

Tartu Ülikool
Füüsika-Keemia teaduskond
Kolloid –ja keskkonnakeemia õppetool

Kai Peet

PRÜGILA NÕRGVEE KOOSTISEST JA LOODUSLIKUST
ISEPUHASTUSVÕIMEST PÄÄSKÜLA PRÜGILA NÄITEL

Heitmete suuna magistritöö.

Juhendajad:

Professor Toomas Tenno
Doktorant Aare Selberg

Tartu 2004.

SISUKORD.

- Sissejuhatus.
- 1. Prügila nõrgvee teke ja koostis.
 - 1.1. Jäätmekäitlus.
 - 1.2. Jäätmekäitluse keskkonnamõju.
 - 1.3. Stabilisatsiooniprotsessid prügilas.
 - 1.4. Tänapäeva tahkete olmejäätmete prügila nõrgvee koostis.
 - 1.5. Nõrgvee koostise uuringud.
 - 1.6. Üldine nõrgvee koostis.
 - 1.6.1. Lahustunud orgaaniline aine.
 - 1.6.2. Anorgaanilised makrokomponendid.
 - 1.6.3. Raskemetallid.
 - 1.6.4. Raskemetallidega toimuvad protsessid.
 - 1.6.5. Ksenobiootilised orgaanilised ühendid.
 - 1.6.6. Prügila nõrgvee toksilisus.
 - 1.7. Prügila nõrgvee puhastamise meetodid.
- 2. Prügila nõrgvee looduslik isepuhastusvõime.
 - 2.1. Loodusliku isepuhastumise mõiste.
 - 2.2. Iseenesliku bioremediatsiooni mõiste
 - 2.3. Iseenesliku bioremediatsiooni tööpõhimõtted.
 - 2.4. Eelised ja piirangud
 - 2.5. IBRi rakendatavuse hindamine
 - 2.6. Saasteainete biodegradatsiooni hindamine
 - 2.7. Saasteainete kadu.
 - 2.8. Elektriaktseptorite kao mõõtmine.
 - 2.9. Metabolismi kõrvalproduktide hulga suurenemine.
 - 2.10. Biodegradatsiooni ulatuse ja kiiruse mõõtmine
 - 2.11. Iseenesliku bioremediatsiooni rakendamine.
 - 2.12. Ksenobiootiliste orgaaniliste koostisosade looduslik hajumine.
 - 2.12.1. Materjalid ja meetodid.
 - 2.12.2. Üldised hüdrokeemilised parameetrid.
 - 2.12.3. Tulemused.
 - 2.12.4. BTEX ühendid.
 - 2.12.5. C3- benseeni isomeerid.
 - 2.12.6. Bensüülmerivaikhape.
 - 2.12.7. Fenoolid.
 - 2.12.8. Algloomade ja bakterite toksilisuse test.
 - 2.12.9. Fenoksü-herbitsiid MCPP.
 - 2.12.10. Katsetulemuste järelendus.

- 3. Prügila nõrgvete koostisest ja looduslikust isepuhastusvõimest
Pääsküla prügila näitel.
- 3.1 Töö eesmärk.
- 3.2. Pääsküla prügila nõrgvee saastekomponentide uurimine.
- 3.2.1 Pääsküla prügila seiretulemuste ning keskkonnamõjude iseloomustus.
- 3.2.2 Pääsküla prügila nõrgvee proovid.
- 3.3 Pääsküla prügilat ümbritseva looduse isepuhastumisvõime uurimine.
- 3.3.1 Töö eesmärk.
- 3.3.2 Koha kirjeldus.
- 3.3.3. Looduslik isepuhastumine.
- 4. Kokkuvõte.
- 5. Summary.
- 6. Kasutatud kirjandus.

SISSEJUHATUS

Prügilad, loodud 1970-ndail aastail, on mitmel pool maailmas keerulised keskkonnavalased objektid. Prügilast pääsevad keskkonda ained, mis reostavad õhku, vett kui pinnast. Prügila nõrgvesi on suure reostuspotentsiaaliga, mis võib rikkuda põhja- ja pinnavee ning pinnase prügila ümber, seepärast on nõrgvee kogumine ja käitlemine äärmiselt oluline. Prügilatesse on aastate jooksul veetud igasugust prügi, seetõttu võib nn. olmeprügilas leiduda ka -ohtlikke, -ehitus-, -tööstus jm. jäätmeid. Sellistest jäätmetest leostub välja suur hulk saasteaineid. Kuna 70-ndatel loodud prügilatel puuduvad enamjaolt drenaažtorustik ja puhastusseadmed, siis paneb selline saastehulk proovile prügilat ümbritseva looduse isepuhastusvõime.

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida prügilas toimuvaid protsesse, prügila nõrgvee teket, nõrgvee koostist ja mõju loodusele ning looduse isepuhastusvõimet. Katseobjektiks valiti Pääsküla prügila, mis asub Tallinna lõunapoolses osas. Pääsküla prügila rajati 1974.a. kui ajutine jäätmete ladestuskoht ja oli senini põhiline Tallinna ning selle lähistagamaal tekkivate olme- ja tööstusjäätmete ladestuskoht. Prügila pindala on 30 ha, suhteline kõrgus umbes 30 m ja ladestatud jäätmete kogus umbes 4 mln tonni. Prügila on rajatud ilma projektita. Vahetult lõuna pool on Pääsküla jõgi ja lähimad elumajad paiknevad prügimäest 200 m kaugusel põhja pool. Prügilas ei toimu kujuneva nõrgvee puhastamist, kuid ümber ladestusala turbasse kaevatud kanal tegutseb teatud määral biotiigina. Kanali vesi on tugevasti reostunud. Vesi voolab kanalist ilma puhastamata Pääsküla jõkke ja halvendab jõevee kvaliteeti oluliselt, põhjustades selle eutrofeerumist. Veeproovid on võetud erinevatel aastaaegadel Pääsküla prügilat ümbritsevast kraavist ja Pääsküla jõest ning võrreldud neid enne prügila asutamist tehtud veeproovidega. Katsetulemused näitasid kontsentratsioonide mitmekordset suurenemist. Kuigi üldine reostustase on nende aastate jooksul tunduvalt tõusnud, võime siiski täheldada Pääsküla prügilast tuleneva reostuse häirivat mõju ümbritsevale keskkonnale. Prügila nõrgvee koostise uurimisel piirduti Eestis maksustatavate saasteainete kontsentratsioonide määramisega. Proovide analüüs toimus Tartu Ülikooli keemialaboratooriumis. Käesoleval aastal peaks prügila saama kaetud vettpidava kihiga ja paigaldatud torustik nõrgvee juhtimiseks linnakanalisatsiooni. Kas see väldib täielikult saasteainete jõudmise Pääsküla jõkke? Et selles kindel olla tuleks monitooringut teostada veel mitukümmend aastat. Käesolevat tööd võiks käsitleda kui sissejuhatust prügila mõjude ning prügilat ümbritseva ala isepuhastusvõime uurimiseks.

1. PRÜGILA NÕRGVEE TEKE JA KOOSTIS

1.1.Jäätmekäitlus.

Jäätmekäitluse mõju keskkonnale võib käsitleda mitmest aspektist. Mõju võib olla nii otsene, näiteks inimese tervise ja heaolu kahjustamine, loodusliku keskkonna reostamine, kui ka kaudne, näiteks seniste prügilate ümbruse maa hinna langus, vanade prügilate nõuetekohase sulgemisega seotud kulud. Oma olemuselt on jäätmekäitluse mõju nii lokaalne, regionaalne kui ka globaalne. Säästliku arengu printsiipi järgides on oluline jäätmete vähendamine ja taaskasutatavate jäätmete koguse suurenemine, mis peaks omakorda andma loodusvarade kasutamise vähendamise efekti.

Meil on olnud põhiliseks käitlusviisiks jäätmete ladestamine. Ladestamise korral on esmaseks keskkonnamõjuks prügilate mõju pinnasele, pinna- ja põhjaveele ning õhu kvaliteedile. Tavajäätmete prügilatesse ladestatakse tegelikult ka segajäätmeid, kus on nii olme-, tööstus- ja põllumajandusjäätmeid. Tavajäätmete prügilatesse veetakse ka reoveeset, kanalisatsioonisetid ja ohtlikke jäätmeid.

Peab rõhutama, et nii prügilatesse kui ka kõikjale mujale ladestatakse teatud jäätmekogus illegaalselt. Väga paljud prügilad on ilma valveta või valve ei ole ööpäevaringne.

Üheks eeltingimuseks, mis vähendaks negatiivset keskkonnamõju on kõigi jäätmetekitajate haaramine korraldatud jäätmekäitlussüsteemi ja kontroll tekkivate jäätmevoogude üle.

Teistest jäätmete käitlusviisidest on olulisem põletamine nii energia tootmiseks kui ka ilma energiat tootmata. Puidujäätmetest põletatakse tekkekohas ca 40 % lisaks sama kogus teistes ettevõtetes. Samuti põletatakse tekkekohas ja kohalikes katlamajades ka vanaõli ning veel teisi ohtlikke jäätmeid.

1.2.Jäätmekäitluse keskkonnamõju.

Tahke prügi kuhjamine prügilatesse on kõige tavalisem jäätmekäitlustoiming paljudes maades. Prügila nõrgveed tekivad vihmavee tungimisel läbi prügila jäätmekihtide. Füüsikaliste, keemiliste ja mikrobioloogiliste protsesside tulemusena transporditakse saasteained jäätmetest nõrgvette. Jäätmete kokkusurumisel tekib anaeroobne keskkond, mis annab väga sarnaste omadustega nõrgvee erinevatest prügilatest.

Keskendudes kõige tavalisemale prügila tüübile, milles on kokku segatud ehitusjäätmed, segaolme –ja tööstusjäätmed, kuid ei ole märkimisväärsetes kogustes kemikaalijäätmeid, võib prügila nõrgvett iseloomustada, kui nelja tüüpi saasteainete vesilahuseid (lahustunud orgaaniline aine, anorgaanilised makrokomponendid, raskemetallid ja ksenobiootilised orgaanilised ühendid).

Suurimad potentsiaalsed keskkonnamõjud, mis tulenevad nõrgveest on põhja -ja pinnavee saastumine. Põhjavee saastumise risk on suure tõenäosusega peaaegu kõigis vanemates prügilates, sest enamus prügilaid ehitati siis ilma projekteeritud kraavide ja nõrgvete kogumissüsteemideta. Viimasel ajal on paljudes maades hakatud nõudma

kraavide ja nõrgvete kogumissüsteemide paigaldamist samuti nagu nõrgvete puhastamise süsteemi.

Pinnavee saastamine nõrgvete poolt on samuti leidnud kirjanduses märkimist. Suurimad potentsiaalsed keskkonnamõjud prügila nõrgvete sattumisel pinnavette on hapniku eraldumine veekogust, muutused faunas ja floras ning ammoniaagi mürgitus. Pärast prügila sulgemist jätkub seal rida bioloogilisi ja keemilisi reaktsioone. On kindlaks tehtud, et prügilad läbivad vähemalt neli lagunemise faasi: 1) algse aeroobse faasi, 2) anaeroobse happelise faasi, 3) algse metaankäärimise faasi ja 4) stabiliseeriva metaankäärimise faasi. Hiljuti on lisandunud veel aeroobne või huumuseline lagunemisfaas.

Kui jäätmed on väga hästi lagundatavad, siis hapniku difusioon prügilasse võib ületada mikroobide hapniku tarbe. Järelikult aja möödudes anaeroobne prügila võib oletatavasti muutuda aeroobseks ökosüsteemiks. On täitsa tavaline, et erinevates prügila osades on erinev lagunemise faas. Nõrgvete koostis võib muutuda ka väljaspool prügilat.

Nõrgvete koostise määramine on vajalik selleks, et teha kindlaks prügilate pikaajalised keskkonnamõjud. Isegi peale seda kui prügila lõpetab oma prügi vastu võtmise ja prügila kaetakse, jätkuvad prügi lagunemise protsessid.

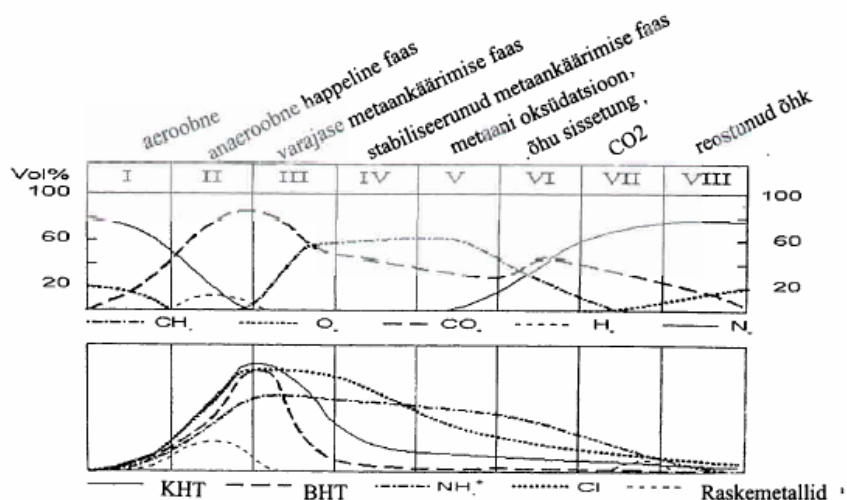
Nõrgvete hulk tõuseb märgatavalt peale prügila katmist, kuid pikemaajalisemad nõrgvete hulga mõõtmised puuduvad. Arvestades prügila pikaajalist stabiilsust on võimalus, et prügila kate veepidavus võib väheneda. Kui prügila kate halveneb ja muutub vett läbi laskvaks, siis tõuseb nõrgvete hulk isegi väga palju aega pärast prügila sulgemist.

Ameerikas on prügilate seiret teostatud juba 30 aastat. On tõestatud, et pärast 30 aastat on prügila stabiilne ja ei vaja enam intensiivset monitooringut. Kuid kindlasti on suletud prügilate mõjude kohta liiga vähe informatsiooni ja 30 aastat ei pruugi olla piisav pikaajalise monitooringu periood.

1.3. Stabilisatsiooniprotsessid prügilas.

Prügilaid on kontrollitud ja seal on monitooringut teostatud umbes 30 aastat. Selle perioodi jooksul on kasvanud arusaamine keerukatest keemilistest ja bioloogilistest reaktsioonidest, mis kaasnevad jäätmete matmisega. Joonis 1 näitab gaasi ja nõrgvee koostist jäätmete lagunemisel. See joonis on välja mõeldud lähtudes esimesest prügila faaside kirjeldusest (Farquhar ja Rovers 1973).

Joonis 1. Gaasi ja nõrgvee koostis jäätmete lagunemisel.[1].



Esimesed neli faasi joonisel on aeroobses faasis, anaeroobses happelises faasis, varajase metaankäärimise faasis ja stabiliseerunud metaankäärimise faasis. Sellised lagunemisfaasid, milles jäätmete sees hakkab tekkima aeroobne keskkond, põhinevad ainult teoorial ja on küllaltki spekulatiivsed, kuna pole dokumenteeritud piisavalt tõendusmaterjale. See on tingitud asjaolust, et enamus prügilaid, kus teostatakse monitooringuid on vähem, kui 30 aastat vanad ja on siiani stabiilse metaankäärimise faasis.

Varajase aeroobse faasi kestel, hapnik mis asub tühjades kohtades värskelt maetud prügi sees, tarvitatakse kiiresti ära ja tulemuseks on CO_2 eraldumine ning jäätmetemperatuuri tõus. Aeroobne faas prügilas kestab ainult mõne päeva, sest hapnikku ei tule kusagilt juurde, kui jäätmed on kaetud. Enamus nõrgvett tekib selle faasi käigus: jäätmete kokkusurumisel eraldub niiskus ja sellele lisandub sademete imbumisel läbi maetud prügi tekkiv nõrgvesi.

Kui hapniku allikad on otsas, muutub jäätmekeskkond anaeroobseks, mis soodustab fermentatsiooni teket. Tselluloosi ja hemitselluloosi biodegradatsioon toimub kolme liiki bakterite toimel: 1) hüdrolyüsi ja fermentatsiooni bakterid, mis hüdrolyüsivad polümeere ja fermente, mille tulemusel monosahhariidid muutuvad karboksüülhapeteks ja alkoholiks, 2) atsetogeensed bakterid, mis muudavad need happed ja alkoholid atsetaatideks, vesinikuks ja süsinikdioksiidiks ja 3) metanogeenid, mis muudavad atsetogeensete reaktsioonide lõppproduktid metaaniks ja süsinikdioksiidiks. See protsess kulgeb tõhusalt neutraalse pH juures. Teises faasis

hüdrolyütilised ja atsetogeensed bakterid domineerivad karboksüülhapete akumulatsiooni tulemusena ja pH alaneb. Kõrgeimad BHT ja KHT kontsentratsioonid nõrgvees võivad olla mõõdetud selles faasis (Barlaz ja Ham 1993; Reinhart ja Grosh 1998). BHT ja KHT suhe happelises faasis on umbes 0,4 (Ehrig, 1988) või 0,7 (Robinson 1995). Kui pH on happeline, siis happelise faasi nõrgvesi on keemiliselt agressiivne ja võib tõsta mitmete komponentide lahustuvust. Algse metaankäärimise faas algab siis, kui kindel hulk metaani on toodetud. Selle faasi algus on samuti seotud

jäätmete pH-ga, mis saab piisavalt neutraliseeritud isegi metanogeensete bakterite kasvu korral. Selles faasis happed, mis akumulatuuruvad happelises faasis muudetakse metaaniks ja süsinikdioksiidiks metanogeensete bakterite poolt ja metaani produktsiooni kiirus võib kasvada (Christensen ja Kjeldsen 1989, Barlaz et al.1989a). Siis algab ka tselluloosi ja hemitselluloosi lagunemine. KHT ja BHT kontsentratsioonid hakkavad alanema ja pH tõuseb kui happed on ära tarvitatud. BHT ja KHT suhe võib samuti tõusta, kui karboksüülhapped on ära tarvitatud.

Stabiilses metaankäärimise faasis võib metaani produktsiooni kiirus ulatuda maksimumini ja alaneda pärast seda, kui lahustuva substraadi varu (karboksüülhapped) väheneb. Selles faasis on metaani produktsiooni kiirus sõltuv tselluloosi ja hemitselluloosi hüdrolyüsi kiirusest. pH jätkab oma tõusu püsiva seisundini, mis saabub siis, kui kontsentratsioon on ainult mõned mg/l. Nagu ka järgnevatel peatükkides räägitakse võib BHT ja KHT suhe langeda alla 0,1 selles faasis, sest karboksüülhapped tarvitatakse ära sama kiiresti kui nad tekivad. Prügi lagunemise kiirus sõltub kõige rohkem tingimustest, mis on prügila sees. Oluline faktor on prügi niiskussisaldus. Kõigile on ju teada, et ülikuivades piirkondades on prügi lagunemine tunduvalt aeglasem, kui piirkondades, kus on 50 – 100 cm aastane infiltratsioon jäätmetesse. Prügi lagundamist saab kiirendada prügila mõjumisfaasis. Kõige laialdasemalt levinud tehnika on nõrgvee ringlus, kus nõrgvesi tsirkuleeritakse läbi prügi. Retsirkulatsiooni tulemusel prügi niiskussisaldus tõuseb oma algselt väärtuselt, mis on tavaliselt 15-20%, 40-50%-ni. Lisaks sellele paraneb nõrgvee retsirkulatsiooni kasutamisel ka toitainete, substraadi ja bakterite levimine. Teised faktorid, mida saab kasutada lagundamise kiirendamiseks on tükeldamine ja aeratsioon, milles jäätmel aereeritakse 1-2 kuud peale matmist, et tõsta temperatuuri ja võimaldada aeroobset biodegradatsiooni lahustunud süsiniku esialgsel akumulatsioonil. Igatahes on tükeldamise ja aeratsiooni meetod rohkem limiteeritud.

Kuna ükski autor, kes on kirjutanud prügilates toimuvast ei ole tuttav prügilaga, mis on jõudnud edasi stabiilsest metaankäärimise faasist, siis on järgnev mõte üksnes teoreetiline. Teoreetiliselt võivad jäätmel jätkata lagunemist kuni rohkem degradatsiooni enam ei esine ja prügila muutub aeroobseks. Seda protsessi saab kirjeldada nagu seeriat neljast faasist, milles metaani produktsiooni kiirus jätkub ja alaneb selles punktis, kus õhk hakkab tungima prügilakehasse. Need neli faasi tulevad edaspidi detailsemalt jutuks.

1.4. Tänapäeva tahkete olmejäätmete prügila nõrgvee koostis.

Saasteained olmejäätmete prügila nõrgvees võib jagada nelja gruppi:

1). Lahustunud orgaaniline aine, mõõdetuna KHT-des(keemiline hapnikutarvidus) või TOC-des(täielik orgaaniline süsinik), lenduvad rasvhapped, (mis akumulatuuruvad jäätmel stabilisatsiooni happelise faasi kestel) ja rohkesti raskelt lagunevaid komponente nagu fulvo ja humiini sarnased koostisosad.

2). Anorgaanilised makrokomponendid: Ca, Mg, Na, K, NH₄, Fe, Mn, Cl, SO₄ ja HCO₃

3). Raskemetallid: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni ja Zn.

4). Ksenobiootilised orgaanilised komponendid, mis tulenevad kodumajapidamisest või tööstuslikest kemikaalidest. Need sisaldavad teiste seas hulgaliselt aromaatseid vesinikkarbonaate, fenoole, kloreeritud aromaatseid ühendeid, pestitsiide jt.

Veel võib leida prügilast boori, sulfiide, arseeni, seleeni, baariumi, liitiumi, elavhõbedat ja koobaltit. Tavaliselt esinevad need aga väga madalates kontsentratsioonides ja on

teisejärgulise tähtsusega. Nõrgvee koostist võib iseloomustada ka erinevate toksiliste testide tulemustega, mis sisaldavad otsest informatsiooni saasteainete kohta, mis võivad olla ohtlikud teatud organismidele.

1.5. Nõrgvee koostise uuringud.

Paljud nõrgvee koostise uuringud on piirdunud ühe või väheste nõrgvee proovidega igast prügilast. Olenevalt uurimise objektiivsusest, võib see olla piisav, kui nõrgvete kogumissüsteem hõlmab nõrgvett erinevatest prügila osadest ja nõrgvesi pumbatakse prügilast välja töötlemiseks. Igal juhul sisaldab prügila erineva vanuse ja koostisega prügi piirkondi. Kui nõrgvesi, mis tuleneb vanemast metanogeenses faasis olevast prügist on segatud nõrgveega, mis tuleneb värskest happelises faasis olevast prügist, siis ei ole võimalik seostada nõrgvee koostist protsessidega, mis toimuvad jäätmekuhjades. Veelgi enam, kui nõrgvesi mis tuleneb happelises faasis olevatest jäätmetest imbub läbi hästi lagunenenud prügi, siis ta võib peegeldada hoopis metanogeense faasi nõrgvee omadusi. See toimub selle pärast, et kõrge KHT, mis tuleneb happelise faasi nõrgveest võib olla juba ära tarvitatud, kui nõrgvesi imbub läbi hästi lagundunud jäätmete ja läbi vähese süsinikusisaldusega jäätmete. Sellistel juhtudel, kui nõrgvesi on jõudnud põhjavette, nagu vanemate prügilate puhul, millel pole kraave, on teave nõrgvee levimise suuna ja kiiruse kohta eriti tähtis, et vältida nõrgumist kaitsmata kihti.

Nõrgvete koostis erineb erinevate prügilate puhul ja sõltub jäätmete koostisest, vanusest ja prügiladestustehnoloogiast. Nõrgvee proovivõtu meetodid ja proovi käitlemine võivad samuti mõjutada mõõdetava nõrgvee kvaliteeti. Näiteks kolloidosakestel on kõrge sidumisvõime raskemetallidega ja raskemetallide kontsentratsioonid, mida mõõdetakse nõrgvee proovis, võivad sõltuda tugevalt kolloidosakeste hulgast proovis ja proovi käsitlemisest. Ei ole olemas standardseid protokolle nõrgvete proovivõtu, filtreerimise ja säilitamise jaoks.

Kolloidosakeste kontsentratsioon proovis sõltub suures osas proovivõtutehnikast, mida kasutatakse. Kui proovid on võetud põhjavee monitooringu kaevust, võib liiga kiire pumpamine tõsta kolloidosakeste sisaldust märgatavalt ja siis tõuseb ka raskemetallide kontsentratsioon. Sellepärast tuleks nõrgvee proove enne raskemetallide määramist filtreerida, eriti siis kui proov on pumbatud kiiresti. Teine variant on see, et proovid tuleb võtta väga aeglase pumpamise teel ja enne seda tuleb kaevu piisavalt puhastada. Proovi võtmise ja proovi käsitlemise erinevused võivad seletada, miks on raskemetallide kontsentratsioon samade prügilate erinevates nõrgvee proovides erinev. Näiteks võib olulist rolli mängida nõrgvee proovide hoidmine anaeroobses keskkonnas, kuni määramiseni, sest metallide lahustuvus varieerub nende oksüdatsiooni astmega. Määraates ksenobiootilisi orgaanilisi ühendeid nõrgvee proovides, võivad mitmed saastekomponendid lenduda või sorpteeruda proovivõtu varustusse. Viimased uurimused näitavad, et nõrgvee analüüside kvaliteet on ohustatud ainult väga kehva varustuse kasutamisel.

1.6. Üldine nõrgvee koostis.

Tabel 1 näitab meile erinevatest allikatest kogutud andmeid nõrgvete koostise kohta. Selles tabelis on andmed uuematest, veel mitte stabiliseerunud prügilatest. Vanemates prügilates on kõik mõõdetud väärtused tunduvalt madalamad. Prügila nõrgvetes on tavaliselt väga kõrged orgaanilise aine ja anorgaanilise aine kontsentratsioonid. Nende

komponentide kontsentratsioonid võrreldes põhjavees olevatega võivad olla 1000-5000 korda kõrgemad.

Paljud parameetrid muutuvad kardinaalselt, kui prügila stabiliseerub. Happelises faasis võib nõrgvee pH olla madal ja mitmete komponentide kontsentratsioonid kõrged. Eriti kõrged kontsentratsioonid on kergesti degradeeruvatel orgaanilistel komponentidel nagu lenduvad rasvhapped. Hiljem stabiilses metaankäärimise faasis pH tõuseb ja BHT/KHT suhe peegeldab orgaanilise süsiniku kiiret alanemist. Kõrgenenud pH mõjutab paljusid parameetreid, nagu on illustreeritud tabelis 2, kus on andmed happelise faasi nõrgveest ja metaankäärimise faasi nõrgveest. Samuti mõjutavad nõrgvete koostist erinevad aastaajad. Sademeterohkel aastaajal on saasteainete komponentide kontsentratsioonid madalamad.

Tabel 1.

Prügila nõrgvee koostis[1].

Parameeter	Väärtuste vahemik
pH	4,5 - 9
heljum	2000 - 60000
orgaaniline süsinik	30 - 29000
BHT5	20 - 57000
KHT	140 - 152000
BHT/KHT suhe	0,02 - 0,8
orgaaniline lämmastik	14 - 2500
üldine fosfor	0,1 - 23
kloriidid	150 - 4500
sulfaadid	8...7750
vesinikbikarbonaadid	610 - 7320
naatrium	70 - 7700
kaalium	50 - 3700
ammoonium	50 - 2200
kaltsium	10...7200
magneesium	30 - 50000
raud	3...5500
mangaan	0,03 - 1400
silikaadid	4...70
arsen	0,01 - 1
kaadmium	0,0001 - 0,4
kroom	0,02 - 1,5
koobalt	0,005 - 1,5
vask	0,005 - 10
plii	0,001 - 5
elavhõbe	0,00005- 0,16
nikkel	0,015 - 13
tsink	0,03 - 1000

Tabel 2.

Prügila nõrgvee koostis võrrelduna happelises ja metaankäärimise faasis[1].

Parameeter	Happeline faas		Metaankäärimise faas		keskmine
	keskmine	vahemik	keskmine	vahemik	
pH	6,1	4,7 - 7,5	8	7,5 - 9	
BHT5	13000	4000-40000	180	20 - 550	
KHT	22000	6000 - 60000	3000	500 - 4500	
BHT/KHT suhe	0,58		0,06		
sulfaadid	500	70 - 1750	80	10 - 420	
kaltsium	1200	10...2500	60	20 - 600	
magneesium	470	50 - 1150	180	40 - 350	
raud	780	20 - 2100	15	3 - 280	
mangaan	25	0,3 - 65	0,7	0,03 - 45	
ammoonium					740
kloriidid					2120
kaalium					1085
naatrium					1340
üldine fosfor					6
kaadmium					0,005
kroom					0,28
koobalt					0,05
vask					0,065
plii					0,09
nikkel					0,17
tsink	5	0,1 - 120	0,6	0,03 - 4	

Tabel 3.

Erinevate metaankäärimisfaasis olevate prügilate BHT, KHT ja BHT/KHT väärtused [1].

BHT mg/l	KHT mg/l	BHT/ KHT	Allikad
5,7 - 1100	76 - 6997	----	Kontsentatsioonide vahemikud 21 - 30 aastastest Saksamaa prügilatest Krumpelbeck ja Ehrig, 1999)
290	1225	0,24	Keskmsed kontsentatsioonid 21 - 30 aastastest Saksamaa prügilatest Krumpelbeck ja Ehrig, 1999)
44	320	0,11	Keskmsed kontsentratsioonid vanadest Taani prügilatest. Kjeldsen ja Christophersen, 2001)
39	398	0,1	Tulemused Sandsfarmi prügilast (Robinson 1995)
11	190	0,06	Tulemused Bishop Middlehami prügilast (Robinson 1995)
38	517	0,07	Tulemused Odsal Woodi prügilast (Robinson 1995)
1	53	0,02	Tulemused East Park Drive prügilast (Robinson 1995)
2,5	64	0,04	Tulemused Marton Mere prügilast (Robinson 1995)
180	3000	0,06	Keskmsed kontsentratsioonid metaankäärimise faasis (Ehrig 1988)

1.6.1.Lahustunud orgaaniline aine.

Nagu juba eelpool kirjeldatud, on lahustunud aine kontsentratsioonide kirjeldamiseks nõrgvees kasutusel mitmeid parameetreid. TOC (täielik orgaaniline süsinik), KHT (keemiline hapnikutarvidus), BHT (bioloogiline hapnikutarvidus). Tabel 3 annab ülevaate leitud BHT ja KHT väärtustest ja BHT/KHT suhtest vanemate prügilate nõrgvees, mis on metaankäärimise faasis. Tabelist saab järeldada, et BHT/KHT suhe enamustel juhtudel on alla 0,1 metaankäärimise faasis olevates nõrgvetes. KHT väärtustele avaldab mõju ka anorgaanilise aine sisaldus, mis tõstab selle väärtust võrreldes Tabelis 1 näidatud väärtustega.

Kylefors (1999) avastas, et Fe(II), Mn(II) ja sulfiid tekitavad 1/3 nõrgvee KHT-st. Kloriid võib samuti tekitada KHT-d. Lisaks sellele võib kehvasti võetud veeproov, mida ei ole hoitud kindlalt anaeroobses keskkonnas ja sinna on juurde pääsenud hapnik põhjustada selle, et Fe (II) muutub Fe (III)-ks ja sadestub nõrgveest välja. Lahustunud orgaaniline aine võib mõjutada nõrgvee koostist teiste koostiskomponentidega kokku puutudes. Kahjuks on meil tavaliselt väga vähe informatsiooni lahustunud orgaanilise aine sisalduse kohta prügila nõrgvees.

Tavaliselt tähendab madal BHT/KHT suhe madala kontsentratsiooniga lenduvate rasvhapete olemasolu ja suurte koguste humiin ja fulvo moodi koostisosade olemasolu nõrgvees. Harmsen(1983) analüüsis happelise faasi nõrgvett ja metaankäärimise faasi nõrgvett. Happelise faasi nõrgvees oli rohkem kui 95% lahustunud orgaanilise aine sisaldusest, (mis oli 20,0 mg/l) lenduvaid rasvhappeid ja ainult 1,3% lahustunud orgaanilise aine sisaldusest oli kõrgmolekulaarseid koostisosi. Lisaks sellele leiti ka lenduvaid amiine ja alkohole.

Metaankäärimise faasis polnud lenduvaid happeid, amiine ega alkohole ja 32% lahustunud orgaanilisest ainest (2100 mg/l) sisaldas kõrgmolekulaarseid komponente. Metaankäärimise faasi nõrgvees kirjeldasid Artiola-Fortuny ja Fuller (1982) et rohkem kui 60% lahustunud orgaanilise aine sisaldusest oli humiini sarnane materjal. Uurides anaeroobset ja aeroobset nõrgvett leidsid Frimmer ja Weis (1991), et ainult 6 – 30% lahustunud orgaanilise aine sisaldusest võib kirjeldada nagu fulvohappeid.

Weis (1989) võrdles fulvohappeid, mis tulenesid prügila nõrgveest, nendega, mis tulenesid pinnasest ja raba järvede vetest. Fulvohapped, mis tulenesid prügila nõrgveest omasid kõrgemat süsiniku, vesiniku ja väävli sisaldust, madalamad kontsentratsioonid olid fenoolidel, madalam oli ka vaseühendite moodustamise võime ja molekulaarkaal. Christensen (1998) iseloomustas, et Vejeni prügila alt, vähem kui 10 meetri sügavuselt võetud saastunud põhjavee proovis oli 49% fulvohappeid, 8% humiinhappeid ja 25% hüdrofiilseid fraktsioone. Baseerudes molekulaarkaalule, elemendi koostisele ja happelisusele näitas see analüüs, et need kolm lahustunud orgaanilise aine fraktsiooni on üsna sarnased.

1.6.2.Anorgaanilised makrokomponendid.

Mõnede anorgaaniliste makrokomponentide kontsentratsioon nõrgvees sõltub samuti nagu ka lahustunud orgaanilise aine oma, prügila stabilisatsioonist.

Tabel 2 näitab, et kaltsiumi, magneesiumi, raua ja mangaani katioonid on madalama kontsentratsiooniga metaankäärimise faasi nõrgvees, vastavalt ka kõrgem pH ja madalam lahustunud aine kontsentratsioon, mis võib katioonidega ühinedes moodustada ühendeid. Sulfaatide kontsentratsioon on samuti madalam metaankäärimise faasis.

Selliste makrokomponentide puhul nagu kloriid, naatrium ja kaalium on imendumine, ühendite moodustumine ja sadestumine väiksemad. Selliste saasteainete kontsentratsioonide vähenemine ajas võib toimuda ainult nõrgvetega väljaleostumise teel. Ehrig (1983,1988) ei avastanud mingeid kontsentratsioonide alanemisi nendel komponentidel isegi peale 20 aastast nõrgvee leostumist.

Tabel 2 baseerub põhjalikele uuringutele (Ehrig 1983, 1988) väga paljudes Saksamaa prügilates. Sarnased avastused on tehtud ka 13 sanitaarsest prügilast Wisconsinis, USA-s (Krug ja Ham 1997), kus olid ekvivalentsed kontsentratsioonide vahemikud ja avastati ka mõõdetavate parameetrite sõltuvus ajast.

Paljudes uurimustöodes on ammoniaak-lämmastiku kontsentratsioon vahemikus 500 – 2000 mg/l ja kontsentratsiooni alanemist ajas pole märgata. Ammoniaak eraldub prügist tavaliselt proteiinide lagunemisel. Ainuke mehhanism, mille puhul ammoniaagi kontsentratsioon võib alaneda jäätmete lagunemisel, on leostumine, sest ei ole olemas mehhanismi selle alandamiseks metaankäärimise tingimustel. Sellel põhjusel on mitmed uurijad identifitseerinud ammoniaagi nagu kõige tähtsama komponendi pikaajalise nõrgvee eraldumise puhul.

Saksamaa 50 prügila uurimisel, ei näidanud ammoniaagi kontsentratsioonid erilist langust isegi 30 aastat peale prügila sulgemist (Krumpelbeck ja Ehrig 1999). Ehrig (1988) avastas, et ammoniaagi kontsentratsioon ei muutu happelisest faasist metaankäärimise faasi minnes ja keskmine väärtus on 740 mg-N/l (Tabel 2). Ammoniaagi kontsentratsiooni näidud erinevatest uurimustest on toodud tabelis 4. Need andmed näitavad, et ammoniaagi kontsentratsioonid võivad olla kõrged isegi vanade prügilate nõrgvees, mis on tavaliselt vaesed orgaaniliste ainete poolest.

1.6.3.Raskemetallid.

Erinevate prügilate puhul on raskemetallide kontsentratsioonid väga erinevad. Tavaliselt on keskmine metallide kontsentratsioon madal. Seda on näidanud mitmed uurimustööd, milles uurijad on kirja pannud metallide kontsentratsioone, mis on leitud suuremahulistest prügilatest, proovivõtu kaevudest ja laboratoorsetest uuringutest. Kokkuvõtlikult võib öelda, nende uurimuste põhjal, et raskemetalle prügilate nõrgvetes ei ole märkimisväärses kogustes. Tabel 5 annab detailselt määratud raskemetallide kontsentratsioonid. Võrdluseks on toodud ka U.S. joogivee standardid. Tabel näitab, et enamuse raskemetallide kontsentratsioone prügila nõrgvees on alla U.S. standardis lubatud piiride.

Tabel 4.

Ammoniaagi kontsentratsioonid prügila nõrgvees. Kõik väärtused on saadud prügilatest, mis on metanogeenses faasis [1].

Ammoniaak-lämmastik mg/l	Allikas
110	Keskmine ammoniaagi konts. 104 Taani prügilast. (Kjeldsen ja Cristophersen, 2110)
233	Tulemused Sandfarmi prügilast, (Robinson, 1995)
282	Tulemused Bishop Middlehami prügilast, (Robinson 1995)
399	Tulemused Odsal Woodsi prügilast, (Robinson, 1995)
43	Tulemused East Park Drive prügilast, (Robinson 1995)
30	Tulemused Marton Mere prügilast, (Robinson 1995)
12 - 1571	Konts Saksamaa 21-30 a.prügilates(Krumpelbeck ja Ehrig 1999)
445	Keskm.konts.Saksamaa prügilates(Krumpelbeck ja Ehrig 1999)
740	Keskmine kontsentratsioon(Ehrig, 1988).

Tabel 5.

Raskemetallide kontsentratsioonid nõrgvees [1].

Metall	Cd	Ni	Zn	Cu	Pb	Cr
Allikas						
1	0,006	0,13	0,67	0,07	0,07	0,08
2	0,005	0,17	0,6	0,065	0,09	0,28
3	0,006	0,05	2,2	0,04	0,02	0,01
4	0,0002	0,028	0,2	0,002	< 0,005	0,003
5	0,0004	0,084	0,36	0,007	< 0,005	0,016
6	0,0003	0,054	0,085	0,034	0,056	0
7	0,0036	0,062	5,31	0,002	0,188	0,002
8	0,002-0,008	0,01-0,08	0,003-0,011	-----	0,016-0,067	0,033-0,085
9	0,0002-0,018	0,0036-0,348	0,05-9	0,004-0,27	0,005-0,019	0,005-1,62
10	< 0,01-< 0,04	< 0,01-0,1	< 0,01-0,47	< 0,02-0,17	< 0,04-0,13	< 0,01-0,05
US Stand.b	0,005	-----	5	1,3	0	0,1

Allikad:

1. Keskmiised nõrgvee kontsentratsioonid, mis on leitud 106 vanast Taani prügilast (Kjeldsen ja Cristophersen, 2001)
2. Keskmiised nõrgvee kontsentratsioonid, mis on leitud metaankäärimise faasis olevatest 20-st Saksamaa prügilatest (Christensen et. Al.,1999).
3. Keskmiised nõrgvee kontsentratsioonid, mis on võetud sellistest prügilatest, millel on nõrgvee ringluse süsteem (Flyhammar et al., 1998).
- 4-7.Keskmiised kontsentratsioonid neljast Taani prügilast (Jensen ja Christensen, 1999).
8. Kontsentratsioonide vahemikud, mis on leitud kõige saastunumatest põhjavee kaevudest North Bay prügilast, Kanadas (Christensen et al.,1999)
9. Tüüpilised nõrgvee kontsentratsiooni vahemikud, mis on leitud 21 – 30 aastastest Saksamaa prügilatest (Krumpelbeck ja Ehrig, 1999).

10. Tüüpilised nõrgvee kontsentratsioonide vahemikud, mis on leitud kuuest vanast prügilast Inglismaal (Robinson, 1995).

--- Andmed puuduvad.

- a. Andmed on antud ühikutes mg/l.
- b. Rahvuslik joogivee standard USA-s.

1.6.4. Raskemetallidega toimuvad protsessid.

Madalate raskemetallide kontsentratsioonide põhjusteks metaankäärimise faasi nõrgvetes ei ole raskemetallide puudus jäätmetes. Raskemetallide bilanss prügilas näitab, et vähem, kui 0,02% raskemetallidest, mis on jõudnud prügilatesse on nõrgveega välja leostunud pärast 30 aastat. Sorptsioon ja sadestumine on kaks kõige märkimisväärsemat mehhanismi metallide immobilisatsioonil ja seetõttu on tegemist madalate kontsentratsioonidega. Jäätmed sisaldavad pinnast ja orgaanilist ainet, mis eriti neutraalse, kuni kõrge pH väärtuste juures on metaankäärimise faasis ülekaalus, ning omab märkimisväärselt imendumisvõimet. Lisaks sellele on paljude metallide lahustuvus sulfiidide ja karbonaatidega madal ja just sellised anioonid esinevadki tüüpiliselt prügilates. Sulfiidid tuleneb sulfaadi redutseerimisel jäätmete lagunemise käigus ja sulfiidide sadestumine on sageli märgitud, kui raskemetallide madala kontsentratsiooni põhjusi. Sulfiidid ja karbonaadid on võimelised moodustama sademeid koos Cd, Ni, Zn, Cu ja Pb-ga. Kui karbonaate on nõrgvees rikkalikult, siis metallikarbonaatide lahustuvus on kindlasti kõrgem, kui metalli sulfiididel. Tavaliselt sulfiidide sadestumine on ülekaalus võrreldes ühendite moodustumisega. Cr on erand, sest ta ei moodusta lahustumatuid sulfiidi sadestisi. Cr kaldub moodustama lahustumatuid sadestisi hüdroksiididega. Uurimused väävlis sisalduse kohta prügilas on näidanud, et jäätmed ei sisalda küllaldaselt väävlit, et siduda kõik jäätmete hulgas olevad raskemetallid. Prügilas, mille töö näiteks Martensson (1999) sisaldas ainult nii palju väävlit, et siduda 5% metallidest. Vahel võivad fosfaadid ja hüdroksiidid samuti sadestada metalle. Hüdroksiidi sademed moodustuvad siis, kui pH on peaaegu neutraalne, mis on tavaliselt metaankäärimise faasi nõrgvetes.

Mitmed protsessid, kaasaarvatud ühendite moodustamine anorgaaniliste ja orgaaniliste ligandidega ja sorptsioon kolloididega, on võimelised mobiliseerima raskemetalle, tõstes kontsentratsiooni mobiilses vee faasis. Jensen ja Christensen (1999) võtsid nõrgvee proovid neljast Taani prügilast ja jagasid kolloidosakeste suuruse järgi fraktsioonidesse, et saada informatsiooni kolloidosakeste suuruse jaotumise kohta ja raskemetallidega ühinemise kohta. Märkimisväärne aga väga ebapüsiv oli raskemetallide fraktsioon, mis oli ühinenud kolloidosakeste fraktsiooniga. Sarnaselt sellega, leidis ka Counaris (1993), et Ameerika prügimägedes on märkimisväärne Zn, Pb ja Cr kolloidfraktsioon. Klein ja Niesser 1988 leidsid Saksamaa prügilatest, et kõige suurem raskemetallide fraktsioon oli ühinenud kolloidosakestega, peamiselt 0,001 kuni 0,01 μm fraktsioon, milles on ülekaalus hummiinne materjal. Raskemetallide ja orgaanilise aine levik suuruse järgi fraktsioonidesse näitas kõigi kolme uurimuse puhul, et raskemetallid kolloidses fraktsioonis ei ole ainult seotud orgaanilise materjaliga, vaid isegi kolloidne hummiinne aine mängib suuremat rolli raskemetallidega kokku puutudes. Et jagada raskemetallid prügilas nõrgvetes erinevateks liikideks rakendatakse erinevaid füüsikalisi separatsiooni tehnikaid. Lun ja Christensen määrasid erinevate Cd liikide leviku prügilas nõrgvees vaikude meetodiga ja leidsid, et vaba divalentne Cd

moodustab ainult mõne protsendi kogu Cd sisaldusest. Enamus ühendite fraktsioonidest on labiilsed ühendid, mis kergesti võivad levida teistesse lahustunud liikidesse. Väikesed fraktsioonid (5-15%) olid iseloomustatud kui stabiilsed lahustunud ühendid, millel puudub võime vahetuda katioonvahetusvaiguga. Arvatakse, et stabiilsed ühendid on orgaanilised. Kolme prügila, mis sisaldasid tööstusjäätmeid, nõrgvees leidis Holm (1995b) kasutades dialüüsi, ioonvahetust ja termodünaamilisi arvutusi, suured erinevused kokku puutudes Cd-i liikidega. Kahes uuritud nõrgvees oli umbes 20% kogu Cd-i sisaldusest kindlasti Cd^{2+} , kuigi enamus Cd oli identifitseeritud kui kloriidi ühendid. Kolmandas nõrgvees oli kõrge lahustunud orgaanilise süsiniku sisaldus (3200 mg C/l) ja enamus Cd-st selles nõrgvees oli orgaanilise materjaliga ühendites. Knox ja Jones (1979) näitasid, et mõlemad, nii madalmolekulaarsed komponendid (< 500) võrreldes lihtsate karboksüülhapetega ja kõrgmolekulaarsed ühendid (>10000) toetavad märkimisväärselt kaadmiumi ühendite teket. Bolton ja Evans (1991) esitasid mõned spetsiaalsed arvutused nõrgveele. Nende kalkulatsioonid näitasid, et 38% Cd oli ühendites orgaaniliste ligandidega ja 32% anorgaaniliste ligandidega, kui Zn ja Ni olid ühendites (vastavalt 36% ja 68%) üksnes orgaaniliste ligandidega.

1.6.5. Ksenobiootilised orgaanilised ühendid.

Tabel 6 esitab nende ksenobiootiliste orgaaniliste ühendite kontsentratsioonide vahemikud, mis leiti prügila nõrgveest. Tabel baseerub enamjaolt vaatlustele tavajäätmete prügilast. Ohtlike jäätmete kogus, mis on lubatud maha panna tavajäätmete prügilasse on vähenenud märgatavalt viimase 20 aasta jooksul. Sellegipoolest, paljud prügilatest, mille andmed on tabelis 6, võivad sisaldada prügi perioodist, kui ei olnud veel selliseid seadusi, mis keelaksid visata ohtlikke jäätmeid tavaprügilasse. Väga suured kõikumised on avastatud, mis peegeldavad jäätmete koostise prügilate tehnoloogiate ja prügi ea erinevusi.

Kõige sagedamini leitud ksenobiootilised orgaanilised ühendid on monoaromaatsed hüdrokearbonaadid nagu on tetrakloroetüleen ja trikloroetüleen (tabel 6). Neid saasteaineid on leitud kõrgetes kontsentratsioonides.

Tabel 6.

Prügila nõrgveest leitud ksenobiootilised orgaanilised ühendid [1].

Komponent	Väärtuste vahemik	Andmete allikas
Aromaatsed hüdrokearbonaadid		
Benseen	0,2 - 1630	a,b,d,h,i,k,l,m,n,o,p,q,t,x
Tolueen	1 - 12300	a,b,d,h,i,k,l,m,n,o,p,q,t,x
Ksüleen	0,8 - 3500	a,b,d,h,i,k,l,m,n,o,p,q,t,x
Etüülbenseen	0,22329	a,b,d,f,m,n,o,p,q,t,x,y
Trimetüülbenseen	0,3 - 250	b,f,o,p,t,x
n-Propüülbenseen	0,3 - 16	T,x
t-Butüülbenseen	2,1 - 21	T
o-Etüültolueen	0,5 - 46	t
m-Etüültolueen	0,3 - 21	T
p-Etüültolueen	0,2 - 10	T
Naftaleen	0,1 - 260	c,d,f,m,n,o,p,t,x

Halogeensed hüdrokarbonaadid		
Klorobenseen	0.1-110	a,d,f,m,o,t
1.2-Diklorobenseen	0.1-32	a,c,d,f,o,t
1.3-Diklorobenseen	5.4-19	Y
1.4-Diklorobenseen	0.1-16	a,c,d,f,m,t
1.2.3-Triklorobenseen	I	Y
1.2.4-Triklorobenseen	4.3	Y
Hexaklorobenseen	0,025-10	Z
1.1-Dikloroetaan	0.6-46	a,l,t,y
1.2-Dikloroetaan	<6	a,b,d
1.1.1-Trikloroetaan	0,01-3810	a,b,d,f,m,o,p,q,t,x
1.1.2-Trikloroetaan	2,5-16	Y
1.1.2.2-Tetrakloroetaan	I	Y
trans-1.2-Dikloroetüleen	1.6-6582	a,b,y
cis-1.2-Dikloroetüleen	1.4-470	a.b.t
Trikloroetüleen	0.05-750	a.b.d.f.l.m.n.o.p.t.x.y
Tetrakloroetüleen	0.01-250	a.b.f.l.l.m.n.o.p.q.t.x
Diklorometaan	1.0-827	a.b.d.k.m.t.y
Triklorometaan	1.0-70	a.b.d.h.l.k.o.p.q
Süsiniktetrakloriid	4.0-9.0	h.o.p.
Fenoolid		
fenool	0.6-1200	c.f.g.k.m.n.x
Etüülfenoolid	<300	k.l
Kresoolid	1-2100	c.g.l.k.l.m.n.t.x
Bisfenool A	200-240	t
3.5-Dimetüülfenool	0.7-27.3	x
2.5-Dimetüülfenool	0.4-4.5	X
2.4-Dimetüülfenool	0.1-12.5	x
3.4-Dimetüülfenool	0.03-10.4	x
2.6-Dimetüülfenool	0.3-1.9	X
2-Metoksüfenool	I	x
2/3-Klorofenool	0.03-1.6	x
4-Klorofenool	0.2-1.3	x
4-Kloro-m-kresool	1.2-10.2	x
3.5-Di-klorofenool	0.08-0.63	x
2.3.4.6-Tetraklorofenool	0.079-3.0	z
Alküülfenoolid		
Nonüülfenool	6.3-7	x
Nonüülfenoolmonokarboksülaad	0.5-3	x
Pestitsiidid		
Ametrüün	0.12	X
AMPA	3.8-4.3	X
Atrazin	0.16	X
Bentazon	0.3-4.0	X
Kloriidazon	1.6	X
Kloropropaan	26	X
Diklorobenil	0.1-0.3	X
fenpropimorf	0.1	X
glüposaad	1.7-27	X

heksazinon	1.3	X
hüdroksüatrazin	0.7-1.7	X
hüdroksüsimazin	0.6-1.7	X
isoprotuon	1.2	x
lindane	0.025-0.95	Z
mecoprop	0.38-150	c.e.l.u.x
MCPA	0.2-9.1	U.x
propoxuron	2.6	X
simazin	2.3	X
tridimefon	2.1	X
4-CPP	15-19	X
2,4-D2	1.0-5	e,l
2,4,5-T	l	U.x
2,4-DP	0.3-5.2	U,x
2,6-DCPP	0.7-1.3	X
Phtalaadid		
Monometüülphtalaat	1	X
Dimetüülphtalaat	0.1-7.7	S
Dietüülphtalaat	0.1-660	c,g,j,m,t,x
Metüül-etüülphtalaat	2-340	X
Mono-(2-etüülheksüül)phtalaat	4-14	V,x
Di-(2-etüülheksüül)phtalaat	0.6-235.9	s,t,u,v,x
Mono-butüülphtalaat	4-16	V,x
Di-n-butüülphtalaat	0.1-70 5.0-15	c,g,l,j,m,t
Di-isobutüülphtalaat	3-6	T
Mono-bensüülphtalaat	6-16	V,x
Butüülbensüülphtalaat	0.2-8	c,g,j,v
Dioktüülphtalaat	1-6	T
Phtalaathape	2-14000	V,x
Aromaatsed sulfonaadid		
Naftaleen - l - sulfonaat	506-616	r
Naftaleen - 2 - sulfonaat	1143-1188	r
Naftaleen - l,5 - sulfonaat	<2.5-51	r
Naftaleen - l,6 - sulfonaat	366-397	r
Naftaleen - 2,7 - sulfonaat	129-145	r
2-aminonaftaleen-4,8-disulfonaat	73-109	r
p-tolueensulfonaat	704-1084	r
Fosfonaadid		
Tri-n-butüülfosfaat	1.2-360	c.f.i.l.m
Trietüülfosfaat	15	f.i.l
Mitmesugused		
Atsetoon	6-4400	a.i.k.o
2(3H)-Benzothiazolone	10-50	t
Camphor	20.6-255.2	c.f.i.n.t.x
Cumen	0.3-7.4	
Fenchone	7.3-83	c.f.n.x
Tetrahüroforan	9-430	a.i.k.o
Indiane	0.2-20	t
Metüületüülketoon	110-6600	a.k.aa

Metüül-iso-butüülketoon	1.1-176	t.aa
Dimetoksümetaan	1.1	t
MTBE	0.8-35	t
Stüreen	0.5-1.6	t

Allikad:

- a. Sable ja Clark 1984
- b. Först et. Al. 1989
- c. Öman ja Hynning 1993
- d. Harkov et al. 1985
- e. Gintautas et al. 1992
- f. Reinhard et al. 1984
- g. Albaiges et al. 1986
- h. Khare ja Dondero 1977
- i. DeWalle ja Chian 1981
- j. Dunlap et al. 1976
- k. Sawhney ja Kozloski 1984
- l. Schultz ja Kjeldsen 1986
- m. Karstensen 1989
- n. Kjeldsen 1993
- o. Barker et al. 1987a
- p. Barker et al. 1987b
- q. Krug ja Ham 1997
- r. Riediker et al 2000
- s. Bauer et al. 1998
- t. Greenpeace 1999
- u. Öman 1999
- v. Ejlerstsson et al 1999
- x. Ledin et al. 2001
- y. Schrab et al. 1993
- z. Assmuth ja Penttilä 1995
- aa. Plotkin ja Ram 1984
- ab. Paxeus 2000

Peamine põhjus, miks neid kahte saasteainete gruppi nii palju on uuritud on nende hästi tõestatud negatiivne mõju veekeskkonnale. Lisaks sellele on neid mittepolaarseid orgaanilisi komponente suhteliselt kerge analüüsida, hoolimata väga komplitseeritud nõrgvee koostisest. Ja lõpuks on paljud nendest komponentidest määratud ka prioriteetseteks saastajateks U.S. Keskkonnakaitse Organisatsiooni poolt.

Andmeid polaarsete ja ioonsete orgaaniliste saasteainete kohta on vähe, kuigi uurimuste arv tõuseb. Siinkohal võib näiteks tuua fenoolid, kus vanemad uurimused tavaliselt ainult analüüsivad fenooli ja kresooli, kui mõned uuemad uurimused katavad näiteks ka kloro -ja nonüülfenoolid (Tabel 6). Avastatud fenooli kogused on tavaliselt ühikutes µg/l.

Kümnes uuritud Taani prügilas leiti 21 erinevat pestitsiidi , kogu 101-st olemasolevast pestitsiidist. Levinuimad on MCPP (või Mecoprop; leitud 9-st prügilast), Bentazon (kuuest prügilast), ja MCPA (kolmest prügilast). Need fenoksüalkanoidhappe

herbitsiidid on identifitseeritud ka teiste prügilate nõrgvetes. Eriti MCPP-d on leitud sagedasti. Need avastused näitavad, et pestitsiidid võivad olla väga tähtsad põhjavee kvaliteedi mõjutajad, kui nõrgvesi sinna jõuab.

Benseeni ja naftaleeni sulfaatide mõõtmised on läbi viidud neljas Šveitsi prügilas. Tulemused näitavad, et benseenisulfonaadid (p-tolueensulfonaat) ja naftaleensulfonaadid (Naftaleen 1-sulfonaat, naftaleen-2-sulfonaat, naftaleen-1,5-disulfonaat, naftaleen-1,6 disulfonaat, naftaleen-2,7-disulfonaat ja 2- aminonaftaleen-2,7-disulfonaat) esinevad nõrgvetes kontsentratsioonides mõnedest mikrogrammidest kuni 11 mg/l Tabel 6. Sulfonaadid sisaldavad pindaktiivseid aineid, mida kasutatakse pesuvahendites. Teine tüüp pindaktiivseid aineid mis võivad esineda prügila nõrgvees on alküülfenoolpolüetoksülaadid. Ledin 2001 leidis analüüsi käigus neist kaks, nonüülfenool mono -ja di-etoksülaadi nagu ka kaks lagunemise produkti, nonüülfenooli mono -ja di-karboksülaadid. Nad leidsid nonüülfenooli monokarboksülaate kahe prügila nõrgveest, kuid nonüülfenooli polüetoksülaate ei avastanud. Viimane võib olla tingitud nende komponentide suhteliselt piiratud avastamisvõimalusest nõrgvees, sest neid on umbes 20-25 µg/l.

Phtalaadid on samuti murettekitavad saasteained. Kõige sagedamini avastatavad phtalaadid on di-(2-heksüületüül)phtalaadid, dietüülphtalaadid, di-n-butüülphtalaadid ja butüülbensüülphtalaadid (Tabel 6). Kõige kõrgemad kontsentratsioonid on avastatud phtalaatsele happele, mis on kuni 14 mg/l.

Kaheksast Rootsi prügila nõrgveest leiti metüültertsüülbutüüleetrit, mida kasutatakse bensiini lisandina. Selle kontsentratsioonid olid kuni 35 µg /liitris.

Kolmest Rootsi prügilast leiti üle 200 erineva komponendi või komponendi rühma. Teiste hulgas leiti ka dioksaane ja dioksalaate, mida ei ole varem nõrgvetes avastatud. Need on sünteetilised tsüklilised eetrid ja omavad väga madalat ohtlikku lõhnakünnist ja kõrget lõhna intensiivsust. Nad tekivad ära visatud värvi ja krohvijäätmetest.

Adsorbeeruv orgaaniline halogeen on mõnel juhul kasutusel, kui halogeenide sisalduse määraja ksenobiootilistes orgaanilistes ühendites. Robinson tegi 1995 aastal ülvaate prügila nõrgvetes sisalduvatest adsorbeeruvate orgaaniliste halogeenide kontsentratsioonidest, juhindudes kirjandusest ja tehes lisaks analüüse 30 prügila nõrgveest. Lõplik vahemik, mille andis Robinson 1995 oli 30 – 27000 µg /l aga enamustel juhtudel olid adsorbeeruva orgaanilise halogeeni sisalduse tulemused vahemikus 200 – 5000 µg/l. Adsorbeeruva orgaanilise halogeeni mõõtetulemuste tulemuslikkus on limiteeritud informatsiooni puuduse tõttu üksikute komponentide omaduste ja kontsentratsioonide kohta.

Grön 2000 aastal nägi samu probleeme, kasutades seotud parameetreid täielike orgaaniliste halogeenide määramisel kahe Taani prügila nõrgvetes. Sõelumisprotseduuridega, mida kasutatakse orgaaniliste saasteainete määramisel, ei avastatud üksikuid halogeneeritud koostisosi peale täielike orgaaniliste halogeenide. Tulemus halogeneeritud alifaatide ja aromaatsete ainete sisalduse võrdlus kahest uurimusest on ära toodud tabelis 7. Andmed, mis olid esitatud Krugi ja Hami poolt 1997, tulenesid 13-st olmeprügilast. Mõlemas uurimuses on BTEX (BTEX ühendid on benseen, toluen, etüülbenseen ja ksüleenid) kõige sagedamini leitud komponent ja kontsentratsioonid on tunduvalt madalamad Taani prügilas. Krug ja Ham andsid teada ka suurest halogeneeritud hüdrokarbonaatide sisalduse protsendist, mis peegeldab seda, et ohtlikke jäätmeid on koos tavajäätmetega prügilasse ladestatud. Vanades Taani

prügilates oli halogeneeritud hüdrokarbonaatide kontsentratsioon väga madal, mis tõenäoliselt näitab, et ohtlike jäätmete sokutamist tavajäätmete prügilasse Taanis ei praktiseerita. Tabel 8 näitab hiljutiste uurimuste tulemusi, võrreldes avastamissagedust ja kontsentratsiooni vanades ja uutes tavajäätmete prügilates. Tabel näitab, et ksenobiootiliste orgaaniliste komponentide kontsentratsioonid vanades tavajäätmete prügilates on tavaliselt kõrgemad, kui uutes prügilates, ilmselt mõjutatud sellest, et uuemates prügilates ei võeta vastu enam nii palju orgaanilisi kemikaale. Need andmed on kooskõlas nõrgvete kontsentratsioonide uurimustulemustega neljakümne prügila nõrgveest, kus ei toimunud ohtlike ja tavajäätmete kooskõrvaldamist.

1.6.6. Prügila nõrgvee toksilisus.

Nõrgvete hindamisel on traditsiooniliselt kasutusel keemilised analüüsid kindlate komponentide kohta. Kontrastiks keemilisele analüüsile, on bioloogilised analüüsid, mida saab kasutada iseloomustamiseks prügila nõrgvete toksilisust, et näidata tema toksilist mõju organismidele.

1980-st aastast alates on ilmunud ainult vähesed uurimused nõrgvee toksilisuse kohta (Cameron ja Koch 1980), kuid sellest ajast alates on nõrgvee toksilisust hinnatud mitmete autorite poolt, kasutades selleks paljusid erinevaid organisme. Üksikud liigid, või patareid, mis sisaldavad mitmeid erinevaid organismide liike, suunatakse nõrgvette, et avastada spetsiifilist ja üldist nõrgvee toksilisust. Märkimisväärset erinevust erinevate organismide tundlikkuses on avastatud enamikes uurimustes (näiteks Plotkin ja Ram, 1984; Clement et al. 1996).

Tabel 7.

Halogeneeritud alifaatsete hüdrokarbonaatide ja aromaatsete hüdrokarbonaatide prügila nõrgvees leiduvate kontsentratsioonide võrdlus [1].

	Krug ja Ham (1997)		Kjeldsen ja Christophersen (2001)	
Ühend	Keskmine	Vahemik	Keskmine	Vahemik
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Halogeneeritud alifaadid				
Tetraklorometaan	ap	ap	0,23	<0,1 - 0,28
Kloroform	7,1	7,10	0,39	<0,1 - 1,5
Diklorodifluorometaan	219	2 - 1030	ap	ap
Tetrakloroetaan	ap	ap	ap	<0,1
1,1,2-Trikloroetaan	1487	0,5 - 7130	ap	ap
1,2 Dikloroetaan	612	212 - 1030	ap	ap
1,1-Dikloroetaan	210	6 - 4120	ap	ap
Kloroetaan	112	9 - 410	ap	ap
Tetrakloroetüleen	19	0,8 - 44	3,2	<0,1-5
Trikloroetüleen	ap	ap	5,6	<0,1 - 24
1,2-t-Dikloroetüleen	5,6	5,60	ap	ap
	ap	ap	ap	ap
Aromaatsed hüdrokarbonaadid				
Benseen	123	2,2 - 1630	22	<1 - 400
Tolueen	417	2,8 - 12300	38	<1 - 900

Etüülbenseen	110	4,8 - 1280	30	<1 - 100
Ksüleen	461	10 - 3010	210	<1 - 2400
Naftaleen	ap	ap	34	<1 - 280

ap – andmed puuduvad.

Tabel 8

Halogeneeritud alifaatsete hüdrokarbonaatide ja aromaatsete hüdrokarbonaatide kontsentratsioonid nõrgvetes, võrreldes vanu ja uusi Ameerika prügilaid. Ülevaade on koostatud Gibbonsi poolt 1999 aastal [1].

Komponent	Vana prügila	Uus prügila
	Keskmine konts.	Keskmine konts.
	µg/l	µg/l
Halogeneeritud alifaadid		
Kloroform	ap	ap
Tetrakloroetaan	ap	ap
1,1,1-Trikloroetaan	5	178
1,1 Dikloroetaan	400	116
Kloroetaan	ap	ap
Tetrakloroetüleen	ap	ap
Trikloroetüleen	51	5,6
1,2-t-Dikloroetüleen	492	104
Vinüülkloriid	107	51
Aromaatsed hüdrokarbonaadid		
Benseen	65	7
Tolueen	583	406
Etüülbenseen	198	60
Ksüleen	461	210

Ka teiste keerukate keskkonnavalaste juhtude puhul võivad bioorganismide kogumid, kus on organismid erinevatelt tasemetelt, tõsta toksilisuse avastamise tõenäosust nõrgvee proovis. (Kross ja Cherryholmes 1993, Keddy et. al 1995).

Uurimustöödega avastati tavaprügila nõrgvete kõrge toksilisus. Clement leidis, et enamus toksilistest nõrgvetest oli pärit prügilatest, kuhu oli ladestatud ka ohtlikke tööstusjäätmeid aga teised uurimused näitasid, et nõrgvetes, mis tulenesid prügilast, kus teadaolevalt ei toimunud koosladestamist, olid sama toksilised, kui need, mis tulid segamini ladestatud prügilatest või ohtlike jäätmete prügilast.

Tavajäätmete prügilas lüüsimetriga tehtud katsete käigus selgus, et 5 aastat seisnud jäätmete puhul oli toksilisus alanenud 80 volti.

Ernst avastas 1994, et ammoniaak on üks peamisi põhjusi, mis ägestab tavajäätmeprügila nõrgvee toksilisust, kuigi tugevat efekti ksenobiootiliste orgaaniliste ainete väärtuse muutumises ei olnud märgata. Võttes aluseks toksilisuse testid, mis olid tehtud 27 prügila nõrgveest, järeldas Clement 1997 aastal, et ammoniaak ja leelisus olid kõige tõenäolisemad faktorid, mis tekitasid leitud toksilisuse. Bioloogiliste testide tulemusel järeldati samuti, et ammoniaak on peamine põhjus toksilisuse tekkeks.

Sellised faktorid nagu pH, konduktiivsus ja kloriidide kontsentratsioon, ning vase ja tsingi sisaldus võivad samuti mõjutada vesikeskkonna toksilisust.

Prügila nõrgvete kroonilistele mõjudele ei ole pööratud suurt tähelepanu, küll aga on uuritud mutageensust ja genotoksilisust. Omura avastas 1992, et nõrgveed olid mutageensed ka pärast eelkontsentreerimist ja uurijad järeldasid, et orgaanilised koostisosad põhjustasid mutageenset aktiivsust.

Võttes aluseks mitmed tavaprügila genotoksilisuse testid, avastas Schrab, et kolm neljast uuritud proovist avaldasid mõju geneetilisele toksilisusele. Sama avastas ka Helma 1996, erinevate veeproovide, kaasa arvatud prügila nõrgvee proovide uurimisel. Need katsed näitasid, et nõrgveel on kõrgem genotoksiline potentsiaal, kui paberitööstusel ja heitvetel. Veelgi enam, riski arvutused näitasid, et tavaprügila nõrgveed võivad kujutada endast sama suurt vähi tekkimise ohtu, kui sega –ja tööstuslike jäätmete prügilate nõrgveed.

Mitmed uurimused näitasid, et analüütilised mõõteriistad ksenobiootiliste orgaaniliste ühendite mõõtmisel ei näita täpselt seda toksilisust, mida leidsime bioorganismidega, kuid kindlasti on see oluline avastus, et nõrgvesi võib sisaldada suure hulga ksenobiootilisi orgaanilisi ühendeid, mis on ägedalt toksilised.

1.7. Prügilavee puhastamise meetodid.

Prügila rajamise juures on kõige suuremaks probleemiks rajada ka toimiv nõrgvete kogumise ja puhastamise süsteem. Paljud faktorid mõjutavad nõrgvete teket ja koostist. Üks suurimaid faktoreid on kliima, kus prügila asub. Näiteks kohtades, kus sajab tihedamini, liigub ka rohkem vett läbi prügila ja tekibki rohkem reostunud nõrgvett. Teine suur faktor on koha topograafia, mis mõjutab samuti vee viibimist selles kohas.

Prügilavee puhastamiseks kasutatakse mitmesuguseid füüsikalisi ja keemilisi meetodeid. Nõrgvee hulka saab vähendada ja koostist stabiliseerida retsirkulatsiooni rakendades. Väga levinud on prügila- ja olmereovee bioloogiline koospuhastamine, millel on majanduslikke eeliseid. Et tagada puhastusprotsessi piisav efektiivsus, ei tohiks prügilavett olla üle 5 - 10% üldhulgast.

Sageli on vaja prügilavett käidelda omaette. Füüsikalise-keemilised meetodid, nagu aktiivsüsiadsorptsioon, keemiline oksüdatsioon ja sadestamine koagulantidega on osutunud sobivaks vanade prügilate nõrgvee käitlemisel, bioloogilised protsessid aga noorte prügilate puhul.

Aeroobne bioloogiline puhastus on kõige kasutatavam puhastusmeetod, kuid tavalise reovee puhastamisega võrreldes peab viibeaeg olema märksa pikem. Sageli vajab biopuhastist väljuv vesi täiendavat käitlust, milleks kasutatakse adsorptsiooni või keemilist oksüdatsiooni (näiteks osoonimist). Järelosoonimine soodustab nõrgvees sisalduvate orgaaniliste ainete biolagundatavust ning vett on võimalik bioloogiliselt järelpuhastada. Prügilavee käitlemisel on ka kombineeritud aeroobset ja anaeroobset biopuhastust. Ükski nimetatud protsessidest ei eralda veest anorgaanilisi soolasisi. Kui prügilavees on palju sooli, kasutatakse bioloogiliselt käideldud vee järelpuhastamiseks pöördosmoosi. Pöördosmoosi võib rakendada ka iseseisva protsessina.

Prügilavee puhastamisega seoses pakub üha suuremat huvi kombineeritud protsesside uurimine ja rakendamine. Paljulubavaid tulemusi on andnud aeroobne biopuhastus koos osoonimisega retsirkuleerimistsükliks. Selline kombineeritud protsess sobib prügila juures asuvatele prügilaveepuhastitele.

On uuritud ka humiinhapete eemaldamist flotatsiooni teel.

Flotatsiooni teel humiinhapete eraldamine nõrgveest on kasutatav, kui järelpuhastusprotsess peale bioloogilist töötlust. On uuritud mitmeid parameetreid humiinhapete eraldamisel ja leiti, et kõige suurem protsessi efektiivsuse mõjutaja on kollektori doseerija. Igatahes on doseerija, lahusti pH, ioontugevus ja flotatsiooni aeg märkimisväärsed faktorid, mis mõjutavad humiinhapete eraldamist. Optimaalsetel tingimustel, mis on põhiliselt määratud humiinhapete algkontsentratsioonil leiti, et see meetod on väga efektiivne, ulatudes kuni 99%-ni, mis viitab sellele, et flotatsiooni võib pakkuda kui alternatiivset meetodit humiinhapete eraldamiseks. [3]

Humiinhapete eraldamine kasutades bioflokulanti.

Et võrrelda bioflokulanti tavapäraste anorgaaniliste koagulantidega tehti mitmeid võrdluskatseid. Leiti, et bioflokulant on küllaltki efektiivne humiinhapete eraldaja sünteetilisest lahustest, samuti KHT alandamises reaalsetes nõrgvetes. Optimaalne pH oli 7 ja 7,5 vahel kui 20 mg/l doos bioflokulanti eraldas üle 85 % humiinhapetest. Tulemused olid võrreldavad tavapärastel kasutatavate koagulantidega nagu alumiinium või polüalumiiniumkloriid. Seega võib bioflokulanti kasutada kui alternatiivset meetodit humiinhapete eraldamiseks. [6]

Füüsikalise-keemilise töötamise katsetamine noore tavaprügila nõrgvetes.

Membraanfiltritele, struviitsadestamisele ja ammoniaagi väljalahustamisele on otsitud alternatiive bioloogiliselt eeltöödeldud prügila vete puhastamiseks. Tulemused näitavad, et süsteem, mis sisaldab ülevoolset anaeroobse kihiga reaktorit ja membraanreaktoreid on osutunud sobivaks alternatiivseks meetodiks nooremate prügilate nõrgvete puhul. See meetod vähendab hulgaliselt KHT-d, värvust ja juhtivust (98-99%). Ammooniumi eraldamiseks soovitatakse struviitset sadestamist kui stõhhiomeetriline suhe on ($Mg: NH_4: PO_4 = 1:1:1$). Maksimaalset ammooniumlämmastiku eraldamist täheldati kui pH oli 9,2 ja siis oli see eraldamine 85%. Kui membraanreaktor ja struviitne sadestamine või ammooniumi eraldamine võtta kasutusele pärast anaeroobset eeltöötlust, siis näitasid tulemused, et igaüks neist sobib nooremate prügilate nõrgvete järelpuhastuseks. Majanduslikust aspektist on ammooniumi ärastamine odavam. [4]

Orgaaniliste ainete eraldamine nõrgvetest.

Analüüsi poollenduvate orgaaniliste ainete olemasolu erinevate koostisainetega heitvetes ja nelja heitveepuhasti väljavooludes pluss heitvee mudas. Analüüsi ka 11 prügila nõrgvett, et kindlaks teha nende panus. Bis(2-etüülheksüül)phtalaat (DEHP) esines kõrgetes kontsentratsioonides (kuni 122 $\mu g/l$) ja see oli olemas kõigis heitvetes ja nõrgvetes. Teiste phtalaatide kontsentratsioon oli tavaliselt alla 17 $\mu g/l$ kohta. Mõned polütsükliilised aromaatsed hüdrokarbonaadid (PAH) ($<1 \mu g/l$) ja 2,6 dinitrotolueen ($\leq 5,9 \mu g/l$) olid samuti olemas paljudes heit ja nõrgvetes.

DEHP sorptsiooni erinevate suurustega osadeks uuriti membraani filtratsiooniga seeriates kaupa. Enamus, 85% DEHP moodustasid 0,1-41 μm osakesed, 10-27% moodustasid suuremad kui 41 μm osakesed ja 6% moodustasid väiksemad kui 0,1 μm osakesed ja olid hõlpsasti käideldavad mikrobioloogilise degradatsiooniga. [5]

Fentoni eeltöötamise kasutamine vanema prügila nõrgvee puhastamisel.

Selle uurimuse eesmärk oli uurida Fentoni reagenti ($Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+$) efektiivsust tavaprügila nõrgvee eeltöötlemises, tõestades tema üldist biodegradatsioonivõimet, määrates BHT/KHT suhet, et näha sobivust bioloogilisele töötlemisele.

Nõrgvee parameetrid olid: pH=8,2; KHT = 10540 mgO_2/l ; BHT₅ = 2300 mgO_2/l ; TOC = 3900 mg/l ; NH_4-N = 5210 mg/l ; juhtivus = 45350 $\mu S/cm$; leelisus = 21470 $mg/l CaCO_3$. Algse pH väärtuse mõju eeltöötlemisele määrati tiitrimise teel selle järgi, palju moodustus happelisi kõrvalprodukte. Nõrgvee oksüdatsiooni ulatust mõõdeti nii pH kui redokspotentsiaali mõõteriistadega. Parimad töötamistingimused saavutamaks parimat suhet BHT₅/KHT $\geq 0,5$ saavutati kui: Fe^{2+} = 275 mg/l ; H_2O_2 = 3300 mg/l algne pH = 3, Reaktsiooniaeg on 2h. Fentoni eeltöötlemise lõpus eemaldati ülejäänud raua ioonid tõstes pH 8,5-ni lisades 3 g/l kohta $Ca(OH)_2$ ja 3 mg/l kohta katioonseid polüelektrolüüte, et hiljem kaasa aidata koagulatsioonile. See viimane samm aitab kaasa ka edasise KHT vähenemisele tingituna koossadestumise fenomenist. [7]

Anioonide eemaldamine nõrgveest ionkromatograafiaga.

Ionkromatograafiat kasutatakse orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete eraldamiseks nõrgveest. Kahte protseduuri kasutati: kaldu olevat ionvahetuskromatograafiat anorgaaniliste anioonide puhul ning isokraatset iooni eraldamise kromatograafiat orgaaniliste anioonide puhul. Häiringuid karbonaatide ja orgaaniliste hapete anioonide

vahel välditi oktaansulfoonhappega töödeldes. Analüüsid sertifitseeritud standarditega tõestasid, et need meetodid annavad häid tulemusi. [8]

2. PRÜGILA NÕRGVETE LOODUSLIK ISEPUHASTUSVÕIME.

2.1 Loodusliku isepuhastumise mõiste.

Looduslik isepuhastumine, tuntud ka seesmise või passiivse bioremediatsioonina on äratanud viimastel aastakümnetel palju huvi. Seda on mõeldud kasutada nii saastatud pinnase kui põhjaveekihtide puhastamiseks, sest see on väikese kuluga ja põhjustab minimaalselt koha rikkumist või muutmist.

Definitsioon: *Looduslik hajumine on biodegradatsioon, dispersioon, lahjenemine, sorptsioon, lendumine ja/või keemiline ja biokeemiline koostisosade stabilisatsioon, et vähendada saasteainete toksilisust, liikuvust või kogust, tasemeni, mis on ohutud inimeste tervisele ja ökosüsteemile. (U.S. EPA Office of Research and Development and Office of Solid Waste and Emergency Response).*

Looduslikku isepuhastumist tuleb käsitleda kui ennetavat meetodit, mis keskendub loodusliku remediatsiooni protsessi kontrollimisele ja monitooringule. Looduslik isepuhastumine on tuntud kui alternatiivne remediatsiooni meetod, tema efektiivsust tuleb tõestada iga individuaalse koha peal eraldi. Tõendusmaterjalid toimiva remediatsiooni kohta peavad hõlmama igakülgset koha iseloomustust ja riskianalüüsi, usaldusväärseid uurimusi puhastumise kiirusest, reageerivate koostisosade liikumise matemaatilist modelleerimist ja sobiva väljaga vaatlusprogrammide leidmist.

2.2. Iseenesliku bioremediatsiooni mõiste.

Vees ja mullas looduslikult esinevad mikroorganismid suudavad efektiivselt lagundada paljusid laialt levinud naftakemikaale. Paljudes kohtades on tingimused mikroorganismidele sedavõrd soodsad, et nad on võimelised saasteaineid ka inimese sekkumiseta (s.o. stimulatsioonita) lagundama. Sellistel juhtudel on iseeneslik bioremediatsioon (IBR) heaks alternatiiviks kallimatele pinnase ja põhjavee puhastamise meetoditele.

IBR, tuntud ka kui looduslik lagundamine, on passiivne remediatsiooni meetod, mille abil saab efektiivselt vähendada naftaga saastatud pinnase reostust sedavõrd, et see ei ole enam inimeste tervisele ega keskkonnale ohtlik. Selle meetodi rakendamisel ei kasutata lisavahendeid, et suurendada biodegradatsiooni kiirust üle süsteemi enda võimete piiride.

IBR koosneb paljudest looduslikest protsessidest nagu biodegradatsioon, lahjenemine, neeldumine, hajumine ning lendumine. Nafta süsivesikute lagundamise seisukohalt on kõige olulisem protsess biodegradatsioon, sest see vähendab saasteainete üldist hulka pinnases muutes need ohututeks saadusteks nagu CO₂ ja vesi. Ülejäänud protsessid küll vähendavad saasteainete kontsentratsiooni keskkonnas, kuid nende kogumass jääb samaks, sest saasteaine transporditakse lihtsalt uude kohta või viiakse üle teise faasi.

2.3. Iseenesliku bioremediatsiooni tööpõhimõte.

Puhastusprotsessi efektiivseks läbi viimiseks vajavad mikroorganismid kindlas vahekorras hapnikku, vett, toit- ning saasteaineid. Limiteerivaks faktoriks on enamasti hapnik. Kui mikroorganismid hakkavad saasteaineid lagundama, saab pinnases või põhjavees kättesaadav hapnik kiiresti otsa ning efektiivselt toimuv aeroobne protsess asendub aeglase ning ebaefektiivse anaeroobse protsessiga. Aeroobne protsess jätkub vaid saastunud ala äärtes, kus on olemas hapniku juurdepääs. Kui saasteaine on lagundatud, vaibub äärtes elutegevus ning hapnikutarve väheneb. Selle tulemusena pääseb hapnik edasi ning lagundamine jätkub. Tänu pidevale aeroobsele saasteainete muundamisele saastunud ala servades kahaneb selle ulatus tasapisi.

2.4. Eelised ja piirangud

IBR-l on tavaliste remediatsioonitehnoloogiate ees mitmeid eeliseid:

- see on enamasti palju odavam, kui tavalised remediatsioonitehnoloogiad – IBR maksumuseks peetakse maksimaalselt 200 000 \$, samas kui ex-situ remediatsiooni hinnad võivad mitmetesse miljonitesse küündida
- palju vähem tehnilisi küsimusi vajab lahendamist
- meetodit saab kasutada paralleelselt objektil toimuvate teiste töödega ning ligipääsmatutes kohtades (näiteks maja all)
- remediatsioon toimub in situ, mis vähendab töötajate saasteainetega kokkupuutumise riski
- kuna ainus aktiivne tegevus on monitooring, siis ei ole riski, et varustus alt veab
- IBR-i saab kasutada koos teiste bioremediatsiooni meetoditega
- mikroorganismid muundavad saasteained lõpuks ohututeks saadusteks nagu CO₂ ja vesi, samas kui mõnede teiste tehnoloogiate rakendamisel viiakse saasteained lihtsalt üle teise kohta või faasi.

IBR-i kasutamise põhilised piirangud on:

- keskkond peab olema mikroorganismide elutegevuseks sobiv
- IBR kasutamine ainsa remediatsioonimeetodina ei ole otstarbekas juhul kui reostunud on ka kohad, kus inimestel või loomadel on suur tõenäosus saasteainetega kokku puutuda (kaevud, veekogud).
- saasteainete kontsentratsiooni vastavusse viimine lubatud normidega võtab kauem aega kui teiste tehnoloogiate puhul

2.5.IBRi rakendatavuse hindamine

Enne IBRi kasuks otsustamist tuleb kindlaks teha, kas see on mõistlik ning rakendatav remediatsiooni meetod. Eelnevale vaatlusele IBRi rakendatavuse osas järgneb detailne hinnang, mille käigus selgitatakse välja:

1. Kas saasteainete biodegradatsioon juba toimub?
2. Kas see toimub piisavas ulatuses ja piisavalt kiiresti, et eriti ohustatud kohad (kaevud, veekogud) saastuda ei jõuaks.

2.6.Saasteainete biodegradatsiooni hindamine

Nafta süsivesinikke võib käsitleda kui mikroorganismide primaarset substraati (toidu ja energia allikat). Niisiis vastamaks küsimusele, kas biodegradatsioon juba toimub, tuleb näidata, et saasteainete hulk väheneb mikroobide elutegevuse toimel.

Biodegradatsiooni toimumist saab ennustada saaste leviku iseärasuste järgi:

- kahanev kogumik (Shrinking plume) –saasteallikas on sisuliselt eemaldatud, ning biodegradatsioon toimub kiiremini, kui saasteainete lisandumine põhjavette.
- stabiilne kogumik (Stable plume) –saasteallikas on endiselt olemas ning jätkab põhjavette imbumist kiirusega, mis on ligikaudselt võrdne saasteainete biodegradatsiooni kiirusega.
- laienev kogumik (Expanding plume) –biodegradatsioon toimub, kuid liiga aeglaselt, et ennetada saasteainete levikut.

Biodegradatsiooni dokumenteerimiseks on kolm võimalust:

1. näidata saasteainete konsentratsiooni vähenemist ajas
2. näidata elektroniaktseptorite kadumist aeroobsetes ning anaeroobsetes tingimustes ajas
3. näidata saasteainete lagundamisel läbi mikroobide metaboolsete protsesside tekkivate kõrvalproduktide tõusvat taset

2.7. Saasteainete kadu.

Kui on olemas pikaajaline proovide andmestik, mille abil saab määratleda saasteainete levikut ajas, saab seda infot kasutada, tegemaks kindlaks kas saasteainete kadu on toimunud biodegradatsiooni teel. Siiski on biotransformatsiooni käigus toimunud saasteainete kao dokumenteerimine raskendatud, kuna saasteainete kadu pinnaveeproovidest võib toimuda ka teiste protsesside kaudu. Levinumad põhjused on lendumine (saasteainete kandumine lahustunud faasist auru faasi), sorptsioon (saasteainete konsentratsiooni vähenemine põhjavees mullaosakestesse lahustumise arvel), advektsioon (saasteainete transport põhjavees gradiendi vähenemise suunas) ja dispersioon või difusioon (saasteainete sisalduse vähenemine saastunud pinnasega ala äärtes põhjaveega segunemise ning vett kandva kihi ja põhjavee vahel toimuva saasteainete vahetuse tõttu).

Inimeste poolt juhitud remediatsiooni puhul saab biotransformatsiooniprotsessi efektiivsust suhteliselt kergesti tõestada. Mikroorganismidele soodsa kasvukeskkonna loomiseks lisatakse pinnasesse toitaineid ning elektroniaktseptoreid. Kohtades, kuhu neid lisati toimub saasteainete taseme ilmne langus, mille saab panna mikroobide elutegevuse arvele. IBR puhul ei ole biolagunemise ning teiste protsesside (dispersioon, sorptsioon, lendumine ja advektsioon) käigus toimunud saasteainete kao vahel nii lihtne vahet teha. Selgitamaks kas saasteainete kadu toimub biolagunemise teel on välja arendatud mitmeid tehnoloogiaid:

Konservatiivse isotoopindikaatori või mittelaguneva kemikaali kasutamine – isotoopindikaatorina kasutatakse kütuselisandit, mis ei ole biodegradeeritav. Seega on selle vähenemine mingi ajavahemiku jooksul ilmne märk sellest, et toimuv protsess ei ole biotransformatsioon, st. et tegu on lendumise, sorptsiooni, advektsiooni või dispersiooniga. Mittelaguneva kemikaalina kasutatakse metüülterbutüületrit (MTBE) ja trimetüülbenseeni (TMB). Kuna konservatiivse isotoopindikaatori koostisosade ning

BTEXi keemiline koostis on sarnane, peaks nende vähenemine mittebiotransformatiivsetes protsessides olema proportsionaalne. Seega tehes kindlaks BTEXi vähenemise hulga mittebioloogilistes protsessides ja lahutades selle kogu BTEXi kaost, saame arvutada iseenesliku biodegradatsiooni hulga. Vajab märkimist, et TMB on siiski biodegradeeruv, see ei lagune vaid juhul, kui teda on väiksem kogus kui BTEXi. TMB tõrksus biodegradatsiooni suhtes on kohaspetsiifiline ning selle kasutamisel mittelaguneva märgistuselemendina IBRi efektiivsuse hindamisel tuleb arvesse võtta vastava koha omadusi.

Massi kao näitamine ajas – selle kvantitatiivse meetodi korral on oluline koguda proove pidevalt jälgitavatest proovikaevudest, et koostada täpne TPHg ja BTEX kontuurkaart. Kaart tuleks koostada järjepidevate andmete põhjal, näiteks vähemalt ühe aasta jooksul igas kvartalis võetud proovide tulemustest lähtudes. Tuginedes kontuurkaardil olevatele konsentratsioonidele ning arvutuslikult leitud põhjavee massile saastunud alal, on võimalik näidata, et TPHg ja BTEX-i kogumass seal väheneb. Kuna tegemist on kvantitatiivse meetodiga (demonstreeritakse kogu TPHg ja BTEX kadu), ei avalda selle meetodi puhul mõju saastunud ala pidev laienemine ning kuna massiarvutused hõlmavad kogu saastunud pinnast, ei saa massi vähenemist panna adveksiooni või dispersiooni arvele. Selle meetodiga kaasnevad mitmed probleemid: kui massi kadu on minimaalne ning saastunud ala laieneb endiselt, võib selle kao panna lenduvuse või sorptsiooni arvele. Juhul kui saastumata tsoon saasteainete allika ümber on ikka veel selle poolt mõjutatud, satub saasteaineid jätkuvalt põhjavette. See omakorda varjab massi vähenemist IBRi tulemusena. Samasugune probleem on saasteainetega, mis sorbeeruvad saastunud tsoonis ning on seega jätkuvalt saasteainete varuks. Meetodi efektiivsuse tagamiseks tuleb kõiki neid faktoreid kindlasti arvesse võtta.

2.8. Elektriaktseptorite kao mõõtmine.

Mõõtes lahustunud hapniku ja teiste elektriaktseptorite kontsentratsiooni, saame leida loodusliku lahjenduse indikaatori. Pinnase kahjustunud piirkonnas vähenenud hapniku, nitraadi ja sulfaadi kontsentratsioonid võrrelduna varasemate kontsentratsioonidega arvatakse olevat tugevaks tõendiks IBRi toimumisele. Aeroobne biolagunemine leiab peamiselt aset piirkonna äärte lähedal, sest seal on olemas hapniku juurdepääs.

Üldiselt toimub aeroobne biolagunemine piirkondades, kus hapniku kontsentratsioon on suurem kui 2 mg/l. Seal, kus hapniku kontsentratsioon on väiksem kui 0,1 mg/l, leiavad peamiselt aset anaeroobsed protsessid. Kui hapniku kontsentratsioon jääb 0,1 mg ja 2 mg/l vahele, leiab aeroobne biolagunemine küll aset, kuid on teravalt piiratud vähese olemasoleva hapniku hulga poolt. Sellist olukorda nimetatakse ka hüpooksiliseks. Lisaks on viiteid selle kohta, et keskkonnas, kus hapniku kontsentratsioon on eriti väike võib toimuda BTEX biolagunemine nitraatide redutseerimise arvelt.

lahustunud hapnik (DO)- piirkondades, kus on kõrged TPHg ja BTEXi kontsentratsioonid, jääb lahustunud hapniku kontsentratsioon väikseks. Tavaliselt toimub see kahjustatud pinnase keskpunkti lähedal. Neid lahustunud hapniku kontsentratsioone tuleks võrrelda DO lahustuvusnäitajatega saastunud ala teistes punktides ning saasteainetest puutumata monitooringukaevudest võetud proovidega. Kui reostunud alalt võetud proovides on DO kontsentratsioonid väiksemad kui mujal,

siis on see märk IBRi toimumisest. Siiski ei saa biolagunemine saastunud ala keskel madala lahustunud hapniku kontsentratsiooni tõttu toimuda.

Kui saastunud alast väljaspool olevates võrdluskaevudes on DO kontsentratsioonid samuti madalad võib arvata, et lahustunud hapniku vähesus piirkonna keskel ei ole aeroobse bioremedatsiooni indikaatoriks. Siiski ei saa viimast väidet ainuõigeks pidada. Madal DO hulk võrdluskaevudes võib seotud olla teiste faktoritega. Üsna tihti esineb anaeroobne vettpidav kiht, kus domineerivad redutseerimisprotsessid.

nitraadid – kohtades, kus toimub IBR on nitraatide kontsentratsioon kõrgete TPHg ning BTEXi kontsentratsioonide tõttu madal.

sulfaadid – väävlibakterid kasutavad sulfaate elektroni aktseptorina sulfanogeneesis. Piirkondades, kus on kõrged TPHg ja BTEXi kontsentratsioonid, on sulfaatide kontsentratsioon üldiselt madal.

2.9. Metabolismi kõrvalproduktide hulga suurenemine.

IBRi bioloogiliste lahjenemisprotsesside lisaindikaatoriks on CO₂, vesiniksulfiidi ja metaani tekkimine ning lahustunud raua kuhjumine.

CO₂– tekib nafta süsivesinike biolagunemisel toimuvate metaboolsete protsesside käigus. Vettpidavatel kihtidel, kus domineerivad redutseerimisprotsessid, on iseloomulikud madal hapniku ja kõrge CO₂ kontsentratsioon. Kuid väga raske on määrata täpselt biolagunemisel tekkinud CO₂ hulka, sest põhjavees esinevad karbenaadid on nii CO₂ allikaks kui ka neelajaks. Kui metabolismi käigus tekkinud CO₂-te ei kasutata ära vettpidava kihi looduslike karbenaatide puhversüsteemi poolt, on CO₂ kontsentratsioon selles piirkonnas kõrgem kui mujal.

metaan- metaani olemasolu põhjavees viitab, et toimuvad redutseerimisprotsessid. Kuna naftal põhinevates kütustes metaani ei esine, on selle suurem kontsentratsioon põhjavees, võrreldes saastumata aladega, selge märk, et toimub nafta süsivesinike mikroobne lagundamine.

divalentne raud- divalentne ehk lahustunud raud tekib kui nafta süsivesinike anaeroobsel lagundamisel kasutatakse elektroni aktseptorina kolmevalentset ehk lahustamatut rauda. Protsessi toimumise piirkondades on lisaks kõrgetele TPHg ja BTEXi kontsentratsioonidele ka suures koguses divalentset rauda. Kuid selline olukord ei anna veel garantiid, et seal toimub IBR, sest lahustunud raua esinemine, eriti veel redutseerivates tingimustes, on üsna tavaline nähtus.

2.10 Biodegradatsiooni ulatuse ja kiiruse mõõtmine

Bioremediatsiooni kiiruse ning ulatuse hindamiseks tuleb koostada mudel, mis jäljendab saasteainetega toimuvaid muutusi ning transporti põhjavette. Modelleerimine on nõutav laieneva kogumiku korral ning ei pruugi olla vajalik, kui monitooringu andmed näitavad, et kogumik on stabiilne või väheneb. Modelleerimise tulemusena peab kindlaks määrama:

1. kui kaugemale jõuavad lahustunud saasteained kanduda enne kui nende kontsentratsioon keskkonnas muutub vastavaks nõutud tasemele.
2. kui kaua läheb IBRi kasutamisel aega reostuse likvideerimiseks.

Biodegradatsiooni kiiruse määramine.

Sõltuvalt saastunud ala keerukusest ning modelleerimise aluseks olevate andmete hulgast võib kasutada nii analüütilisi kui ka numbrilisi mudeleid.

Kui modelleerimine on vajalik, peavad selle teostamiseks olema olemas andmed biodegradatsiooni kiiruse kohta saastatud alal. Biodegradatsiooni kiiruse hindamiseks laboritingimustes kasutatakse tavaliselt vähendatud mudeleid. Andmeid saastatud alal mõõdetud saasteainete kontsentratsioonide kohta saab rakendada massitasakaalu ning statistilise regressiooni meetodite juures. Biodegradatsiooni kiiruse hindamisel saab ka kohapeal väikeseid katsealasid moodustada ning modelleerimist kasutada.

Bioremediatsiooni ulatuse määramine

Kuigi eelpool kirjeldatud meetoditega on võimalik kindlaks teha, et IBR toimub, on vaja ka tõendeid selle kohta, et see on võimaline kogu ala puhastama või vähemalt takistama selle laienemist. Selleks saab kasutada massi tasakaalu arvutusi. Need põhinevad võrranditel, mis iseloomustavad BTEXi lagunemise stöhhimeetriat nii aeroobsete kui anaeroobsete elektroni aktseptorite kasutamisel. Arvutuste eesmärk on kindlaks teha, kas vettpidava kihi mikrofloora suudab lagundada kogu piirkonnas oleva BTEXi. Massi tasakaalul põhinev lähenemine kasutab andmeid saasteainete omaduste, põhjavee ning kahjustunud piirkonna kohta. Bioloogiliselt eemaldatava BTEXi hulka saab määrata arvutuste abil, kus kasutatakse võrdlusena saastumata ala elektroniaktseptorite tasemeid.

Et teada saada, kui suur kogus BTEXi antud alal üldse lagundada on võimalik, tuleb erinevate elektroniaktseptorite kohta saadud andmed kokku liita. Kui korrutada saadud tulemus vettpidavas kihis esineva „puhta“ põhjavee kogusega, saame kätte kvantitatiivse assimilatsioonivõime. Võrreldes seda tulemust BTEXi massiga saastunud piirkonnas, saab otsustada, kas IBRist üksi (ilma täiendavalt elektroniaktseptoreid lisamata) piisab ala saasteainetest puhastamiseks. Otsuse langetamisel tuleb arvesse võtta ka antud piirkonna omadusi, kasutusala ning kaevude ja veekogude paiknemist saasteala laienemise suunas.

2.11. Iseenesliku bioremediatsiooni rakendamine.

Kuigi on tõsi, et IBRi puhul ei tegelda aktiivselt saasteainete eemaldamisega pinnasest, ei ole see siiski tegevusetult ootamine. IBRi rakendamiseks tuleb koguda suurel hulgal andmeid, töötada välja erinevaid mudeleid ning leida ressursse pikaajalise monitooringu läbiviimiseks.

Et kindlaks teha, kas laienev kogumik ähvardab inimese tervist või keskkonda viiakse läbi analüüsid, mille käigus selgitatakse välja punktid, kus saasteaine mõju inimestele ja loodusele on kõige otsesem. Seda tuleb teha nii juba saastunud alal, kui pinnasel reostuse liikumise suunas kohani, kus eeldatakse, et saasteained on täielikult hajunud. Sellised ohupunktid on näiteks veevarustuskaevud (joogivesi, niisutussüsteemide vesi) ja pinnaveekogud (vooluveed, märgalad), kuhu saastunud vesi välja võib jõuda. Arvestama peab ka võimalike maa sihtotstarbe muutustega, mis võib viia uute ohupunktide tekkele ajal, kui pinnas ja põhjavesi pole veel täielikult puhastunud.

Kui leitakse, et IBR on antud kohale sobiv remediatsiooni meetod, siis tuleb välja töötada pikaajalise monitooringu plaan ning see ka ellu rakendada. See on vajalik määramaks remediatsiooni efektiivsust kogu protsessi vältel ning avastamaks ettenägematuid saasteainete liikumisi, mis võivad mõjutada tundlikke alasid.

Monitooringu strateegia väljatöötamisel on oluline valida sobivad proovivõtukohtad, ajavahemikud ning mõõdetavad parameetrid.

Monitooringu võrk peaks hõlmama vähemalt järgmistes piirkondades asuvaid kaeve:

- saastunud alast ülesvoolu olevad – jälgimaks saasteainest puutumata vee kvaliteeti
- saastunud ala sees – jälgimaks saasteainete kontsentratsiooni muutusi
- saastunud alast allavoolu – jälgimaks saasteainete liikumist
- kokkuleppeliselt määratud kohas (näiteks kinnistu piir), mis asub järgmisest ohustatud punktist (näit. kaeve) ülesvoolu – hoidmaks ära selle reostumist

Proovide võtmine üle aasta või üle poole aasta võib olla piisav, kui saasteainete kontsentratsioon oli esialgse monitooringu vältel stabiilne. Kord kuus või kvartalis tuleks proove võtta juhul, kui algse monitooringu ajal esines olulisi kõikumisi. Saadud andmete põhjal on võimalik kindlaks teha andmete arengusuundi.

Kindlasti tuleks mõõta saasteainete kontsentratsioone ning vee taset, et jälgida muutusi saasteainete ning põhjavee voolu suunas. Elektriaktseptore ja metaboolsete kõrvalproduktide sisaldust vees ning üldisi vee kvaliteedi näitajaid (temperatuur, pH, leelisus, karedus, redokspotentsiaal) võidakse mõõta, et jälgida muutusi vee kvaliteedis ning kinnitada veelkord, et remediatsioon toimub.[11].

2.12. Ksenobiootiliste orgaaniliste koostisosade looduslik hajumine.

Looduslikku isepuhastumist prügila nõrgvetega reostunud kohtades on uuritud väga vähe ning andmebaas selliste andmete kohta on senini väga piiratud. Loodusliku isepuhastuse käsitlemine on komplitseeritud prügila heterogeensuse tõttu, ning sellepärast, et ta mõjub põhjaveele saastavalt väga pika aja jooksul. Prügila nõrgvee pikaajaline mõju võib ületada põhjavee loodusliku isepuhastusvõime piiri. Seetõttu on pikaajaline prügila nõrgvee mõju oluline probleem. Samuti tuleb isepuhastumise uurimiseks koostada palju erinevaid dokumente, näiteks tuleb kaardistada prügila nõrgvee välja leostumine, kas siis mööda voolamissuunda või kolmedimensionaalse asendiplaaniga, võttes arvesse lahjenemist, degradatsiooniproduktide mõõtmist, isotoopilisi tehnikaid, või toetavate mikroorganismide uurimist, et näidata oluliste koostisosade degradatsiooni. Kuni vajalike koostisosade hulk on suur ja ka tundmatud koostisosad eksisteerivad, soovitatakse teha lisaks veel ka toksilisuse test, et leida toksiliste koostisosade hulk nõrgvees ja reduktsioon koguhulgas. (Baun et al., 2000).

Üks varasematest uurimustest on tehtud 1989 Taanis, Vejeni prügilas, kus Lyngkilde ja Christensen (1992a,b) kaardistasid anorgaaniliste ainete, orgaaniliste ainete, mittelenduvate orgaanilise süsiniku (NVOC) olemasolu ja leviku põhjaveekihi allpool prügilat. Hiljem viidi läbi põhjaveekihi kirjeldamine, mikrobioloogilised uuringud ja in situ ning laboratoorsed degradatsiooni katsed teatud komponentidega (Nielsen 1995a,b; Heron ja Christensen, 1992, 1995; Heron 1994 Albrechtsen 1995; Albrechtsen ja Christensen, 1994).

See laiaulatuslik andmebaas peegeldab, et tugevalt anaeroobne nõrgvesi on levinud prügilast põhjaveekihti ja ilmselt palju ksenobiootilistest orgaanilistest ühenditest nõrgvees on lahjenenud esimese 150 meetri peal metanogeensete, sulfaat- ning raua redutseerumise tingimustel. Tõendus loodusliku puhastumise kohta baseerub ühendite jaotusele nõrgveevoos ja lahjenemise ning sorptsiooni vaatlusele. Mõnedel juhtudel, degradatsiooni katsed in situ või laboratooriumis samuti eeldavad tõendeid ühendite

alanemisest. Benseen ei tohiks degradeeruda ning mecoprop degradeerub ainult aeroobsetel tingimustel jõe ääripiirkondades.

Osaliselt uuriti norgveereostust 1989 aastal. Peale 10 aastat tehti uus katsete seeria, et uurida kas ksenobiootiliste orgaaniliste ühendite looduslik isepuhastus põhjaveekihi toimib, uuriti teatud anaeroobsete degradatsiooniproduktide ja toksilisuse testide kasutusvõimalusi prügila norgveereostuse loodusliku isepuhastusvõime arvutamiseks, ja kas orgaanilise reostuse vool on muutumatu peale 10 aastat.

Analüüsimiseks võeti 49 proovi prügilast 150 meetri raadiuses.

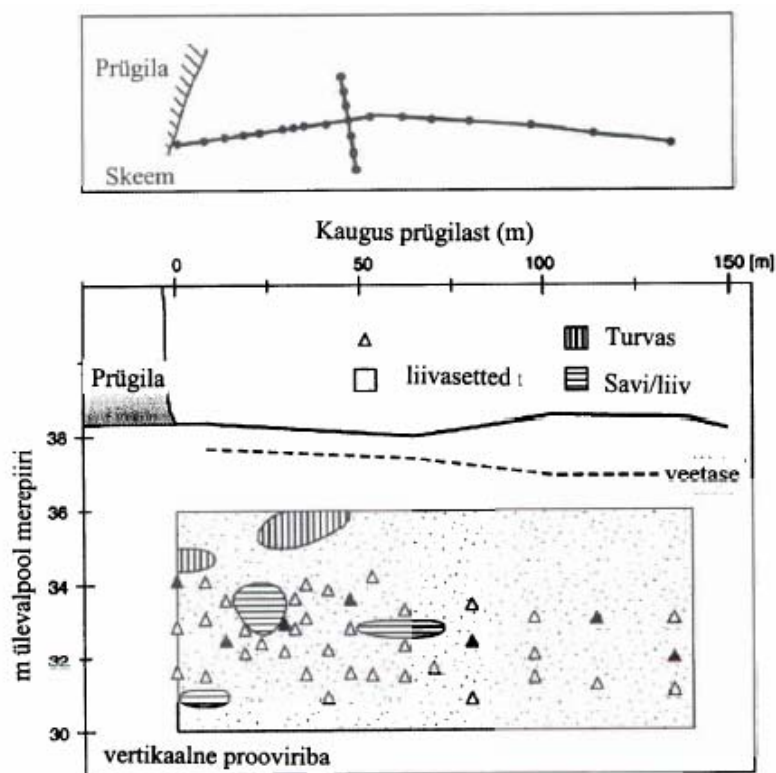
2.12.1. Materjalid ja meetodid.

Vejeni prügilas on umbes 4 x 10⁵ tonni olmeprügi, lammutusjäätmek, tööstusjäätmek ja kemikaalijäätmek, mis on sinna toodud aastatel 1962 kuni 1981 (Kjeldsen, 1993). Joonis 2 näitab vertikaalse prooviriba asukohta allpool prügilat. Põhjaveekiht on enamajalt liivane, kuid mõnes kohas leiti mitteläbilaskvaid kohti. Mittesaastunud põhjaveekiht on aeroobne, kuid norgvett avastati 350 meetri kaugusel allpool prügilat (Lingkilde ja Christensen 1992 b). Selles uurimuses leiti, et ksenobiootiliste orgaaniliste ühendite ning mittelenduva orgaanilise süsiniku looduslik isepuhastumine toimus 100 meetri raadiuses prügila piirist. Käesolevas uurimuses kaardistati prügilapiirkond kasutades 35 kaevu, mis olid kindlaks määratud Lyngkilde ja Christenseni poolt. Samasse vertikaalsesse prooviribasse tehti 10 kaevu juurde, et moodustada tihe proovivõtu võrgustik ja et võimaldada koguda põhjavee proove 17 positsioonilt prooviriba ulatuses allpool prügilat 135 meetri raadiuses prügila piirist. Igal kaugusel võeti proovid kolmelt sügavuselt 4 kuni 6,5 meetrit. Lisaks neile kaevudele installeeriti veel viis uut kaevu et määrata risti-prooviriba, mis asetseb 46 meetrit prügilast allpool (joonis 2) . Proovid võeti oktoobris 1999 aastal.

2.12.2. Üldised hüdrokeemilised parameetrid.

Mõõdeti hapniku kontsentratsiooni, temperatuuri, pH, elektrijuhtivust. Põhjavees analüüsiti mittelenduvat orgaanilist süsinikku, ammooniumi, rauda, mangaani, kloriidi ja sulfaati, need filtreeriti kasutades selleks survet lämmastikuga, filtreerimiseks kasutati 0,15 µm membraanfiltreid (Schleicher ja Schnell OE65). Proovid mittelenduva orgaanilise süsiniku analüüsimiseks ja ammooniumi määramiseks säilitati koos 0,2 ml kontsentreeritud väävelhappega 100 ml põhjavee kohta. Mittelenduvat orgaanilist süsinikku määrati standardse protseduuriga O.I. Model 700 TOC-analüsaatoriga. Ammoonium määrati Technicon AutoanalaiserigaII. Rauda ja mangaani analüüsid säilitati koos 1 ml kontsentreeritud lämmastikhappega 100 ml proovi kohta ja kasutati Perkin Elmer 5000 AAS. Kloriidi ja sulfaadi proovid hoiti temperatuuril 0-10 C. Analüüsid tehti Dionexi ioonkromatograafia DX120. Metaani analüüsiks ei filtreeritud proove. Metaani kontsentratsioon leiti õhu proovidest.

Joonis 2. Vertikaalse prooviriba asukoht allpool prügilat.



[2].

2.12.3. Tulemused.

Tabel 11 kajastab tulemusi, mis on saadud seitsmest valitud proovivõtukohast 0-135 meetri kauguselt prügilast. Proovid näitasid, et oluliselt kõrgeks saanud kloriidide, ammooniumi ja mittelenduva orgaanilise süsiniku kontsentratsioonid võrreldes Bjergi ja Christenseni poolt mõõdetutega tõendavad seda, et prügilast nõrgub suurel hulgal reostatud nõrgvett. Suured kloriidide kontsentratsioonid leiti prügila piiri äärest (745 mg/l) ja kontsentratsioonid vähenesid koos kauguse suurenemisega prügilast (joonis 3). Kloriidi kontsentratsioon 135 m kaugusel prügilast oli nüüd 2 kuni 3 korda kõrgem kui kloriidi kontsentratsioon mis oli algselt põhjavees. Suur kogus mittelenduvat orgaanilist süsinikku 253 mg/l leiti prügila piiri äärest (tabel 9). Kaevudes, mis asetsesid 135 meetri kaugusel oli kontsentratsioon alanenud 25-34 mg/l-ni (algne kontsentratsioon oli 1-3 mg/l).

Redokspotentsiaali määrati igas kaevus baseerudes raua, mangaani, sulfaadi ja metaani analüüsidele ning vastavalt Lyngkilde ja Christenseni kasutatud kriteeriumidele.

Prügila läheduses (0-40 m) olid metanogeenne faas ülekaalus, sest mõnest kaevust leiti sulfaadi redutseerimiseks vajalikud tingimused (joonis 3). Raua redutseerimistingimused olid valdavalt kaugemal kui 40 meetrit prügilast, kuid metaani leiti siiski mitmest kaevust. Metaan, mida leiti vähem redutseerunud kohtades võib olla ülevalpoolt metaani-tootvatest tsoonidest sinna kandunud.

Olulist kontsentratsioonide kõikumist märgati mitme parameetri puhul. Nii orgaaniliste kui anorgaaniliste parameetrite analüüs näitas langust esimese 25 meetri peal, 25-35 meetri peal oli kontsentratsioonide tõus, mis edaspidi jälle langes mida kaugemale prügilast jõuti. Kuni prügila on ainuke saasteallikas piirkonnas, siis võivad need muutused olla põhjustatud hüdrogeoloogilisest erisusest põhjaveekihi. Testid on eelnevalt näidanud, et hüdrauliline konduktiivsus on vähenenud 25-30 m allpool prügilat (joonis 2). Kontsentratsiooni tipud, leitud peale väheläbilaskvat tsooni võivad olla tingitud eelnevalt kõrgeast komponendi kontsentratsioonist ja sellest, et pole toimunud ümbritseva vee sissevoolu. Kloriidide ja mittelenduva orgaanilise süsiniku kontsentratsioonide mõõtmised, mis tehti 3 ja 6 kuud peale käesolevas töös kirjeldatud uurimusi, tõestasid kontsentratsioonide tõusu just selles osas põhjaveekihi.

Tabel 9.

Vejeni prügila laborianalüüsi tulemused.

	Kaugus prügilast (m)						
	0	13	29	47	80	114	135
pH	6,3	6,7	6,2	6,5	5,8	5,8	6,3
Elektrijuhtivus	5,3	4,3	3,3	2,1	1,5	0,7	0,6
Temperatuur (°C)	12,9	12,3	10,7	11,3	11	11,7	10,7
Hapnik mg/l	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1	<1	1,9
Kloriid mg/l	745	475	370	124	132	80	59
Ammoonium mg N/l	212	211	168	84	29	26	8
Mittelend. org.üh	253	105	166	51	26	13	25
Sulfaat	0,5	0,2	0,9	4,6	10,3	3	6,7
Metaan	13,5	1	15,2	2,5	1,6	0,6	0,4
Mangaan	1,3	1,6	1	2,4	3,1	0,4	0,4
Raud	4,75	37,3	34,2	36,6	35,6	21,4	21
Benseen (µg/l)	3,9	3,05	5,8	3,65	2,45	1,1	0,8
Tolueen (µg/l)	1	0,9	10,4	0,5	<0,2	<0,2	0,3
Etüülbenseen (µg/l)	41,7	15,7	38,6	0,35	<0,1	<0,1	0,2
m/p-ksüleen (µg/l)	278	133	69,1	0,55	<0,2	<0,2	0,5
o-ksüleen (µg/l)	13,1	7,1	28,1	0,15	<0,05	0,1	0,1
Bensüülmerivaikhape(µg/l)	2,1	1,5	1,7	0,2	0,15	<0,2	0,5
Isopropüülbenseen (µg/l)	2,1	2,1	1,6	0,4	<0,09	<0,09	<0,1
n-propüülbenseen (µg/l)	4,25	3,00	1,6	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
2-etüültolueen (µg/l)	20,8	19,3	11,3	0,45	<0,1	<0,1	<0,1
4-etüültolueen (µg/l)	29,4	20,3	10,3	<1,4	<0,4	<1,4	<0,4
1,2,4-trimetüülbenseen (µg/l)	50,2	42,6	31	0,5	<0,1	<0,1	<0,1
1,2,3-trimetüülbenseen (µg/l)	30,7	29,8	19,8	0,2	<0,1	<0,1	<0,1
1,3,5-trimetüülbenseen (µg/l)	13,7	12,4	8,15	0,25	<0,25	<0,25	<0,25
Alküülfenool (µg/l)	8,9	5,25	22,1	0,3	0,3	0,25	<0,005
Klorofenool (µg/l)	0,3	0,2	0,35	0,01	0,01	<0,005	<0,005
fenoksü-herbitsiid (µg/l)	220	159	260	69,2	34,5	17,5	26,1
4-Cl-kresooli isomeerid (µg/l)	5,3	5,4	7,8	1,2	0,45	0,1	<0,01
Kamper (µg/l)	151	91,3	143	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Fenhoon (µg/l)	56,3	31,2	63,1	6,35	<1,7	<1,7	<1,7
Naftaleen (µg/l)	9,9	13,2	305	6,8	<0,1	<0,1	<0,1

1-metüülnaftaleen (µg/l)	6	5,3	90,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2-metüülnaftaleen (µg/l)	4,4	3,7	0,4	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Toksilisus							
Algae (EC20) (ml/l)	1970	4960	4890	d	d	d	8120
Bakterid (EC20) ml/l)	3170	2040	4440	d	d	d	11,5

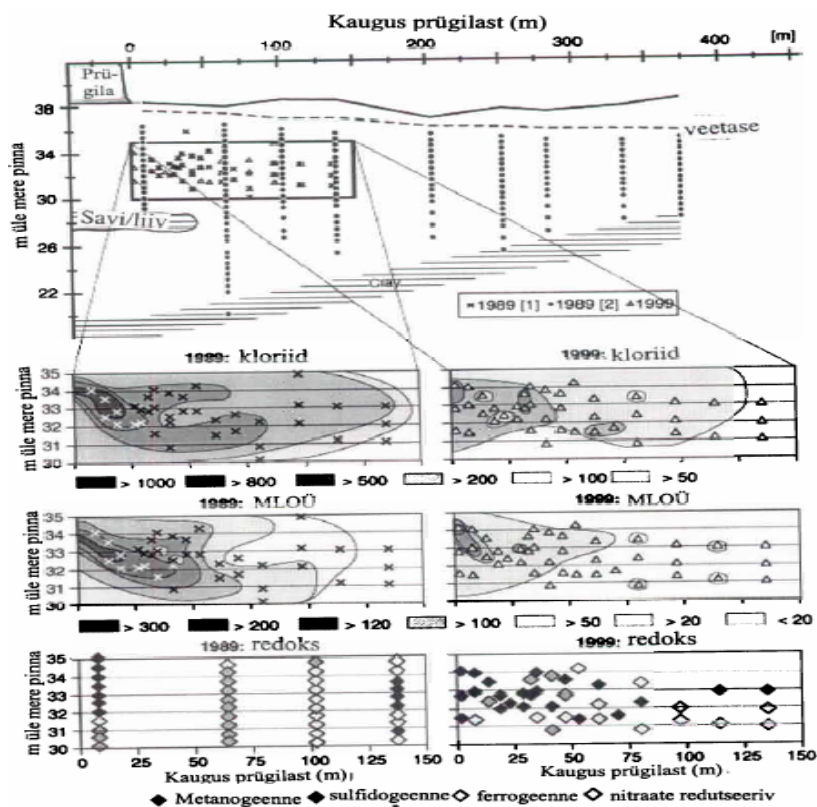
[2].

2.12.4. BTEX ühendid.

BTEX ühendid on benseen, toluen, etüülbenseen ja ksüleenid. Nende ühendite kõrgeid kontsentratsioone (kuni 21 mg/l) avastati prügila lähedal asuvates proovivõtupunktides (selle kohta pole andmed näidatud). Joonis 3 näitab üksikute BTEX koostisosade kontsentratsioone. Etüülbenseeni ja m/p-ksüleeni leiti kõrgeimates kontsentratsioonides (Tabel 9, joonis 4), kus benseeni ja tolueni kontsentratsioonid ei ületanud kunagi 20 µg/l (joonis 4).

Joonis 4 kirjeldab ka seda, et kontsentratsioonid alanevad alates prügila piirist kuni kusagil 25 meetrini, kus on jällegi märgata kontsentratsioonide tõusu. Nagu eelnevalt räägitud võib see olla tingitud vett väheläbilaskvate kihtide olemasolust ning seisva vee või limiteeritud veevahetuse tõttu põhjaveekihi.

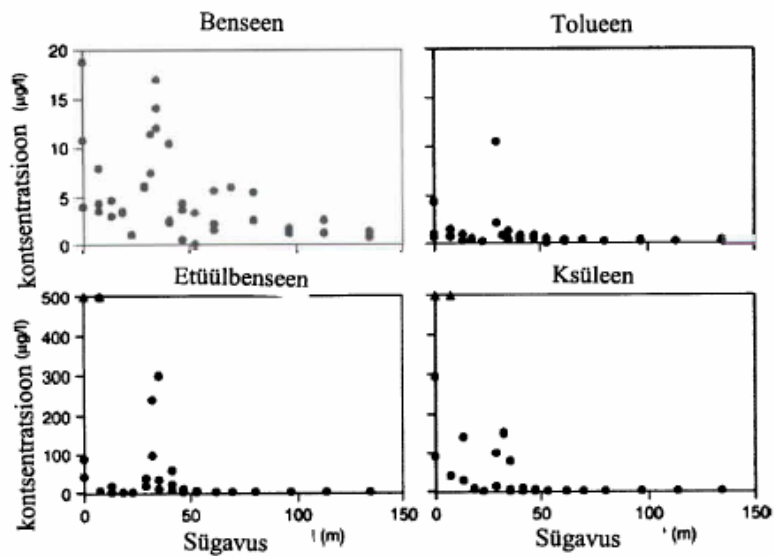
Joonis 3. Kontsentratsioonide alanemine sõltuvalt kaugusest.



[2].

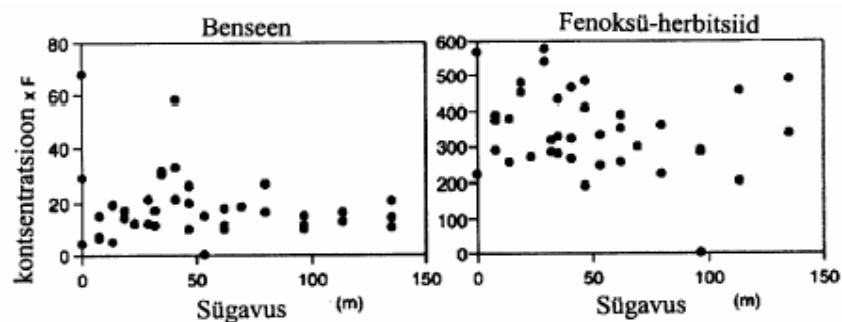
Benseeni leiti kontsentratsioonides kuni 19 µg/l prügilast lähedalt ja kontsentratsioon langes samuti kaugusega prügilast. Korregeerides lahjendustega mõõdetud benseeni kontsentratsioone, näitasid katsed, et benseen ei olnud eemaldatud anaeroobses põhjaveekihi osas, mida on käsitletud selles uurimuses (joonis 5).

Joonis 4. Kontsentratsioonide vähenemised sõltuvalt kaugusest.



[2].

Joonis 5.



[2].

Kaugemal kui 35 meetrit prügilast leiti <1 µg/l tolueeni, kuid 0,2 kuni 0,3 µg/l tolueeni oli ikka olemas 135 meetri kaugusel prügilast. Nii etüülbenseeni (kõrgeim kontsentratsioon 7100 µg/l) kui ksüleen (kõrgeim kontsentratsioon 13100 µg/l) kontsentratsioonid vähenesid väiksemaks kui 1 µg/l kaugemal kui 53 meetrit prügilast. TEX kontsentratsiooni vähenesid rohkem kui saame lahjenemise arvele panna (vaata ka joonis 6).

2.12.5. C₃- benseeni isomeerid.

C₃- benseeni isomeerid hõlmavad isopropüülbenseeni, n-propüülbenseeni, 2-etüültolueeni, 4-etüültolueeni, 1,2,4-trimetüülbenseeni, 1,2,3-trimetüülbenseeni ja 1,3,5-trimetüülbenseeni. Märkimisväärsed kontsentratsioonidega ühendeid leiti prügila ligidalt (2-50 µg/l) ja trimetüülbenseeni leiti kõrgetes kontsentratsioonides. Ka siis märgati kontsentratsioonide vähenemist prügilast kaugemal ning kaugemal kui 53 m, ei leitud ühtegi C₃ benseeni isomeeri. Nagu on näha jooniselt 6, kontsentratsiooni alanemine oli suurem kui oli oodata reostuse lahjenemisel.

2.12.6. Bensüülmerivaikhape.

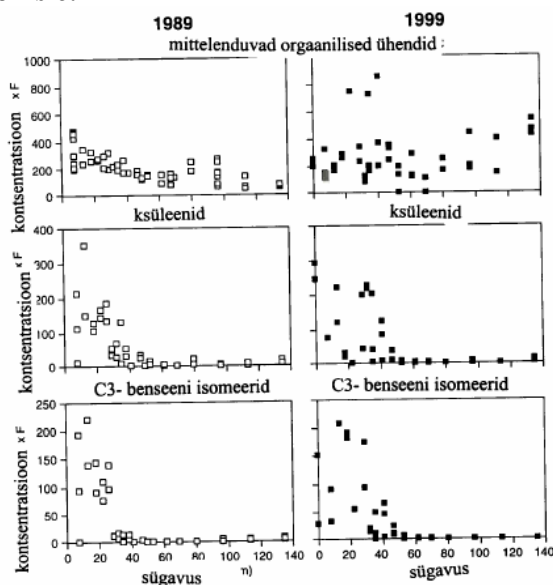
Nagu on illustreeritud joonisel 7, bensüülmerivaikhapet leiti kõigis proovivõtukohtades allpool prügilat, kontsentratsioonides 0,06 kuni 2,11 µg/l. Kõrgeimad kontsentratsioonid leiti prügila piirilt ja 135 m kaugusel leiti bensüülmerivaikhapet väikeste kontsentratsioonidega tolueeniga kaasasolevana.

2.12.7. Fenoolid.

Analüütiliste meetoditega saab leida üle 27 fenooliliigi. 12 erinevat fenooliliiki leiti nõrgveega reostunud aladelt. Alküülfenoolid esinesid kõrgematel kontsentratsioonidel, kui klorofenoolid. Alküülfenoolide kontsentratsioon oli prügila piiri lähedal maksimaalselt 44 µg/l ja alanes väiksemaks kui 2 µg/l 135 meetri kaugusel. Klorofenoolide kontsentratsioon oli 0,3 µg/l prügila piiril ja 30 meetri kaugusel alanes alla 0,01 µg/l.

Olgugi, et fenoolide kontsentratsioonid on väikesed näitab lahjenduste arvutus, et kadumine on tingitud degradatsioonist (andmeid ei ole näidatud).

Joonis 6.



[2].

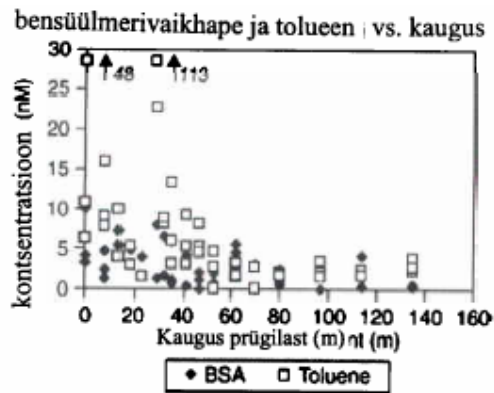
2.12.8. Algloomade ja bakterite toksilisuse test.

Algloomade ja bakteritega läbiviidud toksilisuse testi tulemused on näidatud joonisel 8 ja tabelis 9. Võeti 12 proovi ja leiti, et prügilast väljavoolav vesi on väga toksiline. Toksilisus vähenes 135 meetri kaugusel prügilast, kuid oli ka siis 2 kuni kolm korda kõrgem sellest, mida mõõtis Baun et al 1999.

2.12.9. Fenoksü-herbitsiid MCPP.

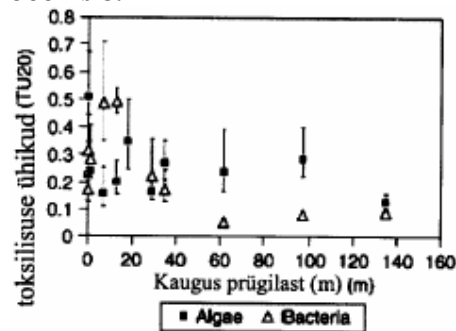
Seda leiti kõrgetes kontsentratsioonides (kuni 600 µg/l) prügila piiri aladelt ja kaugusega ta vähenes kuni 30 µg/l kohta 135 meetri kaugusel prügilast. Arvutused tehti toetudes kloriidile, kui juhtelemendile ja see näitas, et MCPP kontsentratsioonide alanemine võib olla tingitud ainult lahjenemisest (joonis 5).

Joonis.7.



[2].

Joonis 8.



[2].

2.12.10. Katsetulemuste järelendus.

Vejeni prügila uuestikülastamine peale 10 aastat tõestas, et suur osa identifitseeritud ksenobiootilistest orgaanilistest ühenditest on läbi teinud loodusliku isepuhastuse teel alanemise. Üle 30 ksenobiootilise orgaanilise ühendi identifitseeriti reostunud kohtades (BTEX, C3-benseenid, fenoolid, MCPP, naftaleenid ja bitsüklilised komponendid) ainult benseen ja herbitsiid MCPP ei näidanud mingit tõestust alanemisest reostunud ala anaeroobses osas. Toksilisuse määramine põhjaveeproovide mittelenduvas osas andis aluse arvata, et veel teine, mitte identifitseeritud komponent sisaldub uuritud reostunud ala lõpus.

Bensüülmerivaikhape identifitseeriti esimest korda nõrgveega reostunud alal, kui otsene indikaator tolueeni degradatsioonile. See avastus leidis väga positiivset vastukaja, sest tolueeni degradatsioon ei olnud eriti selge eelnevates uurimustes aga üldiselt on nüüd tõestatud, et tolueen tavaliselt väheneb anaeroobsetel tingimustel.

Hinnates redokstingimuste statsionaarsust tugevalt redutseeruv reostunud ala osas, avastati ainult väikeseid muutusi. Reostustase, nii orgaaniliste kui anorgaaniliste ühendite osas oli langenud 10 aastase perioodi vältel. Põhjus selleks ei ole päris selge. Peamine muutus oli mittelenduvate orgaaniliste komponentide levik. Nende tase langes, nad liikusid kaugemale reostuskohast välja ja peale esimest 135 meetrit reostunud koha anaeroobset osa, enam ei alanenud märgatavalt. Selle põhjuseks arvatakse olevat vaba raua vähesus setetes, mille tõttu mittelenduvad orgaanilised komponendid liiguvad kaugemale kuni nad lõpuks liidetakse kogunenud rauaga kaugel reostuskohast.

1989 ja 1999 aasta uurimused lubavad pikaajalise isepuhastumise toimimist prügila nõrgvetega reostunud aladel.

3. PRÜGILA NÕRGVETE KOOSTISEST JA LOODUSLIKUST ISEP PUHASTUSVÕIMEST PÄÄSKÜLA PRÜGILA NÄITEL.

3.1 Töö eesmärk.

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida Pääsküla prügilast väljaleostuvate, Eesti Vabariigi seadustega maksustavate saastekomponentide kontsentratsioone ning Pääsküla prügilat ümbritseva raba isepuhastusvõime olemasolu.

Pääsküla jõgi on pikki aastaid reostunud saasteainetega, mis tulenevad nii prügilast, kui ka Männiku asula poolt. Selle tõttu on Pääsküla jõgi tugevalt eutrofeerunud. Kuna Pääsküla prügila on tänaseks oma tegevuse lõpetanud, ning prügi enam juurde ei tooda peaks olema probleem lahendatud. Tegelikult mõjutab prügila keskkonda veel mitmekümne aasta jooksul. Pääsküla prügilasse võis viimastel aastatel ladestada küll ainult olmejäätmeid, kuid aastate jooksul on sinna maetud nii ehitus, kui ohtlikke jäätmeid. Tihti toimusid prügila põlengud. Põlenguid aitab vähendada ka metaanikogumissüsteem. Metaan kasutatakse elektri ja soojuse tootmiseks. Et uurida prügilast väljaleostuvate saasteainete kontsentratsioone, võeti proove erinevatel aastaaegadel, samuti oli meil võimalik võrrelda oma katsetulemusi 1971 ja 1993 aastal Pääsküla jõest ning Vääna jõest võetud analüüsidega. Kuna prügila asutati 1974 aastal, siis on meil olemas võrdluseks andmed ka sellest, milline oli saasteainete kontsentratsioon Pääsküla jões enne prügila loomist.

Teiseks eesmärgiks oli uurida Pääsküla prügilat ümbritseva raba isepuhastumis-võimet. Katsed sai võetud küllaltki veerohkel ajal, mis annab alust arvata, et tegemist võib olla ka loodusliku lahjenemisega, kuid ka see on üks loodusliku isepuhastumise viise.

Käesoleval aastal peaks prügila saama kaetud vettpidava kihiga ja paigaldatud torustik nõrgvee juhtimiseks linnakanalisatsiooni. Kas see väldib täielikult saasteainete jõudmise Pääsküla jõkke? Et selles kindel olla tuleks monitooringut teostada veel mitukümmend aastat.

Käesolevat tööd võiks käsitleda kui sissejuhatust prügila mõjude ning prügilat ümbritseva ala isepuhastusvõime uurimiseks.

3.2.Pääsküla prügila nõrgvee saastekomponentide uurimine.

3.2.1.Pääsküla prügila seiretulemuste ning keskkonnamõjude iseloomustus.

Pääsküla prügila rajati kui ajutine jäätmete ladustuskoht 1974. a. ja oli senini põhiline Tallinnas ning selle lähistagamaal tekkivate olme- ja tööstusjäätmete ladestuskoht. Prügila pindala on 30 ha, suhteline kõrgus umbes 30 m ja ladestatud jäätmete kogus umbes 4 mln tonni. Prügila on rajatud ilma projektita. Vahetult lõuna pool on Pääsküla jõgi ja lähimad elumajad paiknevad prügimäest 200 m kaugusel põhja pool.

Prügila paikneb rabas, kus varem on turvast toodetud. Pinnakate koosneb turba, liiva, savi ja moreeni kihtidest, mille üldpaksus on 10-15 m. Selle all levivad lubjakivid (22-25 m) ja liivakivi. Lubjakivides olev põhjavesi on reostuse eest üldiselt kaitstud, vesi on seal survealine. Kohalikud elanikud kasutavad nii lubjakivis kui ka liivakivis olevat vett.

Prügilas ei toimu kujuneva nõrgvee puhastamist, kuid ümber ladestusala turbasse kaevatud kanal tegutseb teatud määral nagu biotiik. Kanali vesi on tugevasti reostatud. Kanalist jõuab tugevasti reostatud vesi ilma puhastamata Pääsküla jõkke ja halvendab oluliselt jõe vee kvaliteeti ning põhjustab selle eutrofeerumist.

Prügilast leostub välja toksilisi ühendeid, mis jõuavad kanalisse ja sealt edasi jõkke. Näiteks oli raskmetallide sisaldus aastatel 1994-1996.a. kanali vees üks kuni kaks suurusjärku suurem kui jõevees. Prügila mõjul on täheldatud jõe vees Cr, Mo ja Ni sisalduse suurenemist.

Pääsküla jõe vee kvaliteeti on uurinud Keskkonnauuringute Keskus alates 1970.a. alates. Tuginedes 1998.a. andmetele annab prügila ligikaudu 57% BHT-st; 96% ammoniumist ja 69% lämmastikust. Kuigi raskmetallide kogused pärinevad valdavalt prügilast, jäävad nende kontsentratsioonid madalateks (Kontroll prügimäe mõju üle Pääsküla jõe vee kvaliteedile, 1998).

3.2.2.Pääsküla prügila nõrgvee proovid.

Käesoleva töö käigus võeti nõrgveeproove prügila kraavist, määramaks prügilast välja leostunud, praeguse seadusandluse järgi maksustavate komponentide kontsentratsiooni. Proove võeti erinevatel aastaegadel. Esimesed proovid võeti märtsis 2003, kuid need proovid olid praktiliselt puhtad, st. et reostus puudus. Hiljem selgus ka põhjus, proovid võeti prügilat ümbritseva kraavi servast, kuhu oli sadanud vihmavesi ja see ei peegeldanud prügilast leostuvat reostust.

Järgmised proovid sai võetud augustis, kuival perioodi, kui prügilas ei olnud veel alustatud katmistöid. Vett kraavis oli vähe, tulemused on tabelis nr.10 A.

Oktoobris võetud proovide reostustase oli jälle nullilähedane, tegemist oli suure vihmajärgu järel võetud proovidega, ning tundub, et analüüsisime jälle vihmavett.

See-eest 7. märtsil võetud proovides oli KHT ehmatavalt kõrge. Temperatuur oli -5 C ja prügila kraavi kattis jääkiht. See võimaldas aga proove võtta täpselt kraavi keskelt. Tulemused on toodud tabelis nr.10 B. Samuti olid kontsentratsioonid kõrged 25 aprillil võetud nõrgveeproovides vt. tabel nr.16, kuigi tol hetkel oli veetase tänu sulaveele kõrge ja proovid oleksid pidanud olema lahjad. Toetudes kahele viimasele analüüsitulemusele saame ligikaudselt aimu, milline reostus prügilast praegu tegelikult välja voolab.

Foto 1.
Pääsküla prügila.



Tabel 10**Pääsküla prügila nõrgvee katseandmed.****A.**

Kuupäev 09.08.2003

Määratav aine	Konts.	Ühik	Proovivõtukoht	Ilmastikutingimused
KHT	186	mgO ₂ /l	Prügila kraav	Prügila veel katmata, kuiv periood.
pH	6,88			
sulfiid	4	mg/l		
Nüld	36	mg/l		
Püld	4,5	mg/l		

B.

Kuupäev 07.03.2004

Määratav aine	Konts.	Ühik	Proovivõtukoht	Ilmastikutingimused
KHT	668	mgO ₂ /l	Prügila kraav	Prügila kaetud, kraav jääs. Veeproovi võtmiseks jäässe auk ja sealt ämbriga vett.
BHT	160	mgO ₂ /l		
pH	8,25			
juhtivus	1,136	mS/cm		
sulfiid	4	mg/l		
Nüld	62,64	mg/l		
Püld	6,93	mg/l		

[14,15].

Foto 2.
Prügilat ümbritsev kraav.



3.3.Pääsküla prügilat ümbritseva looduse isepuhastumisvõime uurimine.

3.3.1.Eesmärk.

Käesoleva töö teiseks eesmärgiks oli välja selgitada, Pääsküla prügilat ümbritseva looduse isepuhastumisvõime olemasolu ja ulatus.

3.3.2.Koha kirjeldus.

Pääsküla jõgi on saastunud mitmete reoainetega. Kas põhiliseks saastajaks on Pääsküla prügila või mõjutavad jõge ka teised faktorid, on raske ütelda. Pääsküla jõest teisel pool asub Männiku asula, kus tegutsevad mitmed kahtlase taustaga ettevõtted, kelle tegevuse tulemusel tekkinud ohtlikud jäätmed viiakse lihtsalt metsa alla. Sellistest jäätmetest välja leostunud saasteained jõuavad varem või hiljem samuti Pääsküla jõkke, mida ähvardab juba aastaid kinnikasvamisoht. Kuna aga Pääsküla prügila on sealse piirkonna suurim identifitseeritud saastaja, siis lähtusimegi uurimisel sellest faktist.

Nii Pääsküla jõe, kuivenduskraavide ja ka prügila ümber asteseva kraavi ääres kasvab enamjaolt pajuvõsa (vaata fotod 3 ja 4.). Kraavides kasvavad hundinuiad, pilliroog , mitmesugused kõrrelised, rohi, mõned veetaimed. Prügilat ümbritsev kraav on ca 3 meetri sügavune (vaata foto nr.2, milles on kevadel ja sügisel vett ca 1 meeter, suvel vähem. Pääsküla prügilat ümbritsev ala on tihedalt kuivenduskraave täis. Prügila on praeguseks hetkeks kaetud ja juurde enam prügi ei tooda. Vettpidavat kihti pole veel paigaldatud. Samuti on pool prügilat ümbritsevast kraavist juba kinni aetud.

Foto 3.

Kuivenduskraav.



Foto 4.

Pääsküla jõgi.



Pääsküla jõgi suubub Vääna jõkke, mis tõstab ka selle jõe reostustaset. Alljärgnev tabel annab ülevaate reovee mõju dünaamikast Vääna ja Pääsküla jõe vee kvaliteedile aastatel 1962-1985.[13]

Tabel nr.11

Jõgi	Vaatlusprofiil	Kaugus suudmest km	Vee keskmine BHT5, mgO2/l			
			1962-1970	1971-1975	1976-1980	1981-1985
Vääna	Allpool Pääsküla jõe suuet	29	3,2	3,3	4,3	2,3
Pääsküla	Pärnu mnt. Sild	4	5,4	11,7	12,2	4,6
	Suudmes	0,2	2,2	4,6	5,4	2,1

Pääsküla jõest on tehtud ka enne prügila asutamist analüüse, mis annavad meile võimaluse võrrelda praeguste analüüsitulemustega.

Proovide võtmiskohad on näidatud joonisel nr.9 , mis on joonestatud Andres Roosalu poolt 1972 aastal, oma diplomitöö “Pääsküla ja Vääna jõe algfloora vee reostatuse näitaja” jaoks..

[illegible]

[12].

Alljärgnevalt on toodud 1971 aastal kogutud proovide tulemused.

Tabel 12.

2 juunil 1971 a. kogutud proovide analüüside tulemused

Punkt	Vee temp.	pH	BHT5	NH4+	NO2-	NO3-
			mgO2/l	mgN/l		
1	17	7	1	0,48	0,005	0,8
2	21	7,4	2,2	0,56	0,004	0,66
3	21	7,05	1,8	1,2	0,006	0,42
4	18	7,45	3,2	4	0,018	0,38
5	18,5	7,1	6,8	3,1	0,035	0,3
6	21	----	----	-----	-----	-----
7	20	6,9	1,4	2,2	0,014	0,36
8	18	----	----	-----	-----	-----
9	19,5	----	----	-----	-----	-----

[12].

Tabel 13.

28-30. juulil 1971 a. kogutud proovide analüüside tulemused.

Punkt	Vee temp.	pH	BHT5	BHT10	KHT	NH4+	NO2-	NO3-	Cl
			mgO2/l			mgN/l			mg/l
1	18,8	7	1,7	2,4	12	0,4	0,017	0,8	6,8
8	17,6	6,8	26	39	70	8,2	0	0,45	18
9	19,4	7	6,5	20	50	6	0	0,38	32
10	19,2	6,95	11	15	46	5,5	0	0,38	28
12	18,2	7,35	7,3	7,7	40	4,5	0,114	0,56	35
13	18,6	7,55	6	13	24	1	0,0007	0,38	32
14	18,5	7,5	5	10	32	2,4	0,024	0,42	31
20	20,4	7,5	8,3	4,7	20	0,5	0,05	1,26	35
21	20,6	7,35	23	40	36	0,9	0	0,34	33

[12].

Ja võrdluseks 1993 ja 2003 aastal võetud proovide tulemused, tabelis nr.17.

Tabel 14.

1993 ja 2003 aastal Pääsküla ja Vääna jõest võetud proovides sisalduvad lämmastikuühendid, analüüsis teadur Malle Viik.

	Pääsküla jõgi	Nüld	NO3-	NO2-	NH4-N	Nmin	Norg
juuli.93	Tallinn-Pärnu mnt. sild	7238	2870	241	4070	7181	57
juuli.03	Tallinn-Pärnu mnt. sild	14500	1100	138	12000	13238	1262
	Vääna jõgi						
juuli.03	Allpool Pääsküla j. suuet	6600	2000	206	3900	6106	494

juuli.03	Pääsküla suudmes j.	12400	1700	274	9800	11774	626
juuli.03	Enne Pääsküla suuet j.	1100	540	12	50	602	498

Tabelist järeldub, et anaeroobses keskkonnas on kõrge ammoniaagi sisaldus, mis aeroobses keskkonnas oksüdeerub nitraadiks või nitritiks.

Tabel 15.

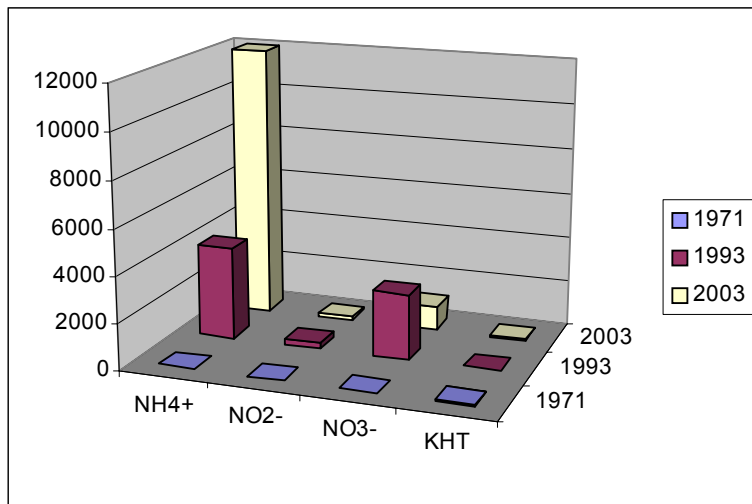
1993 ja 2003 aastal Pääsküla ja Vääna jõest võetud proovides sisalduv fosfor ja KHT, analüüsis teadur Malle Viik.

	Pääsküla jõgi	Püld	Porg	KHT
juuli.93	Tallinn-Pärnu mnt. sild	126	55	
juuli.03	Tallinn-Pärnu mnt. sild	429	77	46
	Vääna jõgi			
juuli.03	Allpool Pääsküla suuet j.	265	50	41
juuli.03	Pääsküla suudmes j.	438	76	51
juuli.03	Enne Pääsküla suuet j.	158	36	26

Võrreldes 1971. aastaga on oluliselt kasvanud lämmastikuühendite ja fosfori kontsentratsioonid, KHT on jäänud enam-vähem samaks.

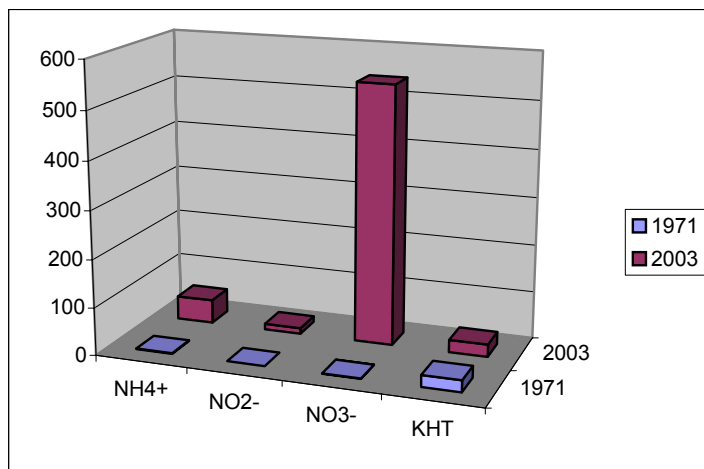
Joonis 10.

NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻ ja KHT sisalduse võrdlus 1971, 1993 ja 2003 aastatel Tallin-Pärnu mnt. Silla alt võetud proovides.



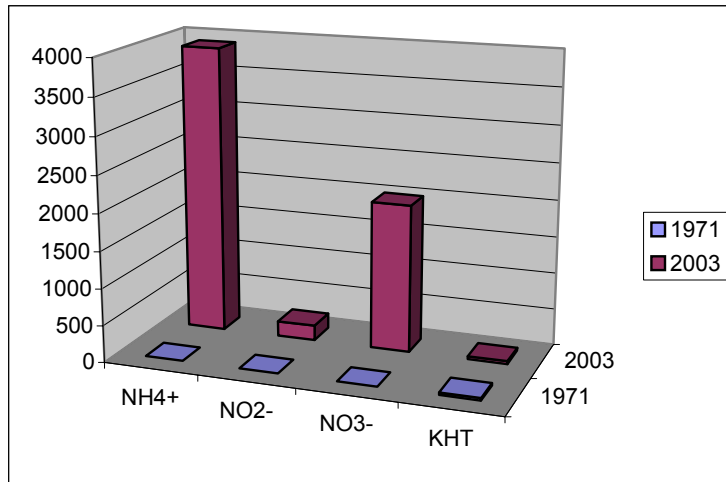
Joonis 11.

NH4+, NO2-, NO3- ja KHT sisalduse võrdlus 1971 ja 2003 aastatel enne Pääsküla jõe suuet võetud proovides..



Joonis 12.

NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻ ja KHT sisalduse võrdlus 1971 ja 2003 aastatel allpool Pääsküla jõe suuet võetud proovides.



3.3.3. Looduslik isepuhastumine.

Selleks et uurida prügila nõrgvee looduslikku isepuhastumist, võtsime proovid prügila ümber asetsevast kraavist (Joonis 13. p. 1), kuivenduskraavist, mis ühendab omavahel prügila ümber asetseva kraavi ja Pääsküla jõe (Joonis 13 p.2) ja Pääsküla jõest (Joonis 13 p.3).

Joonis 13.



Pääsküla prügila (Raba tänava otsas), Pääsküla jõgi, ning jõe ja prügilakraavi ühendavad kuivenduskraavid.

Katsetulemused on järgnevas tabelis nr.16.

Tabel nr. 16.

Loodusliku isepuhastumise uurimiseks võetud proovide tulemused.

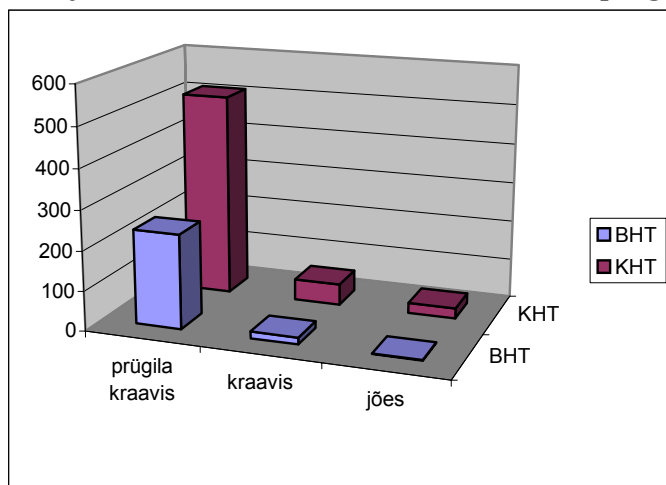
PRÜGILA VESI			KRAAVI VESI			JÕE VESI		
NÄITAJA	VÄÄRTUS	ÜHIK	NÄITAJA	VÄÄRTUS	ÜHIK	NÄITAJA	VÄÄRTUS	ÜHIK
BHT	237	mg/l	BHT	17	mg/l	BHT	1,7	mg/l
KHT	511	mg/l	KHT	53,6	mg/l	KHT	25,7	mg/l
pH	7,01		pH	6,54		pH	6,4	
Püld	1,125	mg/l	Püld	0,408	mg/l	Püld	0,05	mg/l
Nüld	55	mg/l	Nüld	4	mg/l	Nüld	2,4	mg/l
HA	42	mg/l	HA	10	mg/l	HA	0,1	mg/l
BHT/KHT	0,46		BHT/KHT	0,32		BHT/KHT	0,066	
O2	6,2	ppm	O2	10,7	ppm	O2	11,4	ppm
Temperatuur	6,9	(°C)	Temperatuur	7,5	(°C)	Temperatuur	7,3	(°C)
O2 küllastus- protsent	51,24	%	O2 küllastus- protsent	88,43	%	O2 küllastus- protsent	94,22	%

[14,15]

Katsetulemustest järeldub, et kõik saasteainete kontsentratsioonid vähenesid mida kaugemale prügilast jõuti. Prügila kraavi ja kuivenduskraavi vahe on ca 500 meetrit. Kuivenduskraavi ja Pääsküla jõe proovikoha vaheline ala on ca 700 meetrit. Seega lahjenes BHT 1,5 kilomeetri kohta 100 korda, HA 40 korda, KHT , Nüld ja Püld 20 korda.

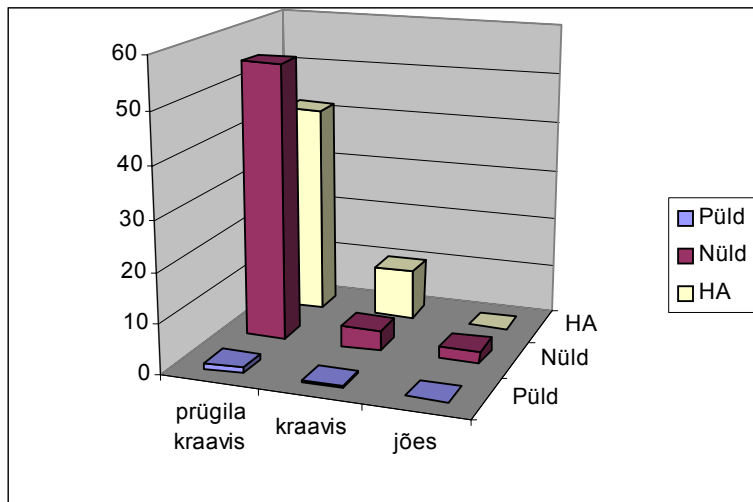
Joonis 14.

BHT ja KHT kontsentratsioonide vähenemine prügilast kaugenedes.



Joonis 15.

Püld, Nüld ja HA kontsentratsioonide vähenemine prügilast kaugenedes



4.KOKKUVÕTE.

Käesoleva töö eesmärkideks oli uurida, Pääsküla prügilast väljavoolava reostuse suurst, selle mõju Pääsküla jõele ning prügilat ümbritseva looduse isepuhastumisvõime olemasolu ja ulatust.

Töö teostamiseks võeti veeproove erinevatel aastaaegadel ja võrreldi neid enne prügila asutamist tehtud veeproovidega. Katsetulemused näitasid kontsentratsioonide mitmekordset suurenemist. Kuigi, ka üldine reostustase nende aastate jooksul on tunduvalt tõusnud, võime siiski täheldada Pääsküla prügilast tuleneva reostuse häirivat mõju ümbritsevale keskkonnale. Tänu prügila asukohale, ning sellele, et ümberringi asub turbaraba, võime arvata, et toimub looduslik isepuhastumine, ning Pääsküla jõkke jõuab juba hulgaliselt vähem saastunud vesi, kui ta prügilast välja leostub.

Tõsine probleem loodusliku hajumise uurimisel ja dokumenteerimisel on lahjendumise ja degradatsiooni eristamine. Kuna tegemist on rabaga, mis on küll tihedalt kuivenduskraave täis, siis toimub, eriti kevadeti suur pinnavee, ning sulavee segunemine prügila nõrgveega, mis oluliselt lahjendab prügilast väljuvat reostust. Kuna käesolevas töös loodusliku isepuhastumise uurimiseks võetud proovid võeti just kevadel, kui temperatuur oli 6,9-7,5 kraadi, siis võib järeldada, et analüüsides fikseeritud reoainete kontsentratsiooni vähenemine oli suures osas looduslik lahjenemine. Et saada kinnitust degradatsioonile, tuleks proovid võtta samadest kohtadest ka suvekuudel, kui vett on vähe.

Pääsküla prügilas tekib nõrgvett aastas 40 000 - 50 000 kuupmeetrit.

Tallinna jäätmemajanduse I etapi käigus valmis 2003.a. Tallinna uus prügila Jõelähtme vallas. Tallinna jäätmemajandusprojekti II etapp sisaldab Pääsküla prügila sulgemistõid, prügila nõrgveesüsteemi väljaehitamist ning ühendamist Tallinna linna kanalisatsioonisüsteemiga.

Lepingujärgsed projekteerimis- ja ehitustööd sisaldavad 1,8 km. pikkust ringtee rajamist ja nõrgvee torustiku, pumbajaamade, seirekaevude ja survetrassi rajamist olemasoleva heitvee pumbajaamani, mille käigus ehitatakse 1,8 km. isevoolset torustikku ja 100 meetrit survetorustikku.

Samuti rajatakse pinnavee kogumise süsteem ja kaetakse prügila drenaažikihi ja kinnitambitud pinnasega, mis peaks tagama selle, et Pääsküla jõkke voolab ainult puhas pinnavesi. Jaanuari keskel avati Pääsküla prügimäe veeres, kliimamuutuste leevendamise ja taastuvate energiavarude rakendamise projekti raames rajatud prügilagaasiga köetav elektri ja soojuse koostootmise jaam, üks esimesi nn turumajandusele ülemineku riikides.

Projekti kohaselt kogutakse jäätmetes sisalduva orgaanilise aine anaeroobsel lagunemisel tekkiv biogaas kokku ning kasutatakse aasta ringi elektri ja soojuse tootmiseks. Projekti arendaja AS Terts rajas Pääsküla prügimäele gaasikogumistorustikud ja juhib gaasi kahte kohalikku katlamajja alates 1994. aastast. Katlamajad seadistati ümber ning prügilagaasi põletamisest saadud soojust hakkas saama kuni tuhat korruselamukorterit.

Käesolev töö on tegelikult ainult sissejuhatus prügila mõjude ning prügilat ümbritseva ala isepuhastumisvõime uurimiseks. 2004 aastal peaks saama prügila kaetud vettpidava kihiga, ning paigaldatud ka torustik nõrgvete juhtimiseks linnakanalisatsiooni. Kas see väldib täielikult saasteainete jõudmise Pääsküla jõkke? Et selles kindel olla tuleks monitooringut teostada veel mitukümmend aastat.

5. THE COMPOSITION OF LANDFILL LEACHATE AND NATURAL ATTENUATION IN PÄÄSKÜLA LANDFILL.

Kai Peet

SUMMARY.

The purpose of this study, was to investigate the magnitude of the pollution, which came from the landfill, its impact to Pääsküla river and the natural attenuation of the environment near the landfill.

The watersamples were taken in different seasons and compared with the samples which were taken before, the landfill was situated. The results shows that concentrations are much more higher now.

Eventhough the general pollution level has raised after these years, we can still observe the impact from landfill to surrounding environment. Because of the good situation of the landfill, we can speculate that there works the natural attenuation, and the concentrations of pollutants which are reaching to the Pääsküla river are much lower.

The watersamples to investigate the natural attenuation was taken in spring, when temperature was 6,9 – 7,5 C, so we can deduce, that the natural attenuation that we discovered was mainly dilution

Pääsküla landfill generates 40000-50000 m³ leachate in year.

The landfill is closed now and there will be leachate pipeline system, pumping stations, monitoring wells and pressure pipeline systems, which will be connected to Tallinn sewerage.

This study is an introduction to investigate the landfill impacts and the natural attenuation near the landfill. In 2004, the landfill will be covered with waterproof layer and there will be pipeline system to direct the leachate to Tallinn sewerage. Does this avoid totally the risk that contaminants reach to river? To be sure of that there must be monitoring further over 20 years.

6. KASUTATUD KIRJANDUS.

1. Peter Kjeldsen, Morton A Barlaz, Alix P. Rooker, Anders Baun, Anna Ledin, and Thomas H. Christensen.
Present and Long-Term Composition of MSW Landfill leachate: A Review..
Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 32(4): 297-336 (2002)
2. Anders Baun, Lotte A. Reitzel, Anna Ledin, Thomas H. Christensen, Poul L. Bjerg.
Natural Attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume
(Vejen, Denmark)
Journal of Contaminant Hydrology 65 (2003) 269-291.
3. Removal of humic acids by flotation
Anastasios I. Zouboulis, Wu Jun and Ioannis A. Katsoyiannis
Science Direct, Colloid and Surfaces, Volume 231, Issues 1-3, 31 dets 2003, Pages 181-193.
4. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates
Izzet Ozturk, Mahmut Altinbas, Ismail Koyuncu, Osman Arikan and Cigdem Gomec-Yangin
Science Direct , Waste Management, Volume 23, Issue 5, 2003, Pages 441-446.
5. Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates
Sanna K. Marttinen, Riitta H. Kettunen and Jukka A. Rintala
Science Direct, Science of the Total Environment, Volume 301, Issues 1-3, 1 jaan 2003, Pages 1-12.
6. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates
Anastasios I. Zouboulis, Xiao-Li Chai and Ioannis A. Katsoyiannis
Science Direct, Journal of Environmental Management, Volume 70, Issue 1 January 2004, Pages 35 – 41.
7. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate
Antonio Lopez , Michele Pagano, Angela Volpe and Appio Claudio Di Pinto
Science Direct, Chemosphere, Volume 54, Issue 7, Feb 2004, Pages 1005 - 1010
8. Determination of anions in landfill leachates by ion chromatography
D. A. C. Manning and A. Bewsher
Science Direct, Journal of Chromatography A, Volume 770, Issues 1-2 16 May 1997, Pages 203-210.
9. Prügilagaasist toodetakse nüüd ka elektrit.
Tiit Kallaste, Säätva Eesti Instituudi kliima- ja energiaprogramm. Keskkonnatehnika IV 2003.

10. Prügilavesi ja selle puhastamine.
Inna Kamenev, Tallinna Tehnikaülikooli keemiatehnika instituut. Keskkonnatehnika IV 2002.
11. Iseeneslik bioremediatsioon
Koostajad: Irma Soorand, Mari-Liis Narusk, Rutt Kakum ja Riina Raasuke, Tartu Ülikooli kolloid ja keskkonnakeemia õppetooli üliõpilaste õppematerjal, 2003.
12. Pääsküla ja Vääna jõe algfloora vee reostatuse näitaja.
Andres Roosalu, TRÜ Taimestik ja geobotaanika kateeder. Diplomitöö, Tartu 1972.
13. Veekaitse Eestis 1945 – 2002, koostanud H.-A. Velner.
Tallinna Tehnikaülikool 2003.
14. Methods of Seawater Analysis, 1999, edited by K. Grasshoff, K. Kremling, M., F. Ehrhardt. Lk 203-206- üldlämmastik, lk. 200-201 üldfosfor.
15. Suomen Standardisoimisliitto Standardi 1990-10-15
KHT – Lange test, BHT – lahjendusmeetodil.
16. Tallinn sõlmib Pääsküla prügilat sulgemise töövõtulepingu.
WWW. Keskkonnaveeb.ee, 27.01.04.
17. Enne europrügilat vajab Tallinn europrügindust.
Hans Toomel, Loodus, november 2000.