



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Ehituse ja arhitektuuri instituut

RASKMETALLIDE AKUMULATSIOON
HAAVAPUIDUS JA MÕJU PUITMASSI TOOTMISELE
ESTONIAN CELLI NÄITEL

HEAVY METAL ACCUMULATION IN ASPEN WOOD AND IMPACT ON PULP
MILLS IN EXAMPLE OF ESTONIAN CELL

EA60LT

Üliõpilane: Kairi Nõulik

Üliõpilaskood: 122563EAKI

Juhendaja: Prof. Karin Pachel

Tallinn, 2017

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“.....” 201.....

Autor:
/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 201.....

Juhendaja:
/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....”201... .

Kaitsmiskomisjoni esimees
/ nimi ja allkiri /

LÕPUTÖÖ LÄHTEÜLESANNE

Üliõpilase kood: 122563EAKI

Keskkonnakorralduse õppesuuna üliõpilane: **Kairi Nõulik**

Lõputöö kood: EA60LT

Lõputöö juhendaja: **Professor Karin Pachel**

Lõputöö teema:

Eesti keeles: Raskmetallide akumulatsioon haavapuidus ja mõju puitmassi tootmisele
Estonian Celli näitel

Inglise keeles: Heavy metal accumulation in aspen wood and impact on pulp mills in
example of Estonian Cell

Lõputöö teema kehtivusaeg: 31.01.18

Lähteandmed:

1. Tallinna Tehnikaülikooli Ehituse ja arhitektuuri instituudi poolt koostatud eksperthinnang AS Estonian Cell haavapuitmassitehase tsingibilansi kohta
2. AS Estonian Cell keskkonna- ja vastutustundliku ärijuhtimise aruanded aastatel 2014-2016
3. AS Estonian Cell veekasutamise aruanne aastal 2016
4. AS Estonian Cell haavapuitmassitehase keskkonnakompleksluba
5. Teemakohane õigusloome ja kirjandus

Lõputöö sisu:

1. Töö aluseks olevate tselluloosi- ja puitmassitehnoloogiate ülevaade.
2. Kirjanduse andmete koondamine ja analüüs raskmetallide akumulatsioonivuse kohta taimedes, keskendudes haavapuidule.
3. Probleemi keskmes oleva ettevõtte AS Estonian Cell haavapuitmassitehases

kasutatava puitmassitehnoloogia vastavus parimale võimalikule tehnoloogiale. Tehase keskkonnamõju analüüs ning vastavus keskkonnakompleksloale ning õigusaktidele. Ekspert hinnangu andmete koondamine, tehase heitvee tsingisisalduse probleemi põhjuste analüüs ning lahendusettepanekute tegemine.

Lõputöö väljaandmise kuupäev:

november 2016

Juhendaja:

Prof. Karin Pachel

.....

Ülesande vastu võtnud:

Kairi Nõulik

.....

Sisukord

Sissejuhatus	7
1 Tselluloosi ja puitmassi tootmine	8
1.1 Tselluloosi tehnoloogia	9
1.1.1 Sulfaattselluloos	9
1.1.2 Sulfittselluloos	14
1.2 Puitmassi tehnoloogia	15
1.2.1 Pleegitatud keemilis-termomehaanilise puitmassi (BCTMP) tehnoloogia	17
1.2.2 Leelisperoksiidpuitmassi (APMP) tehnoloogia	23
2 Raskmetallid	30
2.1 Metallisaaste looduses	30
2.1.1 Tsingisaaste	31
2.1.2 Taimkate metallisaaste biomonitorina	33
2.2 Raskmetallid taimedes	35
2.2.1 Raskmetallide akumulatsioon taimedesse	37
2.2.2 Transport taimeosade vahel	41
2.2.3 Tsink taimedes	42
2.2.4 Raskmetallid puidus	43
3 Kunda haavapuitmassitehas Estonian Cell	46
3.1 Parim võimalik tehnika (PVT) mehaanilise ja keemilis-mehaanilise puitmassi tootmisel	48
3.1.1 Estonian Celli vastavus primale võimalikule tehnikale	50

3.2 Tehase keskkonnamõju	51
3.2.1 Veekasutus	51
3.2.2 Elektrienergia ja gaasi kasutamine	55
3.2.3 Mõju välisõhule	55
3.2.4 Jäätmehooldus	56
3.2.5 Puidukasutus.....	56
3.2.6 Kemikaalide kasutamine	57
3.3 Raskmetallide sisaldus tehase heitvees	58
3.3.1 Probleemi olemus	59
3.3.2 Reovee efektiivsem puhastamine	67
Kokkuvõte.....	75
Summary.....	77
Kasutatud kirjandus.....	79
Lisa 1 Raskmetallide sisaldus puudes, mõõdetuna erinevate riikide linna- ning tööstuspiirkondades	84

Sissejuhatus

Raskmetallid on maakoore naturaalsed komponendid, kuid nende ohtlik sisaldus looduses on saamas üheks suurimaks keskkonnaprobleemiks maailmas. Raskmetallid on oma akumul eeruvate ning püsivate omaduste tõttu keskkonnale koormuseks. Seetõttu on üha enam hakatud keskenduma sellele, et viia nende loodusesse juhtimine minimaalsele võimalikule tasemele.

Eestis on muudetud seadusandluse tõttu karmistunud nõuded heitvee kvaliteedile raskmetallide sisalduse osas. Seoses sellega võivad mitmed tööstused sattuda hätta reovee efektiivse puhastamisega, et tagada selle kvaliteedi nõuetele vastavus. Üks samas olukorras olevatest ettevõtetest on Kundas tegutsev haavapuitmassitehas Estonian Cell, mille mõningate heitvees esinevate metallide, eelkõige tsingi sisaldus on lubatust kõrgem. Esilekerkinud probleem võib olla tingitud mitmetest tehase sisenditest ja kasutatavatest materjalidest või tootmisprotsessidest, kuid on selge, et keskkonnale lasuva koormuse leevendamiseks on oluline otsida lahendust. Selleks on ettevõtte tellinud Tallinna Tehnikaülikoolilt eksperthinnangu, mille koostamise käigus kogutud andmeid magistritöö raames analüüsitakse.

Uurimistöö esimene peatükk keskendub põhilistele Eestis kasutatavatele tselluloosi ja puitmassi tootmistehnoloogiatele ning kirjeldab tootmisetappide üldist käiku ja toimimist. Teises peatükis käsitletakse raskmetalle ja nende ohtlikkust looduses, uuritakse metallide peamisi allikaid ning akumul eerumist taimedes, keskendudes haavapuidule. Kolmas peatükk on töö tähtsaim osa ning hõlmab põhjalikku analüüsi Kunda haavapuitmassitehase ning selles tekkinud keskkonnaprobleemi kohta.

Käesoleva töö ülesandeks on uurida Kunda haavapuitmassitehase Estonian Cell tegevuse keskkonnamõju, selle kooskõla keskkonnakompleksloas ning seadusandluses esitatud nõuetega ning vastavust parimale võimalikule tehnoloogiale. Samuti analüüsida tehase heitvee kõrge tsingisisalduse võimalikke allikaid ning teha tõhusamate reoveepuhastustehnoloogiate näol ettepanekuid probleemi lahendamiseks.

1 Tselluloosi ja puitmassi tootmine

Tänapäeval kasutatakse tselluloosi tootmiseks enamasti sulfaatmeetodit. Sulfaatkeetmise tulemusel lahustub tänu kontsentreeritud keedukemikaalidele puidust üle 50 protsendi. Maailmas on levinud ka pooltselluloosi tootmine. Pooltselluloos sisaldab lisaks tselluloosile ka teisi puidu keemilisi komponente. Pooltselluloosi saagis puidust on 55-80%, puhta tselluloosi sisaldus puidus 40-55% (Tabel 1). Levinuim pooltselluloosi tootmismeetod on neutraalsulfitmeetod (NSSC pulp), mille käigus kasutatakse keedukemikaalidena naatriumsulfitit (Na_2SO_3) ja naatriumhüdrosiidi [1].

Tabel 1 Tselluloosi- puitmassitööstuse tooted [1]

Eestikeelne nimetus	Ingliskeelne nimetus	Saagis puidust %
Tselluloos	Chemical pulp	40-55
Pooltselluloos	Semichemical pulp	55-80
Puitmass	Mechanical pulp	95-98
Defibröörpuitmass	Groundwood (GW)	80-95
Rafinöörpuitmass	Refiner mechanical pulp (RMP)	85-90
Keemiline puitmass	Chemimechanical pulp (CMP)	85-95
Termomehaaniline puitmass	Thermomechanical pulp (TMP)	85-90
Keemilis-termiline puitmass	Chemi-thermomechanical pulp (CTMP)	80-90
Pleegitatud keemilis-termiline puitmass	Bleached chemi-thermomechanical pulp (BCTMP)	80-91

Kui toote saagis ületab 80% puidust, nimetatakse seda puitmassiks, sest selles on säilinud kõik puidu keemilised komponendid. Puitmassi tootmisel lahutatakse puit kiududeks mehaanilise töötuse abil, mis viiakse läbi üarmaterjali ihumisega kontaktis pöörleva defibrööririkiviga (defibröörpuitmass) või laastu jahvatamisega ketasveskites (rafinöörpuitmass). Puitmassi tootmisel kasutatakse ka kemikaale, millega immutatud

laastust saadud puitmassi nimetatakse keemiliseks puitmassiks. Immutatud laastu jahvatamine kõrgel temperatuuril võimaldab valmistada keemilis-termilist puitmassi (Tabel 1) [1].

Tselluloosi- ja puitmassitoodetest valmistatakse peamiselt paberit ja pappi. Puitmassi võib kasutada ajalehe-, ajakirja-, trüki- ja kirjutuspaberite valmistamiseks. Puitmass sobib väga hästi kartongi ja pehmepaberi koostisesse.

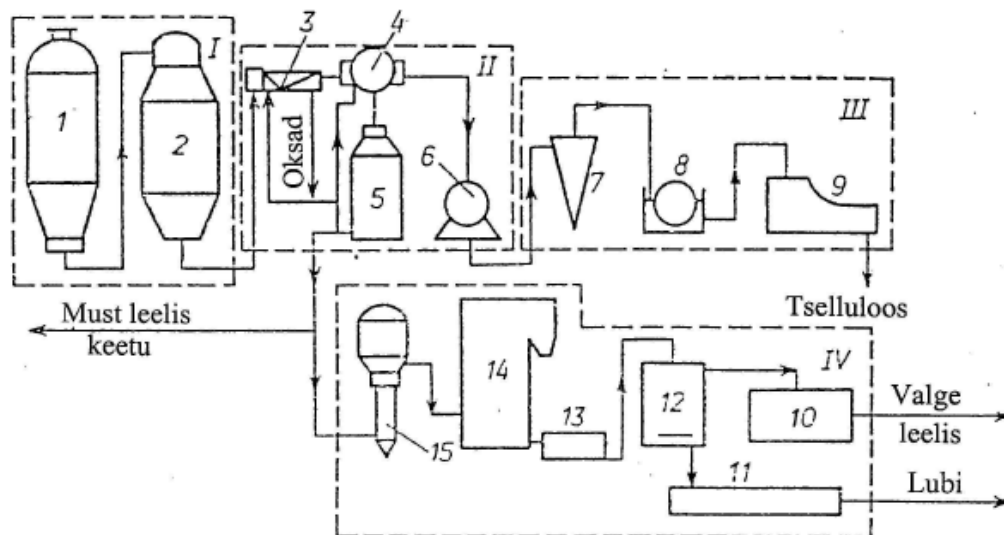
Nii tselluloosi kui ka puitmassi tootmisel lahutatakse puit kiududeks, mille omadused peavad vastama paberiliikide nõuetele. Tselluloosi tootmisel lahustatakse enamuse ligniinist ja osa hemitselluloose. Puitmassi tootmisel lahustub osa ligniinist ja väga väike kogus hemitselluloose. Tselluloosi tootmisprotsessis toimub jahvatuse kaudu kiudude seostumisvõime parandamine, kuid puitmass peab need omadused saavutama valmimise käigus [2].

1.1 Tselluloosi tehnoloogia

Enamasti toodetakse tselluloosi sulfaatmeetodil. See toimub keedukemikaalide (NaOH ja Na₂S) lahusega, mille tulemusena lahustub puidust üle poole. Lisaks tselluloosile toodetakse ka pooltselluloosi, mida valmistatakse sulfitmeetodil, kus kasutatakse keedukemikaalidena naatriumsulfitit ja naatriumhüdrosiidi.

1.1.1 Sulfaattselluloos

Pleegitatud sulfaattselluloosi tootmine koosneb järgnevatest tehnoloogilistest etappidest: laastu ettevalmistamine, keetmine, pesemine ja sorteerimine, pleegitamine, kuivatamine ja pakkimine. Võimalik on toota ka pleegitamata tselluloosi, mille valgesus on madalam kui pleegitatud tselluloosil. Pleegitamata tselluloosi tehnoloogia kulgeb skeemil näidatud etappidena (Joonis 1) [1].



Joonis 1 Pleegitamata sulfaattselluloosi tootmise tehnoloogiline skeem [1]

1 – keedukatel; 2 – väljapuhumismahuti; 3 – oksapüüdur; 4 – pesufilter; 5 – musta leelise mahuti; 6 – sõelsorter; 7 – keerissorter; 8 – massitihendaja; 9 – massibassein; 10 – valge leelise mahuti; 11 – meesa; 12 – kaustisaator; 13 – roheline leelise mahuti; 14 – soodaagregaat; 15 – aurutusseade.

Laastu ettevalmistamine

Tselluloosi tootmine algab puidu koorimise ja laastustamisega. Koor põhjustab keemisprobleeme ja see tuleb täielikult eemaldada. Puitu kooritakse koorimistrumlites, rootorkoorimispinkides või hüdraulilisel meetodil. Valdavalt kasutatakse trummelkoorimist, mida teostatakse kuival või märjal meetodil.

Tselluloosi tootmiseks vajalik puitlaast valmistatakse ketasraiemasinatele ning hiljem sorteeritakse. Liiga suur laast põhjustab, sarnaselt koorele, läbikeemata puiduosakeste sisaldust. Liiga väike laast vähendab tselluloosi tugevust [1; 4].

Keetmine

Laastud keedetakse katlas, kuhu need paigutatakse maksimaalse tihedusega. Keetmine algab eelkeedust, millele järgneb keetmine konstantsel lõpptemperatuuril. Keetmise lõpus toimuvad keemilised protsessid ning moodustuvad kergestilenduvad keemilised ühendid

(tärpentin, metüülalkohol jt.). Keedu lõpus tehakse lõppgaasimine ning surve katlas langeb kuni 5 atmosfäärini. Keedu lõpptemperatuur on 170 °C.

Puidu peamised keemilised komponendid on tselluloos, ligniin ja hemitselluloos. Keetmise eesmärgiks on ligniini eemaldamine ja kiudude eraldamine üksteisest. Keeduprotsessis hüdrolüseeruvad ka hemitselluloosid ja tselluloos [1; 4].

Pesemine ja sorteerimine

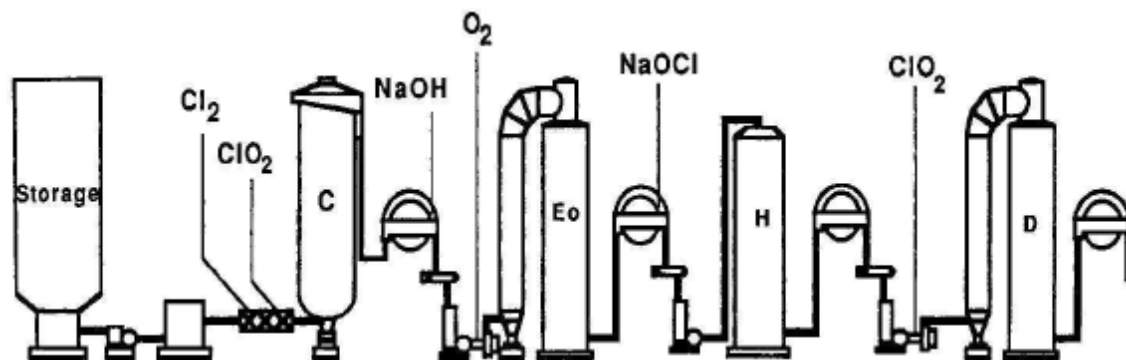
Tselluloosi pesemisel eraldatakse leelis, et suunata see regenereerimisse. Pestud mass peab olema võimalikult puhas, et pleegitamisprotsessis kuluks vähem kemikaale ja toodang oleks kvaliteetne. Pesemisel toimuvad mehaanilised protsessid nagu pressimine ja filtratsioon, et eemaldada leelis massist. Kõige levinum pesumeetod on pesemine trummelfiltritel.

Enne pleegitamisele suunamist eemaldatakse toodangust sõelsorteerimise (mõõtmete põhjal) ja keerissorteerimise (tiheduse põhjal) abil prügi. Sõelsorteritest on levinumad tsentrifugaal- ja survesorterid. Keerissorter eemaldab kooreosakesi ja kiukimpe ning kujutab endast silindrilise osaga koonust. Massi puhtusaste tõuseb, kui ühendada sorteerijad järjestikku [1; 4].

Pleegitamine

Pleegitamise eesmärk on saavutada kvaliteetne toodang, mille valgesus, valgesuse stabiilsus, puhtus ja tugevus vastavad kindlatele kriteeriumitele. Pleegitamisel eemaldatakse keetmisprotsessis eemaldumata ligniin ja kaotatakse kromofoorid, mis põhjustavad tselluloosi tumedamat värvust. Pleegitamata tselluloosi valgesus on madal, täielikult pleegitatud tselluloosi valgesus on väga kõrge.

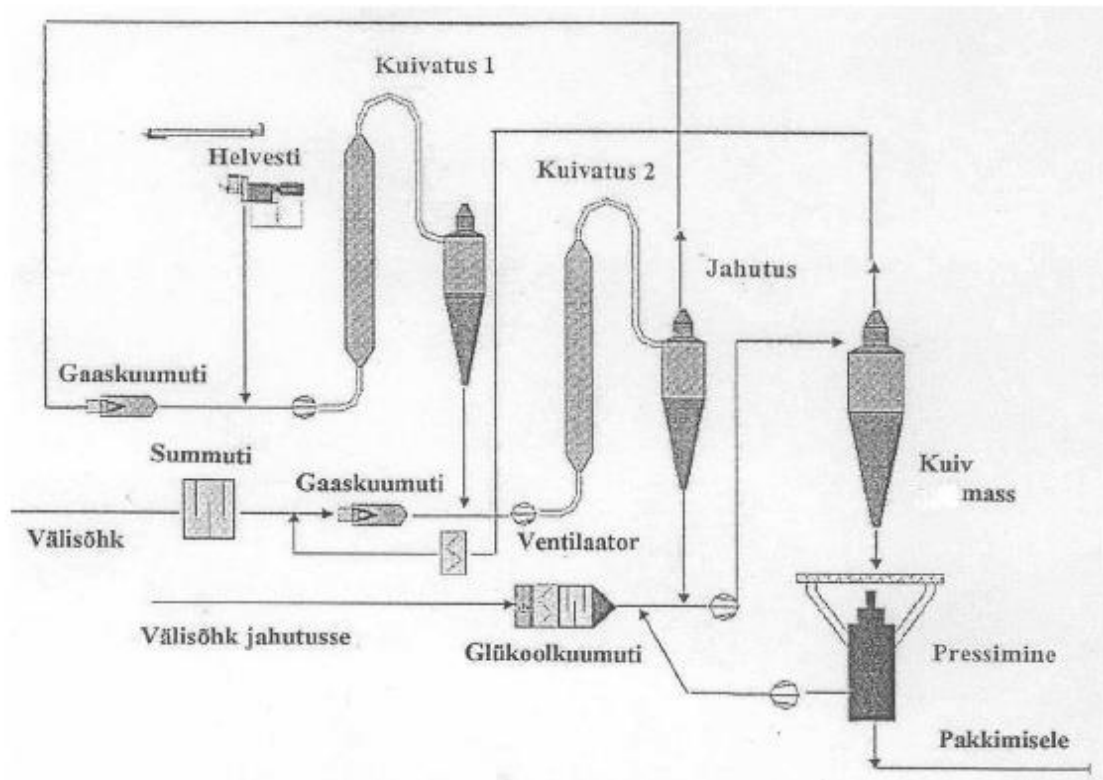
Levinumad pleegituskemikaalid on klooridioksiid (ClO_2), vesinikperoksiid (H_2O_2), hapnik (O_2), osoon (O_3) ja naatriumhüdroksiid (NaOH). Euroopas kasutatakse pleegitamiseks sageli kloori (Cl_2) ja selle lahuseid (NaOCl). Erinevate reaktsioonimehhanismide tõttu kasutatakse erinevaid pleegituskemikaale, mis täiendavad teineteist. Kõrge valgesuse saavutamiseks viiakse pleegitamisprotsess läbi mitmeastmeliselt (Joonis 2) [1; 4].



Joonis 2 Mitmeastmeline pleegituskeem [1]

Kuivatamine

Tselluloos kuivatatakse kuivatussilindritel ja turustatakse kas lehttselluloosina või kokkupressituna pallides. Enne kuivatust eraldatakse massist vesi ja suunatakse kiuvaip kuivatussilindritesse. Efektiivsemaks kuivatamiseks kasutatakse massiosakeste purustamist ehk helveskuivatust. Kuivatus toimub kaheastmeliselt kuivatustornides (Joonis 3).



Joonis 3 Tselluloosi helveskuivatus [1]

Kuivatusel kasutatakse õhu retsirkulatsiooni, mis kahandab soojuse kulu 4000 kJ-lt 2800 kJ-ni 1 kg vee kohta. Kuivatatud tselluloosimassi lõppniiskuseks on 12% [1].

Kehra tselluloositehas

Eestis toodetakse pleegitamata sulfaattselluloosi Kehras asuvas 1938. aastal asutatud ettevõttes Horizon Pulp & Paper (Joonis 4). Tehas kasutab toorainena männi- ja kuusepuitu [3]. Ettevõttes toimub pidev seadmete renoveerimine, millega on tselluloosi toodangumaht viidud 60000 tonnini aastas. Kehras töödeldakse tselluloos ümber paberiks, mida tarnitakse 99% ulatuses enam kui 30-sse riiki. Ettevõtte toodab ka pehmepaberist tooteid [1].



Joonis 4 Tselluloositehas Horizon Pulp & Paper Kehras [1]

Alates 2014. aastast on tehases kasutusel tselluloosi tootmisjäätmete taaskasutamise tehnoloogia, mis võimaldab 95%-liselt ära kasutada tootmises tekkiva lubjašlammi. Selleks paigaldati tehasesse lubjašlammi filter ning lubjaahi, vajalik seadmestik ning ehitati kaks uut hoonet. Protsessi tulemusel väheneb saaste teke ja keskkonnakoormus, säästetakse loodusvarasid ja saavutatakse vastauvs parimale võimalikule tehnikale, mis tagab jätkusuutliku elukeskkonna nii töötajatele kui ka kohalikule elanikkonnale [3].

1.1.2 Sulfittselluloos

Sulfittselluloosi toodetakse sulfaatselluloosist palju vähem. See on tingitud eelkõige sulfittselluloosi madalamatest tugevusomadustest. Samas on sulfittselluloosil sulfaatselluloosi ees teisi eeliseid. Sulfitprotsessi iseloomustavad paindlikud keetmistingimused ja kvaliteetne valmistoodang. Põhimõtteliselt saab sulfittselluloosi tootmisel kasutada kogu pH-vahemikku, muutes kemikaalide koguseid ja koostist. See võimaldab toota erinevat tüüpi ja erineva kvaliteediga paberit.

Sulfittselluloosi tootmisprotsess on üsna sarnane sulfaatprotsessile. Puidu ettevalmistamine, pesemine, sorteerimine ja kuivatamine kulgevad kahe protsessi puhul ühtmoodi. Sulfitprotsessi peamine erinevus seisneb keetmises, kemikaalide regenereerimises ja madalamas kemikaalikulus. Sulfittselluloosi pleegitamisel kulub vähem kemikaale tänu massi kõrgemale valgususele [4].

Sulfittselluloosi keedetakse perioodilisel meetodil. Keedukatlad on analoogsed, nagu sulfaatkeedu puhul, kuid vastupidavamad happelises keskkonnas. Laastust eemaldatakse õhk ja juhitakse katlasse. Sulfittselluloosi keeduprotsess koosneb eelkeedust ja keedust. Eelkeedu ajal toimub immutamine ja ligniini sulfoneerimine. Madalamate temperatuuride tõttu on sulfitkeedu kestus sulfaatkeedust pikem.

Neutraalsulfitmeetodil keedetakse pooltselluloosi, millest valmistatakse lainepappi. See materjal peab olema väga jäik ja seetõttu kasutatakse protsessis jäika pooltselluloosi. Meetod põhineb aurutusel, immutusel ning kõrgel temperatuuril keetmisel.

Sulfittselluloosi omadused on sulfaatselluloosist halvemad, kuid puidu kulu on väiksem ja tootmine odavam. Sulfaatselluloos on võrreldes sulfittselluloosiga mehaaniliselt tugevam, raskemini jahvatatav, läbipaistmatum, pikaealisem, termiliselt vastupidavam, paremate elektriliste omadustega [1].

1.2 Puitmassi tehnoloogia

Puitmassis on säilinud kõik puidu keemilised komponendid. Puitmassi omadusi saab muuta, kui tõsta protsessi toimumise temperatuuri või töödelda puidulaastusid eelnevalt keemiliselt (Tabel 2) [2]. Käesolevas peatükis vaadeldakse ka sellist protsessi, mille puhul puitu töödeldakse kemikaalidega, et seda pehmemaks muuta. Seejärel peenestatakse see kiududeks surve all. Sellist protsessi nimetatakse keemilis-termomehaaniliseks töötluks [4].

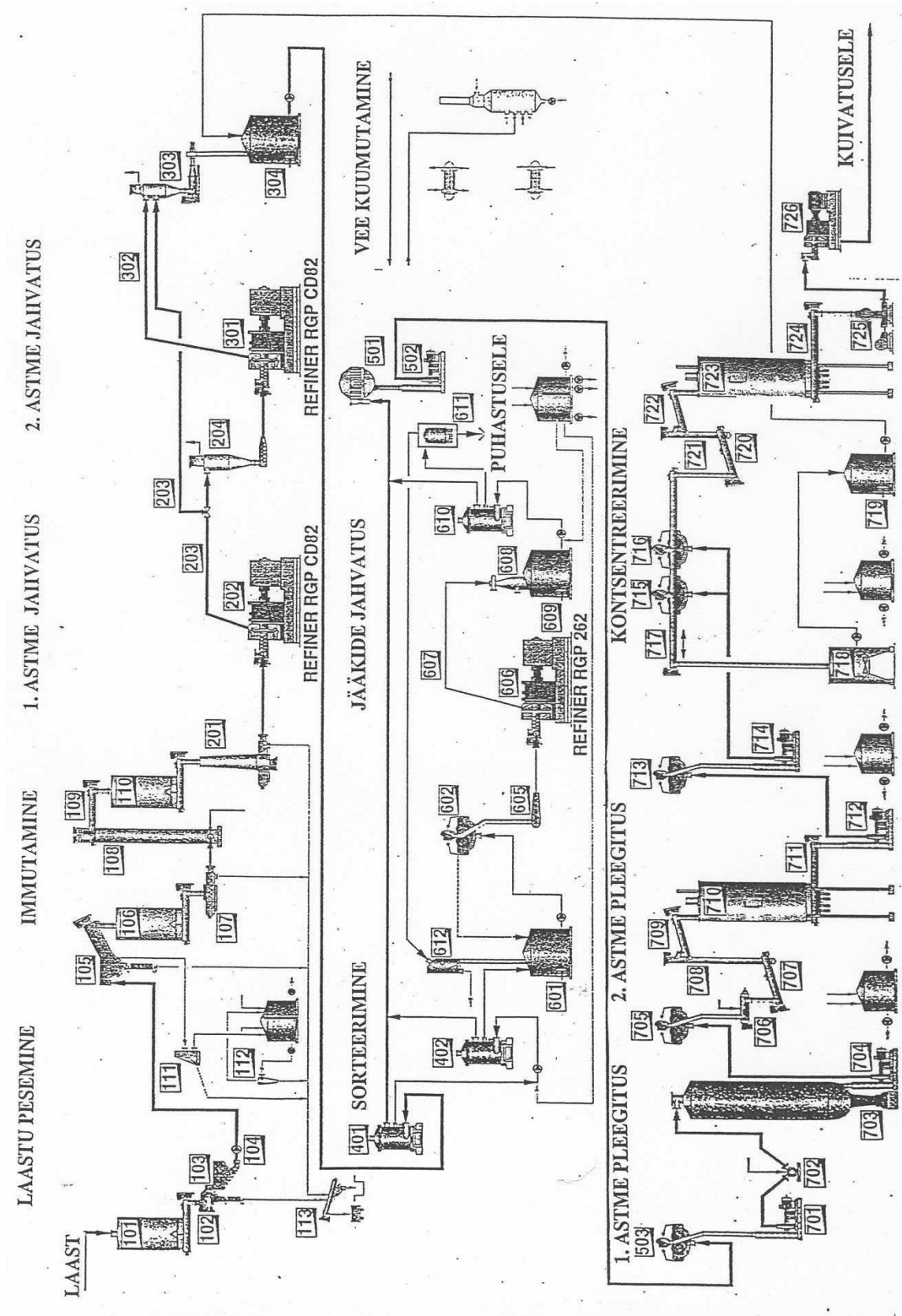
Tabel 2 Puitmasside liigitus [2]

Eesti keeles	Inglise keeles	Kirjeldus
Defibröörpuitmass	Groundwood (GW)	Defibreerimine atmosfäärsel rõhul. Pritsvee temp. 70-75°C. Saagis 98,5%.
Survedefibröörpuitmass	Pressure groundwood (PGW)	Defibreerimine surve 2,5 baari. Pritsvee temp. alla 100°C. Saagis 98,5%.
Super survedefibröörpuitmass	Super pressure groundwood (PGW-S)	Defibreerimine surve 4,5 baari. Pritsvee temp. üle 100°C. Saagis 98%.
Termodefibröörpuitmass	Thermogroundwood (TGW)	Defibreerimine atmosfäärsel rõhul. Pritsvee temp. üle 80°C. Saagis 98,5%.
Rafinöörpuitmass	Refiner mechanical pulp (RMP)	Laastude jahvatamine ketasveskis atmosfäärsel rõhul. Saagis 97,5 %.
Surverafinöörpuitmass	Pressure refiner mechanical pulp (PRMP)	Laastude jahvatamine ketasveskis kõrgendatud rõhul ja temperatuuril. Saagis 97,5 %.
Termomehaaniline puitmass	Thermomechanical pulp (TMP)	Laastu eeltöötlus auruga temp. 140-155 °C ja jahvatus ketasveskis surve all kõrgendatud temperatuuril. Saagis 97,5%.
Keemilis-mehaaniline puitmass	Chemimechanical pulp (CMP)	Üldnimetus kõikidele puitmassidele, mis saadakse keemiliselt töödeldud puidust. Saagis 80-95%
Keemilis-termomehaaniline puitmass	Chemithermomechanical pulp (CTMP)	Keemiliselt pehmetes tingimustes eeltöödeldud laastu jahvatus ketasveskis surve all. Saagis 90% ja enam.
Pleegitatud keemilis-termomehaaniline puitmass	Bleached chemithermomechanical pulp (BCTMP)	Keemiliselt pehmetes tingimustes eeltöödeldud laastu jahvatus ketasveskis surve all ja pleegitus. Saagis 90%.
Leelisperoksiidpuitmass	Alkaline peroxide mechanical pulp (APMP)	Naatriumhüdroksiidi ja vesinikperoksiidiga töödeldud laastust saadud puitmass. Saagis 90%.

Erinevalt tselluloosist on puitmassi kiud jäigad ja väiksema pikkusega, mistõttu need vähendavad puitmassi tugevust, siledust ning suurendavad kohevust. Puitmassi peamiseks eeliseks on odavus ja head trükiomadused. Pleegitatud puitmass on heade omadustega ja asendab järk-järgult tselluloosi näiteks ajalehepaberi tootmisel [2].

1.2.1 Pleegitatud keemilis-termomehaanilise puitmassi (BCTMP) tehnoloogia

Puitmassi BCTMP tehnoloogia koosneb järgmistest tehnoloogilistest etappidest: puidu ettevalmistus, immutuslahuse valmistamine, laastu immutamine ja jahvatamine, massi sorteerimine, pleegitamine, kuivatamine ja pakkimine (Joonis 5) [2].



Joonis 5 BCTMP haavapuitmassi tehnoloogiline skeem [2]

Laastu ettevalmistamine

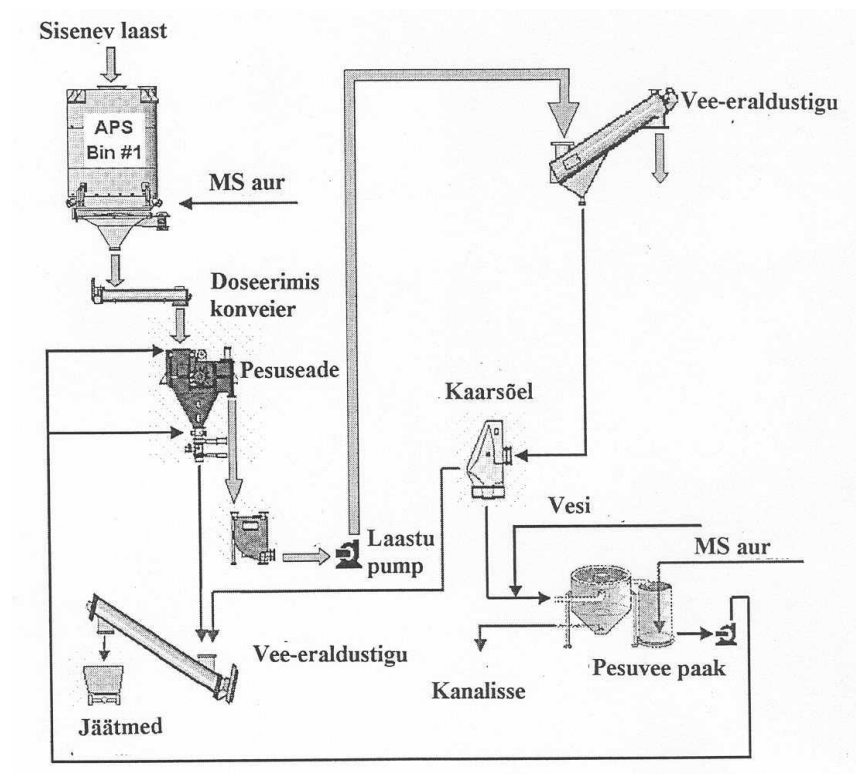
Puukoore sattumist lõpptoodangusse tuleb täielikult vältida, sest koor muudab toodangu prügiseks ning halvendab mehaanilisi omadusi. Seetõttu kooritakse puitu rootorkoorimispinkides, koorimistruumlites või hüdraulilisel meetodil. Koor suunatakse kas energiatootmise eesmärgil põletamisele või komposteerimisele [2].

Põletatud koortest saadud tuhka võib toitainete sisalduse tõttu edukalt kasutada väetisena, kuid seda vaid juhul, kui koor ei sisalda saasteaineid. Väetisena kasutatav toksilisi aineid, sh metalle (Hg, Cd, Pb) sisaldav kooretuhk võib tekitada ulatuslikku keskkonnakahju [4].

Puitlaastu valmistamine toimub ketasveskites, milles tekkinud laast sorteeritakse sõelsorterites. Tekkivat peenfraktsiooni (saepuru) puitmassi tootmisel ei kasutata – see sorteeritakse välja sõeltel ning müüakse plaaditööstustele või energiatootjatele [2; 4].

Laastu pesemine

Laastu pestakse spetsiaalses pesuseadmes mineraalsete abrasiivsete lisandite nagu liiva ja kivikeste eemaldamiseks, sest need kahjustavad ketasraiemasinaid. Pesemisel eemalduvad ka saepuru, puukoor ning õhk, samuti ühtlustuvad niiskuse- ja temperatuurinäitajad. Pesemisel eraldunud mineraalsed ained ning pesuvee puhastusjääk veetustatakse ja suunatakse jäätmeoidlasse (Joonis 6) [2].



Joonis 6 Laastu pesemine [2]

Laastu aurutamine

Laastu aurutatakse aurutussilindris atmosfäärsel rõhul. Aurutamisel eemaldatakse laastust õhk ning tõstetakse laastu temperatuuri, et tõhustada immutusprotsessi ning plastifitseerida ligniini. Ligniini seob puidukiude ning protsessi eesmärk on kiudude eraldumise kergendamine jahvatamisel [2].

Immutamine

Immutuslahuses kasutatavad kemikaalid:

- okaspuidu töötlemisel peamiselt naatriumsulfit (Na_2SO_3);
- lehtpuidu töötlemisel naatriumhüdroksiid (NaOH) ja naatriumsulfit.

Ligniini täiendavaks lahustamiseks ning laastu kiududeks lagunemise tõhustamiseks immutatakse laastu leelist sisaldava naatriumsulfiti vesilahusega. Immutuslahusele lisatakse natuke kelaati, mille ülesanne on siduda raskmetalle puidus ja tehnoloogilises

vees, et tõsta pleegitusprotsessi efektiivsust. Naatriumsulfit on väheaktiivne keemiline ühend, mida kasutatakse väikestes kogustes ning seetõttu ei toimu immutusprotsessis puidu keemiliste komponentide laiaulatuslikku lagunemist [2].

Jahvatamine

Puitlaastu jahvatatakse ketasveskites. Ketasveski töötab rootori ja staatori ketaste abil, millele on kinnitatud jahvatussegmendid. Ketastevahelise pilu suuruse muutmisega on võimalik reguleerida jahvatuse intensiivsust. Hõõrdumine põhjustab plastifitseerunud laastu purunemise kiumassiks, mille käigus eraldub palju soojust ja auru. Aur eraldatakse tsüklonis ning seda kasutatakse edaspidi laastu aurutamiseks. Auru ülejääk koos lenduvate orgaaniliste ühenditega suunatakse välisõhku. Jahvatuse käigus tarbitakse teiste protsessidega võrreldes kõige rohkem energiat [2].

Sorteerimine

Kiumass sorteeritakse sõelsorteerimisel, mille käigus eraldatakse massist suuremad puiduosakesed, mis suunatakse taas jahvatusse. Seejärel toimub jahvatuse teine aste sõelumise ja keerissorteerimise põhimõttel. Puhas kiumass kontsentreeritakse, pestakse ja pleegitatakse. Sorteerimisjäädid suunatakse reovee kollektorisse [2; 4].

Pleegitamine

Pleegitamine toimub pleegitustornides leeliselises keskkonnas. Pleegitusprotsessis kasutatakse kemikaalina vesinikperoksiidi. See oksüdeerib ligniini, mis on puitmassi tumeda värvuse peamiseks põhjustajaks. Puitmassi värvust võivad mõjutada ka ekstraktiivained. Peamisteks puitmassi valgesuse mõjutajateks on tööstustemperatuur, koosisaldus, kemikaalid ning valgushajumistegur. Lisaks valgesuse suurendamisele toimub pleegitamise käigus ka ekstraktiivainete vähenemine ning massi tugevuse kasv. Pärast pleegitamist kiumass pestakse ja kontsentreeritakse [2; 4].

Kuivatamine ja pakkimine

Vedel kiumass tihendatakse ja suunatakse helvestamisele, mille järel segatakse see inžektoris kuuma õhuga ning transporditakse kuivatustorni. Pärast kuivatamist eraldatakse tsüklonis puitmassist kuivatusõhk. Seejärel kuivatatakse massi uuesti kuni

lõppniiskuseni 12%. Kiutolmu ja veeauru sisaldav kuivatusõhk juhitakse küttekoldesse, kus seda kasutatakse põletusõhuna. Ülejääk transporditakse välisõhku.

Kõige viimase protsessina toimub puitmassi jahutamine, kaalumine, pakkimine pallimispressis ja markeerimine. Kvaliteedinõuetele mittevastavad pallid suunatakse ümbertöötlemisele [2].

Kunda haavapuitmassitehas

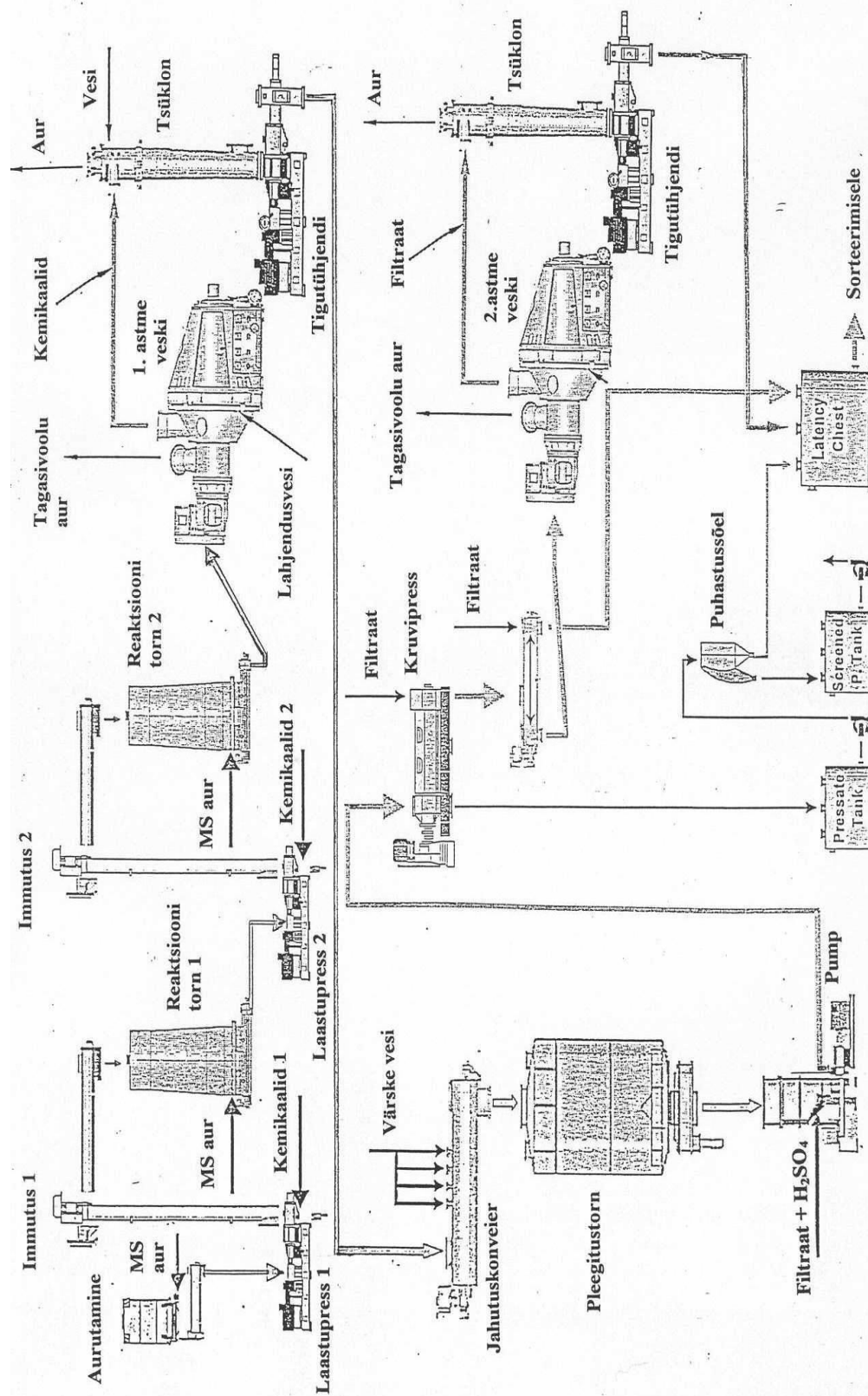
Kundas asuv keemilise haavapuitmassitehas AS Estonian Cell (Joonis 7) alustas tootmist 2006. aastal. Tehases kasutatakse haavapuitmassi BCTMP tehnoloogiat. Täisvõimsusel toodab tehas aastas 140 000 tonni haavapuitmassi, mida kasutatakse erinevate kvaliteetpaberite toorainena [1]. Kunda haavapuitmassitehase tegevust ning sellega kaasnevat keskkonnamõju uuritakse täpsemalt käesoleva töö kolmandas peatükis.



Joonis 7 Haavapuitmassitehas Estonian Cell Kundas [5]

1.2.2 Leelisperoksiidpuitmassi (APMP) tehnoloogia

APMP tehnoloogias on ligniini sulfoneerimine asendatud ligniini karboksüleerimisega, mille tulemusel tekkinud karboksüülrühmad on võimelised siduma paberikiudusid. Lisaks toimub ligniini plastifitseerumine nagu CTMP protsessis. Vesinikperoksiidi lisatakse juba immutusstaadiumis ning see tingib kõrgema valgesuse ilma täiendava pleegituseta. Kelaatide lisamisega suurendatakse vesinikperoksiidi efektiivsust ning välditakse raskmetallide ebasoovitavat mõju (Joonis 8) [2].

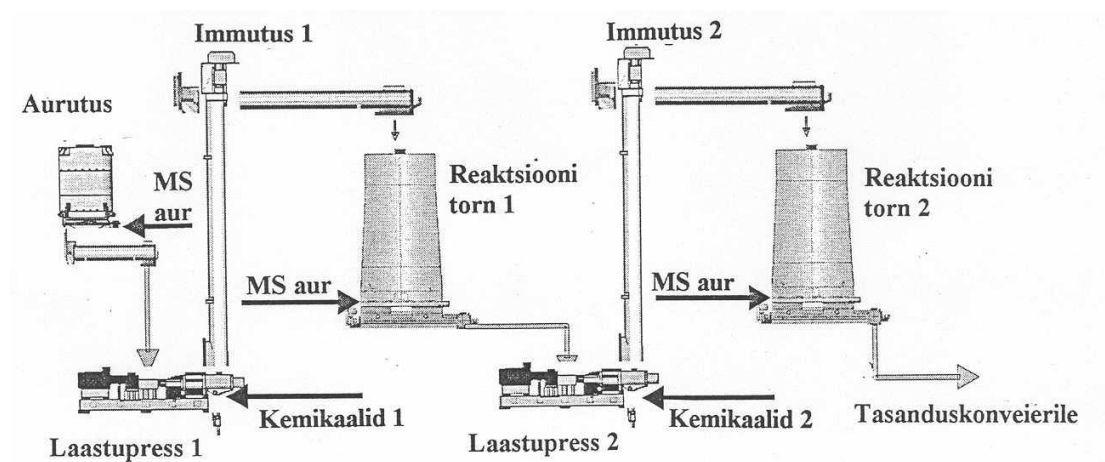


Joonis 8 Haavapuitmassi APMP tehnoloogiline skeem [2]

Immutamine

Immutamine toimub APMP protsessis kahestmeliselt laastu eelneva kokkusurumisega kruvipressis. Tänu kokkusurumisele imab laast paremini immutuslahust ning puidustruktuur lõdveneb. Immutusprotsess algab immutustorus ja lõpeb reaktsioonitornis, kuhu juhitakse temperatuuri tõstmiseks madalsurveauru (Joonis 9).

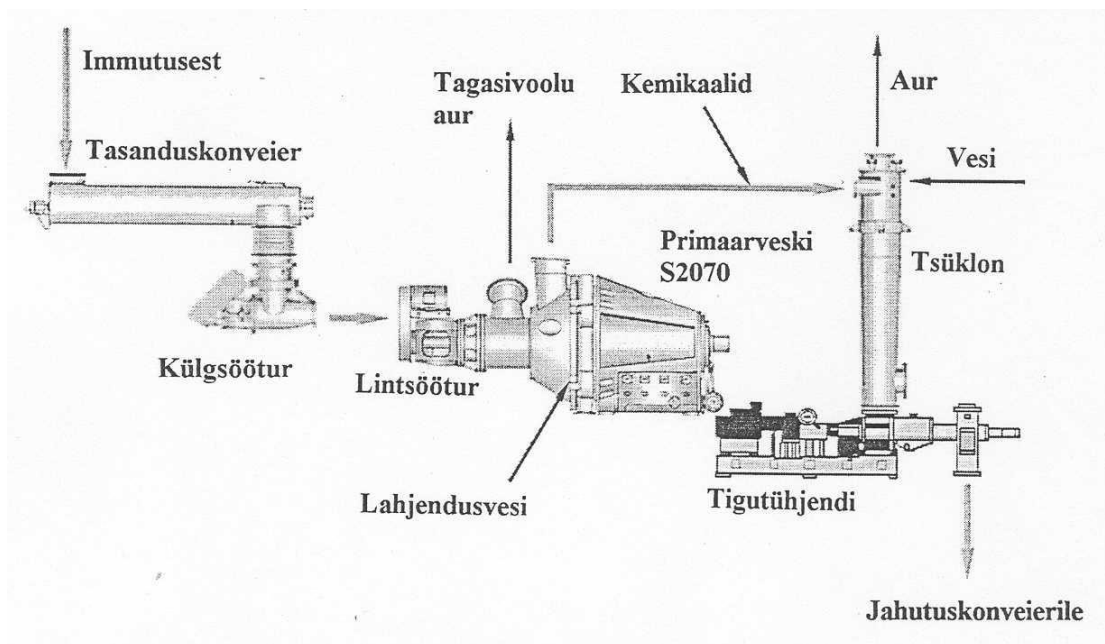
Immutuses kasutatavad kemikaalid on naatriumhüdroksiid ja vesinikperoksiid (H_2O_2). Kemikaalide kulu on võrreldes BCTMP protsessiga madalam, sest neid kasutatakse efektiivsemalt [2].



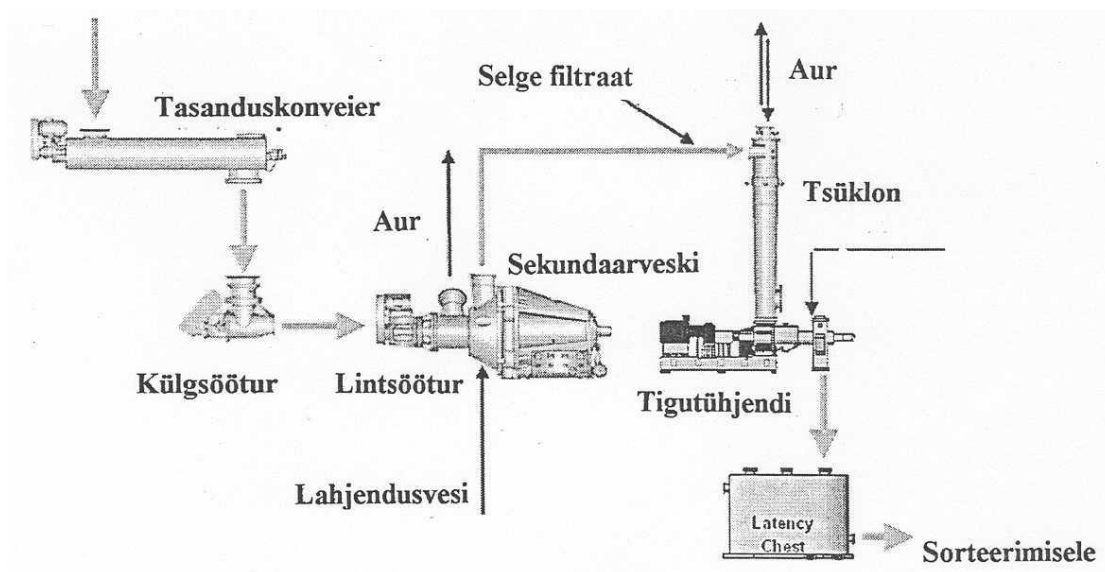
Joonis 9 APMP tehnoloogia immutusskeem [2]

Jahvatus

Immutusele järgneb esimese astme jahvatus ketasveskis (Joonis 10). Ketasveski ketaste vahel toimub laastu eraldamine kiududeks ja kiudude töötlus. Pärast esimese astme jahvatust toimub vajadusel ka teise astme jahvatus, kui soovitakse toota kõrge jahvatusastmega puitmassi (Joonis 11). Teise astme ketasveskis toimub kiudude töötlus kõrgel kontsentratsioonil nende seostumisvõime parandamiseks.



Joonis 10 Esimese astme jahvatus APMP tehnoloogias [2]



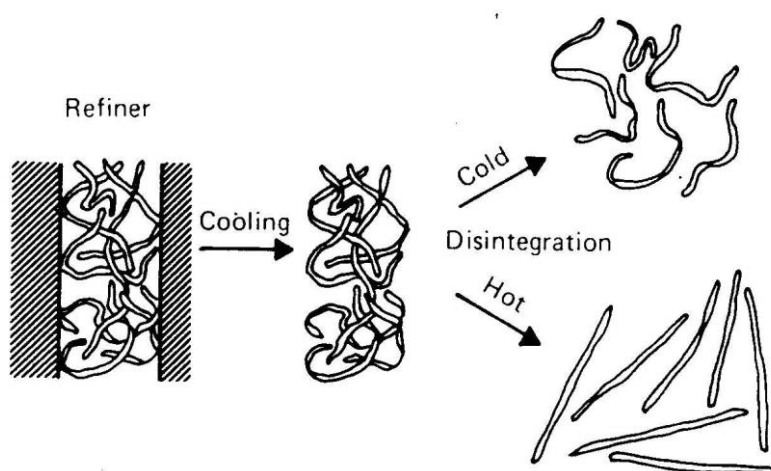
Joonis 11 Teise astme jahvatus APMP tehnoloogias [2]

Massi kontsentratsiooni jahvatusel reguleeritakse lahjendusveega. Jahvatusel moodustuv aur eraldatakse veskest regeneratsioonisüsteemi ja koos massiga tsüklonisse, kus toimub auru eraldamine massist. Väljavoolutorusse juhitakse pleegituskemikaalide lahus [2].

Pleegitamine

Enne pleegitamist jahutatakse mass vajaliku pleegitustemperatuurini ja suunatakse siis pleegitustorni, kus toimub pleegitamine kõrgel kontsentratsioonil. Pleegitustornist väljumisel mass lahjendatakse ja neutraliseeritakse väävelhappega.

Jahvatatud kiud on tugevasti kõverdunud ja kokku surutud, mis ei mõju hästi paberi tugevusele ja massi vee-eraldusvõimele – seda nimetatakse latentsuseks. Latentsuse eemaldamiseks on tarvis massi lahjendada ja hoida veidi aega kõrgendatud temperatuuril (Joonis 12) [2].



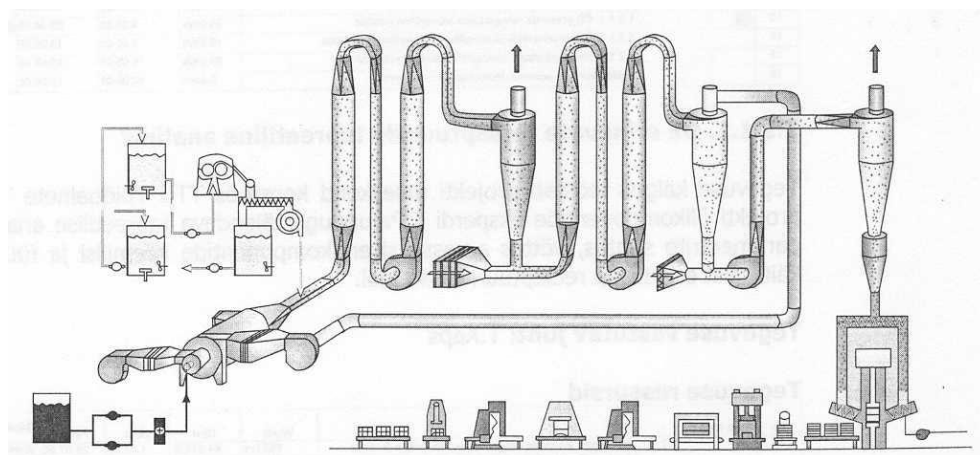
Joonis 12 Latentsuse eemaldamine [2]

Kuivatamine

Vedel puitmass tihendatakse ja suunatakse purustisse. Purustist väljunud massitükid juhitakse helvestisse, kus moodustuvad väga väikesed massiosakesed (kiud, kiukimbud). Kuivatuskvaliteet, kuivatusseadme tootlikkus ja kuivatusprotsessi ökonoomsus sõltub helvesti tööst. Mida suurem on massiosakeste eripind, seda efektiivsemalt kuivatus kulgeb.

Kuivatamine toimub kaheastmeliselt (Joonis 13). Mass suunatakse inžektorisse, kus see seguneb kuuma õhuga ja liigub edasi esimese astme kuivatustorni. Värsket kuuma õhku

kasutatakse teise astme kuivatustornis ning suunatakse taas kuivatuse esimesse astmesse. Protsess hoiab õhukulu miinimumis, säästab soojust ja vähendab tolmu emissiooni. Õhu kuumutamine toimub soojusvahetis kas auruga või gaasi põletamisel saadavate suitsugaasidega [2].



Joonis 13 Kaheastmeline kuivatus APMP tehnoloogias [2]

Kuivatuse esimesel astmel aurustub massiosakeste pindmine niiskus ning kuivatuskiirus on suur. Kuivatuse teisel astmel sõltub kuivatuskiirus niiskuse difusioonikiirusest kiuseina sisemusest välispinnale, mida mõjutavad kiudude omadused. Sellise kaheastmelise kuivatusskeemi korral on soojuse kulu 2800 kJ aurustatud vee ühe kilogrammi kohta. Õhu retsirkulatsiooni kasutamata oleks kulu 4000 kJ/kg. Seega on taoline kuivatussüsteem äärmiselt ökonoomne. Kuivatuse läbinud puitmass suunatakse tsüklonisse, kus eraldatakse kuivatusõhk. Kuivatatud puitmassi lõppniiskuseks on 12% [2].

Pakkimine

Pärast puitmassi kuivatamist toimub toodangu pakkimine. Kaasaegne pakkimisliin koosneb järgmistest sõlmedest:

- hüdrauliline pakkepress pressimisjõuga vähemalt 1000 t;
- mähkimisseade;
- sidumisseade;

- pöördlaud voltimisseadmega;
- märgistuseseade;
- pallide virnastusseade;
- programmeeritav elektrooniline juhtimissüsteem [2].

Tabel 3 BCTMP ja APMP tehnoloogiate võrdlus [2]

Näitaja	BCTMP	APMP
Na ₂ SO ₃ kogus, %	1,4	-
NaOH kogus, %	1,8 – 4,3	5,8
H ₂ O ₂ kogus, %	4,0	4,0
Energia erikulu, MWh/t	1,7	1,2
Jahvatuskraad, ml CFS	77	77
Tihedus, kg/m ³	555	558
Kärisemisindeks, mNm ² /g	6,3	6,3
Tõmbeindeks, Nm/g	58	60
Valgesus, %	82,8	83,5
Läbipaistmatus, %	80	81,8
Valgushajumistegur, m ² /kg	39	43

Võrreldes BCTMP tehnoloogiaga, tugevdab APMP tehnoloogias suurenenud NaOH kogus kiududevahelisi sidemeid ja suurendab massi tihedust. Eripind ja valgushajumistegur vähenevad, samuti väheneb tunduvalt jahvatamiseks kuluv energia. Valgesus sõltub H₂O₂ kogusest ning on APMP tehnoloogia puhul kõrge (Tabel 3). APMP tehnoloogias kulub energiat oluliselt vähem, võrreldes teiste puitmassi tehnoloogiatega [2].

2 Raskmetallid

Raskmetall on iga metalliline aine, mille aatommass jääb vahemikku 63,5 kuni 200,6 ning mille gravitatsioonijõud on viis korda suurem kui puhtal veel. Looduses leidub 53 raskmetalli, mis esinevad maakoore koostises sulfiidide ja oksiididena. Näiteks plii ja kaadmiumi sulfiidid leiduvad looduslikult koos raua ja vase sulfiididega [6].

Keskkonnas on mitmeid erinevaid raskmetallide allikaid, mis võivad olla nii looduslikku kui ka inimtekkelist päritolu. Raskmetallid esinevad looduslikult kivimites ja mullas, peamiselt organismidele kättesaamatus vormis. Kui metallid on inimtekkelist päritolu, võib see mõjutada nende biokättesaadavust. Tööstuslikud heitmed, mootorsõidukite emissioonid, metallikaevandus, reoveesete, osakeste atmosfääriline sadestumine ning väetamine on tegevused, mis põhjustavad raskmetallidega saastumist [7].

2.1 Metallisaaste looduses

Raskmetallid kogunevad peamiselt muldades ja setetes. Saastunud aladel esinevad raskmetallid on tavaliselt plii (Pb), kroom (Cr), elavhõbe (Hg), arseen (As), tsink (Zn), kaadmium (Cd), vask (Cu) ja nikkel (Ni). On teada, et raskmetallid ei ole kergesti biolagunevad ning nende kogukontsentratsioon ökosüsteemis on kauaaegselt püsiv. Mulda sattudes akumulerevad raskmetallid juurte kaudu erinevatesse taimedesse ning mõjutavad ebasoodsalt taime kvaliteeti, saagikust, suurust, struktuuri ja mikroobikooslust. Muldadesse kontsentreerituna võivad raskmetallid uhtuda järvedesse, jõgedesse ja randadesse. Oma akumulerevate omaduste tõttu võivad need kergesti jõuda toiduahelasse ja põhjustada inimestele tõsiseid tervisekahjustusi [7].

Metallid ei ole kergesti detoksitseeritavad ja ainevahetusest eemaldatavad – seetõttu võib nende bioakumuleerumine ökosüsteemides või inimrakkudes osutada ohtlikuks ja mürgiseks ning viia metallimürgituseni. Peamised inimorganismis probleeme põhjustavad raskmetallid on plii, kaadmium, arseen, elavhõbe, nikkel ja alumiinium, kuna kogunedes

need häirivad aju, neerude ja immuunsüsteemi normaalset funktsioneerimist [6].

Keskkonna saastumine toksiliste orgaaniliste ja anorgaaniliste ainetega on saanud tõsiseks murekohaks, sest need osutavad negatiivset mõju kõikidele ökosüsteemi osadele, kaasaarvatud inimesele [7].

2.1.1 Tsingisaaste

Tsink on magmakivimites ühtlaselt jaotunud, aluselistes kivimites on tsingi kontsentratsioon veidi kõrgem (80 kuni 120 mg/kg) ning happelistes kivimites madalam (40 kuni 60 mg/kg). Tsingi kontsentratsioon savikates setetes ja kildis on kõrgeim, jäädes vahemikku 80 kuni 120 mg/kg. Liivakivides ja kivilisest sisaldavates kivimites on tsingi sisaldus ainult 10 kuni 30 mg/kg. Tsink esineb peamiselt sulfiidides (ZnS), aga seda sisaldub ka silikaatides [8].

Tsingimineraalide lahustuvus tekitab mobiilset tsinki – eriti happelistes keskkondades. Tsink on mineraalide ja orgaaniliste ainete poolt kergesti adsorbeeritav ja seetõttu uuritakse tsingi akumulatsiooni mulla pinnakihtides. Keskmine tsingisisaldus erinevate riikide pindmises mullakihis varieerub vahemikus 17 kuni 125 mg/kg. Kõrgeim sisaldus mõõdeti uhtelises, sooldunud ja karbonaatmuldades ning madalaim kergelt mineraalsetes ja orgaanilistes muldades. Üldine maailma keskmine tsingikontsentratsioon mullas on 64 mg/kg. Tsingibilanss erinevate ökosüsteemide pinnasemuldades näitab, et metalli atmosfääriline sisend ületab selle leostumisest ja ja biomassi tootmisest tuleneva väljundi. Ainult Rootsi saastamata metsapiirkondades on täheldatud olukorda, kus tsingi väljavool on suurem kui selle atmosfääriline lisandumine. Inimtekkelised tsingiallikad on seotud eelkõige rauavabade metallitööstuste ja põllumajanduslike tegevustega. Kaasaegsed uuringud on näidanud, et osade piirkondade pinnasemuldades on tsingi sisaldus ekstreemselt kõrge (Tabel 4) [8].

Tabel 4 Tsingisaaste pinnases [8]

Piirkond ja saasteallikas	Riik	Keskmine või vahemik mg/kg
Vanad kaevanduspiirkonnad	Suurbritannia	220-66 400
	Suurbritannia	455-810
Metallikaevandus	Suurbritannia	185-4500
	USA	500-80 0000
	Venemaa	400-4245
Metallitööstus	Kanada	185-1397
	Belgia	66-180 000
	Holland	915-3626
	Kreeka	550-16 000
	Jaapan	132-5400
	Poola	1665-13 800
	USA	155-12 400
	Rumeenia	3000
	Zambia	180-3500
Linnaaiandid ja viljapuuaiad	Kanada	30-117
	Suurbritannia	250-1800
	Poola	15-99
	USA	20-1200
Mudane põllumaa	Suurbritannia	217-525
	Suurbritannia	1097-7474
	Ungari	100-360
	Saksamaa	190-1485
	Holland	234-757
	Rootsi	369
	USA	345-764

Tsingi poolestusaeg on pikk – mullas, mis sisaldab 2210 ppm tsinki, kahaneb tsingi sisaldus poole võrra 70 kuni 81 aasta jooksul. Tsingiga saastatud muldasid parandatakse nii, et kontrollitakse selle kättesaadavust lubja või orgaanilise aine lisamisega. Lahustuvad tsink-orgaanilised kompleksid, mis esinevad peamiselt olmereovees, on muldades väga mobiilsed ja seetõttu taimedele kergesti kättesaadavad. Tsingisaaste muldades võib põhjustada olulisi keskkonnaprobleeme [8].

2.1.2 Taimkate metallisaaste biomonitorina

Kõiki keemilisi osakesi, mis on inimtegevuse tagajärjel atmosfääri paisatud ning võivad kahjustada elusorganisme, peetakse õhusaasteks. Suurem osa saasteaineid nagu raskmetallid, väävli- ja lämmastikuosakesed pärinevad inimtekkelistest saasteallikatest. Nende ainete looduslikud allikad on vulkaanid, metsapõlengud, bioloogilised lagunemisprotsessid ja ookeanid. Saasteainete levimisulatus sõltub allika tüübist, emissiooni koostisest ja ilmastikutingimustest. Enamus saastekogusest jääb allika lähedusse, kuid osa võib levida tuhandete kilomeetrite kaugusele. Õhukvaliteedi uurimiseks võib mõõta nende sisaldust otseselt õhust või kasutada biomonitori. Otsene mõõtmine võimaldab saada saasteainete tasemest objektiivset informatsiooni, kuid see meetod on väga kallis. Biomonitoridega on võimalik määrata nii saasteainete kogust kui ka nende mõju bioindikaatori seisundile [9].

Taimed on head mulla seisukorra indikaatorid. Samuti reageerivad taimed otseselt õhukvaliteedile. Kõik taimed koguvad kõiki õhus sisalduvaid saasteaineid ning nende keemiline koostis on indikaatoriks õhusaastele.

Õhusaasteained linna- ja tööstuspiirkondades adsorbeeritakse, absorbeeritakse, akumuleeritakse või integreeritakse taime sisse. Tundlikud liigid on kasulikud saastuse eest varajaseks hoiatamiseks ning vastupidavad liigid aitavad vähendada üldist saastekogust, jättes õhu saasteainetest vabaks [10].

Terminit „bioindikaator/biomonitor“ kasutatakse organismide või nende osade kohta, mis reedavad oma sümptomite, reaktsioonide, morfoloogiliste muutuste või kontsentratsioonide kaudu saasteainete esinemist. Termin „bioindikaator“ viitab organismidele, mis annavad infot keskkonna kvaliteediliste muutuste kohta. Biomonitor

on organism, mis näitab kvantitatiivset informatsiooni keskkonnakvaliteedi kohta.

Organismide reaktsioonid võivad olla erinevad – sellest tuleneb ka organismide liigitamine reaktsioon- ja akumulatsioonindikaatoriteks. Reaktsioonindikaatorid reageerivad tundlikult õhusaastele ning neid kasutatakse, et uurida saasteainete mõju liigi füsioloogilisele ja ökoloogilisele funktsioneerimisele. Akumulatsioonindikaatorid akumulatsioonid saasteaineid ja nende kaudu saab hõlpsasti määrata saasteainete kogust ja jagunemist. Edasi saab organismid jaotada nende päritolu järgi passiivseteks biomonitorideks, mis esinevad uurimispiirkonnas looduslikult. Aktiivsed biomonitorid tuuakse uuritavale alale kontrollitud tingimustes kindlaks ajaks.

Indikaatorliigid võivad olla mitmed looma- või taimeliigid või nende organid või produktid (nt mesi). Vanasti kasutati indikaatortaimi geobotaaniliseks luureks, et tõestada geoloogilisi seaduspärasusi. Tänapäeval kasutatakse neid keskkonna uurimiseks. Keskkonnaseire on tihti bioindikaatoritel/-monitoridel baseeruv. Hea bioindikaator vastab järgnevatele nõudmistele:

- mõningate elementide sobiv akumulatsioonitase;
- mürgitaluvus;
- uuritavas ökosüsteemis laialdane esinevus;
- lai levik mitmetes keskkondades ja laial geograafilisel alal;
- lihtne identifitseeritavus ja proovide võtmine;
- mitte-sesoonne kättesaadavus ja rakendatavus;
- korrelatsioon sisendi ja akumulatsioon vahel ökosüsteemis.

Võilill täidab enamusi nendest nõudmistest ning on seetõttu väga kasulik indikaator. Metallide, eriti raua sisalduse uurimiseks soovitatakse kasutada nõgest [8]. Kõige tundlikumad bioindikaatorid on samblad ja samblikud. Neil ei eksisteeri juuri, võrseid ega vaskulaarsüsteemi ning nad ei osale lignifikatsiooniprotsessis. Vesi ja toitained absorbeeritakse rakuseinte kaudu otse õhust ning puudub võimalus vältida ka saasteainete „sissehingamist“ [11].

Võrreldes sammalde ja samblikega, ei ole puud niivõrd head õhusaaste indikaatorid. Igihaljastel puudel püsivad lehed ja okkad mitu aastat ning seetõttu saab neid taimi

kasutada pikaajalise õhusaaste uurimiseks. Lehti langetavad puud, mis ei ole igihaljad, vahetavad lehti igal aastal ning seetõttu saab neid kasutada vaid lühiajalise (kuni aastapikkuse) saasteperioodi uurimiseks [11]. Kuna puukoored on kättesaadavad isegi kõige tihedamalt asustatud piirkondades, peetakse neid väga kasulikeks biomonitorideks linnapiirkondades [9]. Samuti on männi- ja kuuseokkad ning tammelehed head keskkonnasaastatuse indikaatorid [8].

2.2 Raskmetallid taimedes

Väikestes kogustes on 11 metalli (Al, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Rb, Ti, V ja Zn) kõikidele taimedele eluks vajalikud, sest tänu nende biokeemilistele rollidele ei ole neid võimalik asendada teiste elementidega ning need tekitavad taimedele otsest mõju [12]. Need metallid on ensüümide aktiivseteks keskusteks, mis katalüüsivad ainevahetust ning on kaasatud ainevahetusprotsessidesse nagu hingamine, fotosüntees ning mõningate toitainete kinnistumine ja omastamine [8].

Ebapiisav ja üleliigne metallivaru

Kui eluks vajaliku elemendi varu taimes on ebapiisav, on taimekasv ebanormaalne ja edasine areng (eriti ainevahetus) ebakorrapärane. Ebapiisava metallivaru levinuim sümptom on kloroos ehk roheliste taimede klorofüllivaegus. Mikroelementide vaegus on seotud väga happeliste või aluseliste muldadelega, millel esineb ebasoodne veerežiim ning fosfaadi, N, Ca, Fe, Mn oksiidide ülejääk [8].

Ainevahetuslikud tüsistused võivad tekkida ka metallide ülejäägist. Taimed on elementide suurenenud kontsentratsioonidele palju vastuvõtlikumad kui puudujäägile. Taimes sisalduv metallide toksiline kogus põhjustab erinevaid tagajärgi, mis sõltuvad väga paljudest faktoritest ning seetõttu on neid võimatu üheselt määratleda [8].

Metallide kõrgendatud kontsentratsioonid võivad organismide kasvu, arengut ja tervist negatiivselt mõjutada. Kõrgendatud kaadmiumi kogused kahjustavad taime kasvu ja juurte moodustumist, vask põhjustab lehtede kloroosi ja juurte väärarengut, plii segab taime fotosünteesi- ja kasvuprotsesse.

Mõndade metallide koosesinemine (näiteks Ni ja Zn, Cu ja Cd) võib olla mürgisem kui kõikide metallide poolt eraldi taimetele põhjustatud kahjustused. Leeliselises mullas sisalduvad raskmetallid on ilmselt põhilised puude väärarengut põhjustavad faktorid [12].

Kirjanduses on esitatud mikroelementide kogused, mis võivad olla taimedele mürgised (Tabel 5). Nähtavad sümptomid ja mürgisus on iga taime ja isegi iga indiviidi puhul erinev, kuid kõige sagedasemad ja mittespetsiifilised sümptomid on klorootilised või pruunid täpid lehtedel ja pruunid, kidurad, koralsed juured. Madalamad taimed nagu mikroorganismid, samblad ja samblikud suudavad kohaneda ka väga toksiliste metallikontsentratsioonidega keskkonnas. Kõrgemad taimed on elementide suurenenud sisaldusele vähem tolerantsemad, kuid ka nemad suudavad elemente akumulereida ja tugevalt saastunud muldades ellu jääda [8].

Tabel 5 Üldistatud raskmetallide kontsentratsioon taimelehtedes [8]

Metall	Ebapiisav kontsentratsioon, mg/kg	Normaalne kontsentratsioon, mg/kg	Üleliigne kontsentratsioon, mg/kg
As	-	1-1,7	5-20
Ba	-	-	500
Cd	-	0,05-0,2	5-30
Cr	-	0,1-0,5	5-30
Cu	2-5	5-30	20-100
Hg	-	-	1-3
Mn	10-30	30-300	400-1000
Ni	-	0,1-5	10-100
Pb	-	5-10	30-300
Ti	-	-	50-200
Zn	10-20	27-150	100-400

Taimede vastupanu raskmetallide sisaldusele

Mikroorganismid suudavad kiiresti arendada mehhanisme, et pidada vastu metallide suurenenud sisaldusele keskkonnas. Seened on tavaliselt tolerantsemad kui bakterid. Samblikud suudavad metalle tolereerida tänu niidistikule. Paljude taimede juurte pinnal

olevad mükoriisad kaitsevad neid metallide juurerakkudesse sisenemise eest. See seaduspärasus kehtib eelkõige puude kohta, mis kasvavad Cu ja Zn poolt saastunud muldadel. Taimede tolerantsus sõltub eelkõige sisemistest faktoritest ning paljudest ainevahetuslikest protsessidest [8].

Mõningad taimed suudavad vältida saastunud kasvukeskkondi. On olemas mikroorganisme, kes suudavad ajada juuri sügavamale mullakihtidesse, mis on vähem saastunud. Samuti suudavad osad taimed vältida juurte kaudu imendunud metallide transportimist taime maapealsetesse osadesse, muutes rakuseinad vähem läbilaskvaks. Peamiselt kogunevad taimes sisalduvad metallide ülejäägid juurtesse, aga ka lehtedesse ja seemnetesse [8].

Vanades maapealsetes taimeosades moodustatakse elementide mineraalseid vorme karbonaatide, sulfaatide ja floriididena. Need elemendid jäetakse taime füsioloogilistest protsessidest kõrvale ja hoiustatakse taimerakkudes passiivsete mineraalidena. Kõrgenenud metallisisaldusega muldadel kasvavate stressis taimede kasv on limiteeritud. Tavaliselt on selliste taimede morfoloogia muutunud ning võib täheldada ka lehetippudest soolade eritumist [8].

Kõrgemate taimede liigid, mis on metallidele vastupidavad, on nelgilised, ristõielised, tarnalised, kõrrelised, liblikõielised ja maltsalised. Taimede suutlikkus kasvada ja areneda metallidega saastunud pinnal kujutab endas terviseriski inimestele ja loomadele. See on eriliseks probleemiks elementide puhul, mis on taimedele kergesti talutavad, kuid inimestele mürgised, nagu kaadmium [8].

2.2.1 Raskmetallide akumulatsioon taimedesse

Taimed paljastavad mikroelementide omastamise erinevaid tendentse. Suures osas sõltuvad need erinevate taimeliikide spetsiifilisusest ja metallide omastamise võimekusest [8]. Metallid sisenevad puudesse läbi juurte, lehtede või puukoore. Juurte kaudu akumulereerimist peetakse paljude elementide peamiseks teekonnaks, kuid see ei pruugi tõele vastata, sest uuringutest selgub, et isegi väga kõrged plii kontsentratsioonid mullas ei pruugi avalduda kiiresti kasvavate paplite puidus [13].

Metallide akumulatsioon juurte kaudu mullast taimedesse

Peamine mikroelementide allikas taimedes on nende kasvukeskkond – muld. Taimed omastavad kergesti raskmetallide vorme, mis on mullas lahustunud. Metallide mullast taimedesse imendumise võib kokku võtta järgnevate punktidega:

- see toimub juba mulla väga madala metallide sisalduse korral;
- see sõltub mulla kontsentratsioonist ning vesinikioonide olemasolust;
- selle intensiivsus sõltub taimeliigist ja kasvufaasist.

Üldiselt on mikroelementide omastamine taimede poolt mõjutatud peale taime omaduste ka mulla faktoritest nagu pH, veerežiim, savisisaldus, orgaanilise aine sisaldus, toitainete tasakaal ning teiste mikroelementide sisaldus. Samuti mõjutavad protsessi kliimaatilised tingimused – kõrgem temperatuur ümbritsevas keskkonnas põhjustab suuremat metallide akumulatsiooni [8].

Raskmetallide omastamine juurte kaudu võib olla passiivne või aktiivne. Mõlemal juhul sõltub metallide imendumise tase juure pinnal saadaolevast elemendivarust. Passiivne imendumine on ionide difusioon väliskeskkonnast juure sisemusse. Aktiivne imendumine eeldab ainevahetuse energiat ja toimub keemilise gradiendi vastu. Mullas sisalduv metallide kontsentratsioon ning taimejuurte poolt omastatav mikroelementide kogus sõltub juurtes toimuvatest ainevahetusprotsessidest. Pb ja Ni imenduvad taimedesse passiivselt, Cu, Mo ja Zn aktiivselt. Erinevate taimede võime omastada mikroelemente on varieeruv. Suures pildis võrrelduna esinevad aga mõningad trendid – Cd, B, Br, Cs ja Rb on taimedele väga kergesti kättesaadavad ning Ba, Ti, Zr, Sc, Bi, Ga, Fe ja Se raskemini kättesaadavad. See seaduspärasus võib aga kindlates mulla-taime süsteemides erineda [8].

Mulla kaudu absorbeeritud raskmetallide kogus jääb enamasti puujuurtesse ning kõigest väike osa sellest liigub puuliigi maapealsetesse osadesse. Seda protsessi mõjutavad mulla pH ja kaltsiumisisaldus. Mulla võime muuta raskmetallid immobiilseks suureneb pH kõrgete kontsentratsioonide juures ning saavutab oma maksimumi kergelt leeliselistes tingimustes [11].

Hüperakumulaatorid

Taimi, mis on võimelised omastama metalle kasvukeskkonnast enam kui samal pinnal kasvavad teised taimeliigid, nimetatakse hüperakumulaatoriteks. Need on enamasti taimed, mis kasvavad kõrge metallikontsentratsiooniga mullal, mis on põhjustatud saastusest või geokeemilistest parameetritest. Paljusid hüperakumulaatoreid peetakse ravitoimelisteks ning neid on kasutatud haiguste ravimiseks. Ravivat toimet võivad peale glükosiidide ja alkaloidide põhjustada ka taimedes sisalduvad metallid. Enamik ravimtaimi suudavad omastada metalle suuremal määral kui teised taimed. Kui võilill kasvab saastunud keskkonnas, omastab see metalle nii mullast kui ka õhust suuremates kogustes kui teised taimed. Seega mikroelementide kontsentratsioon sellistes taimedes on murettekitav ning võib viidata keskkonnasaastele.

Kirjanduses on välja toodud, et hüperakumulaatorid sisaldavad lehtedes metalle järgnevates kontsentratsioonides:

- >100 – Cd
- >1000 – Co, Cu, Ni, Pb
- >10 000 – Mn, Zn

Saastatud aladel võivad ka mitte-hüperakumulaatortaimed sisaldada samu koguseid metalle. Seetõttu tuleb metallide koguseid hüperakumulaatorites alati võrrelda metallide kontsentratsiooniga teistes taimedes, mis kasvavad samas keskkonnas [8].

Metallide akumulatsioon lehtede kaudu õhust taimedesse

Metallide biokättesaadavus õhusaasteallikatest lehtede kaudu omab märkimisväärset rolli taime saastumisel. Seda eriti Fe, Mn, Zn ja Cu puhul. Lehtede kaudu imendumine koosneb kahest faasist – pinnapealne mitte-ainevahetuslik sisenemine, mida peetakse peamiseks teekonnaks, ning ainevahetusprotsesside kaudu sisenemine [8].

Protsess oleneb puuliigist, kuid eelkõige lehtede poolt absorbeeritava metalli kogusest ning tüübist. Vihmasaju ajal on metallide absorbeerimine lehtede poolt ilmselt minimaalne, kuid võib võimenduda happelises keskkonnas, näiteks soodes või tööstuspiirkondades [13].

Lehtede kaudu imendunud metallid võivad translokeeruda teistesse taimeosadesse, kaasa arvatud juurtesse, kus hoitakse mõningate elementide ülejääke. Elementide liikumine taimerakkudes varieerub suuresti ning sõltub taimeosast, selle vanusest ning elemendist [8].

Osa lehtede poolt omastatud mikroelementide kogusest võib uhtuda vihmaveega. Elementide uhtumine võib olla seotud nende funktsiooni või ainevahetusega. Näiteks – pesemise kaudu Pb vähenemine viitab sellele, et metall oli sadenenud pealiskaudselt lehe pinnale. Et pesemisega on võimalik eemaldada vaid väike kogus Cu, Zn või Cd, järeldeb, et need elemendid sisenevad suurel määral lehtede kaudu [8]. Seda tendentsi on märgata ka Serbias tehtud uuringus, mille käigus mõõdeti vahtra, kase, pärna ning hobukastani puudelt võetud lehtede raskmetallide sisaldusi pesemata ja pestud proovides (Lisa 1).

Ilmselt ei toimu põhiline osa raskmetallide akumulatsioonist puuringidesse lehtede kaudu, sest uuringud on näidanud, et suur osa metalle liiguvad puus kõige aktiivsemalt kasvavate osade – võrse tippude suunas ning mitte juurte suunas [13].

Metallide akumulatsioon puukoore kaudu õhust taimedesse

Atmosfääriliste saasteainete akumulatsioon puukoore on täielikult füsioloogilise keemiline protsess. Saasteained kogunevad passiivselt puukoore pinnale või need imetakseioonvahetuse protsessis koore väliskihidesse. Raskmetallide akumulatsioon sõltub osakese suurusest ja metalli esinemisvormist. Nad moodustavad koos teiste elementidega ühendeid või esinevad seotuna teiste samasuuruste osakestega [13].

Mõned teadlased on arvamisel, et adsorptsioon läbi puukoore on peamine teekond, mille kaudu metallid sisenevad puidu koostisesse [13]. On ka neid, kes usuvad, et metallide liikumine koorest puutüve sisse on vähetõenäoline ning et ka raskmetallide migratsioon juurte kaudu mullast koore on väga minimaalne. Võimalik, et raskmetallid kanduvad hoopis tuulega mullast koore pinnale [9]. Sellisel juhul on raske määrata, kas uurimistulemused viitavad raskmetallide sisaldusele mullas või õhus.

Koore pinna struktuuril on suur mõju saasteainete akumulatsiooni ulatusele – sile pind ei akumulēri aineid nii hästi kui krobeline koorepind. Saasteainete kontsentratsioon koores sõltub ka koore kvaliteedist, võraveest ja tüveveest. Üldiselt on raskmetallide sisaldus

lehtpuu kooses suurem kui okaspuu kooses. Ka erinevates okaspuudes sisalduvad raskmetallide määrad võivad olla erinevad – näiteks tsingi ja mangaani kontsentratsioonid kuusekooses on tavaliselt suuremad kui männikooses [9].

Metallide adsorptsioon puukoore kaudu võib toimuda aastaringselt – seda võib järeltada asjaolust, et uuringutes on täheldatud ühesugust plii liikumist koorest puitu nii aktiivsetes kui ka magavates puudes. Plii kontsentratsioon puukooses on kõrgeim ühe ja kahe meetri kõrgusel maapinnast – samalt kõrguselt võetakse tavaliselt ka proovid. Plii kontsentratsioon hobukastanis (*Aesculus hippocastanum*), mida uuriti Suurbritannias, oli 1,8 meetri kõrgusel 380 µg/g ja 4,55 meetri kõrgusel ainult 140 µg/g [8].

2.2.2 Transport taimeosade vahel

Ioonide transport taimerakkudes ja –organites hõlmab erinevaid protsesse:

- liikumine ksüleemis ehk puiduosas;
- liikumine floemis ehk niineosas;
- ladustamine, akumulatsioon ja immobilisatsioon.

Mitmed faktorid nagu pH, oksüdatsiooni-reduktsiooni staadium, konkureerivad katioonid, hüdroolüüs, polümerisatsioon ja lahustumatute soolade moodustumine juhivad metallide liikumist taimerakkude vahel. Mikroelementide liikumine kõrgetes taimedes pikkade vahemaade ulatuses sõltub vaskulaarrakkudest (ksüleem ja floem) ning on osaliselt seotud aurumise intensiivsusega. Metallide keemilised vormid floemi eritistes on iga elemendi puhul erinevad. Näiteks on Zn peaaegu täielikult seotud orgaanilisteks ühenditeks ning Mn ainult osaliselt komplekseeritud [8].

Mikroelementide jaotus ja akumulatsioon varieerub iga elemendi, taime ja kasvuperioodi puhul. Fe ja Mn akumulatsioon peamiselt vanadesse lehtedesse, Cu ja Zn jagunevad ühtlasemalt kogu taime ulatuses. Üldine seaduspärasus on, et metallid kogunevad juurtesse, kui taime metallivaru on piisav. Elementide transport taimeosade vahel sõltub ka elemendi elektrookeemilisusest. Kergesti liiguvad juurtest maapealsetesse taimeosadesse Ag, B, Li, Mo, Se, keskmiselt liiguvad on Mn, Ni, Cd ja Zn ning juurerakkudesse tugevalt seotud on Co, Cu, Cr, Pb, Hg ja Fe [8].

2.2.3 Tsink taimedes

Tsingi lahustuvad vormid on taimedele kergesti kättesaadavad ning seos mulla tsingisisalduse ja sellel kasvava taime akumulereumise vahel on lineaarne. Tsingi adsorptsioon sõltub suuresti taimeliigist ja kasvupinnasest. Väga suur olulisus on ka mulla Ca sisaldusel ja pH väärtusel. Tsingi akumulereumine taime on tõenäoliselt ainevahetuslik protsess. Pole täpselt teada, milline tsingi vorm on juurte poolt adsorbeeritav. Arvatakse, et tsink on taimes keskmise kuni kõrge mobiilsusega [8].

On levinud arvamus, et tsink koguneb küpsetesse lehtedesse. Kui taimedele on palju tsinki kättesaadav, transporditakse seda suurtes kogustes vanadest lehtedest generatiivsetesse taimeosadesse. Tsingivaestes tingimustes liigub tsink taimeosade vahel väga vähesel määral, kui üldse. Samas on taimede vegetatsiooniperioodil täheldatud laiaulatuslikku tsingikoguse kõikumist ning ka seda, et 75% kogu omastatud tsingist koguneb noortesse taimedesse ning kõigest 30% vanadesse taimedesse. Teine levinud arvamus on, et juurtes sisaldub suuremas koguses tsinki kui taime ülaosas – seda on täheldatud tsingirikastel muldadel kasvavatel taimedel. Kui taimedele on suur kogus tsinki kättesaadav, liigub see juurtest teistesse taimeosadesse [8].

Mitmed taimeliigid taluvad tsinki hästi ning absorbeerivad seda mullast. Mõned taimed, mis kasvavad tsingiga saastatud aladel, akumulereivad seda väga suurtes kogustes, näitamata mürgituse sümptomeid. Sellised taimed suudavad metalli immobiliseerida ning hoiustada seda rakkudes. Enamus taimi suudavad kohaneda suurenenud tsingi sisaldusega mullas ja õhus. Tsingimürgituse peamisteks sümptomiteks on kloroos ning taimekasvu peatumine. Tsingimürgitust esineb võrdlemisi tihti happelistes ja mudastes muldades. Keskkonna saastatus tsingiga mõjutab selle metalli kontsentratsiooni taimedes. Ökosüsteemides, kus tsink on õhu kaudu leviv saasteaine, on peamiselt saastatud taimede ülaosad. Tsingiga saastatud muldade puhul on metall kontsentreerunud peamiselt taimejuurtesse [8].

2.2.4 Raskmetallid puidus

Maailma erinevates piirkondades on tehtud mõõtmisi raskmetallide sisalduse kohta puudes. Erinevate uuringute raames tehtud mõõtmiste kohta annab ülevaate autori poolt koostatud ulatuslik koondtabel lisas 1, millest selgub, et levinumad uuritavad raskmetallid on Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn ja Cd. Mõõtmiste eesmärgiks on tavaliselt õhusaaste uurimine puude kui heade bioindikaatorite kaudu ja proovide võtmiseks kasutatakse enamasti lehti või koort. Harva kasutatakse uurimiseks puutüve, vilja või juuri. Mõõtmised näitavad, et raskmetallide sisaldused on puuosade kaupa laialdaselt varieeruvad (Lisa 1).

Linnapiirkondades, kus esineb rohkelt tänavatolmu või tihedat liiklust, on täheldatud kõrgeimat metallisisaldust puude maapealsetes osades. Ka tööstusaladel on tehastest tuleneva tolmu ja saaste tõttu metallisisaldus kõrge eelkõige lehtedes ja koores. Vanades kaevanduspiirkondades kasvavate puude puhul esineb saastunud muldade tõttu kõrge metallisisaldus peamiselt juurtes ja tüves.

Puhtas keskkonnas ja inimtegevusest kaugel asuvates piirkondades on metallide sisaldus puudes madal. Metallide päritolu on seotud eelkõige tiheda liikluse, tööstustegevuse ja tänavatolmu emissiooniga.

Metallisisalduse uurimiseks kasutatakse laialdaselt levinud puuliike nagu hobukastan (*Aesculus hippocastanum*), õunapuu (*Malus spp*), saar (*Fraxinus excelsior*), tamm (*Quercus robur*), vaher (*Acer platanoides*), kask (*Betula pendula*), paju (*Salix alba*), lepp (*Alnus glutinosa*), pärn (*Tilia cordata*) ja jalakas (*Ulmus umbraculifera*) ning nende alamliike.

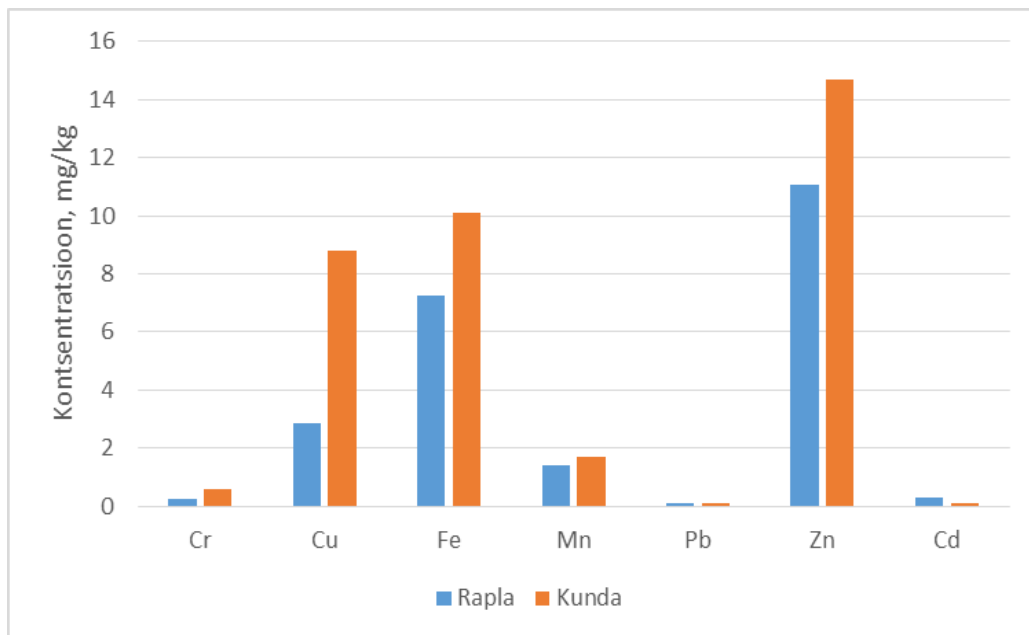
Kõige populaarsem raskmetallide uurimiseks kasutatav puuliik on mänd (*Pinus sylvestris*), sest see on hea saasteainete adsorbent, mis indikeerib ka inimtekkeliste raskmetallide sisaldust atmosfääris [14]. Kreekas tehtud uuringus selgus, et must mänd (*Pinus nigra*) omab teistest puuliikidest suurimat ligitõmbavust raskmetallide suhtes [11]. Iraanis läbi viidud uuringud näitavad, et keskmised raskmetallide kontsentratsioonide väärtused männipuidus olid järjestuses $Pb > Zn > Ni > Cu > Cr$. Plii, nikli ja vase osakesi leiti kõrgetes kontsentratsioonides teeäärsetel linnaaladel ning tsingi ja kroomi osakesi

tööstusaladel [14].

Ka hübriidhaaba (*Populus tremula* x *Populus tremuloides* Michx.) peetakse heaks uurimisobjektiks, sest haaval on väga tagasihoidlikud nõudmised kliimatingimustele ning see kasvab kiiresti ka ekstreemsetes keskkonnatingimustes ning tööstusheitmete ja põllumajandustegevuste poolt sügavalt saastatud aladel. Haab on perspektiivikas lühikese raieringiga puu, mida kasutatakse suurte tööstuslikult rikutud alade või mahajäetud põllumaade metsastamiseks ning metsatööstusele biomassi tootmiseks. Viimasel ajal on metsatööstus näidanud üles huvi utiliseerida haavapuit mitte ainult paberi ja puitmassi vaid ka bioenergia tootmiseks. Seetõttu on lühikese raieringiga metsa istutamine kogunud populaarsust [12].

Suur osa Põhja-Eesti mahajäetud põllumajandusmaadest asuvad tööstuslikult kahjustatud territooriumil, kus mullad on suures osas leelistunud ning nende keemiline koostis on tasakaalutu. See on põhjustatud pikaajalisest kokkupuutest leeliselise tolmu ja tuhasaastega, mis pärineb ehitusmaterjalide tootmisest, põlevkivikaevandusest, -töötlemisest ja energiatootmisest [12].

Aastal 2010 viidi Eestis Kunda ja Rapla linnades läbi uuring raskmetallide sisalduse kohta haavapuidus aladel, mis on saastatud tsemenditolmuga. Kunda tsemenditööstusest tulenev tolm sisaldab raskmetalle. Haavapuu akumulereib raskmetalle ja suudab tugevalt saastunud muldadel ellu jääda. See võib olla põhjustatud vastastikustest suhetest mükoriisete seentega. Haava osad akumulereivad raskmetalle erinevalt: Cd ja Pb sisaldus on juurtes suurem kui okstes ja Mn kogus on juurtes märkimisväärselt väiksem kui mullapealsetes taimeosades. Raskmetallide kontsentratsioon puudes sõltub mulla pH-st – seetõttu on haava kasvatamiseks vaja mullas tagada optimaalne pH, mis jääb vahemikku 6 kuni 6,5 [12].



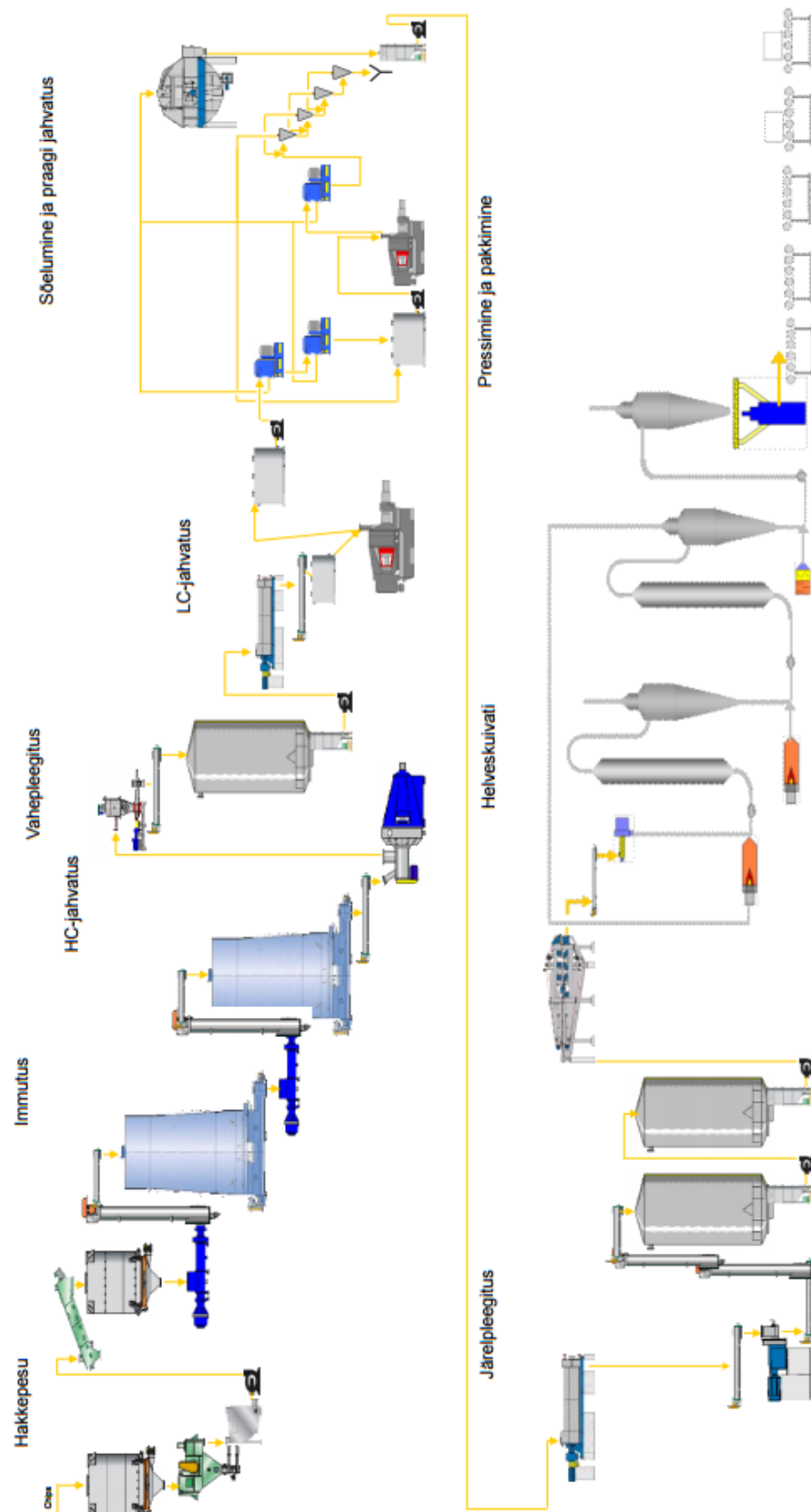
Joonis 14 Raskmetallide sisaldus haavapuidu tüves tsemenditolmuga saastatud aladel Kundas ja saastamata aladel Raplas [12]

Vastavalt uuringule olid raskmetallide kontsentratsioonid saastatud aladel Kundas haava lehtedes ja okstes madalamad, tüves ligi 55% kõrgemad kui saastamata aladel Raplas. Mn akumuleerub Raplas lehtedesse (55,85 mg/kg) ja puukoorde (11,16 mg/kg) enam kui teistesse taime maapealsetesse osadesse. Kundas on mangaani kontsentratsioonid lehtedes (42,80 mg/kg), okstes (4,63 mg/kg) ja koores (7,94 mg/kg) madalamad, tüves (1,70 mg/kg) veidi kõrgemad kui Raplas asuvates puudes. Kaadmiumi kontsentratsioonid olid haavapuu kõikides osades nii Kundas (0,10-0,61 mg/kg) kui ka Raplas (0,29-1,14 mg/kg) tagasihoidlikud. Kroomi sisaldus Kundas oli lehtedes (0,29 mg/kg), okstes (0,41 mg/kg) ja tüves (0,56 mg/kg) ning raua (10,10-54,80 mg/kg) ja plii (0,09-0,30 mg/kg) kontsentratsioon kõikides haavapuu osades mõnevõrra kõrgem kui kontrollalal Raplas. Tsingi ja vase kontsentratsioonid olid lehtedes (Zn 179 mg/kg; Cu 5,50 mg/kg) ja okstes (Zn 40,70 mg/kg; Cu 6,48 mg/kg) madalamad, tüves (Zn 14,70 mg/kg; Cu 8,80 mg/kg) aga märkimisväärselt kõrgemad kui saastamata kontrollalal (Joonis 14) [12].

3 Kunda haavapuitmassitehas Estonian Cell

Kundas asub Austria ettevõttele Heinzl Holding GmbH kuuluv haavapuitmassitehas AS Estonian Cell, mis alustas tootmist aprillis, 2006. aastal. Täisvõimsusel toodab tehas aastas üle 165 000 tonni haavapuitmassi, mida kasutatakse erinevate kvaliteetpaberite (kartong, kriitpaber, trükipaber, papp, majapidamispaber) toorainena [2]. Tehas ekspordib 100% toodangust enam kui kahekümnesse riiki – umbes 68% toodangust Euroopasse, peamiselt Prantsusmaale, Saksamaale ja Itaaliasse. 32% toodangust eksporditakse Aasiasse [15].

Estonian Cell haavapuitmassitehas kasutatakse keemilis-termomehaanilise haavapuitmassi (Aspen BCTMP) tehnoloogiat (vt ptk 1.2.1). Tootmisprotsess hõlmab järgnevaid tehnoloogilisi etappe: hakkepesu, immutamine, jahvatamine, sorteerimine, pleegitamine, kuivatamine, pressimine ja pakkimine (Joonis 15). Tootmisskeemile lisanduvad ka puidu eeltöötlus ning veepuhastus [15].



Joonis 15 Haavapuitmassi tootmise põhiprotsess Estonian Cell tehases [15]

3.1 Parim võimalik tehnika (PVT) mehaanilise ja keemilis-mehaanilise puitmassi tootmisel

Vastavalt tööstusheite seadusele on parim võimalik tehnika tehnilise arendustegevuse ning selles rakendatavate töömeetodite kõige tõhusam ja kõige paremini välja arendatud tase. Parim võimalik tehnika on sobiv heite piirväärtuste ja muude loa nõuete määramiseks, et vältida või vähendada heidet ja selle mõju keskkonnale tervikuna [16].

Puitmassi mehaanilisel ja keemilis-mehaanilisel töötlusel on olulised keskkonnakaitselised küsimused seotud heitvee ja elektrienergiaga. Põhitooraineteks on taastuvad ressursid vesi ja puit, pleegitamiseks ja laastude eeltöötluseks tarbitakse ka kemikaale ning mõningaid lisaaineid. Tootmises tekkiv reovesi sisaldab orgaanilisi aineid, mis lahustuvad veega töötlemise ajal. Peroksiidpleegituse korral suureneb keskkonnakoormus – kasvab keemiline hapnikutarvidus, eraldub rohkem orgaanilisi saasteaineid. Tekkivad ühendid võivad olla ohtlikud veeorganismidele, fosfori- ja lämmastikuühendid kutsuda esile veekogude eutrofeerumist. Metalle eraldub puidust vähe, kuid suurte heitveekoguste puhul võivad nad osutada keskkonnale suureks koormuseks [4].

Suurem osa PVT võtteid seisnevad vette eralduvate heitmete vähendamises. Mehaanilise töötamise korral kasutatakse võimalikult kinnise ringlusega protsesse. Paberimasina selgitatud heitvett kasutatakse ringlusest toodangu ja jääkidega väljunud vee asendamiseks [4].

PVT võtted mehaanilise töötamisega puitmassitootmise jaoks:

- puidu kuivkoorimine;
- jäätmete töötlemise kaudu jäätmete vähendamine;
- veeringluse korraldamine mehaanilisel töötlusel;
- vee-eraldajatega veeahelate eraldamine puitmassi ja paberijaoskonnas;
- ringvoolu rakendamine paberijaoskonnast puidujaoskonda, kui tootmine on ühendatud;
- suurte puhvermahutite kasutamine protsessis tekkiva heitvee jaoks (kehtib keemilis-

termo-mehaanilise töötuse korral);

- heitvee eelpuhastuse ja bioloogilise puhastuse, ka keemilise sadestuse või flokulatsiooni läbi viimine.

Keemilis-termomehaanilise protsessi heitvee puhastamiseks on tõhus kasutada aeroobse ja anaeroobse töötuse kombinatsiooni. Soovitav lahendus täiustatud tehnoloogiaga ettevõtetes: väga saastunud heitvee töötlemiseks vesi aurustada ja kontsentraati põletada ning püdelikku aktiivselt töödelda [4].

PVT aasta keskmised heitmetasemed on saadud kirjeldatud võtteid kombineerides ning esitatud nii eraldi tootmisega ettevõtete kui kombinatide jaoks (Tabel 6).

Tabel 6 Parima võimaliku tehnoloogia (PVT) näitajad heitvees puitmassi mehaanilise töötlemise ja keemilis-mehaanilise töötlemise korral [4]

Saasteaine	PVT
Eriheitmed, m ³ /t	15-20
KHT, kg/t	10-20
BHT ₇ , kg/t	0,5-1,0
Heljum, kg/t	0,5-1,0
Üldfosfor, kg/t	0,005-0,01
Üldlämmastik, kg/t	0,1-0,2

Peroksiidtöötus puitmassi pleegitamisel annab veepuhastusele suurema orgaaniliste ainete koormuse. Seetõttu vastavad tabelis toodud vahemiku suuremad väärtused olukorrale tehastes, kus kasutatakse termomehaanilise puitmassi peroksiidpleegitust [4].

Atmosfääriheitmed pärinevad soojuse ja elektri tootmisest abikateldes. Parim võimalik tehnika õhusaaste vähendamiseks on soojuse regenereerimine jahvatamisel ning kergesti lenduvate süsinikühendite vähendamine. Soojuse ja energia tootmiseks põletatakse fossiilseid kütuseid või puidujäätmeid ning puukoort. Parim võimalik tehnika selles osas näeb ette jääkide vähendamist, nende regenereerimist, ümbertöötlemist ja taaskasutamist. Selleks võib korraldada jääkide kogumist ja vaheladustamist. Kui jääke protsessis

taaskasutada ei ole võimalik, siis tuleks seda teha mujal või põletada kateldes orgaaniline aine ning kasutada tekkiv energia. Eesmärk on vähendada prügimäele ladustatavaid jäätmeid. Värske auru ja elektrienergia säästmiseks saab keemilis-termomehaanilise puitmassitehastes kasutada regenereeritud protsessi soojust. Sel viisil ei ole tarvis kasutada värsket auru. Energiatarve: 2-3 MWh/t õhkuiva toodangu kohta [4].

3.1.1 Estonian Celli vastavus parimale võimalikule tehnikale

Estonian Cell puitmassitööstuses kasutatakse parimat võimalikku tehnikat (PVT), tänu millele suudetakse täita kõrgeimaid keskkonnanõudeid. PVT tagab tööstuse kõrge tõhususe nii puidu-, energia- kui ka veetarbimises. Väävli- ja kloorivaba tehnoloogia on väga keskkonnasõbralik, kasutusele võetud anaeroobne puhastusjaam suurendab seda omadust veelgi [17].

Kuna pleegitamiskemikaalina kasutatakse ainult vesinikperoksiidi ning mitte klooriühendeid, ei sisalda tekkiv reovesi toksilisi kloororgaanilisi ühendeid nagu tselluloositehaste puhul. Haavapuit ei sisalda terpeene ja kasutatavad immutuskemikaalid ei sisalda väävliühendeid, seetõttu ei teki tehase tegevuse käigus sulfaattselluloositehastele iseloomulikke halvastilõhnavaid väävelorgaanilisi ühendeid [18; 33].

Tehases kasutatakse 400 000 kuupmeetrit haavapuidu laaste minimaalse läbimõõduga 6 cm, 2,4 miljonit kuupmeetrit tehnoloogilist vett, kuni 16 miljonit Nm³ looduslikku gaasi ja 250 Gwh elektrienergiat. Kasutatav vesi lastakse pidevasse ringlusesse, mis tagab madala vee erikulu – 17 m³ tonni puitmassi tootmise kohta (PVT: 10-20 m³). Tehase tegevusest tulenevat heitvett puhastatakse aeroobses bioloogilises aktiivmudaprotsessis. Tekkivat gaasi taaskasutatakse kiirkuivati ja aurukatla töötamise tagamiseks. Energia erikulu 1800 kWh tonni puitmassi kohta (PVT: 3000 kWh/t) [18; 33].

Tehase andmete võrdlus PVT näitajatega on läbi viidud järgnevas alapeatükis.

3.2 Tehase keskkonnamõju

Keskkonnakompleksluba on suure keskkonnamõjuga ettevõtete tegevuse tulemusel tekkiva saaste vältimisele ja kontrollimisele suunatud keskkonnakorralduse vahend. Vastavalt tööstusheitmete seadusele annab keskkonnakompleksluba õiguse kasutada käitist viisil, mis tagab tegevuse võimalikult väikese mõju keskkonnale, inimese tervisele, heaolule, varale ja kultuuripärandile. Kompleksloaga sätestatavad nõuded peavad tagama vee, õhu ja pinnase kaitse ning tekkinud jäätmete käitlemise viisil, mis hoiab ära saastatuse kandumise ühest keskkonnaelemendist (vesi, õhk ja pinnas) teise [16].

Ettevõttele Estonian Cell väljastati Lääne-Virumaa Keskkonnateenistuse poolt 3. jaanuaril 2003. aastal keskkonnakompleksluba. Seoses uuendatud parima võimaliku tehnika järeldusi käsitleva otsuse avaldamisega puitmassi, paberi ja papi tootmiseks ning vajadusega viia luba vastavusse uuendatud vormiga, algatati kompleksloa muutmise menetlus. Muudetud keskkonnakompleksluba hakkas kehtima 15. oktoobril 2012. aastal [19].

Haavapuitmassitehase kompleksloas on sätestatud täpsustavad tingimused tehase heidete ja nende keskkonnamõjude seire osas [18; 33].

Tehase olulisimad keskkonnamõjud on seotud veekasutusega, mis hõlmab veevõttu Kunda jõest ning heitvee puhastamist ja juhtimist Mahu lahte. Samuti eraldub tehasest välisõhku saasteaineid ning tehase tegevusega kaasneb jäätmeteke. Oluline keskkonnaaspekt on ka suures koguses haavapuidu tarbimine.

3.2.1 Veekasutus

Toorvesi

Tehases kasutava toorvee kogus, mis võetakse Kunda jõest, on keskmiselt 6 600 m³ ööpäevas [19]. Keskkonnakompleksloaga on lubatud kasutada 10 000 m³ vett ööpäevas. Veekasutus aastal 2015 oli 2406 tuhat m³ [19], aastal 2016 võeti Kunda jõest vett 2500 tuhat m³ [20]. Keskkonnakompleksloaga on lubatud kasutada aastas 3360 tuhat m³ toorvett (Tabel 7) [18; 33]. Seega jääb tehase toorvee kasutamise maht tugevalt alla

lubatud piiride ega mõjuta Kunda jõe veevaru ega kalade kudemistingimusi [18; 33].

Tehas kasutab ka põhjavett, mida võeti 2016. aastal 9000 tuhat kuupmeetrit (Tabel 7) [20]. Andmeid lubatud põhjavee võtmise koguse kohta keskkonnakompleksloas ei esitata. Võetava vee arvestust tuleb pidada taadeldud veearvestiga pidevalt vee vooluhulka mõõtes [18; 33].

Tabel 7 2016. aastal tehase poolt kasutatud toorvee kogus võrrelduna kompleksloas lubatud veekogustega [18; 20]

	Veevõtt 2016		Kompleksloaga lubatud	
	m ³ /ööpäevas	m ³ /aastas	m ³ /ööpäevas	m ³ /aastas
Kunda jõgi	6 600	2 523 000	10 000	3 360 000
Põhjavesi	-	9 062 000	-	ei määrata

Toorvesi töödeldakse toorveepuhastusjaamas kemikaalidega ning selitatakse flokulaatorselitis. Liivafiltri abil filtreeritakse välja peenem fraktsioon ning seejärel pehmentatakse vett kationiitfiltrites [19]. Tehases retsirkuleeritakse vett vastuvoolu ning kasutatakse korduvalt kokku seitsmel erineval tehnoloogilisel operatsioonil. Säärane tegevus vastab parimale võimalikule tehnikale [18; 33].

Heitvesi

Kogu tehases tekkiv reovesi juhitakse reoveepuhastisse ning väike kogus vett aurustub ka tootmisprotsessi käigus. Tehase reoveepuhastustehnoloogia koosneb mehaanilisest eelpuhastusest, eelflotatsioonist, ühtlustusmahutitest, jahutustornidest, anaeroobsest reaktorist, aeroobsest aktiivmudapuhastist, selitusbasseinist ning järelflotatsioonist. Saepuru ja puidukiud eraldatakse protsessist võreseadme ja trummelsõelte abil, primaarflotatsioonis eraldatakse peened puidukiud ja lahustunud orgaanilise aine osised. Tekkiv vaht suundub mudatöötlusesse. Reovesi jahutatakse ning suunatakse bioloogilisse protsessi.

Alates 2014. aastast on töös ka anaeroobne reaktor, kus biolagunev reostus (KHT) muundatakse hapnikuvabas keskkonnas metaaniks (CH₄), süsinikdioksiidiks (CO₂) ja uueks biomassiks [19]. Anaeroobse reaktori kasutamine on vastavuses parima võimaliku

tehnikaga [4].

Aeroobses biopuhastuses lagundatakse orgaaniline aine mikroorganismide abil. Osa aktiivmudast juhitakse aeratsioonibasseini tagasi ning ülejääk suunatakse mudatöötlemissüsteemi, kus tekkiv biomuda kõrvaldatakse protsessist [19].

Kunda tehase puhastatud reovesi ehk heitvesi juhitakse Mahu lahte, kus heitvee suubla asub 2,4 kilomeetri kaugusel rannajoonest ning umbes 12 meetri sügavusel [19]. Heitvee suunamisel merre puuduvad olulised mõjud väljalasu ümbruse merekeskkonnale, samuti ei põhjusta tegevus olulist kahjulikku piiriülest mõju [18; 33].

2016. aastal juhti keskkonda 2300 tuhat m³ heitvett [20]. Kompleksloaga on lubatud süvamerelasu kaudu Soome lahte juhtida 3000 tuhat m³ reovett, seega jääb ettevõtte tegevus lubatud piiridesse [18; 33].

Kasutusel olev reovee süvapuhastusprotsess vastab PVT nõuetele (Tabel 8). Võrreldes eelmiste aastatega, on tehase koormusnäitajad järk-järgult langenud. Erandina saab välja tuua KHT, mis on 2015. aastal veidi tõusnud. Üldiselt vastavad heitvee kvaliteedinäitajad PVT nõuetele või jäävad isegi allapoole piiri.

Tabel 8 Estonian Celli viimaste aastate keskmised heitvee kvaliteedinäitajad võrrelduna PVT nõuete ja Rauma tehasega [4; 19]

Näitaja, kg/t	2013	2014	2015	PVT	Rauma
KHT	11,1	11,1	11,4	10-20	11,2
BHT ₇	0,7	0,44	0,33	0,5-1,0	0,38
Heljum	0,63	0,45	0,48	0,5-1,0	0,32
Üldfosfor	0,005	0,005	0,005	0,005-0,01	0,007
Üldlämmastik	0,115	0,09	0,09	0,1-0,2	0,05

Tabelis 8 on võrreldud Kunda heitvee kvaliteedinäitajaid ka PVT rakendamise näitena esitatud Rauma integreeritud tselluloosi- ja paberitehase kvaliteedinäitajatega. Suurim erinevus on üldlämmastiku puhul, mille tasemed erinevad kahe tehase vahel pea poole võrra.

Kaks korda kuus seiratavad heitvee kvaliteedinäitajaid (BHT₇, KHT, HA, Nüld, Püld,

SO₄, pH) jäävad ka kompleksloas määratud lubatud piiridesse (Tabel 9). Võrreldes Rauma tehasega on näitajad pea poole võrra kõrgemad.

Tabel 9 Estonian Celli heitvee kvaliteedinäitajad võrrelduna kompleksloas esitatud nõuetega ja Rauma tehasega [18; 20; 4]

Näitaja	Kunda 2016		Kompleksloaga lubatud		Rauma
	kontsentr. mg/l	kogus t/a	kontsentr. mg/l	kogus t/a	kontsentr. mg/l
KHT	809	1899	1250	3750	401
BHT ₇	24	58	128	384	14
Heljum	32	75	50	150	12
Üldfosfor	0,41	0,97	0,63	1,89	0,2
Üldlämmastik	7,9	18,9	12,7	38,1	1,8

Rauma tselluloosi- ja paberitehas

Soomes asuv Rauma integreeritud tselluloosi- ja paberitehas toodab kaetud ja katmata graafilist paberit. Tselluloositehasega samal maa-alal asub puitmassitehas, tallõli rafineerimistehas, biokütuse jaam, neli paberimasina liini, koheva puitmassi liin, koorimistehas, kaks veskit, pinnaveetöötlusjaam, ühendatud bioloogilise reoveetöötlusjaam tööstus- ja munitsipaalreoveele ja tööstusjäätmete hoidla.

Rauma tehase tootlus on 600 000 tonni sulfaattselluloosi aastas, millest 150 000 tonni on kohev puitmass ja 128 000 tonni on kalandeeritud paber ja kergekaaluline kaetud paber. Õlirafineerimistehase tootlus on 100 000 tonni aastas. Biokütuse jaam toodab kütet ka Rauma linnale.

Tehas on PVT rakendamise näitena välja toodud oma uuendusliku reoveepuhastusprotsessi tõttu, kus tselluloosi- ja paberitehase reoveed segatakse Rauma linna reoveega ning töödeldakse aktiivmuda meetodil. Tselluloositehase vooluhulk on 29 364 m³, paberitehase vooluhulk 35 800 m³ ja Rauma linna vooluhulk 10 424 m³ ööpäevas. Bioloogilises töötusjaamas vajavad bakterid ellujäämiseks kindlat minimaalset lahustuva biolaguneva orgaanilise aine ja toitainete kontsentratsiooni, mis saavutatakse õigesti dimensioneeritud süsteemis. Tehas on projekteeritud nii, et stabiilselt on tagatud minimaalne BHT

kontsentratsioon ning toitaineid lisatakse vajadusel süsteemi, et tagada bioloogilise puhastuse efektiivsus. Sel viisil ei muuda BHT või toitainete koormuse mõõdukas suurenemine heitvee kontsentratsiooni. Vooluhulga suurendamine protsessides või biopuhastuses hoopis suurendab reostuskoormust, sest kontsentratsioon jääb samaks. Tahkete setete kontsentratsioon pärast sadestust sõltub vooluhulgast ning ka see suureneb vooluhulga suurenemisel ning seetõttu tõuseb ka kogukoormus [4].

3.2.2 Elektrienergia ja gaasi kasutamine

Ettevõtte kasutab tootmiseks elektrienergiat ja gaasi. Ettevõtte tarbib ligikaudu 3% kogu Eestis tarbitavast elektrienergiast, mis teeb temast Eesti suurima elektrienergia tarbija. 2014. aastal tarbiti 214 794 MWh ja 2015. aastal 223 512 MWh elektrienergiat.

Kuni 2013. aastani kasutas ettevõtte soojust tootmiseks maagaasi. Parima võimaliku tehnika rakendamiseks on alates 2014. aastast järk-järgult maagaasi asendatud biogaasiga, mida toodetakse 2013. aastal rajatud biogaasikompleksis. Kompleks töötab täisvõimsusega alates 2015. aastast ning seal on toodetud üle 5 000 000 m³ biogaasi.

Looduslikku gaasi kulus 2014. aastal 13 800 tuhat Nm³ ning 2015. aastal 11 800 tuhat Nm³. 2015. aastal tarbitud 3500 Nm³ biogaasi asendas loodusliku maagaasi koguse kolmandiku võrra [19].

Kompleksloaga lubatud maagaasi kogus on 23 000 tuhat m³ aastas. Energia ja kütuse tõhusaks kasutamiseks on kompleksloas välja toodud, et tuleb pidada arvestust tarbitava elektri ja maagaasi koguste üle [18; 33].

3.2.3 Mõju välisõhule

Tehase olulisim atmosfääri saastav seade on puitmassi helveskuivati. Välisõhku juhitud saaste sisaldab tavalisi gaasikütuse põlemisprodukte, millele lisandub kuivatusprotsessis ka veeaur ning puitmassiosakeste tolmu. Suurem osa tolmu eraldatakse püüdesüklonis. Õhusaastet põhjustab ka tootmisprotsessi käivitamiseks vajalikku tehnoloogilist auru tootev katlamaja. Lisaks saastavad välisõhku ka puidu immutamine ja jahvatamine, kus kasutatakse kemikaale. Seadmetest väljuv gaas pestakse ja kondenseeritakse skruberis,

mis püüab enamuse lisanditest kinni. Haava immutuskemikaalid ei sisalda halvastilõhnavaid väevliühendeid, samuti ei teki terpeene, nagu okaspuidu töötlemisel [19].

3.2.4 Jäätmehooldus

Tehase tegevusega kaasneb jäätmeteke. Enamuse jäätmemahust moodustavad puukoor ning biopuhasti jääkmuda, ülejäänud jäätme hulga moodustavad pakendid, olmejäätmed ning ohtlikud jäätmed (Tabel 10) [19].

Tabel 10 Haavapuitmassitehases tekkivate jäätmete kogused [18; 19]

Jäätmeliik	Kompleksloaga lubatud, t/a	2013	2014	2015
Puukoor	71 400	23 475	21 468	21 130
Saepuru	5 000	2 168	2 272	2 252
Biomuda	9 200	6 850	6 955	6 112
Paber- ja katongpakend	25	19	11	2
Puitpakend	20	3	-	-
Vanaõli, määrdeained	85	13	14	18
Ohtlike ainete pakendid	30	7	6	0,5
Segaolmejäätmed	300	44	32	38

Jääkmuda segatakse puukoortega ning komposteeritakse lahtistes aunades tehase territooriumil, mille tulemuseks on kvaliteetne kompost. Komposti kasutatakse põllumajanduses ja haljastuses. Ülejäänud jäätmed sorteeritakse võimalikult suures ulatuses, et vähendada prügimäele ladustatavat jäätme hulka [19]. Jäätmekäitlus ei mõjuta oluliselt keskkonda, mis asub väljaspool tehase territooriumi [18; 33].

3.2.5 Puidukasutus

Toorainena kasutatakse tehases üle 400 000 m³ haavapuitu aastas (Tabel 11). Tehase tootmistehnoloogia võimaldab kasutada ka seni väheväärtuslikuks peetud madala

kvaliteediga puitu – mõningase värvimuutuse ja südamikumädanikuga puit on lubatud. Madalad kvaliteedinõuded võimaldavad kasutusele võtta seismajäänud haavametsi ning südamikumädanikku nakatunud puid [19]. Säärane haavapuidu kasutamine mõjub soodsalt metsamajandusele [18; 33]. Käsitletakse nii peen- kui ka jämemeatejali (läbimõõduga 6-60 cm) [19]. Haavapuidu kulu järk-järguline vähendamine tooteühiku kohta (Tabel 11) viitab parimale võimalikule tehnoloogiale [18; 33].

Tabel 11 Puidukasutus [19]

Puidu kogused	2014	2015
Ostetud puitmaterjal (m ³)	440 542	459 787
Sertifitseeritud puit (m ³)	229 155	253 157
Puidukulu (m ³ /aastas)	435 216	438 696
Puidukulu (m ³ /toote tonn)	2,61	2,59

Kogu tarnitav paberipuu on FSC sertifitseeritud või kontrollitud päritoluga. Ettevõttele on väga oluline sertifitseeritud puidu osakaal. Puitu tarnitakse Eestist, kuid kuna Eesti erametsa puit ei ole valdavalt sertifitseeritud, siis tarnitakse vajalik sertifitseeritud puidu kogus Läti Riigimetsast ja Venemaalt. Kontrollitud päritolu tähendab, et puit ei ole raiutud geneetiliselt muundatud puidukasvatuse aladelt ega istandustest, millega on asendatud looduslik mets. Samuti ei raiuta puitu aladelt, kus rikutakse inim- või tavaõigusi või tegeletakse õigusrikkumistega. Välistatud on ka puit, mis raiutakse metsadest, mille kaitseväärtused on ohustatud.

Ettevõttel on FSC sertifikaat NC-COC-009128 juunist 2011. Samuti on ettevõttel alates märtsist 2012 PEFC sertifikaat (NC-PEFC/COC-000002) [19].

3.2.6 Kemikaalide kasutamine

Ettevõttes kasutatakse suurel hulgal kemikaale. Tootmisprotsessis kasutatavad kemikaalid on vesinikperoksiid, naatriumhüdroksiid, magneesiumhüdroksiid, naatriumsilikaat, väävelhape ja EDTA (etüleendiamiintetraädikhape dinaatriumsool). Veepuhastusjaamas kasutatakse soolhapet, polüalumiiniumkloriidi, fosforhapet, naatriumhüpokloritit, karbamiidi ja polümeere [19].

Tootmisprotsessis kasutatavad kemikaalid:

- vesinikperoksiid (H_2O_2), mis on vajalik puitmassi pleegitamiseks, valgesuse tõstmiseks;
- naatriumhüdroksiid ja magneesiumhüdroksiid, mis tekitavad leeliselise keskkonna, et vesinikperoksiidi reaktsiooni intensiivistada, samuti tõsta massi tugevusomadusi;
- naatriumsilikaat, mida kasutatakse vesinikperoksiidi stabiliseerimiseks;
- EDTA ehk etüleendiamiintetraetaanhape, mida kasutatakse vesinikperoksiidi efektiivsuse tõstmiseks ning raskmetallide ebasoovitava mõju vältimiseks [19].

Kelaadina kasutatav EDTA heidetakse tootmisprotsessi lõpus heitveega veekogusse. Kuna EDTA on halvasti biolagunev, võib see tekitada ulatuslikku keskkonnakahju. EDTA suudab veekogudes setetena esinevaid raskmetalle remobiliseerida, need omakorda võivad veekogudes akumulioneeruda ning jõuda joogivette. Kelaadi keskkonnamõju välja selgitamiseks tuleks uurida selle biolagunevust protsessi käigus ja keskkonda emiteeritavat kogust. Mõju leevendamiseks tuleks vähendada kemikaali kasutamise kogust protsessi optimeerides või võtta kasutusele mõni alternatiivne kelaat, et puitmassi pleegitusaste ei väheneks [4].

Veepuhastuses kasutatavad kemikaalid:

- polüalumiiniumkloriid, mis on vajalik vee ebapuhtuse helvestamiseks ja sadestamiseks;
- soolhape, mida kasutatakse toorveepuhastuses pehmendite regeneratsiooniks;
- karbamiid ja fosforhape, mida lisatakse bioloogilisse protsessi toitainetena;
- polümeerid, mida kasutatakse koagulatsiooniprotsesside paremaks toimimiseks ning muda veetustamiseks [19].

3.3 Raskmetallide sisaldus tehase heitvees

Raskmetallide akumulatsioon haavapuidus on faktor, mis võib mõjutada puitmassi ja paberi kvaliteeti ja vastupidavust ning häirida paberitootmise protsessi. Puitmassi tootmiseks kasutatavas puidus on tihti leidunud metalle nagu Fe, Mn, Cu, Al, Ca, Mg, Zn, Co ja Ba. Fe, Cu ja Mn, mis katalüseerivad tselluloosi hüdrolüüsi. Metallioonid

mõjutavad pleegitamata või mehaanilise puitmassi paberi tumedust [12].

Kunda haavapuitmassitehase ettevõttel Estonian Cell esineb probleeme karmistuvate keskkonnanõuete täitmisega. Eelkõige on probleemid seotud tsingi kõrgete tasemetega ettevõtte heitvees.

3.3.1 Probleemi olemus

Keskkonnaministeeriumi määrus nr 77 „Prioriteetsete ainete ja prioriteetsete ohtlike ainete nimistu, prioriteetsete ainete, prioriteetsete ohtlike ainete ja teatavate muude saasteainete keskkonna kvaliteedi piirväärtused ning nende kohaldamise meetodid, vesikonnaspetsiifiliste saasteainete keskkonna kvaliteedi piirväärtused, ainete jälgimisnimekiri“ on kehtestatud veeseaduse alusel. Määrus näeb ette raskmetallide piirväärtused pinnavees, millele vastavalt ei tohi tsingi ja selle ühendite sisaldus ületada väärtust 10 µg/l (Tabel 12) [22].

Tabel 12 Vesikeskkonna saasteained ja nende keskkonna kvaliteedi piirväärtused [22]

Nr	Metall	Piirväärtus, µg/l
1	Arseen ja selle ühendid	10
2	Baarium ja selle ühendid	100
3	Kroom ja selle ühendid	5
4	Kroom VI ²	5
5	Tina ja selle ühendid	3
6	Tsink ja selle ühendid	10
7	Vask ja selle ühendid	15
8	Kaadmium ja selle ühendid (olenevalt vee karedusklassist)	0,45-1,5
9	Plii ja selle ühendid	14
10	Elavhõbe ja selle ühendid	0,07
11	Nikkel ja selle ühendid	34

1. jaanuaril 2017. aastal kehtima hakanud Vabariigi Valitsuse määruse nr 99 „Reovee puhastamise ning heit- ja sademevee suublasse juhtimise kohta esitatavad nõuded, heit- ja sademevee reostusnäitajate piirmäärad ning nende nõuete täitmise kontrollimise meetmed“ lisas 3 nimetatud muudatuste järgi on tsingi ja selle ühendite lubatud piirväärtus heit- ja sademevees 50 µg/l (Tabel 13) [23].

Tabel 13 Heit- ja sademevee reostusnäitajate piirmäärad [23]

Nr	Reostusnäitaja	Piirväärtus, µg/l
1	Kaadmium ja selle ühendid	5
2	Elavhõbe ja selle ühendid	1
3	Plii ja selle ühendid	14
4	Nikkel ja selle ühendid	34
5	Arseen ja selle ühendid	10
6	Baarium ja selle ühendid	100
7	Kroom ja selle ühendid	50
8	Tina ja selle ühendid	3
9	Tsink ja selle ühendid	50
10	Vask ja selle ühendid	15

Keskkonnasõbralik tootmine ja keskkonnaaspektide igakülgne arvestamine ning tulemuslikkuse süsteemne hindamine on osa ettevõtte juhtimissüsteemist [15]. Seetõttu tunneb ettevõtte muret kõrgeenenud tsingisisalduse üle puhastatud heitvees, millest võetud proovidest selgus, et see ületab eelnimetatud määrustes esitatud nõudeid (Tabel 14).

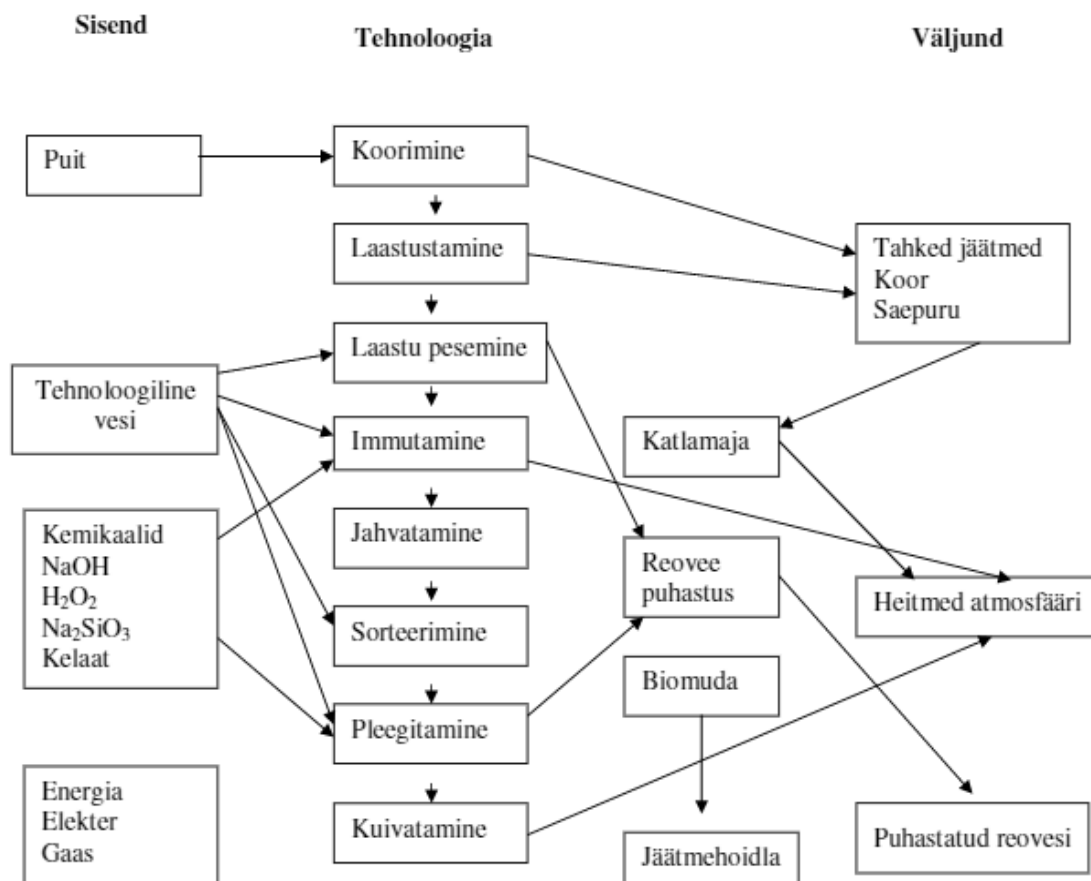
Seoses sellega tellis ettevõtte Tallinna Tehnikaülikooli Keskkonnatehnika instituudilt (praegune Ehituse ja arhitektuuri instituut) eksperthinnangu, mille eesmärgiks oli kaardistada puitmassitehase tootmisprotsessi käigus tekkivad tsingi allikad. Samuti kirjeldati eksperthinnangus võimalikke ainevoogusid ning koostati ettevõtte tsingibilanss [21].

Tabel 14 Raskmetallide sisaldus ettevõtte heitvees [21]

Metall	KMM 77	VVM 99	EstCell proovid								TTÜ proovid			Keskmine
	µg/l	µg/l	µg/l								µg/l			µg/l
			22.07	10.12	1.02	11.02	1.03	30.05	23.08	11.10	21.10	28.10	17.11	
Cd	0,45-1,5	5	4,8		1,8	1,9	2,5	1,2	3,4					2,9
Cr	5	50	2,4		5,7	6,3	5,5	2,5	3,2					4,6
Ni	34	34	3,1		5	5,8	4,9	3,1	3,9					4,5
Pb	14	14	4		1,3	1,6	2	0,58	3,8					2,5
Zn	10	50	258	125	450	380	440	131	290	370	265	180	240	300
Cu	15	15	15		22	14	14	17	8,5					14,7
Hg	0,07	1	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,026					0,015

Ka eksperthinnangu käigus võetud proovid kinnitasid väga kõrget tsingisisaldust (Tabel 14), mille allikate määramiseks uuriti tehase sisendeid tsingisisalduse osas. Neli põhilist sisendit Kunda haavapuitmassitehases on:

- tootmisesse Kunda jõest võetav tehnoloogiline vesi;
- olmeks võetav põhjavesi;
- toorainena kasutatav haavapuit;
- tootmisprotsessis kasutatavad kemikaalid (Joonis 16).



Joonis 16 AS Estonian Cell tootmisprotsess [21]

Tehase mitmetes tehnoloogiaprotsessides kasutatakse erinevaid kemikaale (Tabel 15). Mitte ükski kasutatavatest kemikaalidest ei sisalda tsiingi ühendeid. Seega saab välistada tsiingi sattumise puitmassi kemikaalidest [21].

Tabel 15 AS Estonian Cell haavapuitmassi tootmises kasutatavad kemikaalid [21]

Nimetus	Alltegevusvaldkond või tehnoloogiaprotsess	Kogus, t/a
MgSO ₄	Puidu immutamine	483
Na ₂ SiO ₃	Puidu immutamine, pleegitus	10500
Karbamiid	Reovee puhastus	1911
Bentoniit	Reovee puhastus	1575
Lubjapiim	Toorvee töötlus	
Lubjapulber Ca(OH) ₂	Toorvee töötlus	2100
Magneesiumhüdroksiid	Puidu immutus ja pleegitamine	1600
Naatriumhüdroksiid NaOH	Puidu immutus ja pleegitamine	37590
Vesinikperoksiid H ₂ O ₂	Puidu immutamine, pleegitamine	26250
Väävelhape H ₂ SO ₄	CTMP tehas	1743
Soolhape HCl	Toorvee töötlus	1050
Fosforhape H ₃ PO ₄	Reoveepuhastus	860
Dietüleenetriamiinpentaäädikhape	Puidu immutamine, pleegitamine	1030
Etüleendiamiintetraäädikhape	Puidu immutamine, pleegitamine	1030
Polüalumiiniumkloriid	Reoveepuhastus ja toorvee töötlus	4494
Naatriumhüpoklorit NaOCl	Toorvee töötlus	42
Raudsulfaat	Reoveepuhastus ja toorvee töötlus	420
Polümeer	Reoveepuhastus, mudatöötlus	210

Ööpäevas võetakse Kunda jõest tehnoloogilisteks vajadusteks keskmiselt 6 000 m³ vett. Võetud veeproovid näitavad, et toorvees leidub vähe tsinki – toorvesi läbib eelnevalt veepuhastuse ning keskmiseks tsingisisalduseks on 4,2 µg/l.

Olmeks kasutatava põhjavee osakaal on toorvee kogusega niivõrd tühine, et seda tsingibilansis ei arvestatud.

Järelikult võib heitvee suure tsingisisalduse allikaks olla toorainena kasutatav haavapuit, mida tõestasid ka haavapuidust võetud väga kõrge tsingisisaldusega proovid (Tabel 16) [21]. Tabelis 16 on välja toodud ka metallisisaldus Kundas tsemenditolmuga saastatud aladel uuritud haavapuidus. Ka nendes puudes on tsingisisaldus kõrge [12]. See võib viidata asjaolule, et ka Estonian Celli tehases kasutatakse toorainena saastatud aladelt raiutud puitu. Suur osa tehasesse tarnitavast puidust pärineb Eesti metsadest ning ei ole välistatud, et kasutatakse lähedalasuvaid Kunda haabasid, mis on kasvanud tsemenditööstuse tõttu tugevalt saastunud aladel.

Tabel 16 Metallide sisaldus tehases kasutatavas haavapuidus ja Kunda tsemenditolmuga saastatud aladel kasvavas haavapuidus [12; 21]

Metall	EstCell haavapuit, mg/kg			Kunda haavapuit, mg/kg
Cd	0,141			0,10
Cr	0,3			0,56
Ni	0,102			
Pb	0,121			0,09
Zn	4,1-10	10-15	36	14,7
Cu	0,416			8,8
As	0,01			

Haavapuitu satub tsink loodusest ning inimtegevuse tagajärjel. Tsingisisaldus sõltub paljudest teguritest – puu kasvukohast, vanusest ja muldade keemilisest koostisest. Lahustuvad tsink-orgaanilised kompleksid, mis esinevad peamiselt olmereovees, on muldades väga mobiilsed ja seetõttu taimedele kergesti kättesaadavad.

Puidus sisalduv raskmetallide kogus varieerub taimeositi – juurtes, koores, lehtedes, okstes ning tüves on metallide akumulatsioon erinev. Puitmassi tootmiseks kasutatakse küll vaid haavapuu tüveosa ja muu eemaldatakse, kuid vähesel määral on metallid ka puuosade vahel translokeeruvad. See võib viidata ka haavapuu kasvukoha suurenenud õhusaastele, mis on lehtede ja puukoore kaudu akumulbeerunud ka puutüvesse [8]. Samuti võivad haavapuud olla kasvanud pinnasel, mis on saastatud varasemate kaevandus- või tööstusprotsesside tõttu. Põhjus võib peituda ka haabade juurestiku vahelistes mükoriisades, mis akumulbeerivad keskkonnast tsinki ja annavad selle edasi haabade biomassile [21].

Täiendav tsingisisaldus võib tekkida puitmassi tootmisel pleegitusprotsessi tagajärjel. Puitmassi pleegitamine põhineb ligniini lõhustamisel – selleks kasutatakse põhikemikaalina vesinikperoksiidi (H_2O_2). Vajalik on saavutada leeliseline keskkond, mis saadakse naatriumhüdroksiidi (NaOH) lisamisega. Peroksiidi lagunemine on soovimatu reaktsioon ning selle stabiliseerimiseks kasutatakse naatriumsilikaati. Efektiivse pleegitusprotsessi tagamiseks on tarvis tagada nende ainete optimaalne suhe ning sobiv temperatuur ja pH-tase. Peroksiidi lagunemist katalüseerivad raskmetallid, mille kõrvaldamiseks kasutatakse kelaativaid aineid nagu EDTA. EDTA on tavaline kelaat, mis põhjustab metalliioonide lahustuvust ning hoiab ära nende reageerimist peroksiidiga [21].

Optimaalne pH väärtus on 10,5 – kõrgema pH puhul hakkab peroksiid lagunema. Puitmassi pleegitusprotsessis on aga tarvis hoida lahuse pH üle 11,5, sest siis hakkab vesinikperoksiid lagunema ning saavutatakse kõrge valgusesusega toodang. Tsink aga muutub lahustuvaks, kui pH on suurem kui 10,1. Tsink on puidu ligniinide koostises ning leeliselises keskkonnas viiakse tsink puidukiududest lahusesse. Vesilahuses laguneb tsinkhüdroksiid $Zn(OH)_2$ hüdroksiidiooniks ($ZnOH^+$) ja katiooniks (Zn^{2+}). Puitmassi pleegitusprotsessis esineb tsink seega lahustunud kujul ning selle sisaldus on väga kõrge [21]. Seda kinnitasid ka väga suure tsingisisaldusega (890-1400 $\mu g/l$) proovid, mis võeti päeval, kui tehases toodeti kõrge valgusesusega puitmassi (HT) kõrgel pH tasemel (Tabel 17) [21].

Tabel 17 Tsingi sisaldus erineva kvaliteediga puitmassi tootmisetappides [21]

Etapp	Ühik	21.10.2016	28.10.2016	17.11.2016
		ASPEN 350B	450 HB	HT
Kunda jõgi	µg/l	1.9 /1,3	10 / 9	
Veepuhastusjaam	µg/l	4,2		
Pleegitus	µg/l	893	980 /920	1400 / 1 000
Reaktor	µg/l	377	120 / 12	290 / 51
Heitvesi	µg/l	265 / 265	180 /180	250 /240
Hakkepuit	mg/kg	4,1		
Biomuda	mg/kg	68,3		
Vahepleegitus, filtraat	µg/l	755	740 /700	900 / 730

Eelkirjeldatud tsingi kõrge lahustuvus puitmassi tootmisprotsessi käigus on vaid oletatav põhjus, miks esineb tsinki kõrgetes kogustes tehase reovees. Läbi viidud eksperthinnang käsitles AS Estonian Cell soovil väga kitsast uurimisala, keskendudes vaid tsingile, aga ka vase kontsentratsioonid olid mõnes proovis liialt kõrged ega vastanud esitatud nõuetele (Tabel 14). See viitab laiemale probleemile ja asjaolule, et heitvee nõuetele mittevastavus võib olla seotud ka teiste raskmetallidega. Tuleks uurida raskmetallide ja teiste protsessis osalevate elementide suhteid ja koosmõju, mis võib olla nii vaenulik kui ka sünergistlik (Tabel 18).

Tabel 18 Taimes sisalduvate elementide koostmõju [8]

Element	Vaenulikud elemendid	Sünergistlikud elemendid
Ca	Al, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn	Cu, Mn, Zn
Mg	Al, Be, Ba, Cr, Mn, F, Zn, Ni, Co, Cu, Fe	Al, Zn
P	Al, As, B, Be, Cd, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Si, Sr, Zn	Al, B, Cu, F, Fe, Mo, Mn, Zn
K	Al, B, Hg, Cd, Cr, F, Mo, Mn, Rb	-
S	As, Ba, Fe, Mo, Pb, Se, Zn	F, Fe
N	B, F, Cu, Mn	B, Cu, Fe, Mo
Cl	Br, I	-
Na	Mn	-
Si	B, Mn	-

Tallinna Tehnikaülikooli Keskkonnatehnika instituudi poolt koostatud eksperthinnangus esitatud mõõtmisandmeid on vähe ja tulemused väga varieeruvad, mistõttu on raske indikeerida probleemi tegelikku allikat. Tehase heitvee kõrgeenenud tsingisisalduse põhjuse leidmiseks tuleks käesoleva töö autori arvamuse kohaselt vaadelda kõiki tehases kasutatavaid erinevaid paberitootmisprotsesse pikema ajaperioodi jooksul ning võtta proove kõikide neis esinevate ainete kohta. Uuring tuleks teha mitte ainult tsingi, vaid ka teiste metallide osas, et koostada laialdasem ainebilanss. Sel viisil oleks võimalik saada põhjalik ülevaade, millises tootmisetapis kriitiline tsingi kontsentratsioon tekib ja uurida lähemalt, mis seda põhjustab.

Kui aga optimaalse tootmisprotsessi korral on tsingi esinemine tehase reovees paratamatu, siis tuleks mõelda selle puhastamisele.

3.3.2 Reovee efektiivsem puhastamine

Tehases kasutatav reoveepuhastusprotsess hõlmab mehaanilist eelpuhastust, eelflotatsiooni, ühtlustusmahuteid, jahutustorne, anaeroobset reaktorit, aeroobset aktiivmudapuhastit, selitusbasseini ning järeflotatsiooni [19].

Kasutatav tehnoloogia vastab küll parima võimaliku tehnoloogia nõuetele reostusnäitajate osas, kuid raskmetallide eemaldamisel ei ole see piisavalt efektiivne. Erinevate sorptsiooniliste protsesside tulemusena akumulēerub tsink biopuhasti aktiivmudas, mis suunatakse hiljem reoveepuhastile, kust jõuab tsink heitveega loodusesse [21].

Tsink, nagu ka teised raskmetallid, on looduses püsiv element ning võib põhjustada olulisi keskkonnaprobleeme. Veekogudes ja meres võib tsink tekitada organismidele pöördumatuid tervisekahjustusi ning sattuda toiduahelasse. Tsingi poolestusaeg on pikk – mullas, mis sisaldab 2210 mg/kg tsinki, kahaneb tsingi sisaldus poole võrra 70-81 aasta jooksul [8]. Kriitiline mürgine tsingitase taime lehtedes on umbes 100 mg/kg. Tsingi kõrge kontsentratsioon lehtedes ja juurtes võib põhjustada toidutootmise vähenemise ning madal kontsentratsioon lehtede deformatsiooni [14].

Reoveepuhasti asjatu tsingiga koormamise vältimiseks võib olla ekspertide sõnul lahenduseks biopuhastuses digestaadi eraldi käitlemine [21]. Vastavalt parimale võimalikule tehnikale (PVT) soovitatakse väga saastunud heitvee töötlemiseks vesi aurustada ja kontsentraati põletada ning püdelikku (šlammi) aktiivselt töödelda [4].

Maailmas on kasutusel mitmeid raskmetallide eemaldamise meetodeid nagu koagulatsioon-flokulatsioon, flotatsioon, keemiline sadestamine, ioonvahetus, adsorptsioon, membraanfiltratsioon ning elektrokeemilised meetodid [24].

Keemiline sadestamine

Keemiline sadestamine on efektiivne ja siiani kõige rohkem kasutust leidnud protsess tööstuses [25]. Sadestusprotsessis reageerivad kemikaalid raskmetallide ionidega ning moodustavad lahustumatuid sademeid. Sademed saab veest eraldada setitamise või filtratsiooniga. Tavaliselt koosneb keemiline sadestamine hüdroksiidide sadestamisest ja sulfiidide sadestamisest [24].

Hüdroksiidide sadestamine on laialdaselt kasutatud protsess, sest see on odav ja lihtne [26]. Metallide lahustuvus minimiseeritakse pH tasemel 8-11, sejärel eemaldatakse metallide hüdroksiidid flokulatsiooni ja sadestamisega. Protsessis kasutatakse erinevaid hüdroksiide sõltuvalt hinnast ja kasutuslihtsusest – eelistatuim hüdroksiid on lubi. Samas võib see meetod tuua probleeme, sest ideaalne pH tase ühe metalli jaoks võib muuta teise

metalli lahustuvaks [24].

Sulfiidsadestamine on samuti efektiivne protsess metallide eemaldamiseks. Peamine eelis selle tehnika kasutamiseks on metallide madalam lahustuvus. Seega võib metallide eemaldamine toimuda laias pH vahemikus, erinevalt hüdroksiidmeetodist. Metallsulfiidide setted on tihedamad ning nende veest eraldamine hõlpsam.

Keemiline sadestamine on efektiivne vaid kõrge metallisisalduse korral ning väikeseid koguseid sellega veest eemaldada on raske. Samuti on meetod keskkonnavoimulik ning tekitab palju muda, mida on raske käidelda. Parema tulemuse saavutamiseks võib keemilist sadestamist kombineerida ka teiste meetoditega, näiteks nanofiltratsiooni või ioonvahetusprotsessidega [24]. Kombineerides lubjaga sulfiidsadestust ja nanofiltratsiooni pH-tasemel 9-10, on võimalik vähendada tsingisisaldust (32 mg/L) efektiivsusega 99% [24]. Kunda puitmassitehase reovee tsingisisaldus jääks selle puhastusprotsessi jaoks ilmselt liiga madalaks.

Kuna tavalised sadestid ei pruugi metalliioone piisavalt efektiivselt siduda või tekitavad liialt suurt keskkonnariski, kasutavad paljud ettevõtted metallide sadestamiseks kelaate. Viimasel ajal on sünteesitud uusi kelaate BDP ja HTDC, mis on mõlemad võimelised eemaldama veest metalle kuni sisalduseni 0,5 mg/L [24].

Ioonvahetus

Ioonvahetust on kasutatud raskmetallide eemaldamiseks, sest meetodil on lai töötlemisvõimsus, kõrge eemaldusefektiivsus ja kiire kineetika. Ioonvahetuses kasutatavatel sünteetilistel või looduslikel vaikudel on spetsiifiline võime vahetada reovees metallidega katioone.

Peamiselt eelistatakse sünteetilisi vaike, sest nendega saab raskmetallid veest peaaegu täielikult eemaldada [27]. Kui raskmetalle sisaldav reovesi juhitakse katioonidest läbi, vahetatakse metallioonid vaigul olevate vesinikioonide vastu. Lisaks sünteetilistele vaikudele võib kasutada ka tseoliiti. Tseoliit on odav ja looduses rohkelt esinev silikaatmineraal, mille abil on võimalik pH-tasemel 5 eemaldada tsink täielikult (Tabel 19) [24].

Tabel 19 Raskmetallide eemaldamine ioonvahetuse abil, kasutades tseoliiti [24]

Metall	Sisaldus, mg/L	Optimaalne pH	Puhastus- efektiivsus, %	Tseoliidi kulu, g/kg
Ni	25	7	93,6	15
Zn	65,4-654	5	100	25
Pb	1036	4	55	20

Ioonvahetust kasutatakse laialdaselt, kuigi kasutatavad vaigud renegeneeritakse keemiliste reagentidega, mis tekitab omakorda saastust. Samuti on meetod kallis – eriti kui töödelda suurt reoveekogust, mis sisaldab väikeses koguses raskmetalle [24].

Adsorptsioon

Adsorptsioon on efektiivne ja ökonoomiline raskmetallide reoveest eemaldamise meetod. Selle käigus liiguvad metalliosakesed lahustunud olekust tahke aine pinnale, kus see seotakse füüsiliste ja keemiliste raktsioonide käigus [28]. Adsorptsiooniprotsess on paindlik disaini ja opereerimise suhtes ja väljuv vesi on kõrge kvaliteediga. Adsorptsioon võib olla pöörduv ning adsorbente saab regenereerida sobiva desorptsiooniprotsessiga.

Adsorbendina kasutatakse laialdaselt aktiivsütt (AC) tänu selle suurtele mikro- ja mesopooridele, mis moodustavad suure eripinna. Tänapäeval pole aktiivsüsi enam eriti kättesaadav ning suurenenud on selle hind. Et raskmetallide ja saasteainete adsorptsioon ei langeks, kasutatakse lisanditena parkhapet, magneesiumi, pindaktiivseid aineid [24].

Adsorptsiooniprotsessis julgustatakse kasutama adsorbendina naturaalseid materjale, põllumajanduslikke jäätmeid või tööstuslikke kõrvalprodukte, mis on soodsad ja lihtsasti kättesaadavad. Naturaalsete adsorbentidena võib kasutada tseoliiti, savi, turbasammalt. Põllumajanduslike jäätmete seast on üha enam hakatud kasutusele võtma riisikestasid, neemipuu koori, pähklikoori jpm. Tööstuslikest kõrvalproduktidest saab tõhusalt kasutada lendtuhka, kõrgahju muda. Puidutööstuse puhul saab adsorbendina kasutada ligniini. Tsingi eemaldamiseks reoveest on edukalt kasutatud ka pulbristatud jääkmuda, kuivatatud mikrovetikaid ning bentoniiti [29].

Puidutööstuses tekkivat saepuru saab samuti kasutada adsorbendina. See sisaldab mitmeid orgaanilisi aineid nagu ligniin, tselluloos ja hemitselluloos, mis suudavad erinevate mehhanismide abil siduda metallioone. Töödeldes haava või kuuse saepuru naatriumhüdroksiidiga NaOH (kiudude paisutamiseks) ja naatriumkarbonaadiga Na₂CO₃, muutuvad materjali adsorbeerimisomadused – see on seotud adsorptsioonipiirkonna suurenemisega materjali pinnal. Võrreldes töötlemata saepuruga, on keemiliselt töödeldud saepuru tunduvalt efektiivsem metallide adsorbent – eriti tsingi ja vase osas. NaOH koguse suurendamine adsorbeerimise efekti ei suurenda ja kemikaali optimaalseks koguseks peetakse 1% [30].

Näiteks, töödeldes haavapuidu saepuru väävelhappega H₂SO₄, on võimalik saavutada pH-tasemel 5 vase puhastusefektiivsus 92,4% [30]. Keemiliselt töötlemata saepuru puhastusefektiivsus vase puhul on vaid 47% [30]. Adsorptsiooni efektiivsus metallide eemaldamisel oleneb eelkõige kasutatavast adsorbendist. Biosorptsioon on üsna uus protsess, mis kogub maailmas populaarsust ning on paljulubav [24].

Membraanfiltratsioon

Erinevat tüüpi membraanidega teostatavat membraanfiltratsiooni peetakse efektiivseks, lihtsaks ja ruumisäästvaks raskmetallide ärástusviisiks. Kasutatavateks membraanprotsessideks on ultrafiltratsioon, pöördosmoos, nanofiltratsioon ja elektrodialüüs. Keskkonnatehnikas on pöördosmoos populaarust koguv protsess, mille käigus juhitakse reovesi läbi membraani, mis püüab kinni suure osa saasteainetest.

Kui tsingisisaldus reovees jääb vahemikku 64-170 mg/L, on pöördosmoosi abil võimalik eemaldada metall pea 99% efektiivsusega (Tabel 20). Pöördosmoosi negatiivseks aspektiks on protsessi kõrge energiatarve ja membraani taastamine. Nanofiltratsiooni abil on võimalik vähendada efektiivselt vase sisaldust [24].

Tabel 20 Raskmetallide eemaldamine membraanfiltratsiooni abil [24]

Membraantehnoloogia	Metall	Sisaldus	Puhastus- efektiivsus, %	Tingimused
Pöördosmoos	Cu, Ni	500 mg/L	99,5	Rõhk 5 atm
Pöördosmoos	Cu	20-100 mg/L	70-95	Pöördosmoos madalal rõhul, kombineeritud elektrolüüsiga
Pöördosmoos	As	<500 µg/L	91-99	
Pöördosmoos	Ni, Zn	Ni: 44-169 mg/L Zn: 64-170 mg/L	99,3 98,9	Rõhk 1100 kPa
Pöördosmoos +nanofiltratsioon	Cu	15 mg/L	95-99	Kombinatsioon flotatsioonist ja membraanfiltratsioonist rõhul 3,8 baari

Membraanfiltratsiooniga on võimalik eemaldada raskmetalle väga efektiivselt, kuid meetod on kallis ja kompleksne. Samuti esineb probleeme membraani konserveerimise ja madala pealevooluga [24].

Koagulatsioon ja flokulatsioon

Raskmetallide eemaldamiseks kasutatakse ka koagulatsiooni ja flokulatsiooni, millele järgnevad setitamine ja filtratsioon. Koaguleerimisel neutraliseeritakse kolloide eraldavad jõud ning tekivad helbed. Koagulantidena kasutatakse tavaliselt alumiiniumit, raudsulfaati ja raudkloriidi, mis eemaldavad metalle efektiivselt ka väikeste koagulandikoguste juures. Flokulatsiooni käigus tekivad helveste vahele polümeerid, need liituvad ja tekivad suuremad klombid või aglomeraadid. Seejärel on helbeid lihtne veest eemaldada filtratsiooni või flotatsiooni abil. Flokulantidena kasutatakse polüalumiiniumkloriidi (PAC), polüakrüülamidi (PAM) või polüraudsulfaati (PFS), kuid nende abil ei ole võimalik eriti efektiivselt raskmetalle veest eemaldada. Seetõttu peaks pärast koagulatsiooni-flokulatsiooni järgnema muu reoveepuhastusmeetod [24].

Flotatsioon

Flotatsiooni kasutatakse tänapäeval laialdaselt. Protsessi käigus eraldatakse raskmetallid veest, lisades lahusesse õhumulle. Lahustunud hapniku flotatsioon,ioonflotatsioon ja sadestusflotatsioon on peamised raskmetallide eemaldamiseks kasutatavad flotatsiooniprotsessid.

Lahustunud hapniku mikro-mullide külge kinnituvad vees hõljuvad ained, moodustades aglomeraate, mis on veest madalama tihedusega ning tõusevad veepinnale, kust need eemaldatakse mudana.

Ioonflotatsiooni käigus moodustatakse pindaktiivsete ainete abil hüdrofoobsed metallioonid ning eemaldatakse neid pidevalt õhumullidega. Maksimaalsed puhastusefektiivsused plii, vase ja kaadmiumi korral on vastavalt 89,95%, 81,13% ja 71,17%.

Sadestusflotatsiooni korral moodustuvad sademed, mida õhumullidega pidevalt eemaldatakse. Sõltuvalt metallisisaldusest vees, võib sadestus tekkida metallhüdrosiidide moodustumisel soola või spetsiifilise anioonina (sulfiid, karbonaat jms). Kroomi sisalduse vähenemiseefektiivsus on meetodi puhul pH-tasemel 8 kuni 96%.

Elektrokeemilised tehnoloogiad

Elektrokeemilisteks meetoditeks on elektrokoagulatsioon, elektroflotatsioon ja elektrosadestus. Seoses karmistuvate keskkonnanõuetega reoveepuhastuse osas on elektrokeemilised tehnoloogiad viimase kahe kümnendi jooksul maailmas palju kasutust leidnud [24].

Elektrokoagulatsioon seisneb koagulantide kohapeal genereerimises – seda tehakse alumiiniumi- või rauaioone alumiiniumi või raua elektroodidest elektrilise lahustamise teel. Metallioonide moodustumine toimub anioonis ja vesinikgaas vabastatakse katioonist. Vesinikgaas aitab flokuleerunud osakestel veepinnale tõusta [31].

Elektroflotatsioon on vedelikust tahke aine eemaldamise protsess, mille käigus tõusevad saasteained vee pinnale tänu väikestele vesinikgaasi- ja hapnikumullidele, mis moodustuvad vee elektrolüüsil. Elektroflotatsiooni käigus on võimalik edukalt

tööstuslikust reoveest raskmetalle eemaldada. Optimaalsete parameetrite korral on puhastusefektiivsus pea 99% (Tabel 21).

Elektrosadestust kasutatakse peamiselt reovees sisalduvate metallide taastamiseks. See on „puhas“ tehnoloogia, mille käigus ei teki püsivaid jääke ning metallide tagasisaamise protsent jääb vahemikku 40-90%.

Tabel 21 Raskmetallide eemaldamine reoveest elektrokeemiliste meetodite abil [24]

Meetod	Metall	Sisaldus, mg/L	Optimaalne pH	Puhastus- efektiivsus, %
Elektrokoagulatsioon	Mn	100	7	78,2
Elektrokoagulatsioon	Ni, Zn	217-248	6	100
Elektrokoagulatsioon	As	2,24	8,3	99
Elektrokoagulatsioon	Cr	1470	1,84	100
Elektroflotatsioon	Zn	20	7	96
Elektroflotatsioon	Ni, Cu	100	6	98-99

Elektrokeemilised reoveepuhastusmeetodid on kiired ja hästi kontrollitavad meetodid, mis nõuavad vähem kemikaalide kasutamist ning toodavad vähem muda. Seevastu nõuavad need meetodid suurt alginvesteeringut ning neid iseloomustab kõrge elektrikulu [24].

Vastavalt kodulehel välja toodud seisukohtadele peab Estonian Cell oluliseks oma tootmistegevusest põhjustatud keskkonnamõjude väljaselgitamist, kontrollimist ja negatiivsete keskkonnamõjude vähendamist. Samuti kohustub rakendama sobivaid tehnoloogiaid, et hoida kontrolli all oma tegevuse keskkonnamõjusid [15]. Kuna raskmetallidega saastumine on oluline keskkonnaprobleem, tuleks Estonian Celli haavapuitmassitehasel kindlasti kasutusele võtta tõhusamad reovee puhastustehnoloogiad. Need ei pruugi olla majanduslikult tasuvad, kuid aitaksid leevendada ettevõtte poolt põhjustatud keskkonnamõju. Sobivaima meetodi valimine sõltub metallide kontsentratsioonist, reovee koostisest, alginvesteeringu võimalusest ning hoolduskuludest, käitise paindlikkusest ja usaldusväärsusest ning keskkonnamõjust [32].

Kokkuvõte

Tänapäeval kasutatakse tselluloosi tootmiseks enamasti sulfaatmeetodit või sulfitmeetodit. Sulfittselluloosi omadused on sulfaattselluloosist halvemad, kuid puidu kulu on väiksem ja tootmine odavam. Toodet nimetatakse puitmassiks, kui selles on säilinud kõik puidu keemilised komponendid. Levinud on pleegitatud keemilis-termomehaanilise puitmassi (BCTMP) tehnoloogia, mida kasutatakse ka Kunda haavapuitmassitehases Estonian Cell. Oluliselt väiksema energiakuluga meetod on leelisperoksiidpuitmassi (APMP) tehnoloogia, mille abil on võimalik toota kõrgema valgесusega puitmassi. Tselluloosi- ja puitmassitoodetest valmistatakse peamiselt paberit ja pappi. Nii tselluloosi kui ka puitmassi tootmisel lahutatakse puit kiududeks, mille omadused peavad vastama paberiliikide nõuetele.

Raskmetallide akumulatsioon puidus on faktor, mis võib mõjutada puitmassi ja paberi kvaliteeti ning nende eemaldamine reoveest võib osutuda keeruliseks. Raskmetallide juhtimine loodusesse võib põhjustada ulatuslikku keskkonnakahju, sest raskmetallid on oma toksilisuse ja akumulatsioonivõime tõttu kõige ohtlikumad looduslikud saasteained – need osutavad negatiivset mõju kõikidele ökosüsteemi osadele. Tsingi kõrge sisaldus puidus on tingitud kasvupiirkonna omadustest – haavapuu on saasteainete suhtes tolerantne ning võimeline kasvama tugevalt saastatud aladel, adsorbeerides endasse suurtes kogustes saasteaineid. Metallide akumulatsioon sõltub puude ainevahetuslikest protsessidest, mis on väga kompleksed ja iga isendi puhul laialdaselt varieeruvad.

Kunda haavapuitmassitehas Estonian Cell vastab oma tegevusega parimale võimalikule tehnikale ning selle keskkonnamõju jääb kompleksloas esitatud nõuete piiridesse. Kahjuks on ettevõtte hädas kõrge tsingisisaldusega heitveeproovides. Ka vase kontsentratsioon ületas aeg-ajalt esitatud nõudeid. Kõrge tsingisisalduse üheks allikaks on kasutatav tooraine – haavapuit, mis sisaldab suures koguses tsinki. Kõrgem tsingisisaldus võib olla tingitud ka tehases kasutatavatele tootmisprotsessidele iseloomulikest reaktsioonidest ja nähtustest. On tõenäoline, et tsink muutub lahustuvaks puitmassi

pleegitamiseks vajalike optimaalsete tingimuste elluviimisel, misjärel väljub tehast reoveega.

Eelkirjeldatud nähtused on vaid võimalikud põhjused, millest tehase heitvee kõrge tsingisisaldus võib saada alguse. Täpsema järelduse tegemiseks on soovitatav uurida põhjalikult tehase kõiki tootmisetappe, nendes esinevaid reaktsioone ning koostada laialdasem ainebilanss, mis hõlmab kõiki protsessis esinevaid raskmetalle. Lähteandmed, mis olid kasutada vastavalt Estonian Cell soovile Tallinna Tehnikaülikooli eksperthinnagus, ei olnud piisavad põhjaliku ainebilansi tegemiseks.

Kui optimaalse tootmisprotsessi rakendamiseks on tsingi lahustuvus ja kõrge sisaldus reovees vältimatu, saab ja tuleb keskkonnale lasuvat koormust vähendada reovee efektiivsema puhastamisega. Üha karmistuvate keskkonnanõuete järgimiseks kasutatakse raskmetallide eemaldamiseks erinevaid meetodeid nagu keemiline sadestamine, ioonvahetus, adsorptsioon, membraanfiltatsioon, koagulatsioon-flokulatsioon, flotatsioon ning elektrokeemilised meetodid. Kõigil raskmetallide reoveest eemaldamise meetoditel on loomupärased eelised ja piirangud.

Kunda puitmassitehase puhul oleks heaks lahenduseks adsorptsioon naturaalsete materjalidega ehk biosorptsioon, mis on maailmas populaarsust koguv paljulubav protsess. Adsorbendina saaks hõlpsasti kasutada tehases tootmisjäätina tekkivat saepuru, mis sisaldab metallioone siduvaid aineid (ligniin, tselluloos, hemitselluloos). Ilmselt suureneks meetodi kasutamisega kemikaalide kulu, samuti võib esineda teisigi negatiivseid aspekte. Meetodi keskkonnamõju ja investeeringute vajadus, samuti sobivus Kunda puitmassitehases rakendamiseks hõlmab laiemat analüüsi, mis käesoleva töö piiridesse ei mahu.

Käesoleva uurimistöö eesmärk on täidetud ning aktuaalse keskkonnaprobleemi olemusele lähemale jõutud. Loodetavasti mõistavad paljud tööstusettevõtted, et nende tegevusega lasub keskkonnale koormus, mille mõju võib olla palju arvatust palju suurem. Tööd oli autori jaoks väga huvitav koostada – eelkõige tänu reaalse probleemi olemasolule ja teema aktuaalsusele. Töö põhineb paljudel erinevatel kirjandusartiklidel ning uuringutel, mille andmete koondamine andis autorile laialdaselt uusi teadmisi ja analüüsioskust ning suurendas huvi uuritava valdkonna kohta.

Summary

The common processes for pulp and paper mills are the sulphate pulping process and the sulphite pulping process. The properties of sulphite pulp are generally not as good as those of sulphate pulp, at the same time the wood consumption and overall costs are lower. One of the processes for mechanical pulping are bleached chemithermomechanical pulp (BCTMP) process, which is used by the Kunda pulp mill Estonian Cell, and alkaline peroxide mechanical pulp (APMP) process. The main difference is that the APMP process has lower energy consumption and it allows to produce pulp with higher brightness. All these processes are used for separating the wood fibres from one another and producing different papermaking products.

Heavy metal acculation in wood is a factor which may affect the quality of paper and pulp, also the removal of heavy metals from wastewater may become difficult. This may cause extensive damage to the environment due to the recalcitrance and persistence of heavy metals. Heavy metal pollution has become one of the most serious environmental problems today because of its negative effect on every part of the ecosystem. The high concentration of zinc in aspen wood is caused by the properties of the growth area – aspen is very tolerant and capable of growing on heavily contaminated sites, adsorbing high amounts of pollutants. Heavy metal accumulation in aspen wood depends on complexed metabolic processes, which are widely varying in case of every individual plant.

Pulp mill Estonian Cell in Kunda is applying the best available technique (BAT) in chemithermomechanical pulping and its environmental impact meets the requirements of the integrated environmental permit. Unfortunately the company is having trouble with high zinc and copper concentrations in their wastewater to meet the increasingly stringent regulations. The problem may be caused by high metal concentration in aspen wood, which is the main raw material for the industry. Higher zinc concentration may also be caused by characteristic reactions of the pulp producing process. It is probable that zinc becomes soluble in the implementation of optimal conditions for bleaching process and

exits with wastewater.

Described phenomenons are only potential reasons for the high zinc concentration in pulp mill wastewater. To gain further information, it is recommended to examine the reactions that take place in every production phase of the mill. The source materials in the expert opinion by Tallinn University of Technology are insufficient for putting together a thorough balance of substances.

If high zinc concentration is inevitable for exploitation of optimal pulp process, the impact on environment can and should be reduced by the implementation of more effective wastewater treatment. Various methods for heavy metal removal from wastewater have been used. These technologies include chemical precipitation, ion-exchange, adsorption, membrane filtration, coagulation-flocculation, flotation and electrochemical methods. These techniques can be employed to remove heavy metals, but they all have their inherent advantages and limitations.

In case of Kunda pulp mill the author recommends biosorption, which is a relatively new process that has proven very promising for the removal of heavy metals from wastewater. As an adsorbent the mill could use its industrial by-product – sawdust, which contains various organic compounds (lignin, cellulose, hemicellulose) that could bind heavy metal ions. The environmental impact of the method and suitability for Kunda pulp mill requires a wider analysis.

The purpose of this thesis is fulfilled and the nature of a topical environmental problem is analysed. Hopefully many industrial plants realise the wider environmental effects of their activity and adopt measures to minimize them. For the author, putting together this thesis has been very interesting due to the topicality and comprehensiveness of the environmental issue. Analysing the data based on various literary articles and research studies has given the author new knowledge and analytical skills, as well as raised interest for the topic.

Kasutatud kirjandus

- [1] Reiska, R. Tselluloosi tehnoloogia. [WWW]
http://www.kk.ttu.ee/puit/Puittoodete_tehnoloogia/Tselluloosi_tehnoloogia.pdf
(12.12.2016)
- [2] Reiska, R. Keemilise puitmassi tehnoloogia. [WWW]
http://www.kk.ttu.ee/puit/Puittoodete_tehnoloogia/Keemilise_puitmassi_tehnoloogia.pdf (12.12.2016)
- [3] Horizon Pulp & Paper Ltd kodulehekül. [WWW] www.horizon.ee (12.03.2017)
- [4] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board – *Industrial Emissions Directive 2010/75/EU. Integrated Pollution Prevention and Control.*
- [5] Raid, L. Haavapuu ootused / AS Estonian Cell. [WWW] <http://empl.ee/wp-content/uploads/2015/08/Haavapuu.-Lauri-Raid..pdf> (20.12.2016)
- [6] Ncube, E., Pliiri, B. Concentrations of heavy metals in Eucalyptus and Pinus wood sawdust and smoke, Copperbelt Province, Zambia. – *Maderas: Ciencia Y Tecnología*. 2015, 17(3), 585-596. [Online] Academic Search Complete (30.11.2016)
- [7] Khalilova, H., Mammadov, V. Assessing the anthropogenic impact on heavy metal pollution of soils and sediments in urban areas of Azerbaijan's oil industrial region. – *Polish Journal Of Environmental Studies*. 2016, 25(1), 159-166. [Online] Academic Search Complete (30.11.2016)
- [8] Kabata-Pendias, A. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. : CRC Press, 2001.

- [9] Poikolainen, J. Mosses, epiphytic lichens and tree bark as biomonitors for air pollutants – specifically for heavy metals in regional surveys. [WWW] <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9514274792.pdf> (1.12.2016)
- [10] Gupta, S., Nayek, S., Bhattacharya, P. Effect of air-borne heavy metals on the biochemical signature of tree species in an industrial region, with an emphasis on anticipated performance index. – *Chemistry & Ecology*. 2011, 27(4), 381-392. [Online] Academic Search Complete (5.12.2016)
- [11] Tsikritzis, I., Ganatsios, S., Duliou, G., Sawidis, D. Heavy metals distribution in some lichens, mosses, and trees in the vicinity of lignite power plants from West Macedonia, Greece. – *Journal of Trace and Microprobe Techniques*. 2002, 20(3), 395–413.
- [12] Mandre, M. Heavy metals uptake and accumulation by the hybrid aspen in alkalised soil. – *Water, Air and Soil Pollution*. 2014, 225(1), 1–9.
- [13] Watmough, S. A. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. – *Environmental Pollution*. 1999, 106, 391-403.
- [14] Kord, B., Kord, B. Heavy metals in pine (*Pinus eldarica* Medw.) tree barks as indicator of atmospheric pollution. – *Bioresources*. 2011, 6(2), 927-935. [Online] Academic Search Complete (30.11.2016)
- [15] AS Estonian Cell kodulehekül. [WWW] www.estoniancell.ee (12.02.2017)
- [16] Tööstusheite seadus. – *Riigi Teataja* I, 2016, 23, 8.
- [17] Estonian Cell väärindab haava paberipuud: ekspordiväärtus kasvab enam kui 5 korda. [WWW] http://www.estoniancell.ee/user_upload/2014keskkonnaleht.pdf (21.12.2016)
- [18] AS Estonian Celli poolt Kundasse rajatava haavapuitmassitehase keskkonnamõju hindamine ja keskkonnakompleksluba. [WWW] <http://www.ebrd.com/english/pages/project/eia/34548est.pdf> (25.12.2016)

- [19] Keskkonna- ja vastutustundliku ärijuhtimise aruanne 2016. AS Estonian Cell haavapuitmassitehas. [WWW]
http://www.estoniancell.ee/user_upload/keskkonnaaruanne_2016_final.pdf
(25.12.2016)
- [20] AS Estonian Cell haavapuitmassitehase veekasutamise aruanne, 2016.
- [21] Loigu, E., Pachel, K., Sokk, O. AS Estonian Cell haavapuitmassitehase tšingi bilanss. Ekspert hinnang. – Tallinna Tehnikaülikool, 2016.
- [22] Prioriteetsete ainete ja prioriteetsete ohtlike ainete nimistu, prioriteetsete ainete, prioriteetsete ohtlike ainete ja teatavate muude saasteainete keskkonna kvaliteedi piirväärtused ning nende kohaldamise meetodid, vesikonnaspetsiifiliste saasteainete keskkonna kvaliteedi piirväärtused, ainete jälgimisnimekiri. – *Riigi Teataja* I, 2016, 10, 6.
- [23] Reovee puhastamise ning heit- ja sademevee suublasse juhtimise kohta esitatavad nõuded, heit- ja sademevee reostusnäitajate piirmäärad ning nende nõuete täitmise kontrollimise meetmed. – *Riigi Teataja* I, 2016, 6, Lisa 3.
- [24] Fu, F., Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. – *Journal of Environmental Management*. 2011, 92(3), 407-418. [Online] ScienceDirect (10.03.2017)
- [25] Ku, Y., Jung, I.L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. – *Water Research*. 2001, 35(1), 135-142. [Online] Web of Science (20.02.2017)
- [26] Huisman, J.L., Schouten, G., Schultz, C. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. – *Hydrometallurgy*. 2006, 83, 106-113. [Online] Science Direct (2.01.2017)
- [27] Alyüz, B., Veli, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. – *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 167, 482-488. [Online] ScienceDirect (20.02.2017)

- [28] Barakat, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. – *Arabian Journal of Chemistry*. 2011, 4(4), 361-377. [Online] ScienceDirect (3.03.2017)
- [29] Zwain, H.M., Mohammadtaghi, V., Irvan, D. Waste material adsorbents for zinc removal from wastewater: A comprehensive review. – *International Journal of Chemical Engineering*. 2014, 1-13. [Online] Hindawi (22.02.2017)
- [30] Wan Ngah, W.S., Hanafiah, M.A. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. – *Bioresource Technology*. 2007, 99, 3935-3948. [Online] ScienceDirect (3.03.2017)
- [31] Chen, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. – *Separation and purification technology*. 2004, 38(1), 11-41. [Online] ScienceDirect (3.03.2017)
- [32] Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S, Lo, W. H., Babel, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. – *Chemical Engineering Journal*. 2006, 118(1-2), 83-98. [Online] ScienceDirect (10.03.2017)
- [33] AS Estonian Cell keskkonnakompleksluba nr 1, 2003.
- [34] Aksoy, A., Demirezen, D. Fraxinus excelsior as a Biomonitor of Heavy Metal Pollution. [WWW]
<http://www.pjoes.com/pdf/15.1/Pol.J.Environ.Stud.Vol.15.No.1.27-33.pdf>
 (30.03.2017)
- [35] Tošić, S., Alagić, S., Dimitrijević, M., Pavlović, A., Nujkić, M. Plant parts of the apple tree (*Malus spp.*) as possible indicators of heavy metal pollution. – *Ambio*. 2016, 45(4), 501-512. [Online] Springer (10.03.2017)
- [36] Petrova, S., Velcheva, I., Yurukova, L. Horse chestnut (*Aesculus hippocastanum* L.) as a biomonitor of air pollution in the town of Plovdiv (Bulgaria). – *J. BioSci. Biotech*. 2012, 1(3), 241-247. [Online] ReasearchGate (10.03.2017)

- [37] Bargagli, R., Monaci, F., Agnorelli, C. Oak leaves as accumulators of airborne elements in an area with geochemical and geothermal anomalies. – *Environmental Pollution*. 2003, 124(2), 321-329. [Online] ScienceDirect (20.03.2017)
- [38] Rossini Oliva, S., Mingorance, M.D. Assessment of airborne heavy metal pollution by aboveground plant parts. – *Chemosphere*. 2006, 65(2), 177-182. [Online] ScienceDirect (20.03.2017)
- [39] Petrova, S., Yurukova, L., Velcheva, I. Possibilities of using deciduous tree species in trace element biomonitoring in an urban area (Plovdiv, Bulgaria). – *Atmospheric Pollution Research*. 2014, 5(2), 196-202. [Online] ScienceDirect (25.03.2017)
- [40] Superville, P-J., de Winter, N., Phung, A.T., Proix, N., Baeyens, W., Gao, Y. Radial metal concentration profiles in trees growing on highly contaminated soils. – *Chemosphere*. 2017, 172, 80-88. [Online] ScienceDirect (25.03.2017)
- [41] Tomašević, M., Aničić, M., Jovanović, Jc., Perić-Grujić, A., Ristić, M. Deciduous tree leaves in trace elements biomonitoring: A contribution to methodology. – *Ecological Indicators*. 2011, 11(6), 1689-1695. [Online] ScienceDirect (25.03.2017)
- [42] Alahabadi, A., Ehrampoush, M.H., Miri, M. A comparative study on capability of different tree species in accumulating heavy metals from soil and ambient air. – *Chemosphere*. 2017, 172, 459-467. [Online] ScienceDirect (2.04.2017)
- [43] Sawidis, T., Breuste, J., Mitrovic, M., Pavlovic, P., Tsigaridas, K. Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European cities. – *Environmental Pollution*. 2011, 159, 3560-3570. [Online] ScienceDirect (2.04.2017)

Lisa 1 Raskmetallide sisaldus puudes, mõõdetuna erinevate riikide linna- ning tööstuspiirkondades

Riik	Puuliik	Peamine saasteallikas	Taimeosa	Raskmetallide sisaldus, mg/kg															
				Linnapiirkond								Tööstuspiirkond							
				Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd
Iraan ¹	<i>Eldari mänd (P. eldarica)</i>	Liiklus, tööstus, tänavatolm	Koor	2,85	11,10			14,22	59,70	20,24		5,55	14,84			18,48	63,90	33,82	
Soome ²	Harilik mänd (<i>P. sylvestris</i>)	Metalli-sulatusahjud, kaevandused	Koor	0,46	3,53	102,00	47,00	0,96	5,98	18,54	0,30								
Eesti ³	Hübriidhaab (<i>P. tremula x tremuloides</i>)	Tsemendi-tööstus	Oksad	0,15	7,07	12,46	6,98		0,22	45,30	0,75	0,41	6,48	13,28	4,63		0,30	40,70	0,31
			Koor	0,22	3,72	10,83	11,16		0,11	105,33	1,10	0,19	3,75	13,08	7,94		0,26	103,17	0,61
			Tüvi	0,24	2,87	7,23	1,41		0,08	11,08	0,29	0,56	8,80	10,10	1,70		0,09	14,70	0,10
			Lehed	0,15	6,65	38,57	55,85		0,12	223,33	1,14	0,29	5,50	54,80	42,80		0,14	179,00	0,33
Kreeka ⁴	<i>Must mänd (P. nigra)</i>	Ligniidi-elektrijaamad	Lehed									2,90	6,11		48,20	4,03	1,93		0,19
	<i>Must pappel (P. nigra)</i>		Lehed									2,00	6,52	228,30	39,00	8,07	0,83		0,41
Türgi ⁵	Harilik saar (<i>F. excelsior</i>)	Liiklus, inimtegevus	Lehed	1,63	16,21			27,04	18,41	29,41	0,43	2,05	10,03			21,86	11,50	18,72	0,34
Serbia ⁶	Õunapuu (<i>Malus spp.</i>)	Vasesulatus-ahjud	Oksad		226,00			2,35	68,60	70,80	1,12		291,00			1,58		71,00	1,06
			Lehed		267,20			4,22	38,60	96,40	1,99		419,00			9,38	47,10	125,30	1,91
			Juured		380,00			5,20	33,30	52,60	1,44		459,00			7,20	25,50	65,40	1,40
			Vili		34,00			3,69	2,44	9,68	0,20		19,00			2,84	1,50	12,00	0,23
Bulgaaria ⁷	Hobukastan (<i>A. hippocastanum</i>)	Mootor-transport	Lehed	0,25	8,20				2,75		0,24								
Itaalia ⁸	Karvane tamm (<i>Q. pubescens</i>)	Kaevandamine	Lehed									1,27	6,02	151,00	188,00	8,21	0,61	19,70	0,05
Hispaania ⁹	Itaalia mänd (<i>P. pinea</i>)		Lehed									0,01-1,88	8,8-172,1	101-513	8,9-266,1		0,05-23,4		
			Koor									0,01-1,54	6,3-232,7	56-574	10,9-118,5		0,05-25		
			Tüvi									0,01-0,78	1,1-12,1	2,8-18	1,6-45,5		0,05-6,1		
Zambia ¹⁰	Harilik mänd (<i>P. sylvestris</i>)	Kaevandamine, liiklus	Saepuru	28,20				67,40	32,80		28,20								

Riik	Puuliik	Peamine saasteallikas	Taimeosa	Raskmetallide sisaldus, mg/kg																																							
				Linnapiirkond								Tööstuspiirkond																															
				Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd																								
Bulgaaria ¹¹	Harilik vaher (A. platanoides)	Erinevad tööstused, liiklus	Lehed	0,65	5,60	252,00			1,83	22,30	0,22	0,41	6,00	113,00			1,90	13,30	0,10																								
	Hobukastan (A. hippocastanum)		Lehed	0,71	9,30	135,00			2,18	24,60	0,17	0,11	8,00	88,00			1,70	11,60	0,17																								
	Arukask (B. Pendula)		Lehed	1,20	5,30	249,00			2,66	140,00	0,25	0,31	4,50	89,00			1,17	104,00	0,17																								
Prantsusmaa ¹²	Hõbepaju (S. alba)	Metallisulatus-ahjud	Tüvi									5,6-9,0								5,0-5,7	44,4-48,2	4,2-5,8																					
	Sanglepp (A. glutinosa)		Tüvi									2,40								4,00	16,00	0,29																					
	Mägivaher (A. pseudoplatanus)		Tüvi									2,70								0,80	7,10	0,17																					
Serbia ¹³	Harilik vaher (A. platanoides)	Liiklus	Lehed																																								
			pesemata																	1,88-2,61	12,0-17,0	381-953	205-377	1,62-2,30	5,14-11	16-49	0,06-0,13																
			pestud																	1,2-1,78	7,07-13,07	183-516	182-457	1,47-2,07	3,55-7,98	14-50	0,05-0,5																
	Arukask (B. Pendula)		Lehed																																								
			pesemata																																	0,56-3,07	7,26-7,58	167-237	30-46	2,48-3,42	3,04-5,39	40-61	0,04-0,16
			pestud																																	0,53-1,34	5,37-6,09	113-224	36-50	2,04-3,14	2,46-4,05	32-64	0,04-0,08
	Harilik pärn (T. cordata)		Lehed																																								
			pesemata																																	1,06-2,40	11,0-64,0	371-567	43-103	1,2-3,35	3,85-6,06	19-32,46	0,02-0,07
			pestud																																	0,52-1,39	9,93-21	160-304	47-82	1,19-1,87	2,40-4,25	15-25	0,01-0,07
	Hobukastan (A. hippocastanum)		Lehed																																								
			pesemata																																	0,93-1,95	11,0-18,0	325-530	49-117	0,87-2,16	3,88-5,93	17-24	0,01-0,04
			pestud																																	0,56-1,19	8,85-21	208-297	55-116	0,74-1,49	2,49-3,77	15-18	0,01-0,03

Riik	Puuliik	Peamine saasteallikas	Taimeosa	Raskmetallide sisaldus, mg/kg																	
				Linnapiirkond								Tööstuspiirkond									
				Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd		
Iraan ¹⁴	Harilik saar (<i>F. excelsior</i>)	Liiklus	Lehed	5,80				0,13				28,51				0,39					
			Koor	3,22				3,05				42,96				0,68					
	Sanglepp (<i>A. glutinosa</i>)		Lehed	4,18				0,95				30,31				0,46					
			Koor	6,70				7,81				37,95				0,51					
	Jalakas (<i>U. umbraculifera</i>)		Lehed	3,16				2,05				21,38				0,36					
			Koor	4,79				1,63				17,66				0,52					
	<i>Eldari mänd (P. eldarica)</i>		Lehed	3,08				3,71				42,57				0,62					
			Koor	6,76				5,27				33,25				0,71					
Austra ¹⁵	Must mänd (<i>P. nigra</i>)	Lehed	0,42	4,88	163,52				2,46												
		Koor	0,41	18,36	171,99				5,98												
Serbia ¹⁵	Must mänd (<i>P. nigra</i>)	Sõidukid, metallitööstus	Lehed	0,58	25,39	319,41				14,45											
			Koor	0,83	37,90	327,28				15,57											
Kreeka ¹⁵	Must mänd (<i>P. nigra</i>)	Sõidukid, metallitööstus	Lehed	0,66	16,49	246,52				12,74											
			Koor	1,34	25,50	256,23				9,15											

¹Kord, B. Heavy metal levels in pine (*Pinus eldarica* Medw.) tree barks as indicators of atmospheric pollution [14].

²Poikolainen, J. Mosses, Epiphytic lichens and Tree bark as biomonitors for air pollutants – specifically for heavy metals in regional surveys [9].

³Mandre, M. Heavy metals uptake and accumulation by the hybrid aspen in alkalised soil [12].

⁴Tsikritzis, I., Ganatsios, S., Duliu, G., & Sawidis, D. Heavy metals distribution in some lichens, mosses, and trees in the vicinity of lignite power plants from West Macedonia, Greece [11].

⁵Aksoy, A., Demirezen, D. *Fraxinus excelsior* as a Biomonitor of Heavy Metal Pollution [34].

⁶Tošić, S., Alagić, S., Dimitrijević, M., Pavlović, A., Nujkić, M. Plant parts of the apple tree (*Malus* spp.) as possible indicators of heavy metal pollution [35].

⁷Petrova et al. Horse chestnut (*Aesculus hippocastanum* L.) as a biomonitor of air pollution in the town of Plovdiv (Bulgaria) [36].

⁸R. Bargagli et al. Oak leaves as accumulators of airborne elements in an area with geochemical and geothermal anomalies [37].

⁹Rossini Oliva, S., Mingorance, M.D. Assessment of airborne heavy metal pollution by aboveground plant parts [38].

¹⁰Ncube, E., Pliiri, B. Concentrations of heavy metals in Eucalyptus and Pinus wood sawdust and smoke, Copperbelt province, Zambia [6].

¹¹Petrova, S., Yurukova, L., Velcheva, I. Possibilities of using deciduous tree species in trace element biomonitoring in an urban area (Plovdiv, Bulgaria) [39].

¹²Superville, P-J., de Winter, N., Phung, A.T., Proix, N., Baeyens, W., Gao, Y. Radial metal concentration profiles in trees growing on highly contaminated soils [40].

¹³Tomašević, M., Aničić, M., Jovanović, Jc., Perić-Grujić, A., Ristić, M. Deciduous tree leaves in trace elements biomonitoring: A contribution to methodology [41].

¹⁴Alahabadi et al. A comparative study on capability of different tree species in accumulating heavy metals from soil and ambient air [42].

¹⁵Sawidis, T., Breuste, J., Mitrovic, M., Pavlovic, P., Tsigaridas, K. Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European cities [43].

