

KESKLAVOR  
Eesti Keskkonnauuringute Keskus

CENTRAL LAB  
Estonian Environmental Research Centre

**Prioriteetsete ohtlike ainete  
allikaanalüüs Halliste jões Abja-  
Paluoja piirkonnas reostusallika  
kindlaks määramiseks ning  
reostuse lõpetamiseks**

**Aruanne**

Tallinn 2014



**Töö nimetus: Prioriteetsete ohtlike ainete allikaanalüüs Halliste jões Abja-Paluoja piirkonnas reostusallika kindlaks määramiseks ning reostuse lõpetamiseks**

**Töö autorid: Mailis Laht, Vallo Kõrgmaa, Katri Voro**

**Töö teostaja:**

**Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ**

Marja 4D

Tallinn, 10617

Tel. 6112 900

Fax. 6112 901

[info@klab.ee](mailto:info@klab.ee)

[www.klab.ee](http://www.klab.ee)

**Lepingu nr: 3-2\_11/150-7/2012**

**Töö valmimisaeg: 01.03.2014**

**Töö on teostatud SA Keskkonnainvesteeringute Keskuse toel**

## Sisukord

1. Eessõna.....	5
2. Olemasolev olukord .....	6
2.1. Reostuse poolt ohustatud ala iseloomustus.....	6
3. Uuritavad ained .....	8
3.1. Ftalaadid ehk ftaalhappe estrid .....	8
3.2. Di-(2-etüülheksüül)ftalaat - DEHP .....	12
3.3. Polüaromaatsed süsivesinikud (PAH-d).....	16
3.4. Aromaatsete süsivesinikud - BTEX.....	17
3.5. Pestitsiidid.....	18
3.6. Raskmetallid .....	20
4. Metoodika .....	23
4.1. Teoreetiline analüüs .....	24
4.2. Vaatlused uuritavas piirkonnas.....	25
4.3. Katselaborile esitatavate kvaliteedinõuete täitmine .....	25
4.4. Proovivõtt.....	26
5. Uuringu läbiviimine .....	28
5.1. Piirkonna ettevõtlus ja inimtegevuse mõjud Halliste jõe.....	28
5.2. Eeluuring (29.04 -30.04.2013).....	30
5.3. Teine ring (23.-24.07.2013).....	32
5.4. Kolmas ring 13.08.2013.....	34
5.5. Neljas ring 12.11.13.....	34
5.6. Tausta andmed.....	35
5.7. Analüüsitulemused .....	36
6. Ftalaadid ja põllumajandus .....	41
6.1. Andmed põllumajanduses kasutatavate kemikaalide kohta Eestis.....	43
7. Kokkuvõte.....	45
8. Järeldused.....	47

8.1.	Ftalaadireostuse probleem on kogu Eesti probleem.....	48
8.2.	Peamised järeldused ja tähelepanekud: .....	49
9.	Kasutatud kirjandus.....	51
10.	Lisa 1.....	54

## 1. Eessõna

Oleme jõudnud inimkonna arengus ajajärku, kus keeruliste sünteetiliste kemikaalide kasutus meie igapäeva elus on laialdane. Praktiliselt ei ole enam valdkondi ja tegevusi, kus erinevaid plaste ei kasutata. Suurtes kogustes ja varieeruvuses loodusele tundmatute ainete ja segude kasutamine on näidanud juba negatiivset mõju elusloodusele. Inimese poolt loodud kemikaalide mõjud (seal hulgas koosmõjud) on paljuski tänaseks teadmata ning võib ainult oletada, milliseks kujuneb plastiajastu pikemas ajaloolises vaates.

Käesolev töö eesmärgiks on Halliste jõe veekeskkonnale prioriteetsete ohtlike ainete reostamise lõpetamiseks ohtlike ainete allikate kindlaks tegemine ja meetmete kavandamine.

## 2. Olemasolev olukord

Veepoliitika raamdirektiivi 2000/60/EÜ ja selle tütdirektiivi 2008/105/EÜ (mis käsitleb keskkonnakvaliteedi standardeid veepoliitika valdkonnas, ja millega kehtestatakse prioriteetsete ainete ja teatavate muude saasteainete keskkonnakvaliteedi standardid, nagu on ette nähtud direktiivi 2000/60/EÜ artiklis 16, eesmärgiga saavutada pinnavee hea keemiline seisund) täitmiseks korraldati 2011. aastal uuring, milles määrati ohtlike ainete sisaldust vees, vee-elustikus ning põhjasetetes.

Uuringu täpne nimetus oli „Euroopa Parlamendi ja Nõukogu 6. detsembri 2008 direktiivi 2008/105/EÜ nõuete täitmiseks uuringu korraldamine prioriteetsete ainete sisalduse määramiseks vees, vee elustikus ning põhjasetetes“ (26) ning töös kasutatakse edaspidi lühendit (Dir105\_2011). Üheks uuringu punktiks oli valitud Halliste jõel paiknev seirepunkt (SJA9097000) eesmärgiga seda tulevikus kasutada Eesti vooluveekogude loodusliku tausta määramise punktina Veepoliitika raamdirektiivi 2000/60/EÜ (VRD) nõuete täitmisel.

VRD eesmärk on ära hoida otseselt veeökosüsteemidest sõltuvate maismaaökosüsteemide ja märgalade seisundi halvenemist ning kaitsta ja parandada nende seisundit. VRD eesmärke viiakse ellu vesikeskkonna tugevdatud kaitse ja parandamise meetmeid rakendades, muuhulgas erimeetmete kaudu prioriteetsete ainete vettejuhtimise, heidete ja kao järkjärguliseks vähendamiseks, lõpetamiseks või järkjärguliseks kõrvaldamiseks.

Dir105\_2011 uuringus Halliste jõest Abja-Paluoja lähedalt Kariste riikliku keskkonnaseire punktist (koordinaadid x 6444968; y 580757 seirepunkti registrikood SJA9097000), kus teostatakse hüdrokeemilist ja hüdrobioloogilist seiret<sup>1</sup> 13.08.2011 võetud proovist leiti di(2-etüül-heksüül)ftalaati (DEHP) 29 µg/L, mis on **üle 20 korra kõrgem DEHP-le kehtestatud keskkonnakvaliteedi standardist** 1,3 µg/L.

Eriti muret tekitav oli uuringus see, et **Pärnu lahe ahvena proovid näitasid kõige kõrgemaid ftalaadi sisaldusi kogu Eesti kohta**. Leitud kogus ahvena maksa proovis oli rekordiline: **7600 µg/kg koe märgkaalu kohta**. Võrdluseks – ahvena maksast leiti DEHP-i peale Pärnu lahe veel Muuga lahest – 120 µg/kg koe märgkaalu kohta. Ülejäänud rannikumere kogumitest võetud proovides ja ka Peipsi järvest võetud proovides jäid tulemused alla määramispiiri (50 µg/kg koe märgkaalu kohta). Nii suured analüüsitulemused näitasid, et tegemist ei ole ühekordse juhtumiga ning piirkonnas on suuri DEHPi reostuse allikaid.

### 2.1. Reostuse poolt ohustatud ala iseloomustus

Uuritavaks objektiks oli Lääne-Eesti vesikonnas Pärnu alamvesikonda kuuluv Halliste jõgi (VEE1136000). Halliste jõgi on Navesti jõe suurim, vasakpoolne lisajõgi, mis kuulub Pärnu jõestikku.

---

<sup>1</sup> <http://register.keskkonnainfo.ee/envreg/main#HTTTPu8iXmx6iixKi8bSfxYna9kTgJgRtk>

Halliste jõe valgala suurus 1890.7 km<sup>2</sup> ning jõe pikkus on 91.5 km, keskmine vooluhulk 17 m<sup>3</sup>/s. Halliste jõgi on seotud 24 teise veekoguga (täpsemad andmed keskkonnaregistris).<sup>2</sup>

Halliste jõgi algab Sakala kõrgustikult Ainja mägedest, voolab Karksi-Halliste ürgorus (Karksis on ürgoru sügavus kuni 32 m, laius umbes 300 m), kesk- ja alamjooksul metsasel ja soisel Pärnu madalikul, suubub terava nurga all, voolates Navesti jõega peaaegu vastupidises suunas, mistõttu vihmasadude ja kevadise suurvee ajal tekib suuri üleujutusi. Jõel on Linnaveski (4,8 ha), Karksi (19 ha) ja Saksaveski paisjärv (3 ha), ta läbib kaheosalise Kariste järve (57,5 ha). Suurimad lisajõed on vasakult Pöögle (16 km), Lüütre (17 km), Hendrikhansu (18 km) ja Tõlla oja (25 km) ning Alva jõgi (22 km), paremalt Pale (25 km) ja Raudna jõgi (58 km, 60 % Halliste jõgikonnast)<sup>3</sup>.

Halliste jõe veed voolavad läbi Soomaa rahvuspargi Pärnu jõe kaudu Pärnu lahte (Läänemerre). Pärnu jõgi on Natura loodusala jõgi (kaitse all on elustik). Prioriteetsete ohtlike ainete leidumine ohustab tõsiselt sealset kaitsealust loodust ning kiired meetmed reostuse lõpetamiseks on vajalikud. Uuringu ala jääb küll välja Soomaa rahvuspargist, kuid on sellest ülesvoolu ning reostus läbib rahvuspargi kaitsealuseid maastikke ja elupaiku. Reostust näidanud proov võeti veidi ülesvoolu Kariste järvest, mis on samuti kaitse all ning kõrgete ohtlike ainete kontsentratsioonidega vesi jõuab otse sinna. Kariste punktis leitud DEHP-i kontsentratsioon ületas keskkonnapiirväärtuse määral, mis kujutab tõsist ohtu piirkonna vee-elustikule. Piirkonnas uuringu Dir105\_2011 käigus konkreetseid punktallikaid ei leitud ja seega oli vajalik täpsemad uuringud ja mõõtmised piki Halliste jõge.

Uuring viidi läbi umbes 20 km pikkusel jõe lõigul Halliste jõe ülemjooksul (Karksi-Nuias asuvast Linnaveski järvest kuni Hendrikhansu ojani). Uuringuala määratleti töös mõõtmiste põhjal.

---

<sup>2</sup> <http://register.keskkonnainfo.ee/envreg/main#HTTPLxCBpvxCaR9v65UmdNfUF2yGj6KJrf>

<sup>3</sup> [http://entsyklopeedia.ee/artikkel/halliste\\_j%C3%B5gi1](http://entsyklopeedia.ee/artikkel/halliste_j%C3%B5gi1)

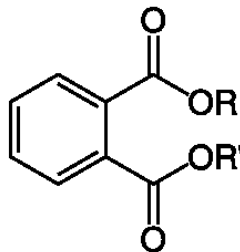
### 3. Uuritavad ained

Käesoleva uuringu raames võeti vaatluse alla järgmised veekeskkonnale ohtlikud ja prioriteetsed ohtlikud ained: ftalaadid, polüaromaatsed süsivesinikud(PAH), raskemetallid (As, Ba, Hg, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn, Cu), BTEX (benseen, toluen, etüülbenseen, ksüleenid) ja erinevad taimekaitsevahendite grupid seal hulgas kloororgaanilised pestitsiidid.

#### 3.1. Ftalaadid ehk ftaalhappe estrid

Ftalaadid võeti kasutusele plastifikaatoritena esmakordselt 1920. aastatel haisva ning lenduva kamperi asemel. Alates 1931.a. muutus PVC kaubanduslikult kättesaadavaks ning tänu di(2-etüülheksüül)ftalaadi kasutuselevõtule saabus 1950-datel ja hiljem PVC buum. Ajavahemikus 1970.-2006.a. on kasvanud ftalaatide tootmine maailmas 1,8 miljonilt tonnilt 4,3 miljoni tonnini (3), kusjuures ligi 87% kõigist toodetud ftalaatidest kasutatakse pehme PVC valmistamiseks (4).

**Omadused:** Ftalaadid on 1,2-benseendikarboksüülhappe dialküül-, või alküül-/arüülestrid. Neid sünteesitakse tavaliselt ftaalanhüdriidi ja C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> alkoholide katalüütiliste reaktsioonide tulemusena (1). Tegemist on suure ühendite grupiga, mille ühendite täpset arvu ei ole võimalik kindlaks teha. Ftalaatide üldine struktuur on toodud joonisel 1, kus R-id tähistavad karboksüülrühmi. Enim kasutatavate ftalaatidena toob Wikipedia välja 25 ühendit.



Joonis 1: Ftalaatihappe estrite üldvalem

Ftalaadid on omadustelt tavaliselt kas värvitud või kergelt kollase alatooniga lõhnatud õlilaadsed vedelikud. Sulamistemperatuur on tavaliselt alla -25°C ning keemistemperatuur jääb vahemikku 230-486°C. Kõige levinumad ftalaadid ning nende füüsikalise-keemilised omadused on toodud tabelis 1.

**Kasutamine:** Ftalaadid on meie igapäevakeskkonnas ühed kõige levinumad sünteetilised ained. Ftalaate kasutatakse peamiselt plastiku pehmendajatena (plastifikaatorina), aga ka mitmete lubrikantide ja lahustite tootmisel, neid leidub nt kosmeetikavahendites, mänguasjades, värvides, liimides, pakendites, pestitsiidides ja põrandakatetes (2). Ravimitööstuses on ftalaadid kasutusel kapslite ümbristes, kuid ka lubrikandina, stabilisaatorina, dispergeeriva ja emulgeeriva ühendina. Plastmaterjalides (põhiliselt PVCs) kasutatakse ftalaate painduvuse andmiseks. Ftalaadi molekulid on toodetes mittekovalentselt seotud. Ftalaadid ei ole seetõttu tugevalt seotud plastiga või mõne teise materjaliga, mille lisandina neid kasutatakse. Sellisest omadusest tingituna on ftalaatide eraldumine toodete eluea jooksul



lihtne. Ftalaadid ei ole toodetes keemiliselt seotud ning selle tulemusena vabaneb neid ümbritsevasse keskkonda kas õhu või vee kaudu pidevalt (6).

**Tabel 1: Mõningate ftalaatide füüsikalise-keemilised omadused (5,6)**

Lühend	Ester-rühm	Valem	CAS nr	Log K <sub>ow</sub>	Lahustuvus vees, 25°C (g/l)	Molaarmass	Vastuvõetav päevane annus, µg/kg kehakaalu kohta päevas
DMP	Dimetüül-	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	131-11-3	1,64	<0,100	194,2	n.a.
DEP	Dietüül-	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	84-66-2	2,70	1,000	222,2	10 000
DiBP	Diisobutüül-	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	84-69-5	4,46	0,011	278,3	100
DnBP	Di-n-butüül-	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	84-74-2	4,83	0,015	278,4	100
BBzP	Butüülbensüül-	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	85-68-7	5,00	<0,002	312,4	850
DEHP	Di(2- etüülheksüül)-	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	117-81-7	8,71	<0,001	390,6	50
DINP	Diisononüül-	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	28553-12-0	9,77	<0,001	418,6	150
DIDP	Diisodetsüül-	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	26761-40-0	10,47	<0,001	446,7	250

**Oht tervisele:** Ftalaadid on tuntud kui hormonaalsüsteemi talitust kahjustavad ained. Vähkkasvajate tekkimise soodustamine ei ole välistatud. DBP, DEHP ja BBP on tõestatud tõsiste arengudefektide põhjustajad katseloomadel, neil on seos enneaegse rindade arenguga tütarlastel ja viljatusega meestel (sperma kontsentratsiooni, koguse ja liikuvuse vähenemine, DNA kahjustused spermas) (3). Di-(2-etüülheksüül)ftalaati on seostatud enneaegsete sünnituste, ning endokriinse süsteemi häiretega. Tolmus sisalduv DEHP võib esile kutsuda astmat väikelastel ning tolmus leiduvat BBzP seostatakse riniidi ning ekseemi esinemissageduse suurenemisega väikelastel (6). Üksikute ainete mõjud inimestele ei ole kergesti tuvastatavad, kuna puutume igapäevaselt kokku väga paljude erinevate ainete ja segudega. Ftalaatide mõjud on pikema ajalise ja hormonaalsüsteemi häirijatena võivad mõjud avalduda alles järgmistes põlvkondades.

Riski hindamise ja/või nõukogu 27. juuni 1967. aasta direktiivi 67/548/EMÜ (ohtlike ainete liigitamist, pakendamist ja märgistamist käsitlevate õigus- ja haldusnormide ühtlustamise kohta) (1) raames on bis(2-etüülheksüül)ftalaat (DEHP), dibutüülftalaat (DBP) ja bensüülbutüülftalaat (BBP) tunnistatud reproduktiivtoksilisteks aineteks ja seetõttu klassifitseeritud 1b kategooria reproduktiivtoksiliste ainete hulka.

**Mõju keskkonnale:** Akumuleeruvad (sh bioakumuleeruvad) ühendid - toitu, keskkonda ja inimorganismi. Reproduktiivtoksilised, mittepüsivad ühendid<sup>4</sup>. Euroopa Liidu Veepoliitika raamdirektiivi alusel kehtestatud direktiividele 2008/105/EÜ ja 2013/39/EÜ ning Keskkonnaministri määrustele nr 32 (21.07.2010) ja nr 49 (18.09.2010) on di(2-etiülheksüül)ftalaat kuulutatud **veekeskkonnale prioriteetseks ohtlikuks aineks** ning sellele on kehtestatud keskkonnakvaliteedi standardid pinnavee jaoks (1,3 µg/l). Prioriteetne aine on ohtlik aine, mis põhjustab märkimisväärset ohtu veekeskkonnale või veekeskonna kaudu inimese tervisele ja kahjustab või võib kahjustada teisi elusorganisme või ökosüsteeme ning mille veekeskonda juhtimine on piiratud vastavalt Veeseadusele nende ainete veekeskonda juhtimise vähendamise eesmärgil.

**Ftalaatide puhul on välistatud looduslik leidumine. Tegemist on inimeste loodud kemikaaliga, mida looduses ei leidu.**

#### **Piirangud kasutamiseks:**

REACH määrustega (143/2011/EL ja 1907/2006/EÜ), mis käsitleb kemikaalide registreerimist, hindamist, autoriseerimist ja piiramist ja mille üldised eesmärgid on:

1. Käesoleva määruse eesmärgiks on tagada inimeste tervise ja keskkonna kaitstuse kõrge tase kaasa arvatud ohtlike ainete hindamise alternatiivsete meetodite edendamine, ning samuti ainete vaba ringlus siseturul, edendades samas konkurentsivõimet ja innovatsiooni.
2. Käesoleva määrusega nähakse ette sätted ainete ja valmististe kohta. Kõnealuseid sätteid kohaldatakse ainete tootmisele, turuleviimisele või kasutamisele nii ainetena kui ka valmististe või toote koostisainetena ning valmististe turuleviimisele.
3. Käesoleva määruse aluseks on põhimõte, et tootjad, importijad ja allkasut ajad peavad tagama, et nad toodavad, viivad turule või kasutavad selliseid aineid, mis ei kahjusta inimeste tervist või keskkonda. Määruse sätted põhinevad ettevaatuspõhimõtte.

REACH määrusega on **DEHP, BBP ning DBP kasutamine keelatud alates 21. veebruarist 2015.a.** Samas, määruses 1907/2006/EÜ on välja toodud, et kasutamine **ei ole keelatud** järgnevatel kasutuseladel:

- a) kasutamine taimekaitsevahendites, mis kuuluvad direktiivi 91/414/EMÜ reguleerimisalasse;
- b) kasutamine biotsiidides, mis kuuluvad direktiivi 98/8/EÜ reguleerimisalasse;

---

<sup>4</sup> Sõltuvalt keskkonnatingimustest ning karboksüülhela pikkusest on ftalhapete estrite eluiga keskkonnas väga erinev.

c) kasutamine mootorikütusena vastavalt Euroopa Parlamendi ja nõukogu 13. oktoobri 1998. aasta direktiivile 98/70/EÜ bensiini ja diislikütuse kvaliteedi kohta;

d) kasutamine kütusena mineraalõlitoodete teisaldatavates või statsionaarsetes põletusseadmetes ja kütusena suletud süsteemides.

Direktiiv 2002/72/EÜ, toiduga kokkupuutumiseks ettenähtud plastmaterjalide ja -toodete kohta, **toiduainetetööstuses** järgnevalt: Kasutada tohib ainult: a) plastifikaatorina korduvkasutatavates materjalides ja esemetes, mis puutuvad kokku mitterasvaste toitudega; b) tehnilise abiainena, mille kontsentratsioon valmistootes on kuni 0,1 %. SML = 1,5 mg/kg toidu mudelaines.

Direktiiv 2005/84/EÜ millega muudetakse 22. korda: nõukogu direktiivi 76/769/EMÜ liikmesriikide õigus- ja haldusnormide ühtlustamise kohta seoses teatavate ohtlike ainete ja valmististe turustamise ja kasutamise piirangutega (ftalaadid mänguasjades ja lapsehooldusvahendites seab piirangud DEHPi kasutamisele seab piirangud ftalaatide kasutamisele mänguasjades ning lapsehooldusvahendites): **mänguasjades ja lapsehooldusvahendites** ei tohi kasutada ainaena või valmistise koostisainena rohkem kui 0,1 % plastifitseeritud materjali massist (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP ja DNOP).

Direktiiv 76/768/EÜ, liikmesriikides kosmeetikatoodete kohta vastuvõetud õigusaktide ühtlustamise kohta, mis keelab ftalaatide kasutamise **kosmeetikatoodetes**.

**Joogivees** ei ole ftalaadid normeeritud<sup>5</sup>.

**Analüüsimeetodid:** Ftalaate määratakse gaasikromatograafiliselt massispektromeetrilise detektoriga. (GC-MSD) vastavalt EN ISO 18856.

Uuringus määrati järgmised ftalaadid:

- |  |                     |
|--|---------------------|
| • dimetüülftalaat DMP                    | CAS 113-11-3        |
| • dietüülftalaat DEP                     | CAS 84-66-2         |
| • dibutüülftalaat DBP                    | CAS 84-74-2         |
| • dibutoksüetüülftalaat                  | CAS 117-83-9        |
| • di-(2-etoksüetüül)ftalaat              | CAS 605-54-9        |
| • <b>di-(2-etüülheksüül)ftalaat DEHP</b> | <b>CAS 117-81-7</b> |
| • bensüülbutüülftalaat BBP               | CAS 85-68-7         |
| • diisobutüülftalaat DIBP                | CAS 84-69-5         |
| • diisodetsüülftalaat DIDP               | CAS 26761-40-0      |
| • diisoheksüülftalaat DHP                | CAS 146-50-9        |
| • diisononüülftalaat DINP                | CAS 28553-12-0      |
| • dimetoksüetüülftalaat                  | -                   |

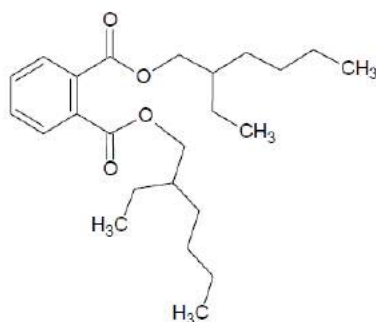
---

<sup>5</sup> Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid Smm nr 82  
<https://www.riigiteataja.ee/akt/111012013002>

- di-n-heksüülfalaat DNHP CAS 84-75-3
- di-n-oktüülfalaat DNOP CAS 117-84-0
- dipentüülfalaat DNPP CAS 131-18-0
- ditsükloheksüülfalaat DCP CAS 84-61-7
- heksüül-2-etüülfalaat -
- bensüülbensoaat CAS 120-51-4

### 3.2. Di-(2-etüülheksüül)ftalaat - DEHP

Kõigi ftalaadi gruppi kuuluvate ühendite jälgimine keskkonas ei ole otstarbekas. Veekeskkonna seisukohalt on valitud indikaatoriks di-2-etüülheksüülfalaat (DEHP), mille järgi hinnata keskkonnaseisundit.



Joonis 2: Di-(2-etüülheksüül)ftalaadi molekuli struktuur

#### Füüsikalised-keemilised omadused

Toatemperatuuril on di-(2-etüülheksüül)ftalaat värvitu vedelik. Kirjanduse andmetel võib leida erinevaid veeslahustuvuse koefitsiente (0,0006-1,3 mg/l, 20-25°C), mis on seletatav DEHPi omadusega moodustada kollaloidseid dispersioone vees. Lisaks võivad (pinna)vees leiduvad looduslikud ühendid omakorda mõjutada DEHPi veeslahustuvust. Henry konstant DEHPi jaoks on 4,43 Pa m<sup>3</sup>/mol. Oktanool/vesi jaotuskoefitsient logK<sub>ow</sub> = 7,5 näitab, et DEHP on akumulatsioonivõimeline keskkonda. (7).

#### Tootmine

DEHPi toodetakse ftaalanhüdriidi 2-etüülheksanooli esterdamisreaktsiooni tulemusena. Reaktsioon toimub kaheastmelisena: esimeses astmes tekib ftaalhappe monoester alkoholüsi tulemusena. See reaktsioon on kiire ja toimub lõpuni. Teises astmes muudetakse monoester diestriks. Tegemist on pöördreaktsiooniga ning reaktsiooni kiirus on võrreldes esimese astmega tunduvalt aeglasem. Et reaktsiooni tasakaalu diestri tekke poole kallutada, eraldatakse keskkonnast vesi destilleerimise teel. Kaasa aitavad kõrgemad temperatuurid ning katalüsaatorite kasutamine. Olenevalt kasutatavast katalüsaatorist võib diesterdamise reaktsiooni läbiviimiseks vajalik temperatuur varieeruda 140-250°C-

ni. Reaktsiooni lõpus üleliigne alkohol eemaldatakse ning DEHP puhastatakse kas vaakumdestillatsiooni või aktiivsõe abil. Protsess on kinnine (9).

Teadaolevalt on Euroopas hetkel vähemalt kolm di-(2-etüülheksüül)ftalaadi tootjat: Arkema, Deza ja Grupa Azoty Zaklady (9).

### Kasutamine

1994.a. hinnati kogu maailmas toodetava DEHPi hulgaks 1-4 miljonit tonni/aastas. Ainuüksi Lääne-Euroopas toodeti 1997.a. 595 000 t/a. Kuigi 2004.a. andmete baasil on näha, et DEHPi kasutamise hulk on Euroopa Liidus hakanud langema (2004.a. - 221 000 t/a), on samal ajal teiste ftalaatide (diisononüül- ning diisodetsüülftalaadi) hulk märgatavalt tõusnud. Arvatavalt kasutab ligi 800 tööstusettevõtet ELis DEHPi oma toodangus või tootmisprotsessis (7). Lähi ajal on oodata, et DEHPi keelustamisega asendatakse suur osa mõne teise analoogiga. Analoogide ohutus ei pruugi olla suurem, aga seni kuni neid ei ole otseselt keelustatud on kasutamine lubatud.



**Joonis 3: Eestis 2013.a. kauplustest ära korjatud nukud, mis sisaldasid lubatust rohkem ftalaate.**

DEHPi peamine kasutusvaldkond on plastifikaatorina polümeersetes toodetes (ELis üksi moodustab see üle 95% DEHPi kasutamisest). DEHPi sisaldus pehmetes polümeerides varieerub vastavalt toote omadustele, kuid keskmine sisaldus on 30% (g/g). Elastset PVCd kasutatakse suures hulgas tooteartiklites, näiteks mänguasjades, kaablikaabrites, põrandakattematerjalides, vereülekanneteks kasutatavates plastikkottides jne. DEHP ei ole keemiliselt seotud ning eraldub toodetest kogu toote elutsükli vältel (7).

DEHPi kasutamist seostatakse reeglina PVC ja ka mitmete lubrikantide ja lahustite tootmisega, ning neid leidub nt kosmeetikavahendites, mänguasjades, värvides, liimides, pakendites ja põrandakatetes (vt tabel 2). Mõningaid ftalaate (näiteks DMP) on kasutatud ka insektsiidide toimeainena (8).

2013. aastal kõrvaldati toote järelevalve käigus Euroopa turult sadu mänguasju, mis sisaldasid üle normi DEHP-d. Kõik kõrvaldatud tooted on hinnatud tõsise terviseriski kategooriasse. (10) ning sama tehti ka 2013.a. Eestis (11, 12). Joonisel 3 on toodud näited Eestis 2013 aastal müügilt kõrvaldatud nukkudest. Eestis kõrvaldatud toodetes leiti DEHPi kuni 38,5 massi% (toode on joonisel 3 parempoolne).<sup>6</sup>

**Tabel 2: Ftalaatide kasutusvaldkonnad (13, 14)**

Ftaalhappe ester	Kasutusvaldkond
Dietüülftaal - DEP	Kehahoodustooted, kosmeetika, väetised, taimekaitsevahendid
Butüülbensüülftaal - BBP	Vinüülplaadid, toiduainetetööstuses konveierlindid, kunstnahk, autode salongi materjalid, koonused (liikluses), väetised, taimekaitsevahendid
Di-n-butüülftaal - DnBP	PVC plastik, lateksi liim, kosmeetika, kehahoodustooted, tselluloosi plastik, värvilahusti, väetised, taimekaitsevahendid
Di(2-etüülheksüül)ftaal - DEHP	Ehitusmaterjalid (tapeedid, juhtmete ja kaablite isolatsioon), autokaubad (polsterdus, istmed), riietus (jalanõud, vihmakeebid), toidu pakendamine, lastekaubad (nukud, mänguasjad), meditsiiniseadmed, taimekaitsevahendid, väetised
Di-n-heksüülftaal - DnHP	tööriistade käepidemed, nõudepesumasina osad, põrandakate, vinüülkindad, kirburihmad, toiduainetetööstuses konveierlindid
Di-n-oktüülftaal - DnOP	Segudes koos C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> ftalaatidega, aiavoolikud, basseini katted, põrandaplaadid, väetised, taimekaitsevahendid
Diisononüülftaal - DINP	Aiavoolikud, basseini katted, põrandaplaadid, mänguasjad
Diisodetsüülftaal - DIDP	PVC plastik, juhtmete ja kaablite isolatsioon, kunstnahk, mänguasjad, vaibad, basseini katted

## Ftalaadireostus

DEHPi sattumine keskkonda toimub selle tootmise, transpordi, hoiustamise ning edasise kasutamise käigus. Kuna DEHP ei ole seotud toodetesse keemiliselt, siis vabaneb teda keskkonda pidevalt. Keskkonnas satuvad ftalaadid nii õhuku, vette kui pinnasesse. Ftalaadid pääsevad looduskeskkonda

<sup>6</sup> <http://ec.europa.eu/consumers/safety/rapex/alerts/main/index.cfm?event=main.search>

ka tahkete jäätmete kaudu (prügilad, laiali loobitud praht jne.) Prügila nõrgveed võivad omakorda olla pinnavee reostusallikaks(7).

Tavatarbimisest tulev ftalaate sisaldav reovesi suunatakse reeglina reoveepuhastile. Reoveepuhastid on edukad ftalaatide eemaldajad reoveest (puhastusefektiivsus 86-97%), kuid valdav osa (63-78%) puhastisse sisenevast DEHPist seotakse settesse, mis omakorda vajab edasist käitlemist (17). Reovee puhastamisel koguneb suurem osa ftalaatidest reoveesette, mis võib omakorda saada ftalaatide keskkonda jõudmise allikaks, kui setet kasutatakse haljastuses. Toonitada tuleb siiski, et tänu DEHPi sidumisele orgaanilisse ainesse (aktiivmudahelbesse), on ftalaatide biolagundamine reoveepuhastis aeglane protsess ning sõltub keskkonnatingimustes (aeroobses kiiresti, anaeroobses praktiliselt mitte) (21). Martinen jt (2004) näitasid, et reoveesette kompostimisega on võimalik eemaldada 58% DEHPist, anaeroobse kääritamisega 34% ning aeroobse stabiliseerimisprotsessi tulemusena 33-62%, sõltuvalt protsessi kestvusest.

Omaette ja suhteliselt vähe kirjeldatud ning keskkonnakaitse mõistes raskesti kontrollitav valdkond on ftalaatide kasutamine põllumajanduses. Kuigi ftalaadid on suhteliselt hästi biolagunevad ideaalsetes tingimustes, siis peale orgaanilisse ainesse akumulereumist biolagunemise efektiivsus langeb märgatavalt. Selgusetuks on jäänud ftalaatide (DEHPi) edasine saatus põllumajanduslikes muldades (21).

### **Käitumine keskkonnas**

Sõltuvalt keskkonnatingimustest võib keskkonda sattuv DEHP kas lenduda, sademetega maha kanduda, laguneda või saada adsorbeeritud orgaanilisse ainesse. Keskkonda sattudes sõltub ftalaatide käitumine ja saatus keskkonnas nende lagunemise ajast ning molekulide omadustest (karboksüülahela pikkusest). Lühema karboksüülahelaga ftaalhappe estrid (DEP) lagunevad keskkonnas kergemini kui pika karboksüülahelaga ftaalhappe estrid (DEHP, DBP) (13). DEHPi lagunemine keskkonnas on väga aeglane. Õhus võib DEHP laguneda päiksevalguse abil isegi 1 ööpäeva jooksul, kuid mulda või vette sattudes pole fotodegradatsioonist enam abi. DEHP ei hüdrolüüsu vees. DEHPi biolagunemise läbiviimiseks kuluvat aega hinnatakse 50 ööpäevast (pinnavees) kuni 300 ööpäevani (aeroobsetes setetes). Anaeroobses keskkonnas ja madalatel temperatuuridel võtab aine biolagunemine veelgi rohkem aega (7).

Tänu kõrgele log  $K_{ow}$  väärtusele adsorbeerub orgaanilisse ainesse ning on kergesti bioakumuleeruv. Organismid on siiski võimelised DEHPi lagundama ning selle tulemusena DEHP ei kuhju organismidesse oluliselt (7).

**DEHPi mõningad kaubanduslikud nimetused** : Bisoflex; Compound 889; Diacizer DOP; DOP; Eastman DOP Plasticizer; Ergoplast; Etalon; Eviplast; Fleximel; Flexol DOP; Good-rite GP 264; Hatco-DOP; Kodaflex DOP; Monocizer DOP; Octoil; Palatinol AH; Pittsburgh PX 138; Plasthall DOP; Platinol AH; Reomol D 79P; Sicol 150; Staflex DOP; Truflex DOP; Vestinol AH; Vyncizer; Witcizer 312; Behp; daf68; DAF 68; di-sec; NLA-20; mollano.

### 3.3. Polüaromaatsed süsivesinikud (PAH-d)

Polütsükliilised aromaatsed süsivesinikud (PAH-id) koosnevad üksteisega liitunud benseenituumadest, mis ei sisalda heteroatomeid ega asendusrühmi. PAHide hulka kuulub enam kui 300 ühendit, mis erinevad üksteisest benseenituumade arvu ja asetuse poolest molekulis.

**Tekkimine:** Kütuste ja muu orgaanilise materjali põlemise kõrvalprodukt, tekivad orgaanilise aine mittetäielikul põlemisel. Peamisteks PAH-ide allikateks keskkonnas on tööstuslikud protsessid, liiklus ja kodune kütuse põletamine. PAH-e moodustub ka looduslike protsesside nagu metsatulekahjude, vulkaanipursete ning orgaanilise aine bakteriaalse lagunemise tulemusel.

**Kasutusala:** PAH-e kasutatakse värvide, plastiku valmistamisel, orgaanilistes pooljuhtides, insektiidi ja fungitsiidina, lõhkeainete valmistamisel.

**Mõju keskkonnale:** Kantserogeene, mutageenne, õhku saastev. PAHide hulka kuuluvad mitmed veekeskkonnale prioriteetseks ohtlikuks aineks tunnistatud ühendid. Nagu näiteks benso(a)püreen, antratseen, naftaleen. Veekeskkonnas olulist mõju omavate ühendite hulka loetakse ühendeid järgmiselt: ühine EQS on kehtestatud benso(a)püreenile; benso(b)fluoranteenile, benso(g,h,i)perüleenile, benso(k)fluoranteenile, indeno(1,2,3-cd)püreenile. Eraldi norm on kehtestatud ühendipõhiselt antratseenile, fluoranteenile ja naftaleenile. Tulevikus tuleb PAH-e (benso(a)püreen ja fluoranteen indikaatoritena) määrata elustikust, et saada õiget ülevaadet veekogude seisundist ja PAHide mõjust elustikule (DIR 2013/39/EÜ). PAH-e võib leida peaaegu kõigis vee liikides, nad adsorbeeruvad tahketele osakestele, kuid esinevad ka vedelfaasis. Osad neist on inimestele tugevalt kantserogeensete ja/või mutageensete omadustega.

**Analüüsimeetodid:** Gaasikromatograafia massispektromeetrilise detektoriga (GC/MS) veest - ISO 28540, pinnasest - ISO 18287.

Kasutatav analüüsimeetodika põhineb rahvusvahelisel standardil ISO 28540:2011 (Water Quality – Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water – Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS)).

Metoodika järgi määratakse 16 PAH-i, mis kuuluvad EPA (United States Environmental Protection Agency) 32 prioriteetsete PAH ühendite nimekirja: naftaleen, atsenafteen, atsenafteen, antratseen, fluoreen, fenantreen, benso(a)antratseen, benso(k)fluoranteen, benso(b)fluoranteen, krüseen, fluoranteen, püreen, benso(a)püreen, indeno(1,2,3-cd)püreen, dibenso(a,h)antratseen ja benso(g,h,i)perüleen.

**Uuringus määrati EPA 16 standard PAHi summa:**

- Antratseen CAS 120-12-7 (23)
- Fluoranteen CAS 206-44-0 - Fluoranteen on EQS-i nimekirjas indikaatorina teiste ohtlikemate polüaromaatsete süsivesinike hindamiseks (24).
- Naftaleen CAS 91-20-3 (25)
- Benso(a)püreen CAS 50-32-8



- Benso(b)fluoranteen CAS 205-99-2
- Benso(k)fluoranteen CAS 207-08-9
- Benso(g,h,i)perüleen CAS 191-24-2
- Indeno(1,2,3-cd)püreen CAS 193-39-5
- Atsenaftüleen CAS 208-96-8
- Krüseen CAS 218-01-9
- Dibenso(a,h)antratseen CAS 53-70-3
- Fluoreen CAS 86-73-7
- Püreen CAS 129-00-0
- Benso(a)antratseen CAS 56-55-3
- Atsenaften CAS 83-32-9
- Fenantreen CAS 85-01-8

### 3.4. Aromaatset süsivesinikud - BTEX

- Benseen CAS 71-43-2
- Etüülbenseen CAS 100-41-4
- Tolueen CAS 108-88-3
- m,p-Ksüleen CAS 108-38-3; 106-42-3
- o-Ksüleen CAS 95-47-6

BTEX-id tähistavad kuut kergelt aromaatsed ühendit: benseen, tolueen, etüülbenseen, m-ksüleeni, p-ksüleen ja o-ksüleen, mis tavaliselt esinevad koos naftasaadustes. Tegemist on kergelt lenduvate monotsükliliste aromaatsete süsivesinikega, mida kasutatakse lahustitena ja teiste kemikaalide tootmiseks. Lahustitena on BTEX sees osades taimekaitse vahendites. Uuringusse lisati nende pisteline määramine just taimekaitsevahendite kasutuse kindlakstegemiseks. Lenduvate omaduste tõttu ei püsi BTEXi ühendid keskkonnas pikalt ning aitavad tuvastada hiljuti toimunud ainete kasutust.

#### Analüüsimeetodid:

Kasutatav analüüsimeetodika põhineb rahvusvahelisel standardil ISO 11423-1 1997 Water quality - Determination of benzene and some derivatives - Part 1: Head-space gas chromatographic method. Tavalise aurufaasi ekstraktsiooni asemel kasutatakse ka madalamaid määramispiire võimaldavat tahkefaasi mikroekstraktsiooni (SPME).

Metoodika järgi määratakse benseen, tolueen, etüülbenseen m- ja p-ksüleeni summa ja o-ksüleen. Proovivõtul kasutatakse läbipaistvaid 1-liitriseid klaaspudeleid (teflontihendiga kork), pudel võetakse ääreni täis, et vältida ühendite lendumist. Proovid ekstraheeritakse võimalikult kiiresti peale proovivõtmist. EKUK-is määratakse BTEX-e Agilent Technologies 6890N gaasikromatograafil, mis on ühendatud leekionisatsioonidetektoriga (GC/FID) ning automaatse SPME seadmega. SPME näol on tegemist polümeeriga kaetud 1 cm pikkuse kvartsklaasist fiibriga, mis asub spetsiaalses süstlanõelas. Aurufaasi viaali, kus on 3 g naatriumkloriidi (analüütide vee- ja aurusfaasi jaotuskoefitsiendi madalamaks muutmiseks) võetakse 13 ml veeproov ja lisatakse sisestandard. Proovi loksutatakse ja

inkubeeritakse madalal temperatuuril 10 minutit, seejärel lenduvad ühendid ekstraheeritakse fiibrile aurufaasist 10 minuti jooksul. Juhul, kui analüütide sisaldus proovides on üle 5 µg/l, kasutatakse otse aurufaasist süstimist. Sel juhul tekitatakse vedeliku ja gaasi vahel tasakaal 70 °C juures 10 minuti jooksul. Ühendid lahutatakse sobiva temperatuuriprogrammi abil 30-meetrise (5% fenüül)-metüülpölsiloksaan statsionaarse faasiga kapillaarkolonnil. Tulemuste arvutamiseks kasutatakse sisestandardiga kalibreerimismeetodit.

### 3.5. Pestitsiidid

Uuringus määrati kokku 196 pestitsiidi toimeaine jäägid. Kuigi toimeainete arv on väga suur, tuleb märkida, et paljud täna kasutusel olevad pestitsiidid jäävad nendest nimekirjadest välja. Pestitsiidide analüüsid lisati töösse hiljem, kui eelnevad tulemused olid vajadust selleks näidanud (kinnitada põllumajanduse mõju piirkonnas). Analüüsid teostati multimeetodite abil, sest need võimaldavad võimalikult palju ühendeid detekteerida. Puuduliku eelinformatsiooni tõttu (Eestis ei ole võimalik saada mõistliku aja jooksul infot kasutatavate kemikaalide kohta, vt. ptk 6) ei olnud muid võimalusi. Jälgides ka varem leitud ainete katvust, siis ei ole tehtud uuring pestitsiidi jääkide osas kaugeltki täielik.

Järgnevalt on toodud olulisemad omadused ning analüüsimeetodite põhimõtted.

**Kloororgaanilised pestitsiidid** on suur grupp klooriühenditel põhinevaid taimekaitsevahendite toimeaineid. Kloori ühendid ja halogeenorgaanika üldiselt on tuntud oma mürgiste omaduste poolest elusloodusele. Proovivõtul kasutatakse tumedaid pudeleid, mis on varustatud teflontihendist (PTFE) korgiga. Proovid ekstraheeritakse võimalikult kiiresti peale proovivõtmist.

Uuringus määrati järgnevad kloororgaanilised pestitsiidid:

#### Vees:

Aldriin, Bifenazate, Bifenox, Beta-syflutrin, Bronopol, 2,4-dichlorophenol, 2,4'-DDD, 2,4'-DDE, 2,4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, 4,4'-DDM, 4,4'-DDMU, Dieldrin, Dichlobenil, Dicofol, Deltamethrin, alpha-endosulfan, beta-endosulfan, Endosulfan-sulfate, Endrin, Epoxyconazole, Esfenvalerate, Ethofumesate, Ethofumesate-2-keto, Fenpropimorph, Fenvalerate, α-HCH, β-HCH, gamma-HCH (lindane), delta-HCH, Hexachlorobenzene, Hexachlorobutadiene, Heptachlor, endo-heptachlorepoxyde, ekso-heptachlorepoxyde, Irgarol, Isodrin, 4-chloro-2-methylphenol, 4-chloro-3-methylphenol, cis-Chlordane, trans-Chlordane, oxy-Chlordane, Chlordecone, Chlorobpropylate, Chlorfenson, Chlormephos, Chlorthalonil, Quintocene, lambda-cyhalothrin, Mirex, Mepanipyrim, trans-Nonachlor, Pentachloroanisole, Pentachlorobenzene, Permethrin, Pirimicarb, Prochloraz, Prometryn, Pyrimethanil, alpha-Cypermethrin, Cyprodinil, Tau-Fluvalinate, Technazene, Terbutryne, Trifluralin, Vinclozolin.

#### Settes ja elustikus:

Settes ja elustikus määrati 27 pestitsiidi jääki.

### **Analüüsimeetodid kloororgaaniliste ühendite määramiseks:**

Vee proovid - analüüsimeetod RA4038 PESTICIDES mõõte põhimõte GC/MS/MS teostaja Ramboll Analytics (Soome). Sette ja elustiku proovid - analüüsimeetod Organochlorine pesticides mõõtepõhimõte GC-MSD teostaja GALAB Laboratories GmbH (Saksamaa).

**Mõju keskkonnale:** bioakumuleeruvad ja kantserogeensed.

Eraldi grupina kloororgaaniliste pestitsiidide hulgast võib välja tuua **tsükloдиеенpestitsiidid**, mis on eriti mürgiste ja püsivate omadustega.

Uuringus määrati tsükloдиеенpestitsiididest näiteks:

- Aldriin CAS 309-00-2
- Dieldriin CAS 60-57-1
- Endriin CAS 72-20-8
- Isodriin CAS 465-73-6
- a-Endosulfaan CAS 959-98-8
- b-Endosulfaan CAS 33213-65-9
- Endosulfaansulfaat CAS 1031-07-8
- p,p'-DDD CAS 72-54-8
- p,p'-DDE CAS 75-55-9
- p,p'-DDT CAS 50-29-3

Kõik loetletud tsükloдиеенpestitsiidid on püsivad, bioakumuleeruvad ained ja kuuluvad Stockholmi Püsivate orgaaniliste saasteainete konventsiooni põhinimekirja. Vastavad kõigile järgnevatele kriteeriumitele:

- püsivad muutumatuna pikka aega (mitmeid aastaid);
- levivad keskkonnas laialdaselt looduslike teid kasutades õhu, vee ja mulla kaudu;
- kogunevad elusorganismide rasvastes kudedes, kaasa arvatud inimesed ja toitumisahela tipus olevad loomad;
- on mürgised (toksilised) nii inimesele kui ka teistele elusolenditele.<sup>7</sup>

---

<sup>7</sup> <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>

## Heksaklorobutadieen CAS 87-68-3

Sünteesiline kemikaal, millel looduslik allikas puudub. On olnud kasutusel ka pestitsiidi toimeainena (viinamarja istandused). Kuid peamiselt kasutatakse teda ikkagi klooriühendite lahustina. Tekib kõrvalproduktina teiste klooriühendite tootmisel. Heksaklorobutadieen on esitatud püsivate, bioakumuleerivate omaduste tõttu Stockholmi Püsivate orgaaniliste saasteainete konventsiooni kandidaatide nimekirja (omadused vaata eelmisest lõigust).<sup>8</sup>

Ainete omadustes tingituna on ka kõik ülejäänud sama meetodiga määratud ained mürgiste omadustega. Erinevusi võib olla püsivuses ning keelustatud pole mõningaid neist varasema vähese kasutamise tõttu. Kui laiemalt levinud toimeained keelustatakse võetakse kasutusele järgmised, mis tihti ei osutu aga oluliselt ohutumaks.

### Vedelikkromatograafilisel meetodil määratud pestitsiidi jäägid

RA4039 PESTICIDES mõõtepõhimõte UPLC/MS/MS. Kokku määrati RA4039 meetodil 127 pestitsiidi jääki.

Kloororgaanilised pestitsiidid on mürgkemikaalid või nende segud, mida kasutatakse kahjulike organismide hävitamiseks. Enim kasutatavad pestitsiidid jagunevad herbitsiidideks, insektitsiidideks, fungitsiidideks jm.

### 3.6. Raskmetallid

Veest ja põhjasetetest määrati raskmetallid arseen, kaadmium, kroom, vask, nikkel, plii ja tsink olenevalt kontsentratsioonidest ICP-MS või ICP-OES meetodil, ning elavhõbe AAS külmauru meetodil.

Veeproovide eeltöötlusel tuleb lähtuda, et metalli keskkonnakvaliteedi piirväärtus on metalli kontsentratsioon veefaasis, st filtreeritud või muu samaväärse eelpuhastusmeetodiga töödeldud veeproovis, kui filtri poori suurus on 0,45 µm. (KKM 2010/49)

Analüüsimisel kasutati meetodit kahte erineva tundlikkusega meetodit ICP-MS ja ICP-OES:

ICP-MS: EVS EN ISO 17294 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: (võimaldab määrata 62 elementi). Meetodi põhimõte: Meetod põhineb ionide masside määramisel nende massi/laengu suhte abil. Proov pihustatakse ja saadud aerosool viiakse plasmasse, kus toimub proovi aurustamine, atomiseerimine ja ioniseerimine. Plasmas tekkinud katioonid juhatakse massispektromeetrisse, kus kvadrupool eristab nominaalsed massid, mis detektori poolt detekteeritakse. Arseenil on üks stabiilne isotoop massiarvuga 75 (<sup>75</sup>As), mille juures proovis olev arseen määrati. Kaadmiumil on stabiilseid isotoope looduses seitse, eelistatuid isotoop määramisel on massiarvuga 111 (<sup>111</sup>Cd). Kroom, plii ja tsink esinevad looduses

---

<sup>8</sup> <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/Chemicals/tabid/243/Default.aspx>

nelja isotoobina, määramiseks eelistati isotoope massiarvuga vastavalt 52 ( $^{52}\text{Cr}$ ), 208 ( $^{208}\text{Pb}$ ) ja 66 ( $^{66}\text{Zn}$ ) Vasel on looduses kaks isotoopi ning niklil viis stabiilset isotoopi, määramiseks eelistati isotoope massiarvuga 63 ( $^{63}\text{Cu}$ ) ning 60 ( $^{60}\text{Ni}$ ).

ICP-OES: EVS EN ISO 11885 Water quality Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Meetod põhineb aatomite emissioonkiirguse mõõtmisel optilise spektromeetri abil. Proov pihustatakse ja saadud aerosool viiakse plasmasse, kus toimub aatomite ergastamine. Elementidele iseloomulikud aatomemissioonspektrid saadakse raadiosagedusliku induktiivsidestunud plasma abil. Kõrvalaine kiirgus eemaldatakse monokromaatori abil ja kiirguse intensiivsust mõõdetakse detektori abil. Signaale töödeldakse ja jälgitakse kompuutri abil.

Põhjasetete proovid mineraliseeriti lämmastikhappega mikrolaine-mineralisaatoris temperatuuri 200 °C ja rõhul 600 psi. Saadud filraati analüüsiti ole nevalt raskmetallide kontsentratsioonist ICP/OES või ICP-MS meetodil.

Elavhõbe määrati AAS külmauru meetodil. EVS EN ISO 17852 Water quality - Determination of mercury – method using atomic fluorescence spectrometry. Meetodi põhimõte: Analüüsitav proov mineraliseeritakse kaaliumbromiid/kaaliumbromaadi seguga, et viia proovis olev elavhõbe  $\text{Hg[III]}$ -ks. Oksüdeeriva reaktiivi liig taandatakse hüdroksüül-ammooniumkloriidi abil ja tekkinud elavhõbe  $\text{[II]}$  taandatakse tinakloriidi  $\text{SnCl}_2$  abil metalliliseks elavhõbedaks. Metalliline elavhõbede sisaldus määratakse külmauru faasist leegita aatomabsorptsioonspektromeetril lainepikkusel 253.7 nm.

### **Raskmetallide leidumine ja mõju keskkonnale**

**Arseen** on keemiline element järjenumbriga 33. Lihtainena esineb arseen harva. Kõik vees lahustuvad arseeniühendid on inimorganismile mürgised. Tuntum neist on  $\text{As}_4\text{O}_6$  ehk rahvapäraselt arseenik. Peamiseks antropogeenseks arseeniga saastamise allikateks on metallitööstus ja energiatootmine fossiilsetest kütustest, samuti arseeni sisaldavate pestitsiidide ja puidukaitsevahendite tootmine ja kasutamine.

**Elavhõbede** mürgisus oleneb suuresti sellest, mis kujul aine organismi siseneb, kas metallilise, vedela elavhõbedana või siis elavhõbede auruna. Metalliline vedel elavhõbe ei ole organismile nii ohtlik kui seda on elavhõbede aur. Samuti mõjuvad organismile mürgiselt ka elavhõbede ühendid, mis võivad põhjustada suuri kahjustusi kopsudes ja ajus. Veest omastab organism elavhõbedat metüüelavhõbede kujul, mis kahjustab närvisüsteemi. Elavhõbe on ka aine, mis kontsentreerub toitumisahelas, seega võib mõnes meres leiduda kalu, kelle kehas on elavhõbede ühendite sisaldus küllaltki suur ning sellise kala söömine tervisele on väga kahjulik.

**Kaadmium** on mürgine väga väikesel kokkupuute tasemel, põhjustades akuutseid ning kroonilisi mõjusid inimese tervisele ja keskkonnale. Atmosfääri satub kaadmium peamiselt kaadmiumi sisaldavate toodete (plastmassid, värvained, kummi, patareid) töötlemisel või põletamisel. Kaadmiumi

saasteallikaks on ka mineraalväetised ning fungitsiidid. Merekeskkonnas esineb kaadmium peamiselt lahustunud ioonidena või kloriidikompleksina.

**Kroom:** Kroomi ühendid on mürgised ning võivad põhjustada mitmesuguseid tervisekahjustusi: naha ja limaskestas söövitust, allergiat. Kroomi ja kroomiühendeid (eriti dikromaate) tarvitatakse metallesemete galvaanilisel kroomimisel naha- ja tekstiilitööstuses, fotograafias, paberi-, laki-, värvi- ja piimatööstuses. Kroomi sisaldavad ka tsement, korrosioonivastased materjalid, jahutusvedelikud ja poleerpastad. Tööstuses kasutatakse sagedamini 3- ja 6-valentset kroomi. Suurim kroomikasutaja on terasetööstus. Metallsel kroomil ja selle 6-valentsel ühenditel on kantserogeenne toime. Kroom VI sisaldavaid nahktooteid (kindad, jalanõud, tööriided jne.) on turujärelevalve käigus korduvalt kõrvaldatud. (10)

**Nikkel:** Niklit leidub looduses ainult ühenditena. Nikkel on ülimalt toksiline. Niklit sisaldav tolm tekitab kopsuvähki. Nikli ühendid satuvad inimkehasse enamalt joogivee ja toidu kaudu. Nikkel võib inimkehasse sattuda ka Ni-sisaldavate nõude kasutamisel (roostevaba teras). Kui nikli sisaldus merevees või maapinnas on kõrge, täheldatakse loomadel erütrotsüütide suuremat arvu veres (26).

**Plii** on keemiline element, mille bioloogilist kasutusotstarvet pole teada. Aine on mürgine inim- ja loomorganismidele väikestes kogustes. Märkimisväärne osa pliikoormusest levib atmosfääri kaudu, kaudse kandumisega autoliiklusest ja teistest antropogeensetest allkatest (taimekaitsevahendite tööstus, keraamatööstus, akude tootmine). Aine kandumist veekogudesse piirab plii ühendite vähene lahustuvus.

**Tsink:** Metalliline tsink ei ole mürgine, vaid vabad tsiingi ioonid lahuses on mürgised. Tsink on enimkasutatavatest metallidest neljandal kohal. Kasutatavuse poolest edestavad seda vaid raud, alumiinium ja vask. Tsinki kasutatakse terase galvaniseerimiseks, et korrosiooni ära hoida, sulamites, tinutamisel, patareides anoodina patareides, tsinkkloriidi kasutatakse deodorandina ning isegi puidu säilitusvahendina, tsinksulfiidi kasutatakse luminescentsi värvainena

**Vask.** Looduses esineb vask peamiselt ühenditena. Ühendites võib vask omada kahte metallikatiooni: vähem stabiilne  $\text{Cu}^+$  ja rohkem stabiilne  $\text{Cu}^{2+}$  Kõik vaseühendid on mürgised. Puhtal kujul kasutatakse vaske laialdaselt elektrotehnikas, kaabli-, paljas- ja kontaktjuhtmete lattide, elektrigeneraatorite, telefoni- ning telegraafiseadmete ja raadioaparatuuri tootmiseks. Vasesulameid kasutatakse masina-, auto-, ja traktoritööstuses ning keemiaaparatuuri valmistamiseks. Samuti kasutatakse vaske patareide valmistamisel.

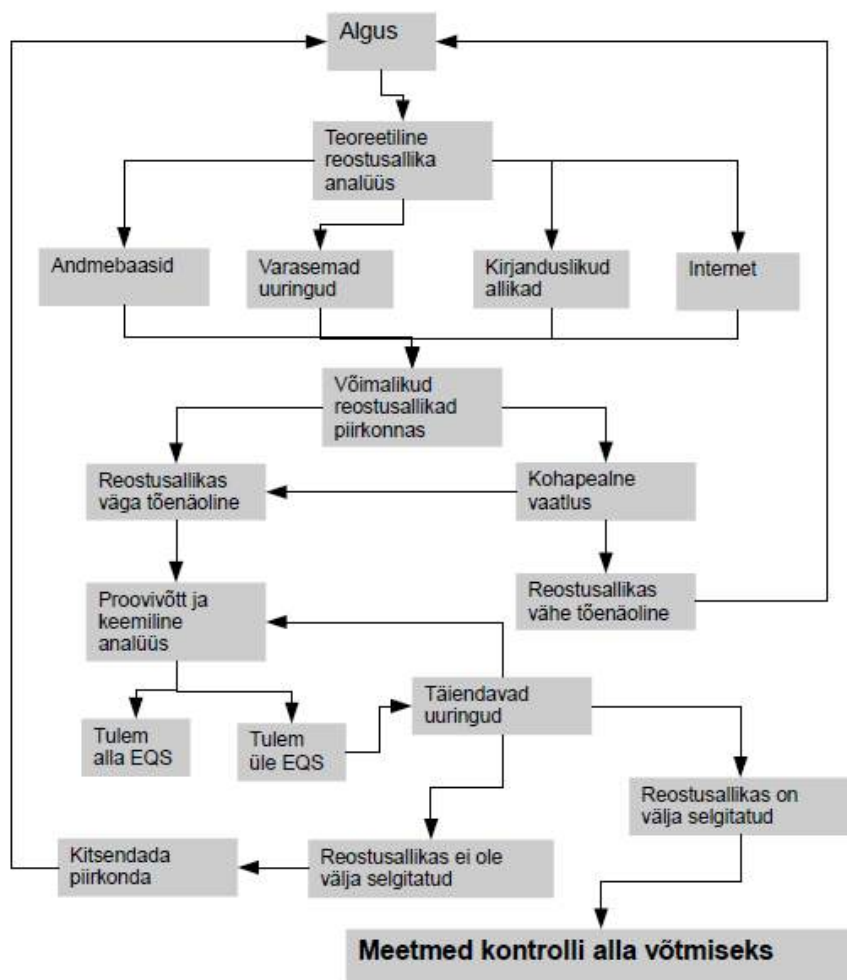
#### 4. Metoodika

2013. aastal viidi läbi süvendatud kombineeritud uuring Halliste jõe piirkonnas. Uuringu ala planeeriti reostatud punkti ümbrusesse ja sellest ülesvoolu.

Metoodiliselt jaguneb töö kolmeks osaks järgnevalt:

1. Teoreetiline reostusallika analüüs – kasutades andmebaase, varasemaid uuringuid, kirjanduses kätte saadavat infot jne
2. Mõõtmised keskkonnas – reostusala täpsustamiseks ja reostustaseme jälgimiseks
3. Vaatlused kohapeal – ettevõtted, piirkond üldiselt, kohalike elanike ütlused jne.

Reostusallika kindlakstegemisel lähtuti olemasolevatest andmetest, reaalsest mõõtmistest ning kohapealsetest vaatlustest. Skemaatiliselt on kujutatud reostusallika väljaselgitamisega seotud tegevusi joonisel 6.



Joonis 4: Reostusallika väljaselgitamise skeem

#### 4.1. Teoreetiline analüüs

Teoreetiline töö koosneb peamiselt eelnevate uuringute andmete ülevaatuses ning kirjanduses kättesaadavate andmetega töötamisest. Seda tehakse tööde planeerimisel ja pidevalt töö käigus uute mõõtmisandmete ja informatsiooni lisandumisel. Kontrollitakse, kas uute faktide valguses peavad kõik eelnevad järeldused paika. Uuringus liigituvad teoreetilise osa alla ka objektide kohta leiduvate materjalide läbi vaatamise ning kogumisega seotud tööd ettevõtetes. Riiklike järelevalveasutustega koostöös selgitatakse välja võimalikud allikad ja kemikaalide kasutajad. Tausta andmete kogumine aitab paremini planeerida proovide võtmise praktilist osa.

Nagu toodu punktides 3.1 ja 3.2, on ftalaadid väga laialt kasutatavad ained, mis raskendab tunduvalt konkreetsete ettevõtete või reostust põhjustava tegevuse väljaselgitamist. Vajalike taustaandmete saamiseks, et otsustada, kas ettevõtte kasutab ftalaate, on vaja tutvuda kasutatavate kemikaalidega (ohutuskaardi tasemel) ning ettevõtte töö spetsiifikaga. Seejärel on võimalik hinnata keskkonna reostuse põhjustamise tõenäosust. Kuna Eestis puuduvad kemikaalide kasutuse jälgimist võimaldavad registrid, siis tuli ettevõtetega suhelda otse.

Ainsaks ligikaudseks juhiseks saab võtta keskkonnalubasisid, kus osaliselt on võimalik vajalikku teoreetilist taustainfot saada. Lubades aga ei uuendata andmeid pidevalt. Paljud ettevõtted, kes võivad ftalaadi reostuse seisukohalt oluliseks osutada, ei ole keskkonnavalv katusel (värvimine, komplekteerimine jne), kuna mahud jäävad alla kehtivaid künnisväärtusi. Kirjandusandmetele tuginedes viidi kokku võimalikud reostust põhjustavad tegevusvaldkonnad ja uuritavas piirkonnas nendes valdkondades tegutsevad ettevõtted. Samuti hinnati nende paiknemist Halliste jõe suhtes, et hinnata reostuse jõkke jõudmise tõenäosust.

Võimalikud hüpoteesid töö alguses olemas oleva info põhjal olid järgmised:

- Hüpotees 1 – tööstuslik punktallikas
- Hüpotees 2 – ühekordne illegaalne tegevus
- Hüpotees 3 – põllumajandus ettevõtte poolt tööstuslik kõrval tegevus
- Hüpotees 4 – prügila nõrgveed
- Hüpotees 5 – puhastitest jõkke juhitava heitvee mõju. Hajureostuse koondumine puhasti heitvee kaudu (Kuna tavakasutuses laialdaselt levinud on ka puhastite kaudu ühekordselt kõrgetes kontsentratsioonides sisenemine võimalik).



## 4.2. Vaatlused uuritavas piirkonnas

Kohapealne olukorra ülevaatus ja mõõtmised on need, mis on oluliseks praktilise info kogumise viisiks reostuse kindlakstegemisel.

- Objektide vaatlus kohapeal. Lugeses informatsiooni teoreetilistest allikatest ei ole võimalik tegelikku olukorda täpselt hinnata. Iga tootmine ja ettevõtte on ainulaadne ning sarnased juhtumid ei ole üks-üheselt ülekantavad. Kohapealse vaatluse käigus on võimalik tuvastada 1) milliseid konkreetseid kemikaale kasutatakse, 2) kas peetakse kinni üldistest headest tavadest kemikaalidega töötamisel, 3) kas mahud, mida kasutatakse, on piisavalt suured, et võiksid sellises ulatuses reostust põhjustada. Oluline on inimeste küsitlemine, kes oskavad kohalike olude kohta olulist ja kirjandusallikates kajastamata infot anda. Kohapealsed vaatlused aitavad tuvastada looduslikke eripärasid ja reostuse võimalikke liikumisteid.
- Proovide võtmine ja analüüs. Proovivõtu kavandamisel on suur roll teoreetisel eeltööl. Määratavate ainete ja proovivõtupunktide valik on sellises töös kriitilise tähtsusega. Läbi viidud uuringud annavad olulist infot reostuse tegeliku piirkondliku jaotuse ja päritolu määratlemiseks.
- Tulemuste analüüs ja kokkuvõtete tegemine. Teoreetiliste- ja mõõtmistulemuste kokkuviiimine on tervikpildi kujundamisel olulised, et tegeliku reostajani jõuda. Tuleb hinnata ja analüüsida kõiki võimalikke stsenaariume, et lõpuks saada faktidel põhinev kinnitatud tulemus. Olenevalt reostust põhjustava aine iseloomust võib tekkida olukord, kus allika kindlaks tegemine on raskendatud. Põhjuseks on sel juhul enamasti punktreostusallika puudumine ja/või väga laia kasutusvaldkonnaga ained.

## 4.3. Katselaborile esitatavate kvaliteedinõuete täitmine

Uuringu vastutav täitja, OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus (EKUK), on kooskõlas standardiga EVS EN ISO/IEC 17025 Eesti Akrediteerimiskeskuse (EAK) poolt akrediteeritud katselabor registreerimisnumbriga L008 ning vastab katselaboritele esitatavatele nõuetele, mis on kehtestatud keskkonnaministri määrusega nr 57 „Nõuded vee füüsikalise-keemiliste ja keemiliste parameetrite uuringuid teostavale katselaborile, nende uuringute raames tehtavatele analüüsidele ja katselabori tegevuse kvaliteedi tagamisele ning analüüsi referentmeetodid“ (29).

Töö teostamisel kasutati akrediteeritud asjakohaseid proovivõtu ja analüüsimeetodeid.

Proovide võtmine toimus kooskõlas veeuuringutele kehtestatud nõuetega. Kasutatud pinnavee ning põhjasette proovivõtumeetodid on akrediteeritud vastavalt EVS-EN ISO/IEC 17025 nõuetele. Proovivõtja (EKUK) on Veeseaduse mõistes akrediteeritud katselabor.

EKUKi kvaliteedijuhtimissüsteem tagab, et uuringu läbiviimisel on kasutatud veeuuringu eesmärgiga sobivaid mõõte- ja proovivõtuvahendeid, mille taatluskohustus on täidetud või mis on jälgitavalt kalibreeritud, või sertifitseeritud etalonaineid ja järgitakse asjakohast mõõtemetoodikat, st proovivõtmisel järgitakse asjaomast proovivõtuvaldkonda käsitlevat standardit ja tagatakse, et saadud tulemuste jälgitavus on tõendatud.

EVS-EN ISO/IEC 17025 punkt 5.4 kohaselt peab katselabor kasutama sobivaid meetodeid ja protseduure kõigi oma tegevusulatusse kuuluvate katsete jaoks, mis sisaldavad katsetavate objektide proovivõtmist, käsitsemist, transporti, ladustamist, ettevalmistamist, mõõtemääramatuse hindamist ja katseandmete statistilise analüüsi tehnikaid. Katselabor peab kasutama katsemetoodikaid, sh proovivõtmetoodikaid, mis vastavad määratletud nõuetele ja sobivad katsete läbiviimiseks. Eelistatult tuleb kasutada rahvusvahelistes standardites avaldatud meetodikaid, kasutades standardi viimast kehtivat väljaannet, v.a juhul kui see pole sobiv või võimalik.

Nõuetekohaselt on EKUK sooritanud kord aastas katselaborite vahelised võrdluskatsed uuritavate näitajate osas. OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus sooritas aruandeaastal erinevate võrdluskatsete korraldajate (Ielab, FAPAS, LGC Standards, WMO, WEPAL, Quality Consult, NIVA, NILU, GSC, Quasimeme, IWW Water Centre, ITM) poolt läbiviidud võrdluspõlvõtmisi.

Uuringus on kasutatud allhankena Deutsche Akkreditierungsstelle (Dakks) poolt akrediteeritud katselaboreid GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH ja GALAB Laboratories GmbH ning Soomes paikneva Ramboll Analytics labori teenuseid. Nimetatud laborid vastavad samuti nõutud tingimustele ja on seda töö vastutavale täitjale kinnitanud.

#### 4.4. Proovivõtt

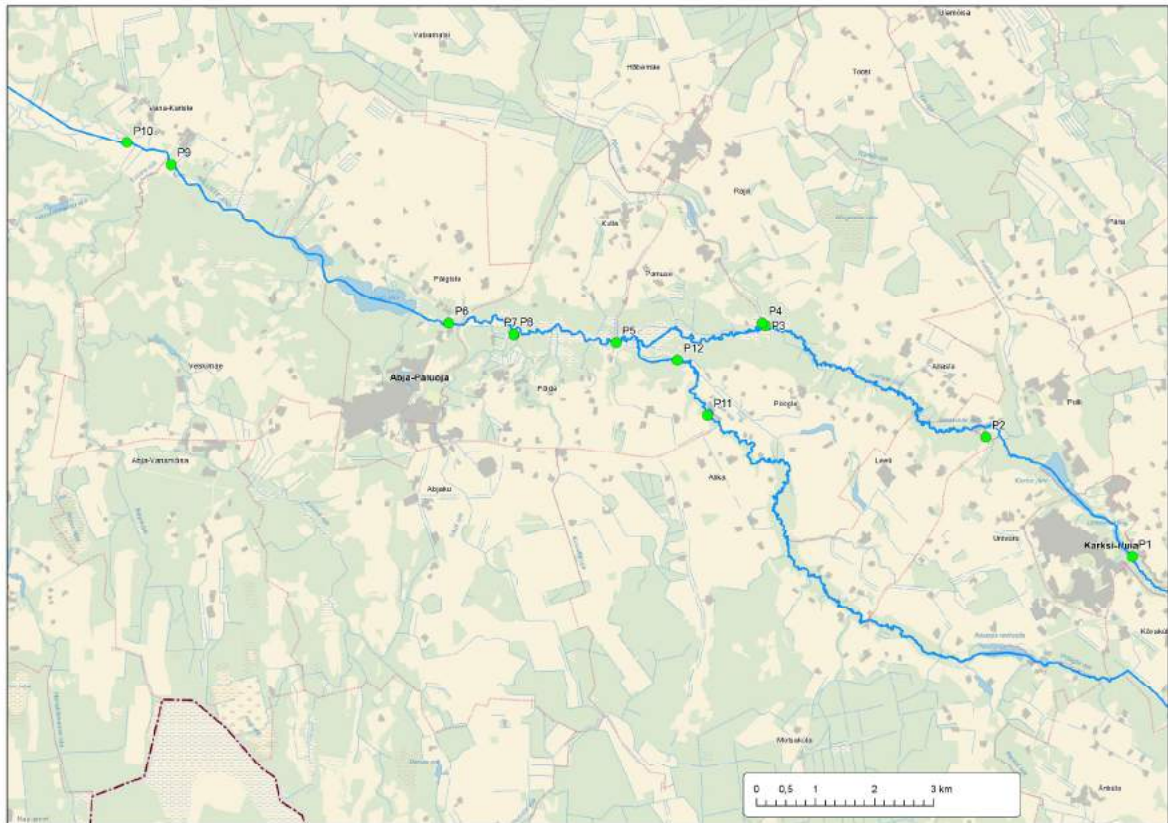
Proov peab olema võetud ja transporditud "Veeseaduse" § 12<sup>1</sup> lõike 3 alusel keskkonnaministri määrusega kehtestatud nõuete kohaselt. Proovivõtu meetodiline info ja lisateave on täpsemalt kokkuvõetud proovivõtuprotokollil.

Uuringu läbi viimisel juhinduti proovivõtul kehtivatest rahvusvahelistest standarditest:

- EVS-EN ISO 5667-2 Vee kvaliteet – Proovivõtt. Osa 2: Juhised proovivõtutehnikate kohta.
- EVS-EN ISO 5667-3 Vee kvaliteet – Proovivõtt. Osa 3: Juhised proovide konserveerimise ja käsitsemise kohta.
- EVS-EN ISO 5667-6 Vee kvaliteet – Proovivõtt. Osa 6: Juhend proovivõtuks jõgedest ja ojadest.
- EVS-EN ISO 5667-12 Vee kvaliteet – Proovivõtt. Osa 12: Põhjasetete proovivõtu juhend.

**Põhjasetete proovid** võeti settekihi ülemisest osast lähtuvalt püstitatud eesmärgist ja standardis pakutud võimalustest. Setteproovid võeti veekogu põhja ülemisest 0 - 15 cm kihist, arvestades veekogu iseärasusi. Proovivõtuvahenditena olid kasutuses Ekman-Birge tüüpi proovivõttur

**Pinnavee proovid** võeti punktproovidena otse pudelisse. Lähtudes KKM määruses nr 30 (06.05.2002) kehtestatud nõuetest mõõdeti kõigis proovivõtupunktides veeproovide võtmisel lahustunud hapniku sisaldust, veetemperatuuri, elektrijuhtivust ning pH-d.



### Joonis 5: Proovivõtukohtad ja uuritava piirkond

Uuringuperioodil võeti pinnaveeproove neljal korral: aprill 2013 (I proovivõturing), juuli 2013 (II proovivõturing), august 2013 (III proovivõturing) ja november 2013 (IV proovivõturing). Põhjasetete proove võeti kahel korral aprill 2013 ja august 2013. Proovivõtupunktide paiknemine on toodud joonisel 5 ja koordinaadid tabelis 3. Kokku võeti proovid 13 erinevast punktist. Kõrgemaid ftalaadi sisaldusi näidanud punktidest võeti proove korduvalt. Kokku võeti uuringus 20 pinnavee proovi, 6 põhjasetete proovi ning 2 elustiku proovi.

**Tabel 3: Proovivõtukohtade koordinaadid**

Punkt	Nimetus	X	Y
P1	Halliste jõgi enne Linnaveski järve	6440990	592330
P2	Karksi SJA5194000	6443029	589852
P3	Halliste enne Pormuse oja	6444918	586119
P4	Pormuse enne Halliste jõge	6444962	586069
P5	Indu talu	6444633	583592
P6	Abja-Paluoja	6444960	580757
P7	Kuustle oja	6444772	581863
P8	Tikuti oja	6444776	581858
P9	Enne Lüütre oja	6447645	576058
P10	Halliste enne Hendrikhansu oja	6448025	575308
P11	Põõgle SJA0112000	6443395	585138
P12	Põõgle alamjooks	6444346	584631
P13	Põõgle paisjärv (elustik)	6443100	586759

## 5. Uuringu läbiviimine

Järgnevalt on toodud olulisemad osad tehtud uuringust. Tegevused on jäetud kronoloogilisse järjekorda, et näidata kuidas üks asi viib teiseni. Töö teises osas on tulemused kokku võetud kogu saadud info valguses.

### 5.1. Piirkonna ettevõtlus ja inimtegevuse mõjud Halliste jõe

Halliste jõe piirkonnas on tegemist pigem loodusturismile suunatud väike-ettevõtlusega. Keskkonnalubade infosüsteemi (KLIS) andmetel puuduvad piirkonnas suured keskkonnalube omavad tööstusettevõtted. Põllumajandus on piirkonnale iseloomulik, kuid põllumajanduslikke suurtootjaid on samuti vähe (kompleksluba 2 põllumajandus ettevõttel). Piirkonnast pärinevat üldist põllumajandusega seotud koormust veekogudele peeti juba 90-ndate alguses piirkonnas oluliseks (31). Võimalike reostuse põhjustajatena jäid vaatluse alla väikesed tööstusettevõtted, kes juhivad oma reovee ühiskanaliseerimisele ning kelle üle tegelikkuses keskkonnaalane järelevalve puudub. Piirkonna täpsemal iseloomustamisel on kasutatud uuringu piirkonda jäänud valdade ametlike dokumente (28).

#### Halliste vald

**Asustus** Halliste valla pindala on 272 km<sup>2</sup> ligikaudu 1800 elanikuga omavalitsus. Halliste vallas on 2 alevikku: Halliste (332 in.) ja Õisu (202 in.) ning 23 küla.

**Loodus** Nii nagu kogu Eestit, iseloomustab ka Halliste valla vetevõrku väikeste jõgede ja ojade rohkus. Uuringu seisukohalt oluline on, et Halliste valda läbib läänes suures kaares kagust loodesse Halliste jõgi. Suured keskkonnareostajad või keskkonnaohtlikud objektid Halliste vallas puuduvad. Samuti ei toimu intensiivset suurpõllundust. Viljandi lähikonnas olevate teiste valdadega võrreldes on Halliste vald samuti jäänud puutumata arvukatest endistest Nõukogude Liidu sõjaväeobjektidest. Põllumajandusega seotud jääkreostust ei esine – väetise- ja taimekaitsevahendite laod ning küttemahutid valdavalt likvideeritud ning sõnniku- ja silohoidlates ja nende ümbruses olnud reostus loodusliku puhastuse teel lakanud olemast.

**Ettevõtlus** Spetsiifilisi ja ÜVK seisukohalt olulisi ettevõtteid Halliste vallas ei tegutse. Reoveekogumisaladel asuvad ettevõtted on pigem teenindavad, samuti on suhteliselt suur osakaal kohaliku omavalitsusel ja hallatavatel asutustel. (Halliste ÜVK 2012)

#### Karksi vald<sup>9</sup>

**Asustus** Karksi vald on ligikaudu 4000 elanikuga omavalitsusüksus, mis asub Viljandi maakonna lõunaosas (Sakala kõrgustiku lõunaosas). Karksi valla pindala on 322,29 km<sup>2</sup>. Karksi vallas on 20 küla ja valla keskosas asuvat Karksi-Nuia väikelinn.

---

<sup>9</sup>

Karksi vald [WWW] <http://www.karksi.ee/?pg=4>

**Loodus** Karksi valla keskkonnaressurssidest on olulisemad suhteliselt puhas loodus, metsaderohke maastik, keskmisest viljakamad põllud ja arvukad veekogud. Karksi vald on küllaltki rikkaliku vooluveevõrguga. Palju on väiksemaid ojasid, kuid siin on lähe ka mitmele suuremale jõele, nagu Halliste ja Kõpu jõgi. Uuringu seisukohast oluline on, et Karksi valda jääb Halliste jõge 11 km pikkuselt valgalaga 27 km<sup>2</sup> ja Halliste jõkke suubub Pöögle oja, mille 16 km kogupikkusest asub Karksi vallas ülemised 15 km ja selle valgala on ligikaudu 42 km<sup>2</sup>. Töö teostamise piirkonda jäid ka valla suuremad paisjärved, mis asuvad Halliste jõel - Karksi ja Linnaveski paisjärved (pindala kokku 22 ha).

**Ettevõtlus** Karksi vallas puuduvad suurettevõtted. Metsandus ja puidutöötlemine on valla üks olulisemaid majandusharusid. Piirkonnas on alla kümne ettevõtte, kus töötab üle 50 inimese. Nende tegevusaladeks on puidutöötlemine, kaubandus, metallitöötlemine. Karksi valla ettevõtetest moodustavad kõige suurema rühma füüsilisest isikust ettevõtjad, kellest omakorda valdav osa tegeleb põllunduse ja talupidamisega. Tegeldakse peamiselt traditsioonilise piimatootmisega. (Karksi ÜVK 2010)

### **Abja vald**

**Asustus** Abja vald on 2500 elanikuga omavalitsus, mis asub Sakala kõrgustiku madalamas, edela osas. Abja vallas on Abja-Paluoja linn ja 15 küla.

**Loodus** Maastiku ilmestab põhjas Halliste ürgorg, millesse suubuvad Pöögle, Kuustle, Tikuti, Lüütre jt sälikorud. Mets võtab enda alla 13 402 ha (46 %). Maakasutus on enamjaolt põllumajanduslik (haritavat maad 9935 ha, looduslikku rohumaad 1604 ha 2007 aasta andmed). Vooluveekogudest on suurimad Halliste jõgi, Pöögle oja, Lüütre oja, Hendrikhansu oja, Tõlla oja, Neitsi oja, Kaerasaadu oja ning Lätti Burtnieki järve suubuv Penuja oja. Nõrgalt kaitstud põhjavee ala on Veelikse ja Pöögle ümbrus ja Kamarast põhja ja ida suunas jääv ala. Sinna piirkonda jäävad ka üksikud kaitsmata põhjaveega alad. Abja vallas on viljakas pinnas.

**Ettevõtlus** Vallas on soodus tegeleda põllumajandusega. Nende juures tarbitakse ressursse (põhjavesi, põllumaa, mets, maavarad, jne) ja otsitakse arendusteks/laiendusteks maad. (Abja valla koduleht [www.abja.ee](http://www.abja.ee)) Suurim ühisveevärgi ja –kanalisatsiooni kasutaja on AS Toom Tekstiil, kus tarbitakse aastas 600 m<sup>3</sup> vett, teised tunduvalt vähem. Tööstuslikku heitvett ühiskanalisatsiooni ei juhita.<sup>10</sup>

---

<sup>10</sup> Abja valla ühisveevärgi ja -kanalisatsiooni arendamise kava [WWW]  
<https://www.riigiteataja.ee/akt/406062012012>

## 5.2. Eeluring (29.04 -30.04.2013)

Tuginedes varasematele uuringutele ning teoreetilisele analüüsile vaadati üle kõik võimalikud ftalaate kasutada võivad ettevõtted, tegevused, jääkreostusobjektid (suletud prügilad), mis võiksid olla piirkonnas ftalaadi reostuse allikaks.

Uuritavasse piirkonda jäid eelinfo põhjal mitmeid ettevõtteid, kelle tegevuse tulemusena võiks uuritavad reained keskkonda jõuda. Valik langes mööblitootmise, puidu töötlemise, rehvide ümbertöötlemise ja tekstiili tootmisega seotud ettevõtetele. Lisaks vaadeldi Abja-Paluoja külje all olevat endist prügilat ja Karksi läheduses asuvat kunagist mänguasjade vabrikut (võimalik plasti töötlus) kui potentsiaalset jääkreostuse allikat.

Piirkonnas oli selgelt näha, et olukord võrreldes 2011. aastaga on oluliselt muutunud. Mitmes suuremas asulas olid valminud uued ühisveevärgi ja kanalisatsiooni rajatised, sealhulgas uued puhastid. Vanad prügilad olid samuti suletud või sulgemisel. Seega oli tehtud piisavalt tegevusi, mis andsid lootust, et reostusele võib 2013 aastal juba olla piir pandud.

### **Võimalik jääkreostus**

Mänguasja tehas on suletud juba 90-ndatest alates, plastiga seotud tegevusi ei toimunud ka tehase töötamise ajal. Tegemist oli metalloosi tootva ja lõpptooteid komplekteeriva üksusega. Plastosad toodi valmis detailidena kohale. Mõned endisaegsed kotid plastidetaile on seni veel hoonetest leitud. Hetkel tegutseb objektil puiduettevõtte, kes toodab töötlemata puit pooltooteid.

Viiraku suletud prügila. Sulgemistööd lõppesid mais 2013. Sulgemist teostava ettevõtte andmetel peale sulgemist nõrgveed enam Halliste jõkke ega teistesse veekogudesse ei satu ning punkt võimaliku allikana tulevikus aktuaalne ei tohiks olla. Varasemalt ei ole mõõdetud ega hinnatud, kas vanast prügilast võiks ftalaate keskkonda eralduda või mitte.

### **Tööstusallikas**

Ettevõtetest ükski oma tegevusega kahtlust ei äratanud. Mitmed ettevõtted ja jääkreostusobjektid sai vaatluste põhjal välistada, sest nende paiknemine ja seisukord näitasid reostuse puudumist.

**Korrastamata ohtlike jäätmete kogumispunkt** Eeluringus jäi silma aga üks objekt, kus ladustati Karksi ürgoru serval lahtise taeva all erinevat autremondi ja kodumasinatega seotud jäätmeid. Lisaks oli platsil üks 1t mahtuvusega plastifikaatori PLASTOLITH-F mahuti.

Külastatud objekt aadressil Kivi 11. Metsatehnika Service OÜ Kivi 11 Karksi küla probleemtoodete kogumis koht. [http://proto.keskkonnainfo.ee/?page=pub\\_compc&cid=5991923](http://proto.keskkonnainfo.ee/?page=pub_compc&cid=5991923)

Kohalike elanike sõnul kuuluvad jäätmed pankrotistunud Läti firmale. Ohtlike jäätmete kogumise ja käitlemisega tegelevate ettevõtete kontrolli on vaja tunduvalt tõhustada. Info objektist edastati ka kohalikule keskkonnainspeksioonile, kes oma võimaluste piires sellega edasi tegeles.





**Foto 1: Kesksele plaanile on plastifikaatori mahutid**

II proovivõturingi ajal külastati platsi juba koos Keskkonnainspeksiooniga ning võeti kontrollproovid tunnisisestest jääkidest. Jäätmeplatsilt reostuse Halliste jõkke jõudmine on vähe tõenäoline, kuna otsesest kokkupuudet ühegi veekogu ega kraaviga ei ole ning 2011. aastal puudus ka kanalisatsioon.

### **Mõõtmised**

Eeluuringu peamiseks eesmärgiks oli piirkonna üle vaatamine ning ettevõtete kaardistamine võimaliku reostuse jõkke jõudmise tõenäosuse osas. Kuna viimasest mõõtmisest oli möödas juba 2 aastat teostati kontrollmõõtmised algselt reostust näidanud punktis (P6 Kariste) ning ala täpsemaks kaardistamiseks ning reostuse ulatuse kindlaks määramiseks võeti proovid piki jõge reostuskoldest üles- ja alla voolu (punktid P1, P2, P6 ning P10 joonisel 5).

Pinnavee proovidest määrati ftalaadid, heksklorobutadieen ja PAH-id ning põhjasete proovidest 6 metalli, PAH, ftalaadid. Analüüsitulemused on koondatud tabelitesse 4 ja 5.

Analüüsitulemustest selgus, et DEHPiga reostusallikas asub Karksi seirejaama (SJA5194000) ning Abja-Paluoja seirepunkti SJA9097006 vahelisel lõigul. Abja-Paluoja punktis oli di-(2-etüülheksüül)ftalaadi sisaldus 3 korda üle EQSi.

### 5.3. Teine ring (23.-24.07.2013)

Eeluuringu tulemuste põhjal tehti teine täpsustav objektide kontrolli ning proovivõtt koostöös Keskkonnainspektsiooniga. Vaadati üle Abja-Paluoja piirkonna ettevõtted ning võeti proovid vahetult enne Abja-Paluoja seirepunkti sisenevatest ojadest (Tikuti, Kuustle). Halliste jõe reostuse ulatuse kindlaks tegemiseks võeti proove Abja-Paluoja ning Karksi seirepunktide vahelisel jõelõigul iga 2-4 km tagant ning kontrolliti piirkonna objekte. Eelringi tulemuste põhjal välistati ftalaadi peamise reostusallikana Karksi-Nuia ettevõtted (väikesed heited on võimalikud). Vaatlused ühtegi võimalikku tööstuskasutajat piirkonnas ei tuvastanud, kelle tegevus võiks sellises ulatuses ja sagedusega ftalaadi reostust Halliste jões põhjustada.

Teistkordselt külastati objekti, kus leiti plastifikaatori tunnid eelmisel ülevaatusel. Seekord koos keskkonnainspektoriga. Kuid kohapealne vaatlus uut informatsiooni ei andnud. Objekt oli endiselt koristamata ja ohtlikud jäätmed vedelevad väljas. Väidetavalt oli tünn toodud platsile vanaõli jäätmete kogumiseks. Kõik ohtlikud jäätmed kuuluvad hetkel objektil tegutsevate ettevõtjate sõnul Transferra OÜ-le, kes on aga pankrotistunud ning kelle esindajatega ei ole võimalik kontakte saada. Uuringu huvides oleksime soovinud saada informatsiooni ftalaadi tünni algse päritolu kohta, kuid seda kohapeal saada ei õnnestunud. Keskkonnainspektsioon tegeleb Transferra OÜ-ga kontakti saamisega edasi ning võimalusel selgitatakse välja tünni algne omanik. Tünnis tuvastati ka aine jääke, millest võeti proov analüüsimiseks. Selline analüüs annab võimaluse hinnata, kas antud tünn võib olla reostusega seotud või mitte.

Ettevõtete ülevaatused ei andnud uut infot võimaliku reostusallika kohta, mille tõttu otsustati võtta kordusproovid jõest tihendades eeluuringu punktide vahelist proovivõttu ning võttes proovid ka reostust näidanud punktile lähimatest suurtest sissevooludest Halliste jõkke.

#### **Mõõtmised**

Proovivõtupunktidest P2-P9 võetud analüüside tulemused on näha tabelist 4. Teise ringi analüüsitulemused olid hirmutavad, sest Indu talu juurest võetud proovist leiti DEHP-i 500 µg/l, mis on ligi 500-kordne keskkonnale ohutu taseme ületamine. Teised punktid sellist ftalaadi hulka ei näidanud ning suure tõenäosusega on Pöögile oja peamiseks ftalaadireostuse sisenemise kohaks Halliste jõkke. (Pöögile ojast on varem leitud ftalaate ka riikliku uurinug proovides). Lisaks olid kõrgemad DEHPi kontsentratsioonid Pornuse ojas, kus mõõdeti di(2-etüülheksüül)ftalaadi sisalduseks 1,9 µg/l. Proovivõtule eelneval ööl oli tugev vihmasead, mis pesi saasteaineid väiksemal määral välja paljudes kohtades. Selline reostuse leidumise muster võib viidata hajuallikale. Tõendeid tegevuste kohta, millest hajureostus piirkonnas võiks tulla, on aga raske leida. Kariste punktis leiti ftalaati 1,1 µg/l.

Jäätmeplatsilt leitud tünnist võetud proovi analüüsitulemused kinnitasid, et tegemist on erinevate ftalaatide seguga, millest enamuse moodustab DEHP (kontsentratsioon 190g/l), kuid segus leidis mitmeid selliseid ftalaatide estreid, mida pinnaveest ei leitud ja vastupidi. Seost pinnavee reostusega ei õnnestunud kindlaks teha.





Joonis 6: II ringi proovivõtupunktid ja ftalaadi kontsentratsioonid

#### 5.4. Kolmas ring 13.08.2013

Teise ringi tulemuste põhjal planeeriti uus täpsustav kontroll Pöögle oja ja seal ääres tegutsevatele ettevõtetele. Pöögle oja piirkonnas puuduvad tööstusettevõtted, on vaid suured põllumajandustootjad. Nende mitte-põllumajanduskemikaalide kasutus vaadati üle ning esmasel kontrollimisel midagi ei tuvastatud. Uus ja põhjalikum teoreetiline analüüs tõi välja viited ftalaatide põllumajanduslikule kasutamisele.

Reostuse võimaliku päritolu üldiseks hindamiseks lisati kolmanda ringi analüüsitavaid näitajate hulka ka pestitsiidide toimeained. Uuringu alla jäi Pöögle oja piirkond ja Halliste jõgi enne ja peale leitud reostuse sisenemise kohta.

Augusti tulemused (vt. tabelid 4 ja 5) näitasid, et ftalaadi tasemed kõiguvad keskkonnas väikeste vahede järel võetud proovides oluliselt. Viie päevase vahega võetud proovides ühest leiti ftalaate kokku 0,6 µg/l ja teisest alla määramispiiri. Kõiki selleks ajaks võetud proove kõrvutades on samuti näha, et selget püsivale punktallikale viitavat korrelatsiooni ei ole. Reostust leidub pisteliselt väga paljudes punktides ning veest leitud kontsentratsioonid kõiguvad suurtes piirides (kuni 500 µg/l). Augustis leiti ftalaate nii Pornuse oja suubumis piirkonnast kui ka Pöögle ojast. Pestitsiidi jääkidest tuvastati atrasiini, simasiini, DEA (desetüülatrasiin), DEDIA (desetüüldeisopropüülatrasiin) ja DIA (desisopropüülatrasiin) ja heksaklorobutadieeni. Kõik nimetatud ained detekteeriti peale Pornuse oja suubumist, simasiini ja heksaklorobutadieeni ei leitud Indu talu juurest, küll aga teisi nimetatud jääke. Abja-Paluoja ja Pöögle oja alamjooksu punktides detekteeriti ainult DIA ja DEDIA jääke. Pestitsiidi jääkide lahjenemine piki jõge on nähtav ja allikad paiknevad suuretoenäosusega nii Pöögle kui Pornuse oja ääres.

#### 5.5. Neljas ring 12.11.13

Proovivõturingi käigus võeti täpsustavad analüüsid jõest neljast punktist (vt tabel 4). Kõikides uuritud punktides jäid ftalaatide ja pestitsiidide tulemused alla määramispiiri. Pestitsiididest detekteeriti kolme toimeainet - DEA (desetüülatrasiin), DEDIA (desetüüldeisopropüülatrasiin) ja DIA (desisopropüülatrasiin). Nendest kahte pestitsiidi (DIA ja DEDIA) leiti kolmes uuringu punktis. Pornuse oja suubla piirkonnas ka DEA-d. Pöögle oja alamjooksul ühtegi pestitsiidi jääki ei detekteeritud. Võrreldes augusti kuuga on näha, et jääkide hulk on vähenenud, mis viitab lahjenemisele ning kasutusest pikema aja möödumisele. Võrreldes erinevate punktide tulemusi ning augusti ja novembri leitud on näha, et Pornuse oja suubumiskohas on pestitsiidijääkide sisaldused kõige suuremad lahjenedes piki jõge. DEDIA ja DIA püsivad vees kauem ning nende jääke leiti kõigist uuritud proovidest kuni Abja-Paluoja punktini välja. Abja-Paluoja punktist alla voolu triasiin pestitsiide ei uuritud.

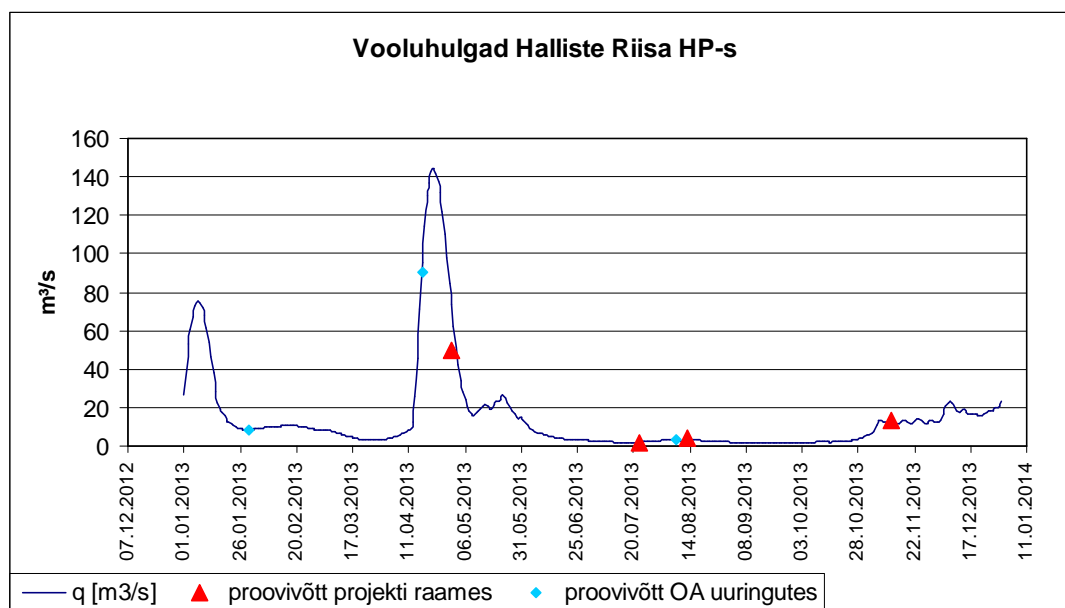
Komisjoni otsusega 2004/248/EÜ on otsustatud jätta atrasiin toimeainena kandmata direktiivi 91/414/EMÜ I lissasse, mille tulemusena keelatakse atrasiini kasutamine pestitsiidina, ning tühistada kõnealust toimeainet sisaldavate taimekaitsevahendite load hiljemalt 30. juuniks 2007. Kõik detekteeritud pestitsiidid on triasiin pestitsiidid ja nende kasutamine on keelustatud. Võimalik, et järel

on veel varusid või sisaldavad teised herbitsiidid neid toimeaineid lisanditena. Analüütiliselt Eestis turustatavaid pesitsiide ei kontrollita ja segude puhul on alati võimalus, et sinna on lisatud ka teisi toimeaineid. Võimalik on ka varasemalt kasutatud ainete liikumine keskkonnas ja saagikoristuse või teiste põllumajanduslike tegevuste käigus vabanevad pinnasesse kogunenud aine jäägid. Selliseid hüpoteese oleks vajalik mõõtmistega kinnitada. Vajalikud oleksid pinnase analüüsid piirkonna põldudelt. Loomulikult oleks suureks abiks info piirkonnas kasutatud toodete kohta pikema ajaperioodi kohta. Sellise info saamine on täna, aga praktikas keeruline. Tuleks mõelda suurema koostöö tegemisele põllumajandus toetuste jagajatega, sest nendele esitatakse samuti suurel hulgal informatsiooni, mida oleks võimalik keskkonnauuringute täpsemaks läbi viimiseks kasutada. Terve hulk põllumajandus toetusi on seotud ka keskkonnasäästliku majandamisega ja sealt kaudu oleks vajalik ka tegelik keskkonnamõjude hindamine põllumajandus kemikaalide kasutamise kohta.

## 5.6. Tausta andmed

### Vooluhulgad Halliste jões ja sademed 2013 aastal

Halliste jõel paikneb Riisa SJA4385000 meteoroloogilise seire jaam. Antud punkt jääb küll kaugele uuringu piirkonnast ja on juba tunduvalt veerohkem tänu suuremate lisajõgede on suubumisele. Piirkonna veetasemete kõikumistest ning üldisest veeseisust aasta lõikes saab sealt võrdlevaid andmeid kasutada. 2013 aasta suvi oli üldiselt kuiv ja vihmade vaene. Reostus tasemete muutust jälgides võiks öelda, et väljapesemine toimuski peamiselt kevadise sulaveega ja suvised tugevamad vihmad andsid samuti selge reostuse suurenemise. Näiteks juuli proovivõtule eelnesid äikesega suured hoovihmad piirkonnas. Joonisel 7 on toodud sademete hulgad 2013 aastal võrreldes aastate keskmisega, mille põhjal on näha, et 2013 aasta oli pigem kuiv. Riisa seirejaama vooluhulkade muutus Halliste jões on toodud joonisel 7.



Joonis 7: Halliste jõe vooluhulgad mõõdetuna Riisa HP-s ning proovivõtt.

## 5.7. Analüüsitulemused

Analüüsitulemused on koondatud tabelitesse 4 ja 5. KKM määruses nr 49 (18.09.2010) kehtestatud keskkonna kvaliteedi standardite ületamised on tähistatud **punasega**.

Ftaalide reostuse mõju pinnaveele on Halliste jõe alguse lõigul olulise kaaluga kuni Lüütre oja sisenemiseni, mis ilmselt viib vooluhulgad nii palju kõrgeks, et ftalaatide tulemused lahjenevad ning ei ületa määramispiire. Suurimad DEHPi kontsentratsioonid leiti Indu talu juurest juulis (DEHP - 500µg/l), mis viitab reostuse sissekandele Pöogle oja kui lähima siseneva haru kaudu. Hilisemad proovid pidevat pealekannet Pöogle ojast ei kinnitanud, kuid andsid olulise viite põllumajanduslikule taustale. Indu talu piirkonnas on jõgi laialt jaotunud luhale ning vee voolamise režiim raskesti jälgitav. Palju on taimestikku ja väiksemaid käänakuid, mis võivad oluliselt mõjutada reoainete liikumist jões. Eelmine lähim suurem sisend jõkke on Pornuse oja, mille ääres on samuti olulisel määral haritavaid põllumaid.

Arseeni ja tsingi kõrgemad kontsentratsioonid põhjasette proovis enne Linnaveski järve viitavad otseselt tööstusest pärinevale allikale Karksis ja Karksi-Nuias.





Nimetus	Halliste jõgi enne Linnaveski järve	Halliste jõgi: Karksi SJA5194000		Pöogle oja: alamjooks SJA0112000		Pöogle oja alamjooks enne suubumist Hallistesse	Halliste jõgi enne Pornuse oja	Pornuse oja	Halliste jõgi peale Pornuse oja		Halliste jõgi Indu talu jalakäijate silla juures			Tikuti oja enne Kuustle ojaga ühinemist	Kuustle oja enne Tikuti ojja suubumist	Halliste jõgi Abja-Paluoja SJA9097000			Halliste jõgi enne Lüütre oja	Halliste jõgi peale Henrik-Hansu oja	
Tolueen	-	-	-	<0,1	-	< 0,1	-	-	-	-	-	< 0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etüülbenseen	-	-	-	<0,1	-	< 0,1	-	-	-	-	-	< 0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ksüleenide summa	-	-	-	<0,1	-	< 0,1	-	-	-	-	-	< 0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Üldnäitajad</b>																					
Amoonium(mgN/l)	-	-	-	-	<b>0,02</b>	-	-	-	-	<b>0,14</b>	-	-	<b>0,07</b>	-	-	-	-	<b>0,07</b>	-	-	-
Üld fosfor (mg/l)	-	-	-	-	<b>0,06</b>	-	-	-	-	<b>0,14</b>	-	-	<b>0,09</b>	-	-	-	-	<b>0,07</b>	-	-	-
Üld lämmastik (mg/l)	-	-	-	-	<b>1,4</b>	-	-	-	-	<b>1,4</b>	-	-	<b>1,6</b>	-	-	-	-	<b>1,6</b>	-	-	-
Bioloogiline hapnikutarve (BHT7) (mg O2/l)	-	-	-	-	<b>2,4</b>	-	-	-	-	<b>1,7</b>	-	-	<b>1,9</b>	-	-	-	-	<b>1,8</b>	-	-	-
<b>Proovivõtul määratavad parameetrid</b>																					
Elektrijuhtivus(µS/cm)	<b>453</b>	486	470	467	488	470	465	535	457	544	474	468	517	592	501	413	483	546	432	320	
Lahustunud hapnik (mg/l)	<b>11</b>	11,5	7	9,8	11,4	8,8	6,4	6,9	7,7	11,5	6,6	7,9	11,8	9,1	9,3	10,4	6,7	12	4,1	9	
pH	<b>7,9</b>	8	8	8,2	8,1	8,2	8,1	8,1	8	8	8,1	8	8,1	8,4	8,3	8	8,2	8	7,8	8,2	
Temperatuur (vesi °C)	<b>8</b>	8	16	15	6	16	16	16	17	6	16	18	6	15	16	8	16	6	19	8	

\* Tulemused üle avastamiskiiruse, kuid alla määramiskiiruse.



Nimetus	Halliste jõgi enne Linnaveski järve	Halliste jõgi: Karksi SJA5194000	Pöögla oja alamjooks vahetult enne suubumist Hallistesse	Halliste jõgi Indu talu	Halliste jõgi Kariste SJA9097000	Halliste jõgi peale Henrik-Hansu oja
Benso(g,h,i)perüleen	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
PAH summa	<0,04	<0,04	<0,04	<b>0,2</b>	<b>1,2</b>	<0,04
<b>Tsüklo dieenpestitsiidid</b>			<b>µg/kg KA</b>	<b>µg/kg KA</b>		
Dieldriin	'-	'-	<10	<10	'-	'-
Endriin	'-	'-	<10	<10	'-	'-
a-Endosulfaan	'-	'-	<10	<10	'-	'-
b-Endosulfaan	'-	'-	<10	<10	'-	'-
Endosulfaansulfaat	'-	'-	<10	<10	'-	'-
p,p'-DDD	'-	'-	<10	<10	'-	'-
p,p'-DDE	'-	'-	<10	<10	'-	'-
p,p'-DDT	'-	'-	<10	<10	'-	'-
Summaarne DDT	'-	'-	<10	<10	'-	'-
<b>Kloororgaanilised pestitsiidid</b>						
Heksaklorobutadieen	'-	'-	'-	'-	'-	'-
Heptakloor eksoepoksiid	'-	'-	<10	<10	'-	'-
Heptakloor endoepoksiid	'-	'-	<10	<10	'-	'-
Metoksükloor	'-	'-	<10	<10	'-	'-



## 6. Ftalaadid ja põllumajandus

Kirjandusest leidub viiteid ftalaatide kasutamisele taimekaitsevahendites, kuid otsest seost ftalaadireostuse ning põllumajanduse vahel on vaid üksikutel juhtudel välja toodud (13, 15, 16, 18). Seirete käigus on sageli ftalaatide reostusallikat raske üheselt määratleda, sest valdav osa ftalaatide võimalikest allikatest on tavapäraselt seotud tööstuse ning inimasustusega (13, 19). Eriti keeruline on seda teha tihedalt asustatud aladel (Kesk-Euroopa), kus asulad ja põllud on tihedalt seotud. Samas on need riigid oma seire võimekuselt ühed paremad, aga muutujate paljususe tõttu jäävad osad allikad teiste varju. Seda eriti kui on olemas ka suured tööstusallikad lisaks hajuallikatele. Siiani on kättesaadavad vaid üksikud tööd, kus on analüüsitud ftalaatide sisaldust väetistes (13) ning taimekaitsevahendites (15, 16).

Hiinas toodetud väetiste analüüsist tuli 2008.a. välja, et ftalaate leiti **kõigist analüüsitud väetistest** (13), kusjuures DEHPi kontsentratsioonid jäid mineraalväetiste puhul vahemikku n.d.-146 µg/kgKA, orgaaniliste väetistel aga 82,2-794 µg/kgKA. DEHPi ei leitud vaid kahest mineraalväetise proovist. Keskmine sisaldus analüüsitud väetistes oli 74,2 µg/kgKA. Antud uuringust tasub veel välja tuua, et kaetud väetiste DEHPi sisaldus oli mineraalväetiste seas keskmisest tunduvalt kõrgem, jäädes vahemikku 82,2-120 µg/kgKA.

Taimekaitsevahend peab Eestis turustamiseks ja kasutamiseks vastama õigusaktidega kehtestatud nõuetele ega tohi nõuetekohase kasutamise korral olla ohtlik inimesele või keskkonnale. Turustada ja kasutada on lubatud 14. juunist 2011 Euroopa Parlamendi ja nõukogu määruse (EÜ) nr 1107/2009 kohaselt Eestis turulelaskmise loa saanud või enne seda taimekaitsevahendite alusel turule lubatud taimekaitsevahendit. Taimekaitsevahendi pakend peab olema varustatud märgistusega (etiketiga), millel on üksikasjalik kasutusjuhend ning informatsioon ohutusnõuete ja kaitsevahendite kohta.

Taimekaitsevahendit tohib kasutada ainult märgistusel nimetatud tingimustel, otstarbel, viisil ja kulunormide piires, pidades kinni töötlemiskordade arvust ja vahendi kasutamise järgsetest tööoote- ja ooteaegadest ning üldjuhul põllumehed seda ka teevad.

Taimekaitsevahenditele antakse kaasa ka ohutuskaidid, kus on ära toodud vahendi koostis ning ohutus- ja käitumisnõuded. Joonistelt 8 ja 9 on näha, et tootjad ei avalda taimekaitsevahendite kogu koostist.

1987-1997.a. Californias läbi viidud uuringu põhjal selgus, et paljud taimekaitsevahendites kasutatavad inertsed ained on hoopis kas kantserogeensed või vees elavatele organismidele akuutselt toksilised (15). Sama uuringu tulemustest selgus, et inertsete ainetena kasutati taimekaitsevahendites DEHPi, nonüülfenoole, fenoole jt ohtlikke aineid.

## 2. KEMIKAALI KOOSTIS JA ANDMED KOMPONENTIDE KOHTA

Ohtlikud komponendid (täielikke R-lauseid vt p.16) :

			CAS	EC nr
Glüfosaat isopropüülamiin sool	41.5 %	N; R51/53	038641-94-0	254-056-8
Inertsed koostisosad	Tasakaalus			

## 3. OHTLIKE OMADUSTE KIRJELDUS

Mürgine vetikatele. Võib avaldada pikaajalist veekeskkonda kahjustavat toimet.

### Joonis 8: Taimekaitsevahendi inertsed koostisosad on "tasakaalus".

Arvestades inertsete ainete kasutamist taimekaitsevahendites ning Californias läbi viidud uuringu tulemusi, on DEHPi kasutamise ulatust taimekaitsevahendites raske prognoosida. Kuigi REACH määrustega on DEHP, BBP ning DBP kasutamine keelatud alates 21. veebruarist 2015.a., ei ole kasutus keelatud taimekaitsevahendites, mis kuuluvad direktiivi 91/414/EMÜ reguleerimisalasse ja biotsiidides, mis kuuluvad direktiivi 98/8/EÜ reguleerimisalasse. Kuna taimekaitsevahendid on REACH määruses eraldi välja toodud viitab see selgelt sellele, et täna neid seal kasutatakse. Üheski regulatsioonis ei tooda erandina välja tegevusi, mida ei eksisteeri. Tegemist on küll kaudse tõendiga. Teadmine, et taimekaitsevahendite lisandid võivad olla samuti olulise keskkonnamõjuga on küllaltki uus kogu maailmas ning suurte huvigruppide tõttu võtab aega enne kui meetmeid mõjude vähendamise suunas rakendatakse. Lihtsaim viis Eesti keskkonna hoidmiseks on vähendada mürkide kasutamist ja kunstväetiste hulka.

## 3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

### 3.2. Mixtures

Chemical Name	EC No.	CAS-No	Weight %	Classification (Dir.67/548)	EU - GHS Substance Classification	REACH No.
Napropamide	239-333-3	15299-99-7	40 - 50	Xi;R36 N;R51/53	Eye Irrit. 2 (H319) Aquatic Chronic 2 (H411)	No data available
Ethoxylated fatty alcohol	-	-(ND)	< 1	Xn; R22 Xi; R41 N;R50	Eye Dam. 1 (H318) Acute Tox. 4 (H302) Aquatic Acute 1 (H400)	No data available
Aqueous dipropylene glycol solution of approx. 20% 1,2-benzisothiazolin-3-one ( 2634-33-5 (17-23% + 1310-73-2 (5-15%))	-	-	< 1	C; R34 Xn; R22 Xi; R43 N; R50	-	-
Ethylene glycol	203-473-3	107-21-1	5 - 10	Xn;R22	Acute Tox. 4 (H302)	No data available

For the full text of the R phrases mentioned in this Section, see Section 16

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16

### Joonis 9: Taimekaitsevahendi koostisest on "puudu" ca 40%

Kõrvutades Halliste jõe ning Pöögla oja uuringupunkte põllumajandusliku kasutusega (vt joonis 10), on näha, et valdav maakasutus on põllukultuuride kasvatamine.

### 6.1. Andmed põllumajanduses kasutatavate kemikaalide kohta Eestis.

Väga keeruliseks osutus andmete saamine, milliseid taimekaitsevahendeid ja kus piirkonnas Eestis kasutatakse. Statistikaamet väljastab andmeid ainult kokkuvõtete kujul, kuid maakonnapõhistest kokkuvõtetest sellise töö puhul abi pole.

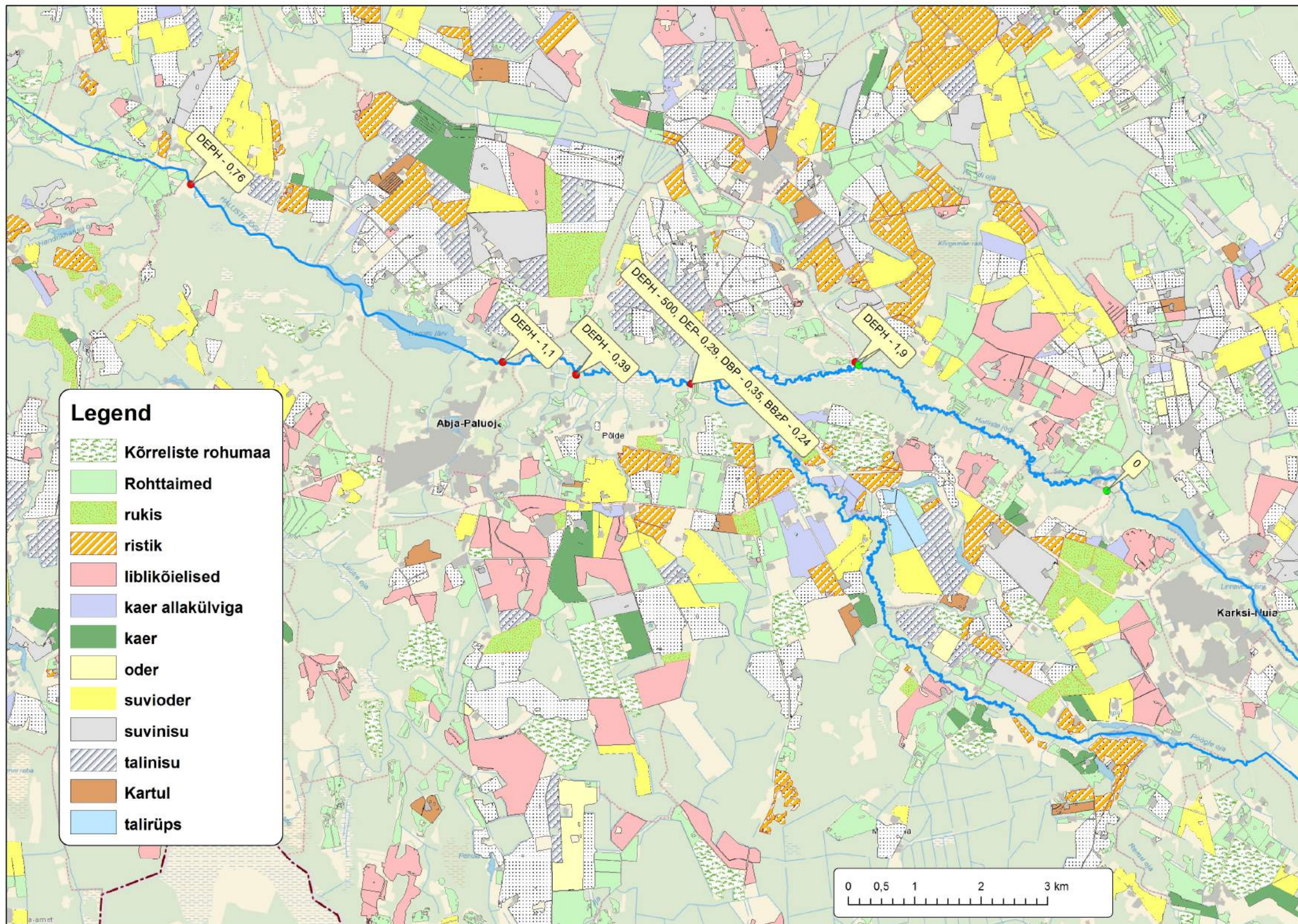
Põllumajandusametil on küll andmed turule lubatud taimekaitsevahendite kohta, millest osa infot on kättesaadav taimekaitsevahendite registrist<sup>11</sup>. Taimekaitsevahendite registrist saab otsida tootenimed ja toimainete järgi turule lubatud tooteid, ülejäänud koostise kohta on võimalik infot saada toote ohutuskaardilt. Ohutuskaartidel ei ole aga lisandite esitamise nõuet ning töös oluline info jääb saamata. Põllumajandusametil on taimekaitsevahendite kogu koostise kohta andmed olemas, kuid need ei ole digitaalsel kujul. Tegime selgitustaotluse, kuid andmemahtude ja kaju tõttu ei saanud Põllumajandusamet meile kokkuvõtteid väljastada. Põllumajandusameti sõnul oleks tööde maht olnud ebamõistlikult suur. Töö teostaja ei planeerinud sellesse uuringusse nii suure mahulist andmete kogumist väljastpoolt ametlikke registreid. Küll aga on seda plaanis teha 2013. aastal alanud ulatuslikumas Pärnu jõe reostusallikate uuringus. Halliste jõgi on üks osa Pärnu jõe valg alast, seega jätkatakse osade töödega edaspidises uuringus.

Riigikontroll juhtis 2010.a. tähelepanu sellele, taimekaitsevahendite ning väetiste andmed ei ole ilma täiendava töötlemiseta kasutatavad. Riigikontroll leidis auditi tulemusel, et veekvaliteedi head seisundit ei suudeta järelevalvet tugevdamata kogu Eestis säilitada. Veekvaliteet on halvenenud eriti nitraaditundlikul alal, kus põhja- ja pinnavette satub põllumajandustootmise käigus üha rohkem kahjulikke jääke. Selle põhjuseks on, et osa tootjaid ei järgi hea põllumajandustava reegleid ja järelevalve ei tegele põllumajandusreostuse avastamisega. Põllumajandusministeeriumil tuleks aktiivsemalt osaleda veepoliitikaraamdirektiivi ja nitraadidirektiivi nõuete täitmise korraldamisel ja rohkem soodustada hea põllumajandustava laiemat kasutamist. Järelevalveametkonnad peaksid senisest enam hakkama tegelema taimekaitsevahendite ja väetiste kasutamise tagajärgedega, lähtudes seireandmetest, mis viitavad tekitatud reostusele. Järelevalvet tugevdamata ei ole mõeldav saavutada ega hoida vee head kvaliteeti. Lisaks kasutatakse taimekaitsetöös mitmesuguseid kleepaineid, mis lisatakse pitsimislahusele selleks, et parandada põhitõrjeaine toimet: Contact, Silvet Gold, Dash jt. Kuna need ained on mõeldud taimede eluprotsessi mõjutamiseks muul viisil kui toitainena, siis kattub see taimekaitsevahendite sätetud taimekaitsevahendi mõistega ja seega peaksid nad olema ka registris, kuid Põllumajandusamet lõpetas nende registrisse kandmise 2007. aastal. Põllumajandusministeeriumi arvates ei ole nende registreerimine mõistlik, leides, et need on ohutud (32).

---

<sup>11</sup> <http://saku.pma.agri.ee:22001/jisweb/forms/mainframe.htm>





Joonis 10: Halliste jõega piirneva maa põllumajanduslik kasutus ning II ringi ftalaatide kontsentratsioonid uuringupunktides



## 7. Kokkuvõte

Reostusallika kindlakstegemiseks viidi läbi ulatuslik kombineeritud uuring Halliste jõel. Allika kindlaks tegemisel tuli veelkord välja taustaandmete olulisus efektiivse ja tõese tulemuse saamiseks. Keskkonnauuringutes tuleb vaadata pilti terviklikult, sidudes erinevate valdkondade andmed.

Uuring andis olulist infot kemikaali kasutuse ja selle tegeliku jälgitavuse kohta Eestis ning andmete praktiliste kasutamisevõimaluste kohta uuringute läbiviimisel. On loogiline, alustada allika kindlaks tegemist algusest kui reoaine on teada – aine kasutajad, tootjad. Sellist infot Eestis saada ei ole võimalik, mis muudab kõik tööd tunduvalt ligikaudsemaks ja andmeid tuleb hankida ümber nurga. Tulevikus on vaja selgelt arutada erinevate valdkondade vahel, kas me aktsepteerime suures mahus kemikaalide kasutamist looduses ilma keskkonna normidest kinnipidamiseta ja isegi teadmiseseta, et neid üldse kasutatakse. Taimekasvatuse ei ole keskkonnalubadega kuidagi reguleeritud, kuid nende kemikaalide (sh keskkonnaohtlike mürkide) kasutamise kogused ületavad täna Eestis tööstuses kasutatavaid koguseid.

Eestis on kiiremas korras vaja üldist kemikaalide registrit, kus oleks võimalik jälgida Eestis tegelikult kasutusel olevaid tooteid. Põllumajanduskemikaale, mis jäävad hetkel halli alasse võiks samuti seal käsitleda.

Keskkonnaseire tulemuste ja sealt tehtavate järelduste osas on samuti vaja teha tõhusamat tööd. Seire ei saa olla lihtsalt number numbri pärast. Eriti kui leitakse suuri reostusi. Allikate kindlakstegemine võib viia tunduvalt laiemate probleemide ringini nagu tõestas ka see töö. Kuid algus on tehtud ning nende andmete pealt on juba võimalik minna edasi, et tegelikult ka keskkonnaseisund paraneks. Loota, et äkki oli ühekordne leid või valesti määramine, jätab mulje, et keskkonnaseire võiks üldse lõpetada. Kui tulemustest midagi ei järeldata, ei ole mõtet seda vähestki raha sinna kulutada. Teadmatuses elamine on ka tore.

Täna ei saa reakasutajat milleski süüdistada, sest tema täidab etteantud reegleid ning toimib vastavalt nendele. Tegelikult, aga on võetud ära võimalus teha teadlikke valikuid kuna kemikaalide, seal hulgas pestitsiidide märgistamine, on puudulik. Palju infot varjatakse ärisaladuse loori taha ning tulemuseks on tagurpidi uuringud keskkonnast allika poole, kuigi vastupidine oleks tunduvalt kuluefektiivsem.

Keskkonnareostuse uurimisel on oluline kasutada kombineeritud lähenemisi. Ka selle töö läbiviimisel oli olukordi, kus ühe meetodi kasutamine viis ummikusse, aga uute toetatavate andmete abil teistest allikatest oli võimalik lõpuks terviklik ahel kokku panna.

Töö andis olulist informatsiooni täna Eestis veekeskonda ohustava põllumajandusreostuse kohta, mis nõuab lähiajal kiireid ja selgeid tegevusi, et nii laialdaselt levinud kasutus ja ka keskkonnareostamine saaks piiratud. Kui alguses arvati, et tegemist on lokaalse punktallikaga, siis tegelikult selgus hoopis ulatuslikum probleemide võrgustik, mille lahendamisele tuleb

ministeeriumite tasemele kiiresti asuda. Väiksemaid mittepõllumajanduslikke allikaid ftalaadireostuse osas on piirkonnas ka teisi. Näiteks tuvastati, et ühel ohtlike jäätmete käitlusplatsil hoiustatakse 1t mahutit ftalaatide jääkidega. Leitud aine kasutusvaldkonnaks on betoonitööd. Ftalaadid on laialt kasutusel ka värvides ja liimides, sh tänava märgistus värvides.

Oleme jõudnud tõelisse plastiajastusse. Praktiliselt ei leidu enam toodet ega valdkonda, kuhu ei lisataks plastifikaatorid või neile sarnaseid aineid.

## 8. Järeldused

Töö käigus läbi töötatud hüpoteesid Halliste jõe reostusallikate kohta on esitatud kokkuvõtvalt tabelis 6. Halliste jõe uuritud lõigul põhjustab keskkonnareostust ftalaatidega põllumajandus tegevus.

**Tabel 6: Hüpoteesid ftalaadireostuse põhjuste kohta Halliste jões.**

Nr	Hüpotees	Toetab	Lükkab ümber	Tõenäosus allikana
1	Tööstuslik punktallikas	Ftalaatide pidev sarnases kontsentratsioonis leidumine jões (mõõtmis tulemused 2011 uuringust ja eeluuringust)	Tööstuse puudumine probleemsel jõelõigul.	Väljastatud
2	Ühekordne illegaalne tegevus	Pole kunagi väljastatud.	Korduvad proovid näitasid samast sisaldust vooluveekogus.	Väljastatud
3	Põllumajandus ettevõtte pooltööstuslik kõrval tegevus	Pidev sarnane sisaldus. Põllumajandusettevõtete paiknemine jõe ääres	Vaatluste käigus sellist tegevust piirkonna põllumajandustootjate juures ei tuvastanud.	Väljastatud
4	Prügila nõrgveed	Kasutamine laiatarbe kaupades, mis viib ainete ladestamiseni prügilasse.	Enamik prügilaid paikneb jõest kaugemal. Piirkonna prügilad on 2013. aasta seisuga suletud ja nõuetekohaselt kaetud.	Väljastatud
5	Puhastitest jõkke juhitava heitvee mõju	Ained laialt kasutuses igapäeva toodetes ning väiksemates ettevõtetes, kes juhivad reoveed ühiskanalisatsiooni	Mõõtmised ei näidanud sisaldusi puhastite suubla piirkondades (Riikliku pinnavee uuringu tulemused). Puhastusprotsessis kogunevad ftalaadid settesse ja ei läbi puhastit veefaasis. Reostunud punkt jääb suublatest kaugemale.	Väljastatud põhilise allikana, perioodilised väiksemad heited võimalikud.
6	Ühekordne reoaine jõkke sattumine jäätmeäitileja juurest	Leitud plastifikaatori tünn sisaldas ftalaatide jääke kõrgetes kontsentratsioonides.	Otse ühendus jõkke mõne kraavi või sademevee süsteemi kaudu puudub. Jões leitud ning plastifikaatori koosseisus olevad ühendid erinesid.	Väljastatud
7	Betooni valamiseiga seotud tööd	Tühi kemikaali tünn ftalaadi jääkidega piirkonna ohtlike jäätmete platsil, mille kasutusala on betooni valmistamise lisand.	Suurte betoonitööde ja ettevõtete puudumine.	Väljastatud
8	Teemärgistus värvid	Teekatte värvides aine kasutamine.	Ettevõtte puudumine piirkonnas. On küll teede hooldaja, kuid märgistamine käib teiste ettevõtete abil. Teekattemärgistust uuringu ajal ei uuendatud.	Väljastatud
9	Taimekaitsevahendite ning väetiste koosseisu kuuluv abiaine (lisand, inertne komponent)	Hajusalt ftalaadi leidumine paljudes uuringupunktides, mis on asustusest ning tööstusest eemal. Hiinas ja USAs taimekaitsevahendites ning väetistes tuvastatud.	Vajalik taimekaitsevahendite ning väetiste analüütiline kontroll. Hetkel info puudub.	Vajab kontrollimist.

### 8.1. Ftalaadireostuse probleem on kogu Eesti probleem.

Asetades uuringu tulemused laiemasse konteksti, tekib küsimus, miks siis mujal Eesti piirkondades, kus on samuti tegemist intensiivse põllumajandusega, ei ole sarnased probleemid ilmnenud. Küsimusele, miks ei ole ftalaadireostust leitud mõnes teises Eesti pinnaveekogus on väga lihtne vastus. Kordagi enne 2011. aasta Halliste Abja-Paluoja seirepunkti mõõtmisi ei olnud tehtud ftalaadi analüüse väljaspool reoveepuhastite suublaid. Varasemad teadmised ftalaatide allikate kohta olid selgelt tööstuse (95% PVC tootmiseks) ja olmekasutuse suunal.

Keskkonnaseire ja uuringute planeerimisel on alati küsimuseks analüüside maksumus ning seetõttu tehakse eelinfo põhjal juba valikud ainete nimekirjade koostamisel. Nagu näitas uuring, võib uute veel keskkonnas vähe uuritud ainete puhul olla selline eelnev kitsendamine ennatlik, kuna jätab olulised mõjud ja võimalikud allikad vaatluse alt välja.

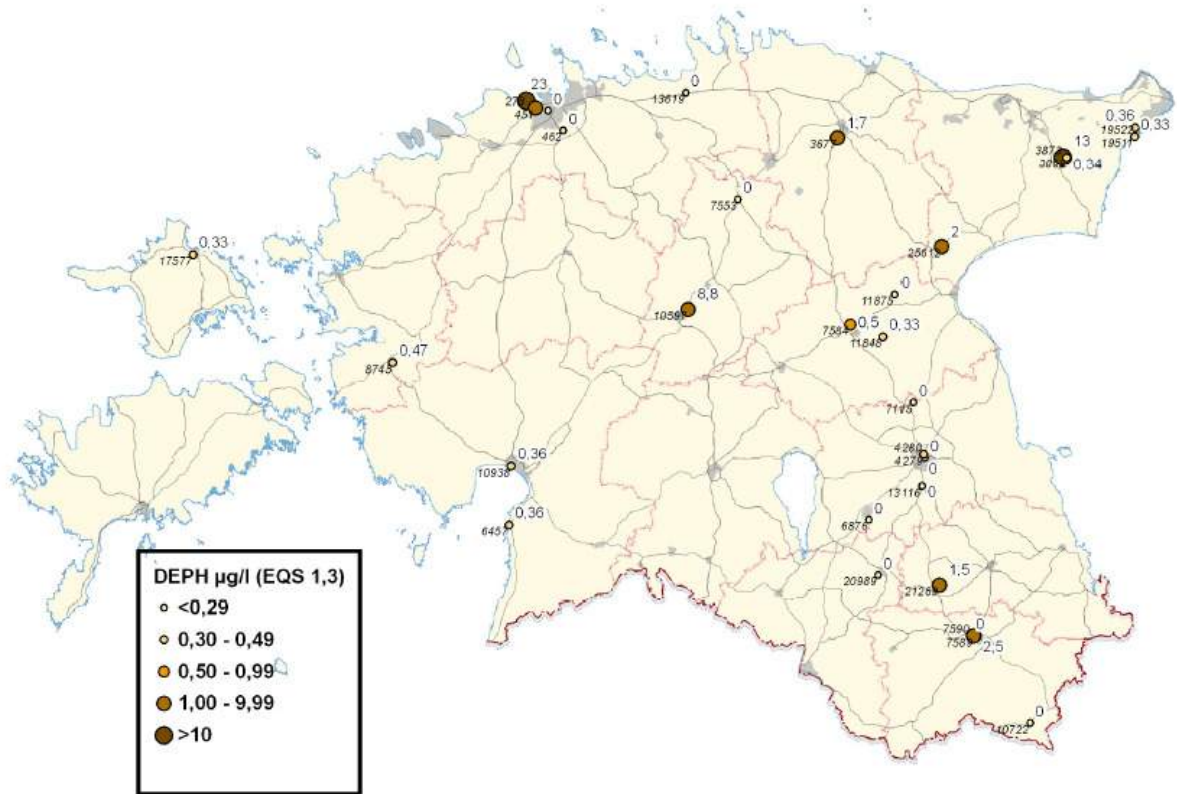
Ftalaatidega seotud reostusele viitavad mitmed 2013 aastal tehtud tööd. Jõgedest määrati ftalaate 5 jões: Audru jõgi, Narva jõgi, Narva veehoidla, Taebla jõgi, Vigala jõgi. DEHPi leiti kõigist uuritud jõgedest (5 jõges 43-st uuriti ftalaati) juuni proovides, sealjuures ületasid 3 veekogus väärtused EQSi. Ülejäänud 3 analüüsi korral (augusti lõpp, oktoober, november) jäid tulemused alla määramispiiri ( $<0,3\mu\text{g/l}$ ) (33).

Rohkemates pinnaveekogudes määrati ftalaate töös „Ohtlike ainete seire ja uuringud 2012-2013“. Uuringus vaadeldi järgnevaid vooluveekogusid: Pärnu jõgi (Oore), Narva jõgi (reoveepuhasti suubla piirkond), Kasari jõgi, Rauakõrve oja, Emajõgi, Valgejõgi, Kroodi oja, Erra jõgi, Kohtla jõgi, Purtse jõgi, Halliste jõgi, Keila jõgi, Piusa jõgi, Vasalemma jõgi, Vääna jõgi. Ftalaate ei leitud ühelgi korral Vasalemma jõest. Kokku oli 4 proovivõtu ringi ning vähemalt ühel korral leiti ftalaate kõigis teistes jõgedes.

Nii vähe kui analoogseid uuringuid on tehtud, on selgelt näha, et ftalaadid on täna Eestis tõsiseks keskkonnohukuks ning allikate kindlakstegemine ning heidete piiramine on oluline. Kindlasti ei saa kõiki leide seostada põllumajandusliku tegevusega, kuid paljudel juhtudel on proovid võetud piirkondadest, kus tiheasustus ja tööstus puuduvad.

Viimasel ajal tehtud uuringud näitavad selgelt, et probleem ei ole ainult Halliste jõe piirkonnas. Kahetsusega tuleb märkida, et ka põhjavesi on juba mitmes piirkonnas ftalaatidega reostunud (vt ka joonis 11).





Joonis 11: Di(2-etppihksüül)ftalaadi sisaldused põhjavees

### 8.2. Peamised järeldused ja tähelepanekud:

- Olemasolevate andmete baasil ei ole võimalik reostusallikale üheselt osundada, kuid arvestades problemaatilist jõelõiku ümbritsevat maakasutust ning kirjanduses kättesaadavat infot, võib suure tõenäosusega pidada ftalaadireostuse põhjustajaks Halliste jões põllumajanduses kasutatavaid taimekaitsevahendeid ja/või väetisi.
- Uuring andis väga olulist infot kemikaali kasutuse ja selle tegeliku jälgitavuse kohta Eestis. Käesoleva töö Lisas 1 on toodud ka Põllumajandusameti ja Statistikaameti vastused ametlikele järelepärimisele taimekaitsevahendite kasutamise ja neis sisalduvate ainete kohta.
- Riigikontroll juhtis 2010.a. tähelepanu sellele, et taimekaitsetöös kasutatakse mitmesuguseid kleepaineid, mis lisatakse pritsimislahusele selleks, et parandada põhitõrjeaine toimet: Contact, Silvet Gold, Dash jt. Kuna need ained on mõeldud taimede eluprotsessi mõjutamiseks muul viisil kui toitainena, siis kattub see taimekaitsealases sätetatud taimekaitsevahendi mõistega ja seega peaksid nad olema ka registris, kuid Põllumajandusamet lõpetas nende registrisse kandmise 2007. aastal. Põllumajandusministeeriumi arvates ei ole nende registreerimine mõistlik, leides, et need on ohutud.

- Eestis on kiiremas korras vaja üldist kemikaalide registrit, kus oleks võimalik jälgida Eestis tegelikult kasutusel olevaid tooteid. Põllumajanduskemikaale, mis jäävad hetkel halli alasse võiks samuti seal käsitleda.
- Keskkonnaseire tulemuste põhjal tehtavate järelduste osas on vaja teha tõhusamat tööd. Seire tulemuste tagajärjel avastatud keskkonnaseisundi halvenemine ei too sageli kaasa täiendavaid uuringuid põhjuste selgitamiseks ega meetmeid keskkonnaseisundi parandamiseks.
- Keskkonnareostuse uurimisel on oluline kasutada kombineeritud lähenemisi. Ka selle töö läbi viimisel oli olukordi, kus ühe meetodi kasutamine viis ummikusse, aga toetavate andmete abil muudest allikatest oli võimalik lõpuks terviklik ahel kokku panna.
- Punktproovid kirjeldavad ainult olukorda "siin ja praegu". Hajureostuse jälgimiseks on vaja kasutusele võtta passiivse proovivõtu meetodid, mis võimaldavad koguda keskmistatud proove pikema aja vältel. Paljude ainete puhul on selliseks looduslikuks võimaluseks sette proovide võtmine, kuid põhjasetete analüüsitulemuste põhjal ei ole võimalik selgelt piiritletud ajajoont tekitada.
- Toodete koostis ei ole ohutuskaartidel täielikult välja toodud ning tänasel päeval ei saa kasutajat milleski süüdistada, kui ta täidab kehtestatud reegleid. Tegelikuses on võetud ära võimalus teha teadlikke valikuid, kuna kemikaalide, sh pestitsiidide, märgistamine on puudulik. Palju infot varjatakse ärisaladuse loori taha ning tulemuseks on tagurpidi uuringud keskkonnast allika poole, kuigi vastupidine oleks tunduvalt kuluefektiivsem.

## 9. Kasutatud kirjandus

1. [http://www.eurofedlipid.org/meetings/archive/graz/5872/5872\\_0086.pdf](http://www.eurofedlipid.org/meetings/archive/graz/5872/5872_0086.pdf).
2. <http://www.bioneer.ee/eluviis/tarbimine/aid-1963/Ohtlikud-ained-tarbijatoodetes>
3. Lyche, J.L. (2011) Reproductive and Developmental Toxicology, pp 637-655
4. Mersiowsky, I., Brandsch, R., Ejlertsson, J. (2001) Screening for organotin compounds in European landfill leachates. *J. Environ. Qual.* 30, 1604-1611
5. Abdel daiem, M.M., Rivera-Utrilla, J., Ocampo-Perez, R., Mendez-Diaz, J.D., Sanchez-Polo, M. (2012) Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies - A review. *Journal of Environmental Management*, 109, 164-178
6. Wormuth, M., Scheringer, M., Vollenweider, M., Hungerbühler, K. (2006) What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? *Risk Analysis*. Vol. 26. No. 3. 803-824
7. BIS (2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE (DEHP). Summary risk assessment raport. 2008. Euroopa Komitee. JRC Ispra.
8. PAN. Dimethyl phthalate [WWW]  
[http://www.pesticideinfo.org/Detail\\_Chemical.jsp?Rec\\_Id=PC35082](http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC35082)
9. DEHP Information Centre [WWW] <http://www.dehp-facts.com/production>
10. RAPEX [WWW] [http://ec.europa.eu/consumers/dyna/rapex/rapex\\_archives\\_en.cfm](http://ec.europa.eu/consumers/dyna/rapex/rapex_archives_en.cfm)
11. Poes müüdav nukk osutus mürgiseks [WWW] <http://tarbija24.postimees.ee/1274452/poes-muudav-nukk-osutus-murgiseks>
12. Tallinnas ja Viljandis müüdi laste tervisele ohtlikke nukke [WWW]  
<http://tarbija24.postimees.ee/print/1222392/tallinnas-ja-viljandis-muudi-laste-tervisele-ohlikke-nukke>
13. Mo, C.-H., Cai, Q.-Y., Li, Y.-H., Zeng, Q.-Y. 2008. Occurrence of priority organic pollutants in the fertilizers, China. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1208-1213
14. Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., Angerer, J. 2007. Phthalates: Toxicology and exposure. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 210, 623-634
15. Marquardt, S., Cox, C., Knight, H. 1998. Toxic secrets. "Inert" ingredients in pesticides 1987-1997. [WWW] <http://www.pesticidereform.org/article.php?id=196>
16. The Secret Ingredients in Pesticides: Reducing the risk [WWW]  
[www.blm.gov/.../EMC0643\\_Attachment\\_3\(edit\).pdf](http://www.blm.gov/.../EMC0643_Attachment_3(edit).pdf)
17. Marttinen, S.K., Kettunen, R.H., Sormunen, K.M., Rintala, J.A. 2003. Removal of bis(2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant. *Water Research*, 37, 1385–1393
18. Vikelsoe, J., Thomsen, M., Carlsen, L. 2002. Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *The Science of the Total Environment*, 296, 105–116
19. Vitali, M., Guidotti, M., Macilenti, G., Cremsini, C. 1997. Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources - a site study in Italy. *Environmental International*, vol. 23, No 3, 337-347

20. Marttinen, S.K., Hänninen, K., Rintala, J.A. 2004. Removal of DEHP in composting and aeration of sewage sludge. *Chemosphere*, 54,265–272
21. European Union Risk Assessment Report. BIS(2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE (DEHP). 2008. [WWW] [echa.europa.eu/.../060d4981-4dfb-4e40-8c69-6320c9debb](http://echa.europa.eu/.../060d4981-4dfb-4e40-8c69-6320c9debb)
22. <http://www.fao.org/docrep/w2598e/w2598e07.htm>
23. OPINION ON "CHEMICALS AND THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE: DRAFT ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARDS" Anthracene. [WWW]. [http://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/environmental\\_risks/docs/scher\\_o\\_130.pdf](http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_130.pdf) .
24. OPINION ON "CHEMICALS AND THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE: DRAFT ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARDS" Fluoranthene. [WWW] [http://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/environmental\\_risks/docs/scher\\_o\\_152.pdf](http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_152.pdf) .
25. 4. OPINION ON "CHEMICALS AND THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE: DRAFT ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARDS" Naphthalene. [WWW] [http://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/environmental\\_risks/docs/scher\\_o\\_137.pdf](http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_137.pdf) .
26. Nickel EQS dossier 2011 nickel and its compounds . [WWW] [http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework\\_directive/thematic\\_documents/priority\\_substances/supporting\\_substances/eqs\\_dossiers&vm=detailed&sb=Title](http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/eqs_dossiers&vm=detailed&sb=Title)
27. Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ. 2011. Euroopa Parlamendi ja Nõukogu 6. detsembri 2008 direktiivi 2008/105/EÜ nõuete täitmiseks uuringu korraldamine prioriteetsete ainete sisalduse määramiseks vees, vee-elustikus ning põhjasetetes. Tallinn.
28. Halliste valla ühisveevärgi ja –kanalisatsiooni arendamise kava 2012–2025 valminud 2012 – Halliste ÜVK 2012)
29. KKM nr 57 Nõuded vee füüsikalise-keemiliste ja keemiliste parameetrite uuringuid teostavale katselaborile, nende uuringute raames tehtavatele analüüsidele ja katselabori tegevuse kvaliteedi tagamisele ning analüüsi referentmeetodid. Riigi Teataja. [WWW] <https://www.riigiteataja.ee/akt/129082011004> .
30. Kvaternaari põhjaveekihtidest moodustatud põhjaveekogumites ja maapinnalt esimestest aluspõhjalistest põhjaveekihtidest moodustatud põhjaveekogumites ohtlike ainete sisalduse uuring. 2013. [WWW] [http://envir.ee/orb.aw/class=file/action=preview/id=1204258/OA\\_pohjavees\\_2013\\_aruanne-taiend.pdf](http://envir.ee/orb.aw/class=file/action=preview/id=1204258/OA_pohjavees_2013_aruanne-taiend.pdf)
31. Aunap R. 1996. Eesti atlas koolidel. I trükk. Tallinn
32. Riigikontroll. 2010. Järelvalve taimekaitsevahendite ja mineraalväetiste kasutamise üle. [WWW] [http://www.google.ee/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CC4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.environmental-Auditing.org%2FPortals%2F0%2FAuditFiles%2FEstonia\\_f\\_est\\_Pesticides-Mineral-Fertilisers-Supervision.pdf&ei=4r0QU-D\\_EKTH7AaDpYDwBA&usq=AFOjCNFCpGwWCriUrAAITzqfjspre7s0kQ&bvm=bv.61965928,d.bGE](http://www.google.ee/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CC4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.environmental-Auditing.org%2FPortals%2F0%2FAuditFiles%2FEstonia_f_est_Pesticides-Mineral-Fertilisers-Supervision.pdf&ei=4r0QU-D_EKTH7AaDpYDwBA&usq=AFOjCNFCpGwWCriUrAAITzqfjspre7s0kQ&bvm=bv.61965928,d.bGE)

33. Jõgede ülevaateseire hüdrokeemilised uuringud. 2013. EKUK. [WWW]  
[http://seire.keskkonnainfo.ee/attachments/article/2989/aru13\\_4.1.1\\_vaikej6ed.pdf](http://seire.keskkonnainfo.ee/attachments/article/2989/aru13_4.1.1_vaikej6ed.pdf); )

## 10. Lisa 1

Selgitustaotlused ametliku informatsiooni saamiseks taimekaitse vahendite kasutuse kohta. Tehti kaks selgitustaotlust Põllumajandusametile selgitamaks välja piirkonnas kasutatavad taimekaitsevahendid ning taimekaitsevahendite ftalaadi sisalduse Eestis turule lubatud toodetes.

**EKUKi selgitustaotlus Põllumajandusametile** ftalaatide sisalduse kohta Eestis turule lubatud taimekaitsevahendites (04.11.2013)

Seoses võimaliku keskkonnareostusega põllumajanduslikest allikatest soovime teada, kas Eestis turule lubatud taimekaitsevahendid sisaldavad järgmisi koostisosi:

- 84-66-2 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diethyl ester
- 84-69-5 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester
- 84-74-2 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester
- 85-68-7 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl phenylmethyl ester
- 103-23-1 Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
- 104-76-7 1-Hexanol, 2-ethyl-
- 117-81-7 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
- 117-84-0 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester
- 120-61-6 1,4-Benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester
- 131-11-03 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester
- 131-17-9 1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-2-propenyl ester
- 877-24-7 1,2-Benzenedicarboxylic acid, monopotassium salt
- 959-26-2 1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-hydroxyethyl) ester
- 1552-42-7 1(3H)-Isobenzofuranone, 6-(dimethylamino)-3,3-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-
- 1861-32-1 1,4-Benzenedicarboxylic acid, 2,3,5,6-tetrachloro-, dimethyl ester
- 6422-86-2 1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
- 9003-22-9 Acetic acid ethenyl ester, polymer with chloroethene
- 9004-38-0 Cellulose, acetate hydrogen 1,2-benzenedicarboxylate
- 9016-18-6 Esterase, carboxyl
- 9050-31-1 Cellulose, hydrogen 1,2-benzenedicarboxylate, 2-hydroxypropyl methyl ether
- 24938-04-3 1,3-Benzenedicarboxylic acid, polymer with 1,4-benzenedicarboxylic acid and 1,2-ethanediol
- 24938-60-1 Poly(imino-1,3-phenyleneiminocarbonyl-1,3-phenylenecarbonyl)
- 24968-11-4 Poly(oxy-1,2-ethanediylloxycarbonyl-2,6-naphthalenediylcarbonyl)
- 24968-12-5 Poly(oxy-1,4-butanediylloxycarbonyl-1,4-phenylenecarbonyl)
- 25038-59-9 Poly(oxy-1,2-ethanediylloxycarbonyl-1,4-phenylenecarbonyl)
- 25038-91-9 1,4-Benzenedicarboxylic acid, polymer with 1,4-cyclohexanedimethanol and 1,2-ethanediol
- 25053-15-0 1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-2-propenyl ester, homopolymer
- 25640-14-6 1,4-Benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester, polymer with 1,4-cyclohexanedimethanol and 1,2-ethanediol
- 25822-53-1 1,3-Benzenedicarboxylic acid, 5-sulfo-, monosodium salt, polymer with 1,4-benzenedicarboxylic acid and 1,2-ethanediol
- 25822-54-2 1,4-Benzenedicarboxylic acid, polymer with 1,2-ethanediol and 4-hydroxybenzoic acid
- 26062-94-2 1,4-Benzenedicarboxylic acid, polymer with 1,4-butanediol
- 26590-75-0 1,4-Benzenedicarboxylic acid, polymer with 1,3-propanediol
- 26761-40-0 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisodecyl ester
- 28553-12-0 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisononyl ester

Nimetatud kemikaalide võimalike kommertskasutuse sünonüümidega on võimalik tutvuda

[www.commonchemistry.org](http://www.commonchemistry.org)

Soovime kinnitust kas ja mitmes tootes loetletud aineid Eestis kasutusel on.

Kas kõigi Eestis registreeritud taimekaitsevahendite kogu keemiline koostis on teile teada?

Seal hulgas ohutuskartidel nimetatud lisandid, täiteained ja emulgaatorid.

#### **Põllumajandusameti vastus (11.11.2013)**

Vastuseks Teie 4. novembri 2013.a. selgitustaotlusele nr 1-9/552, teatame, et meile teadaolevalt ei sisalda Eestis turule lubatud taimekaitsevahendid ftalaate.

Teie küsimusele ammendavaks vastamiseks tuleks läbi töötada suur osa meie arhiivist (kõigi turule lubatud taimekaitsevahendite toimikud), milleks meil kahjuks ressursi ei ole. Seega peame Teie kahjuks teatama, et Teie selgitustaotlusele vastamine nõuaks teabe suure mahu tõttu asutuse töökorralduse muutmist ning seetõttu loobume märgukirjale jas selgitustaotlusele vastamise seaduse § 5 lg 9 p 7 alusel sellele vastamast.

Teie püsiva huvi olemasolul võime kaaluda Teie esindajale meie arhiivile ligipääsu andmise võimalust (sisaldab konfidentsiaalseid andmeid).

#### **EKUKi selgitustaotlus Põllumajandusametile taimekaitsevahendite kasutuse kohta Abja, Halliste ja Karksi valdades 2010 -2013 (05.11.2013)**

Soovime SA Keskkonnainvesteeringute Keskuse 2012.a. rahastatud projekti „Halliste jõe prioriteetsete ohtlike ainete reostamise lõpetamiseks vajalike uuringute läbiviimine“ täitmiseks informatsiooni taimekaitsevahendite kasutuse kohta.

Projekt keskendub Halliste jõe veekvaliteeti mõjutavate konkreetsete reostuskollete kindlaks tegemisele piirkonnas ja on jätkuks 2011.aasta riiklikus ohtlike ainete uuringus leitud reostuse allika kindlaks tegemiseks. Läbi on viidud põhjalik uuring jõe lõigul, mis 2011.aastal oli reostunud.

2013.aastal teostatud uuringu käigus on korduvalt leitud, et 117-81-7 di(2-etüülheksüül)ftalaati (DEHP) on endiselt üle keskkonnakvaliteedi piirväärtuse (korra isegi 500 korda kõrgem keskkonnale ohutust tasemest). Kõik piirkonna punktallikad on koostöös Keskkonnainspeksiiooniga üle kontrollitud ja tekkis vajadus täpsustada ka võimalikku põllumajanduskemikaalide mõju.

Seoses sellega palume teha väljavõte:

2010 - 2013 aastani uuritava jõelõigu piirkonda jäävate valdade: Abja, Halliste ja Karksi, põllumajanduse ettevõtetes kasutatud taimekaitse vahendite kohta (tootenimed) ja ligikaudsed kogused. Võimalusel ka erinevate taimekaitsevahendite kasutuse ruumiline jaotus kaardil.

#### **Põllumajandusameti vastus (11.11.2013)**

Põllumajandusameti taimekaitse osakond sai 06.11.2013 OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskuselt selgitustaotluse 2010 – 2013 aastani uuritava jõelõigu piirkonda jäävate valdade: Abja, Halliste ja Karksi põllumajandusettevõtetes kasutatud taimekaitsevahendite (tootenimed) ja ligikaudsed kogused kohta.

Põllumajandusametil puudub õigus taimekaitsevahendite kasutuse kohta koguda statistilisi andmeid ning vastavalt sellele ei ole Põllumajandusametil informatsiooni antud selgitustaotlusele vastamiseks.

Ühtlasi anname teada, et seoses ülaltooduga edastas Põllumajandusamet vastava selgitustaotluse Statistikaametile kui andmeid koguvale ja infoteenust pakkuvale asutusele.

Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ 05.11.2013 selgitustaotlusele nr 1-9/561

ja Põllumajandusameti 11.11.2013 selgitustaotlusele nr 12-18.2/2058

teemal „Taimekaitsevahendite kasutus Abja, Halliste ja Karksi valdades 2010 -2013“. Küsitud andmeid kogub Statistikaamet valikvaatlusega, st moodustatakse valim, andmeid töödeldakse ja koondid tehakse maakonniti ja riigi kohta kokku.

Valdade tasemel andmeid ei toodeta. Lisaks soovite andmeid üksikute taimekaitsevahendi preparaate kaupa ja selliselt me andmeid ei avalda, teeme koondid taimekaitsevahendi tüüpide (umbrohutõrjevahendid, putukatõrjevahendid, seenhaigustetõrjevahendid jne) lõikes.

Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ on teadusasutus ja kui on tegemist teadusuuringuga, siis Riikliku statistika seaduse järgi võib riikliku statistika tegemiseks kogutud konfidentsiaalseid üksikandmeid kasutada teaduslikel eesmärkidel.

Kui te taotlete konfidentsiaalsete andmete kasutamise õigust ja saate selle, ei saa Te näha konkreetsete põllumajandusettevõtete koode ja nimesid.

Selleks, et saada õigust konfidentsiaalsete andmete teaduslikel eesmärkidel kasutamiseks, tuleb esitada vastav taotlus, vt <http://www.stat.ee/konfidentsiaalsete-andmete-kasutamine-turvalisel-tookohal>