
**SEDIMENTIN LUONNOLLINEN DENITRIFIKAATIO
VESISTÖN TYPPIKUORMAN SÄÄTELIJÄNÄ**



Ammattikorkeakoulun opinnäytetyö
Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma

Hämeenlinna, 27.5.2016

Satu Nokkonen

HÄMEENLINNA

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma
Ympäristöbiotekniikka

Tekijä	Satu Nokkonen	Vuosi 2016
Työn nimi	Sedimentin luonnollinen denitrifikaatio vesistön typpikuorman säätelijänä	

TIIVISTELMÄ

Typpeä valuu vesistöihin monista eri lähteistä, kuten pelloilta ja jätevedenpuhdistamojen puhdistetuista jätevesistä. Puhdistamojen typpi esiintyy pääsääntöisesti nitraattityyppinä, joka toimii substraattina denitrifikaatioprosessissa. Denitrifikaatio on tehokas tapa poistaa typpeä vedestä muuntamalla se takaisin typpikaasuksi ilmakehään. Onnistuneen denitrifikaation edellytyksenä ovat optimaaliset olosuhteet, joista tärkeimpiä ovat sopiva hiilen lähde, pH, lämpötila sekä nitraatti- ja happipitoisuus.

Opinnäytetyön toimeksiantajana toimi Helsingin yliopiston Lammin biologinen asema. Lammin biologinen asema koordinoi N-SINK -tutkimushanketta, jonka tarkoituksena on selvittää kustannustehokkaita typenpoistomenetelmiä vesistöjen nitraattitypen poistamiseksi. Opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää sedimentin denitrifikaatiopotentiaalia allaskokeiden avulla valvotuissa laboratorio-olosuhteissa. Tarkoituksena oli selvittää, voidaanko typenpoistoa tehostaa ohjaamalla puhdistettu jätevesi vastaanottavan vesistön pohjasedimenttiin ja samalla aktivoida nitraattia typpikaasuksi pelkistävien bakteerien toimintaa.

Työn kirjallisuusosiossa lähteinä käytettiin monia mikrobiologiaan ja jätevedenpuhdistukseen liittyviä julkaisuja koti- ja ulkomaisista tutkimuksista. Kirjallisen selvityksen pohjalta laadittiin koesuunnitelma. Allaskokeet tehtiin kolmessa eri lämpötilassa (5 °C, 15 °C, 25 °C) kahdella eri viipymällä (2,5 vrk ja 5,5 vrk). Lämpötilat vastasivat vuodenaikaisia lämpötilavaihteluita luonnossa. Viipymäajan muutoksella pystyttiin vaikuttamaan nitraatin saatavuuteen denitrifikaatioprosessissa. Nitraattitypen vähenemä laskettiin syötteen ja poisteen nitraattitypen vähenemänä.

Tulosten mukaan sekä korkea lämpötila, että nitraattipitoisuus lisäävät denitrifikaatiota. Kesäkuukausina, jolloin rannan sedimentit lämpenevät voimakkaasti, on sedimenttisuodatusjärjestelmällä mahdollista poistaa typpeä tehokkaasti.

Avainsanat Denitrifikaatio, nitraattityppi, typen reduktio, typen kierto

Sivut 40 s. + liitteet 19 s.

HÄMEENLINNA

Degree Programme in Biotechnology and Food Engineering
Environmental Biotechnology

Author	Satu Nokkonen	Year 2016
Subject of Bachelor's thesis	Natural sediment denitrification as a nitrogen load regulation of water system	

ABSTRACT

Nitrogen is loading water systems from many different sources, for example from the fields and purified sewage water of wastewater treatment plants. The nitrogen from the wastewater treatment plants occurs in general as nitrate, which works as a substrate in the denitrification process. Denitrification is an effective way to remove nitrogen from the water and convert it to atmospheric nitrogen gas. A prerequisite for a successful denitrification are the optimal conditions, where the most important ones are a suitable carbon source, pH, temperature and the concentration of nitrate and oxygen.

This Bachelor's thesis was commissioned by Lammi Biological Station of the University of Helsinki. Lammi Biological Station is coordinating N-SINK-project, which aims to demonstrate cost efficient wastewater treatment processes for nitrogen removal. The purpose of this study was to determine the sediment denitrification potential by pool tests under controlled laboratory conditions. The aim was to find out the possibility of removing nitrogen more effectively by controlling the purified waste water which is discharged into the sediment of receiving water and at the same time activating the nitrogen reducing bacteria.

Many domestic and foreign studies related to microbiology and wastewater treatment were used as the sources of literature review in this study. Based on the literature review a plan for pool tests was drawn up. The pool tests were carried out at three different temperatures (5 °C, 15 °C, 25 °C) and two retention times (2.5 days and 5.5 days). The experimental temperatures resembled the variations of temperatures in nature. The changing of retention time could affect the availability of nitrate in denitrification processes. Nitrate nitrogen reduction was determined by calculating the difference of nitrate inlet and nitrate outlet.

The results of the thesis show that both a high temperature and nitrate concentration increase denitrification at a temperature of 25 °C. During the summer, when the littoral sediments are strongly heated nitrogen can be removed efficiently by using a sediment filtration system.

Keywords Denitrification, nitrate nitrogen, nitrogen reduction, nitrogen cycle

Pages 40 p. + appendices 19 p.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	REHEVÖITYMISEN HALLINTAAN LIITTYVIÄ OHJAUSTOIMIA	2
2.1	Rehevöitymiseen vaikuttavia tekijöitä	2
2.2	Lainsäädäntöä.....	3
2.3	Itämeren suojelu ja vesiensuojeluun liittyvät ohjelmat	5
3	TYPEN KIERTO LUONNOSSA	7
3.1	Typensidonta	9
3.2	Ammonifikaatio	10
3.3	Assimilaatio.....	10
3.4	ANAMMOX	10
3.5	Nitrifikaatio	10
3.6	Denitrifikaatio	11
3.7	Denitrifikaation onnistumisen edellytykset.....	12
3.7.1	Happipitoisuus	12
3.7.2	Orgaaninen hiili	13
3.7.3	pH ja lämpötila	13
3.8	Lämpötilan vaikutus denitrifikaatioon	13
4	KOKEELLINEN OSIO	15
4.1	Koejärjestelyt	15
4.2	Koealtat ja vesinäytteenotto	16
4.3	Analyysimenetelmät ja määritykset	19
4.3.1	Nitraattimääritykset optisella s::can -mittalaitteella.....	20
4.3.2	Ravinnemääritykset	21
4.3.3	TOC	22
4.3.4	pH	23
4.3.5	Kaasumittaukset	23
4.3.6	Sedimentin kuiva-aine ja hehkutushäviö.....	23
4.4	Tilastolliset testit	24
4.4.1	Korrelaatio	24
4.4.2	Keskiarvo, keskihajonta ja keskiarvon keskivirhe	24
4.4.3	T-testi.....	25
5	TULOKSET	26
5.1	Typinmääritykset optisilla mittalaitteilla	26
5.1.1	Nitraattityppi.....	26
5.1.2	Kokonaistyyppi.....	27
5.1.3	Ammoniumtyppi.....	28
5.2	Typen reduktio	29
5.3	Taustamuuttujat.....	31
5.3.1	Fosfori- ja fosfaattitulokset.....	32
5.3.2	Kaasumittaukset	33
6	TULOSTEN TARKASTELU JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	36
	LÄHTEET	38

Liite 1	Nitraattityppi
Liite 2	Kokonaistyyppi
Liite 3	Ammoniumtyppi
Liite 4	Fosfori ja fosfaatti
Liite 5	TOC
Liite 6	pH
Liite 7	Happi (O ₂)
Liite 8	Lämpötila
Liite 9	Sedimentin TS- ja VS-pitoisuudet
Liite 10	Sedimenttinäytteiden C, N, P ja Fe-tulokset
Liite 11	t-testi

TERMIT JA LYHENTEET

Aerobinen	Happipitoinen; happea tarvitseva
Anaerobinen	Hapeton
Anoksinen	Tila, jossa happea ei ole molekylaarisessa muodossa, vaan se on sitoutunut esim. nitraatti-ioneihin
Assimilaatio	Bakteerien kyky käyttää epäorgaanisia aineita solun rakennusaineina
Autotrofinen	Omavarainen eliö
Eutrofinen	Runsasravinteinen
Heterotrofinen	Toisenvarainen eliö
Immobilisoida	Ravinteiden sitoutuminen biomassaan Tehdä liikkumattomaksi
Litoraali	Rantavyöhyke, joka ulottuu vesistön ylimmän vedenpinnan tasolta pohjakasvillisuuden alarajaan asti
Mesofiilinen	Mikrobi, jonka optimikasvulämpötila on yleensä välillä 20–45 °C
Metanogeneesi	Hapettomissa oloissa tapahtuva metaanin mikrobiologinen tuotanto
Pelkistys	Kemiallinen tapahtuma, jossa yhdisteestä poistuu happea tai yhdiste ottaa vastaan elektroneja tai vetyä
Profundaali	Järven syvän veden vyöhyke, jossa vihreät kasvit eivät valon puutteen takia pysty kasvamaan
Psykrofiilinen	Mikrobi, jonka optimikasvulämpötila on alle 15 °C; obligaatit psykfiliilit eivät kykene elämään yli 20 °C:n lämpötilassa
Oligotrofinen	Niukkaravinteinen, esim. karu järvi

1 JOHDANTO

Vesistöihin valuu ravinteita monista eri lähteistä, pääasiassa ympäröivien alueiden maaperästä, kuten pelloilta, sadevesien mukana sekä jätevedenpuhdistamoilta. Suomessa vesistöjen vuodenaikainen pintalämpötila vaihtelee suuresti. Sedimentin pintalämpötila puolestaan seuraa yläpuolisen veden lämpötilaa. Siten sedimentin pintalämpötila vaihtelee suuresti vuodenaikojittain sekä alueellisesti vesistöissä. Litoraali eli rannan sedimentit lämpenevät kesällä voimakkaasti, mutta talvella lämpötila on hyvin matala. Syvän profundaalialueen pintasedimentin lämpötila voi sen sijaan olla suhteellisen vakaa edellyttäen, ettei alusveden lämpötila nouse kesällä kuin muutamana asteen talven arvoja korkeammaksi. Jätevedenpuhdistamojen ravintekuormitus on tasaista ympäri vuoden, mutta talvella ravinteiden määrä vesistöissä nousee. Talvikuukausina eliöiden ravinteiden kulutus on vähäistä ja lisäksi alusveden vähäinen happipitoisuus vapauttaa ravinteita pohjasedimentistä. Keväällä, kasvukauden alkaessa, ravinnemäärät vähenevät vesistöissä kasvien hyödyntäessä niitä perustuotannossaan.

Nitraattipitoinen puhdistettu jätevesi lasketaan puhdistamolta vesistöön ja sedimentin kanssa kosketuksissa oleva nitraatti on denitrifioivien mikrobin hyödynnettävissä. Anaerobisissa olosuhteissa denitrifioivat bakteerit voivat korvata hapen nitraatilla ja prosessoida nitraatin aina ilmakehän typpikaasuksi saakka. Tämän takia on tärkeä tuntee denitrifikaatiomikrobin aktiivisuuden lämpötilariippuvuus, jotta voidaan arvioida jätevesiä vastaanottavien vesistöjen kyky poistaa nitraattityppi typpikaasuna (N_2) tai typpioksiduulina (N_2O) ilmakehään.

Opinnäytetyön tavoitteena oli kokeellisesti, valvotuissa laboratorioolosuhteissa selvittää lämpötilan ja viipymän vaikutusta sedimentin denitrifikaatiotehokkuuteen puhdistamojäteveden nitraatin poistamiseksi. Tarkoituksena oli selvittää, voidaanko typenpoistoa tehostaa ohjaamalla puhdistettu jätevesi vastaanottavan vesistön pohjasedimenttiin ja samalla aktivoida nitraattia typpikaasuksi pelkistävien bakteerien toimintaa.

Opinnäytetyön aiheen rajaus perustuu järvien vuodenaikaisiin lämpötilanvaihteluihin ja työn kannalta keskeisiin kysymyksiin: Miten sedimentin denitrifikaatioaktiivisuus vaihtelee lämpötilan suhteen ja onko veden nitraattipitoisuudella vaikutusta denitrifikaatioon.

Opinnäytetyö tehtiin Helsingin yliopiston Lammin biologiselle asemalle LIFE+ 2012 -ohjelmaan kuuluvaan N-SINK -tutkimushankkeeseen (Reduction of waste water nitrogen load: demonstrations and modelling). N-SINK -tutkimushankkeen (v. 2013–2017) tavoitteena on havainnollistaa kustannustehokkaita typenpoistomenetelmiä Suomen sisävesien ja Itämeren rehevöitymisen hillitsemiseksi.

2 REHEVÖITYMISEN HALLINTAAN LIITTYVIÄ OHJAUSTOIMIA

Tässä luvussa kuvataan rehevöitymiseen vaikuttavia tekijöitä ja käsitellään jätevesien puhdistukseen liittyvää lainsäädäntöä sekä vesiensuojeluun liittyviä ohjelmia.

2.1 Rehevöitymiseen vaikuttavia tekijöitä

Veden rehevöitymisellä tarkoitetaan kasvituotannon määrän kasvua, joka johtuu lisääntyneestä ravinteiden saannista. Pääosassa ovat typpi ja fosfori, joita pääsee vesistöön muun muassa maataloustoiminnan ja jätevesien mukana. Kasvisolut tarvitsevat kasvuun myös muita ravinteita, kuten hiiltä. Tyypillinen C:N:P-suhde kasveilla ja levillä on 106:16:1. Typpi ja fosfori ovat kuitenkin ensimmäiset rajoittavat tekijät kasvibiomassan tuotannossa. Rehevöityminen aiheuttaa runsaiden leväsiintymien lisääntymisen, muutoksia eliöyhteiskunnassa, roskakalojen lisääntymisen sekä vesistöjen happikatoa. Rehevöitymistä on vaikea hillitä. Vaikka järvien ravinnekuormitus loppuisi, saattaa rehevöityminen jatkua pohjasedimentteihin varastoituneiden ravinteiden liuetessa takaisin veteen. (Wetzel 1983, 284.)

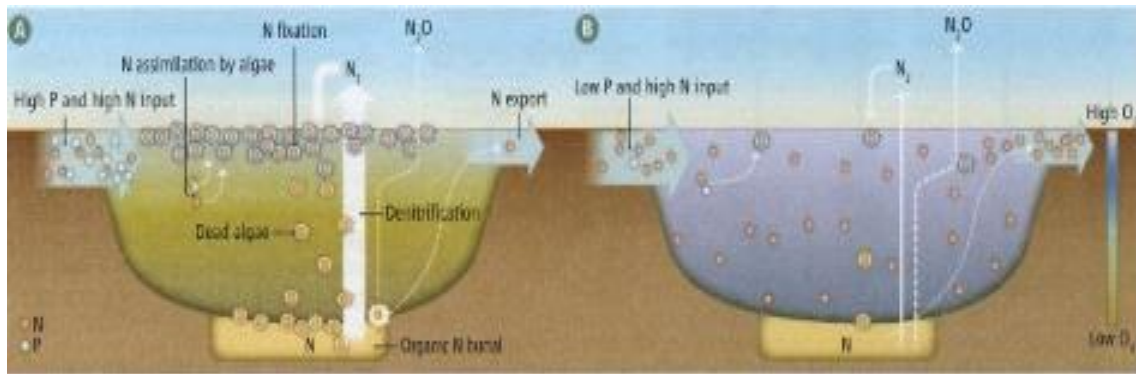
Oligotrofisilla eli niukkaravinteisilla järvillä fosfori on yleensä rajoittava tekijä rehevöitymisessä. Levämassan lisääntyminen oligotrofisella järvellä merkitsee yleensä sitä, että fosforia on päässyt vesistöön. Kun fosforin pääsyä vesistöön rajoitetaan, on järven elpyminen yleensä hyvin nopeaa. (Wetzel 1983, 284–289.)

Typeä valuu vesistöihin ulkoisista lähteistä, kuten maataloudesta, peltojen lannoituksen aiheuttamasta pintavalunnasta, jätevesien sekä ilmakehän pienhiukkaslaskeuman mukana. Hiilen osuus kasvibiomassan tuotannossa voi niin ikään olla rajoittava tekijä. Epäorgaanisen hiilen määrä voi rajoittaa kasviplanktonin tuotantoa, jos levät ovat kuluttaneet vapaan hiilidioksidin loppuun ja veden pH-arvo on noussut yli 9. (Wetzel 1983, 284–289.)

Fosforin pääsyä vesiekosysteemiin halutaan rajoittaa, koska se on useimmiten minimitekijä kasviplanktonin kannalta. Lisäksi fosfori on kemiallisesti reaktiivinen ja se on teknisesti helpompi poistaa vedestä kuin typpi, eikä sillä ole valtavia varantoja ilmakehässä. (Wetzel 1983, 284–289.)

Rehevöityminen on noidankehä, johon vaikuttaa maatalouden, asutuksen ja teollisuuden typpi- ja fosforikuormitukset sekä muun muassa liikenteestä aiheutuva typen ilmakehämäärä. Lisäksi veteen liukenee ilmakehässä luonnollisesti olevaa typeä. Ravinnekuormituksen takia rannikkoalueiden rihmalevien määrä kasvaa ja rannat limoittuvat. Planktonlevien määrä kasvaa ja aiheuttaa vesien samentumisen. Myös sinilevien määrä lisääntyy ja ne muodostavat myrkyllisiä kukintoja. Osa levistä vajoaa pohjaan ja hajotessaan ne vapauttavat typeä veteen. Happea kuluu levien vajotessa pohjaan ja pohja muuttuu hapettomaksi. Hapettomasta pohjasta vapautuu fosfaattia veteen, jota sinilevät käyttävät typen lisäksi kasvuunsa. (Furman, Pihlajamäki, Välipakka & Myrberg n.d, 18.)

Kuvassa 1 on tarkasteltu typen ja fosforin osuutta runsas- ja niukkaravinteisillä järvillä. Järvi A on runsasravinteinen järvi, johon virtaa korkeita typpi- ja fosforipitoisuuksia. Ravinteet aiheuttavat leväkukintojen runsaan lisääntymisen. Levämassa sitoo itseensä järven ravinteita ja kuollessaan leväsolukko vajoaa järven pohjalle, jossa denitrifikaation vaikutuksesta typpikaasua vapautuu takaisin ilmakehään. Näissä olosuhteissa vain vähän typpeä pääsee kulkeutumaan järvestä jokiin. Järvi B on niukkaravinteinen järvi, johon virtaa vain vähäisiä typpi- ja fosforipitoisuuksia. Koska ravinteita ei ole saatavilla, ei järvestä myöskään levämassat pääse lisääntymään. Ilman denitrifikaation aiheuttamaa typenpoistoa ravinteet pysyvät pintavedessä. Täten hyödyntämätön typpi pääsee kulkeutumaan järvestä ala-juoksulle.



Kuva 1. Rehevän (A) ja vähäravinteisen (B) järven eroavaisuuksia. (Bernhardt, E.S. 2013. Cleaner Lakes Are Dirtier Lakes. Science vol. 342, 205-206.)

2.2 Lainsäädäntöä

Ilmastonmuutoksen hillitseminen ja ravinteiden kierrätys ovat asioita, joihin yritetään löytää jatkuvasti tehokkaampia ja kestävämpiä ratkaisuja. Kansainvälisten sopimusten lisäksi on laadittu direktiivejä EU:n alueella ja niitä on tehostettu kansallisin säädöksin. Lainsäädännön tarkoituksena on ympäristön pilaantumisen ennaltaehkäisy.

Yhdyskuntajätevesien puhdistuksesta ja vesistöjen suojelemisesta on olemassa monenlaisia säädöksiä, joista yksi on niin kutsuttu Euroopan parlamentin ja neuvoston vesipuitedirektiivi (EY) 2000/60. Vesipuitedirektiivin tarkoituksena on pyrkiä tehostamaan vesiympäristön suojelua koko EU:n alueella ja siinä määritellään mm. jätevedenpuhdistuksen minimitaso.

Suomessa em. direktiivi on pantu täytäntöön kansallisin säädöksin, joista tärkeimpänä on Eduskunnan päätöksen mukaisesti säädetty laki vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä (1299/2004). Vesienhoidon yleisenä tavoitteena on suojella, parantaa ja ennallistaa vesiä ja Itämeren tila heikkene ja, että niiden tila pysyy vähintään hyvänä.

Suomessa Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä (888/2006) määrittelee minimivaatimukset jätevedenpuhdistamoiden käsiteltäville jätevesille. Laitoskohtainen ympäristölupa määrittelee jätevedenpuhdistamon

puhdistusvaatimukset ja siinä on lisäksi asetettu reunaehtoja ilmaan lasketaville päästöille sekä kiinteille jätteille. Typeä on poistettava silloin, kun typpikuorman vähentämisellä voidaan parantaa jätevetä vastaanottavan vesistön laatua.

Keskeisimmät jätevedenpuhdistamoiden poistotavoitteet koskevat kiintoainetta, kokonaistypeä sekä kokonaisfosforia. Puhdistamoiden poistoteho lasketaan puhdistamolle tulevasta kuormituksesta. Poistotavoitteet on esitetty taulukoissa 1 ja 2.

Taulukko 1. Jätevesien biologisen käsittelyn vähimmäisvaatimukset. (Muokattu lähteestä: VNA 888/2006, liite A)

Muuttuja	Pitoisuus	Poistoteho vähintään %
Biologinen hapenkulutus	30 mgO ₂ /l	70
Kemiallinen hapenkulutus	125 mgO ₂ /l	75
Kiintoaine	35 mg/l	90

Taulukko 2. Jätevesien käsittelyn vähimmäisvaatimukset ravinteiden poistolle. (Muokattu lähteestä: VNA 888/2006, liite A)

Muuttuja	Poistoteho vähintään %
Kokonaisfosfori	80
Kokonaistyyppi	70

Vuonna 2003 Suomessa hyväksyttiin Valtioneuvoston asetus talousjätevesien käsittelystä vesihuoltolaitosten viemäriverkostojen ulkopuolisella alueella (542/2003). Niin sanotun jätevesiasetuksen tavoitteena on vähentää haja-asutusalueen talousjätevesien päästöjä ja ympäristön pilaantumista, ottaen erityisesti huomioon valtakunnalliset vesiensuojelun tavoitteet. Ihmisten oman lähiympäristön parantaminen on alusta asti ollut asetuksen tavoitteena. Käytännössä lainsäädäntö edellyttää, että uusiin rakennuksiin tulisi heti laittaa asianmukainen jätevesijärjestelmä. Samoin jätevesiremontti pitää tehdä heti, jos kiinteistöllä tehdään rakennusluvan vaativaa remonttia. Vuoden 2015 ympäristöministeri Sanni Grahn-Laasosen mukaan mikään muu asia ei ole aiheuttanut yhtä paljoa kansalaisten yhteydenottoja, kuin jätevesiasetus. (Grahn-Laasonen 2015.)

Myös maataloustoiminnassa pyritään toimimaan siten, että vesiensuojelu otetaan huomioon. Maatalouden vesistökuormitus on pääasiassa hajakuormitusta, sitä tulee useista eri kohdista ja erilaisia määriä, jolloin sitä on vaikeampi hallita. Viljelijät ovat tehneet paljon toimia maatalouden aiheuttaman vesistökuormituksen vähentämiseksi, mutta vesistä huolehtiminen vaatii jatkuvaa toimintaa ja kehitettävää. Jatkuvuuden lisäksi toimintaa on

tehostettava, jotta maatalous pääsee lähemmäs kaikkia sille asetettuja vesiensuojelutavoitteita. Muutamia maatalouden vesiensuojelun kulmakiviä ovat pellon kunnosta huolehtiminen kalkituksella, peltojen ojituksilla ja oikeanlaisella lannoituksella. Tarpeen ylittävä lannoitus on turha kustannus, joka aiheuttaa ylimääräisten ravinteiden huuhtoutumisen vesistöön. Lisäksi maataloudessa voidaan hyödyntää ravinnetaseita. Taseiden avulla voidaan arvioida kuinka hyvin peltoon laitetut tuotantopanokset ovat hyödynnetty. Myös peltojen ojituksilla pystytään vähentämään pelloilta tulevaa hajakuormitusta. Lisäksi peltojen talviaikainen kasvipeitteisyys suojaa maanpintaa veden kuluttavalta vaikutukselta ja vähentää ravinteiden huuhtoutumista. Tekemällä ympäristösitoumuksen maatalouden ympäristökuormituksen vähentämiseksi, on viljelijöillä mahdollista saada ympäristökorvaus viljelemilleen peltoaloille. Ympäristökorvaukseen sitoudutaan viideksi vuodeksi kerrallaan ja se edellyttää hyvien viljelytapojen mukaista toimintaa ja ravinteiden tehokasta kierrätystä. (MTK 2015; Mavi 2016.)

Muita maatalouteen liittyviä ohjaustoimia on mm. nitraattiasetus (1250/2014), joka on eräiden maa- ja puutarhataloudesta peräisin olevien päästöjen rajoittamista. Nitraattiasetus koskee kaikkia maatiloja riippumatta siitä, onko tilalla esimerkiksi kotieläintuotantoon ympäristölupaa tai onko tila tehnyt ympäristökorvaussitoumuksen. (MTK 2016.)

2.3 Itämeren suojele ja vesiensuojeluun liittyvät ohjelmat

Itämeri on suuri murtovesiallas, jonka ympärillä asuu noin 85 miljoonaa ihmistä. Itämeren valuma-alueeseen kuuluu yhdeksän rantavaltiota (Venäjä, Viro, Latvia, Liettua, Puola, Saksa, Tanska, Ruotsi ja Suomi), ja lisäksi valuma-alueeseen kuuluu alueita viidestä muusta valtiosta (Tšekin tasavalta, Slovenia, Ukraina, Valko-Venäjä ja Norja). Puolan osuus typen ja fosforin kuormituksesta Itämereen on kaikkein suurinta valuma-alueen valtioista. Ruotsi ja Venäjä ovat seuraavaksi suurimmat päästöjen aiheuttajat. Itämeri on yksi maailman herkimmistä ja saastuneimmista meristä ja sen vakavin ongelma on liiallinen ravinnekuormitus ja sen aiheuttama rehevöityminen. Ylimääräisiä ravinteita leviää Itämereen haja- ja pistekuormituksina sekä ilmalaskeumien kautta. Rehevöitymistä aiheuttaa muun muassa teollisuus, jätevedenpuhdistamot, rannikkoasutus ja maanviljely. Myös lisääntynyt meriliikenne aiheuttaa päästöjä ja lisää kemikaalionnettomuuksien riskejä. Myös sisävesien tila vaikuttaa Itämeren hyvinvointiin. Järvien ja jokien kautta mereen päätyy rehevöittäviä aineita. Yhdyskuntajätevesien fosforinpoisto on Suomessa tehokasta ja Itämereen päätyvästä fosforista vain noin 6 % on peräisin jätevesistä, tyypellä luku sen sijaan on lähes 20 %. (Furman ym. n.d. 3–37; Ympäristöministeriö 2015; WWF n.d.)

Jo 1960-luvulla Itämeren tila aiheutti huolta ihmisten keskuudessa ja vuonna 1972 tehtiin niin sanottu Helsingin sopimus, jolloin perustettiin Itämeren merellisen ympäristön suojelukomissio eli HELCOM. Helsingin sopimuksen päätehtävänä on valvoa Itämeren alueen suojelemaa säätelemällä sekä maalta, että meriliikenteestä tulevaa kuormitusta. Sopimusosapuolina ovat nykyään kaikki Itämeren yhdeksän rantavaltiota, sekä Euroopan Unioni. (Furman ym. n.d. 64.)

Vuonna 2009 EU laati Itämeren alueen strategian ja se on ensimmäinen kokonaisvaltainen meriympäristösuunnitelma. Itämeristrategian avulla pyritään varmistamaan yhdenmukaiset arviointimenetelmät ja toimintatavat koko Itämeren alueella. Itämeren suojelupolitiikkaan sisältyy monia muitakin direktiivejä, kuten yhdyskuntajätevesi-, vesipuite- ja nitraattidirektiivit, joilla pyritään vähentämään maalta tulevaa kuormitusta. EU:n asettamien direktiivien ja säännösten lisäksi jäsenmaat ovat asettaneet omia kansallisia säädöksiä vesiensuojelun edistämiseksi. (Furman ym. n.d. 65.)

Baltic Deal (2010–2013) oli EU:n Itämeristrategian hanke, jota toteuttivat Itämeren maiden maatalouden tuottaja- ja neuvontajärjestöt. Suomessa toteutuksesta vastasi MTK. Hankkeen päämääränä oli parantaa neuvojien ja viljelijöiden maatalouden ympäristönsuojeluosaamista entisestään. Tavoitteena oli auttaa viljelijöitä vähentämään tilan ravinnepestöjä ilman, että tilan tuotanto tai kilpailukyky kärsii. (MTK 2014.)

Suomessa vesiensuojelua pyritään toteuttamaan erilaisten vesiensuojeluohjelmien ja hankkeiden avulla. Vesiensuojelun tehostamiseksi ja vesien hyvän tilan saavuttamiseksi on tehty useita valtakunnallisia ja alueellisia ohjelmia ja strategioita. Niiden tavoitteena on vähentää rehevöitymistä aiheuttavaa kuormitusta, vähentää haitallisista aineista johtuvia riskejä, suojella pohjavesiä, suojella luonnon monimuotoisuutta ja kunnostaa vesiä. Suomen ympäristökeskus SYKE on perustettu vuonna 1995 ja se on valtionhallinnon ympäristöalan tutkimus- ja kehittämiskeskus. Sen rahoitus koostuu suorasta budjettirahoituksesta sekä ulkopuolisesta rahoituksesta, joita ovat Tekes, Suomen Akatemia ja EU. SYKE tukee tutkimustoiminnallaan ja asiantuntemuksellaan muuta ympäristöhallintoa sekä muita viranomaisia. SYKE on ollut monessa ympäristöä ja vesitutkimusta sekä ravinnekierrätystä koskevissa hankkeissa mukana. (Ympäristöministeriö 2014.)

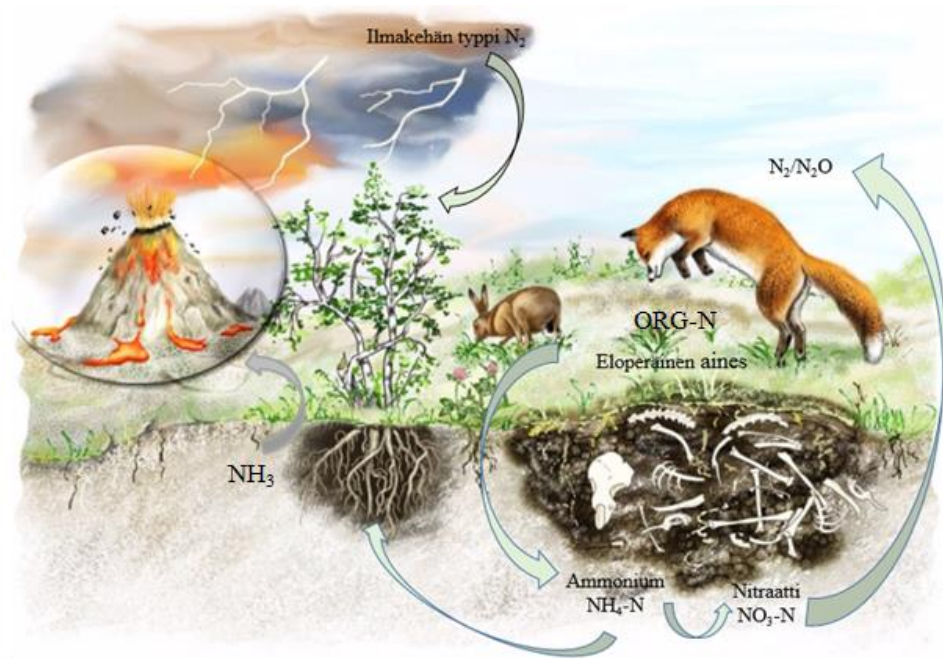
Vuonna 1979 Suomeen perustettiin Vesiensuojeluyhdistysten liitto ry ja se on alueellisten vesiensuojeluyhdistysten katto-organisaatio. Alueellisten vesiensuojeluyhdistysten toiminnan tarkoituksena on edistää vesien- ja ympäristönsuojelua alueillaan. Esimerkkinä alueellisesta toiminnasta on Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, joka on toteuttanut mm. Fosforit veks vesistöistä- hankkeen vuosina 2013–2015. Hankkeessa tutkittiin ojavesien fosforikuormituksen vähentämistä erilaisilla kemiallisilla menetelmillä. (Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry 2016.)

Suojeluyhdistysten lisäksi erilaisia tutkimushankkeita on muun muassa yliopistoilla ja korkeakouluilla, sekä yhteistyössä eri tutkimuslaitosten kanssa. Yhtenä esimerkkinä mainittakoon Helsingin yliopiston koordinoima N-SINK -tutkimushanke. N-SINK on neljävuotinen EU:n LIFE+ 2012 -ohjelmaan kuuluva tutkimushanke, jonka tarkoituksena on havainnollistaa kustannustehokkaita typenpoistomenetelmiä Itämeren rehevöitymisen hillitsemiseksi. Hanke käynnistyi 1.8.2013 ja sitä johtaa Helsingin yliopiston Lamin biologinen asema. Lisäksi yhteistyökumppaneina ovat Fysiikan laitos, Jyväskylän yliopiston Bio- ja ympäristötieteiden laitos, Suomen ympäristökeskus (SYKE) ja Luonnonvarakeskus Luke (ent. MTT), sekä useita paikallisia toimijoita, joista hankkeen muina rahoittajina ovat Hämeenlinnan Seudun Vesi OY, Janakkalan Vesi, Valkeakosken kaupunki ja Hämeen

Liitto. Hanketta rahoittaa myös Ympäristöministeriö. (N-SINK -hanke 2015.)

3 TYPEN KIERTO LUONNOSSA

Typen kiertokulku on monimutkainen ja paljon tutkittu prosessi. Typpikaasua (N_2) on muodostunut jo maapallomme syntyessä ja sen vapautuminen ilmakehään jatkuu tuliperäisistä ja hydrotermisistä purkauksista. Ilmakehän typpi on yksi maapallomme vallitsevista typpivarannoista. Toiseksi suurimmat typpivarannot ovat maankuoreen sidottuina. Ennen kuin ilmakehän typpikaasu on biologisesti hyödynnettävissä, täytyy se ensin sitoa ja muuttaa ammonium-muotoon. Pienemmät, aktiivisessa kierrossa olevat typpivarannot löytyvät mm. elävästä biomassasta ja kuolleesta orgaanisesta materiaalista, sekä liukoista epäorgaanisen typen suoloista (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+). Kuvassa 2 on esitetty typen kierto luonnossa. (Maier, Pepper & Gerba 2000, 331–332; Manahan 1997, 464–468.)



Kuva 2. Typen kierto luonnossa (Muokattu lähteestä: Raitanen, M. Typen kierto. Viitattu 10.5.2016. <http://maia.fi/Maia/Animals.html#32>)

Typeä esiintyy monissa hapettuneissa muodoissa, aina ammoniumista nitraattiin. Typpi on välttämätön ainesosa proteiineille, nukleiinihapoille, mikrobeille, eläimille ja kasvisoluille. Vesistöissä typpi on liuenneena veteen ammoniumina, nitraatteina ja nitriitteinä sekä läsnä orgaanisina molekyyleinä, kuten aminohappoina, jotka muuttuvat ammoniakiksi biologisessa hajoamisessa. Typpiyhdisteiden yleisiä muotoja ja määritelmiä on esitetty taulukossa 3 (s. 8). (Maier ym. 2000, 331–332; Wiesmann ym. 2007, 223.)

Taulukko 3. Typen yleisiä muotoja ja määritelmiä. (Muokattu. Tchobanoglous, Stensel, Tsuchihashi & Burton 2014, 93.)

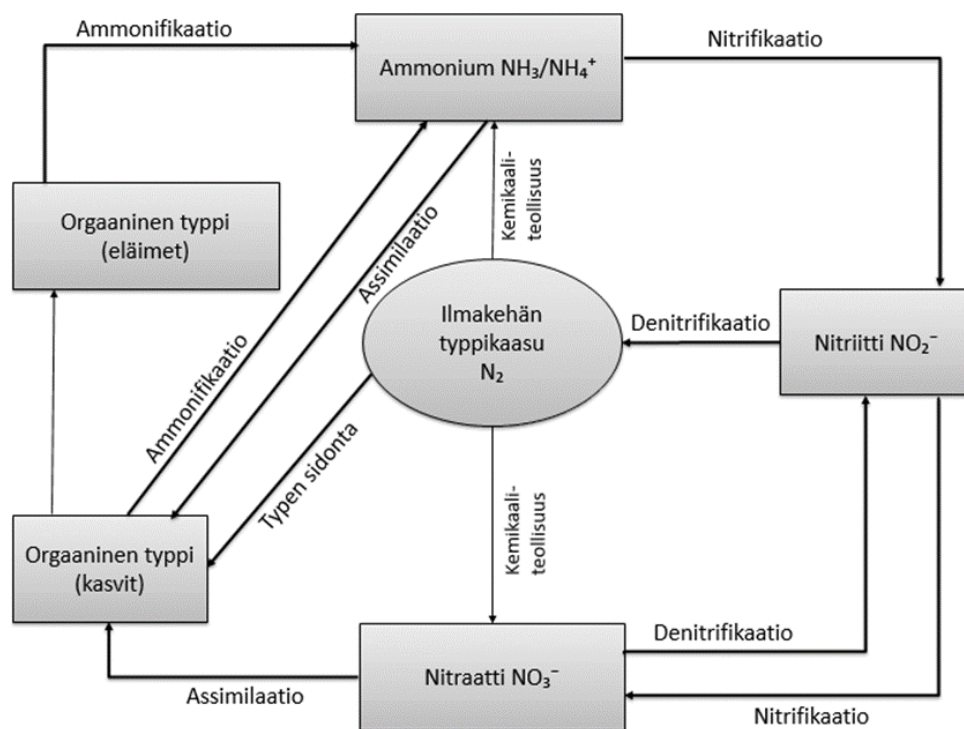
Typpikaasu	N_2
Typpimonoksidi	NO
Typpidioksidi	NO_2
Dityppioksidi	N_2O
Ammoniakki	NH_3
Ammoniumioni	NH_4^+
Kokonais ammonium	$NH_3+NH_4^+$
Nitriitti	NO_2^-
Nitraatti	NO_3^-
Epäorgaaninen kokonaistyyppi	$NH_3+NH_4^++NO_2^-+NO_3^-$
Kokonais Kjeldahl-typpi	Org. N+ $NH_3+NH_4^+$
Orgaaninen typpi	TKN-($NH_3+NH_4^+$)
Kokonaistyyppi	Org N+ $NH_3+NH_4^++NO_2^-+NO_3^-$

Typpeä esiintyy kaikkialla. Se on solujen neljänneksi yleisin aine, ja se sisältyy typensitojakasvien mikrobiologisesti katalysoiviin prosesseihin sekä tapahtumiin, jossa mikrobit vapauttavat kuolleista eliöistä typpeä muuttamalla sitä ammoniakiksi. Vesiekosysteemissä ja maataloudessa typpi on rajoittava ravinne. (Maier ym. 2000, 331–332.)

Vesistöihin typpeä pääsee jätevesien, valumavesien sekä sadevesien mukana, ja näiden lisäksi valuma-alueen peltovaltaisuus lisää vesistön typpikuormitusta. Jokiin ja järviin laskevat ravinteet voivat aiheuttaa haitallisia vaikutuksia ympäristölle ja liiallinen määrä typpeä ja fosforia häiritsee ekologista tasapainoa, mistä on vakavaa vahinkoa vesiympäristölle. Ammoniumtyppi on typen epäorgaaninen muoto ja se voi esiintyä joko kaasumaisena muotona, ammoniakkinä (NH_3) tai ammoniumionina (NH_4^+). Ammonium-muodossa oleva typpi on myrkyllistä vesieliöille ja sen vuoksi on erityisen tärkeää, että jätevedenpuhdistamoilla käsitellään typpi nitraattimuotoon ennen laskemista vesistöön. (Oravainen 1999; Wiesmann ym. 2007, 223.)

Luonnonvesissä nitrifikaatio-denitrifikaatio -prosessit tapahtuvat pääosin pohjan sedimentin hapekkaan ja hapettoman kerroksen rajapinnoilla, muutamana sentin syvyydellä. Hapen lisäksi typenpoistoa säätelevät orgaanisen aineen määrä ja laatu, sekä ravinteiden pitoisuudet sedimentissä ja vedessä. Olosuhteiden mukaan reaktio etenee joko nitraatista kaasumaiseksi typeksi tai nitraatista ammoniumtypeksi. (Kuparinen, Lehtomäki, Rantajärvi & Tuominen 2003.)

Luonnonvesien pintasedimenttiin on 10 cm:n syvyydellä sitoutuneena jopa 200 kg typpeä/ha, josta suuri osa on kiinnittyneenä epäorgaanisiin hiukkasiin. Liukoisen typen, pääasiassa ammoniumin ja orgaanisen typen konsentraatio sedimentin pintakerroksissa on yleensä paljon suurempaa kuin sen yläpuolisessa vedessä. Pintasedimentin sekoittumista tapahtuu jonkin verran, vaikka järvi olisikin voimakkaasti kerrostunutta. Sekoittuessa sedimentistä vapautuu yläpuoliseen veteen erilaisia yhdisteitä. Sedimentin pintakerroksessa on vain muutamia millimetrejä perusteellisesti hapettunutta aluetta ja denitrifikaatio-nitrifikaatio -prosesseja tapahtuukin hapekkaan ja hapettoman sedimentin ja veden rajapinnoilla riippuen kummalle on optimaalisemmat olosuhteet. Sedimentin ja veden typpipitoisuus vaihtelee myös suuresti alueittain. Kuva 3 havainnollistaa typenkierron pääasiallisten yhdisteiden muuntumisen kulkusuunnat. (Wetzel. 1983, 248–249.)



Kuva 3. Typenkierron pääasiallisten yhdisteiden muuntumisen kulkusuunnat. (Mukattu lähteestä: Wiesmann, Choi & Dombrowski 2007, 228. Fundamentals of Biological Wastewater Treatment. Weinheim; WILEY-VCH.)

3.1 Typensidonta

Typensidonta on prosessi, jossa molekyyli- tai ionimuotoinen typpi muutetaan eliölle sopivaan muotoon. Valtaosa typen sidotuista muodoista (NH_4^+ , NO_3^- , org-N) on peräisin ilmakehän typpikaasusta. Typensidonta on kemiallisesti kallista sekä energiaa kuluttava prosessi ja vain muutamat bakteerit ja kasvit pystyvät siihen. Viljelykierto ja typensitojakasvien hyödyntäminen viljelyssä auttaa satojen parantamiseen ja lannoitekustannuksien pienentämiseen. Typensitojabakteerit elävät maaperässä sekä kasvien juuristossa ja tekevät yhteistyötä typensitojakasvien kanssa. Typensitojakasveja ovat mm. erilaiset palkokasvit. (Bitton 1999, 62–64; Maier ym. 2000, 332.)

Maaperässä tyypeä pelkistäviä mikro-organismeja ovat mm. gram-negatiivinen *Azotobacter*, anaerobiset, itiöitä muodostavat sedimentissä aktiiviset *Klebsiella* ja *Clostridium*, luonnonvesissä ja maaperässä sinilevät (*Cyanobacteria* (mm. *Anabaena*, *Nostoc*)) ja symbioosissa palkokasvien kanssa ja maataloudellisesti merkittävä *Rhizobium*. (Maier ym. 2000, 332.)

3.2 Ammonifikaatio

Ammonifikaatio tarkoittaa typen orgaanisten muotojen muuttamista epäorgaaniseen muotoon monien eri mikro-organismien avulla. Osa orgaanisista typpiyhdisteistä voivat muodostaa maaperässä komplekseja joko fenoleiden tai polyfenoleiden kanssa. Tämä aiheuttaa vastustuskykyä typpiyhdisteiden biohajoamiselle. Proteiineja muunnetaan peptideiksi ja aminohapoiksi proteiineja pilkkovien entsyymien avulla. Aminohappoja pilkkomalla syntyy ammoniumia. Happamissa ja neutraaleissa olosuhteissa vallitsee ammonium-ioni (NH_4^+) ja pH-arvon noustessa yli 8,5, ammonium muuttuu ammoniakiksi, joka vapautuu kaasuna ilmakehään. (Bitton 1999, 65–66.)

3.3 Assimilaatio

Assimilaatiolla tarkoitetaan mikrobien aikaansaamaa epäorgaanisen typen sitoutumista orgaaniseen muotoon. Heterotrofiset ja autotrofiset mikro-organismit assimiloivat epäorgaaniset ammonium- ja nitraatti-ionit (NH_4^+ , NO_3^-) orgaaniseksi typeksi. Esimerkkinä tästä on ammonium, joka assimiloidaan soluissa aminohapoiksi muodostaen proteiineja. Monet kasvit ja leväsolut käyttävät typen mieluiten ammonium-muodossa. (Maier 2000, 333–335; Bitton 1999, 65.)

3.4 ANAMMOX

ANAMMOX-prosessi on lyhenne sanoista anaerobic ammonium oxidation. Tietyt bakteerit pystyvät hapettamaan ammoniumin typpikaasuksi nitriitin toimiessa elektronin vastaanottajana hapettomissa olosuhteissa. ANAMMOX-prosessia katalysoivat bakteerit ovat autotrofisia, mikä tarkoittaa, että nitriitin muuntaminen typpikaasuksi on mahdollista ilman orgaanisen hiilen lähdettä. (Wiesmann ym. 2007, 243.)

3.5 Nitrifikaatio

Nitrifikaatio on aerobinen, energiaa tuottava prosessi, jossa typen ammoniummuoto (NH_4^+) hapetetaan kaksivaiheisessa prosessissa ensin nitriiteiksi ja edelleen nitraateiksi mikrobien avulla. Onnistuneen nitrifikaation edellytyksenä tarvitaan happea ja riittävästi alkaliteettia neutralisoimaan vetyioneja, joita syntyy hapetuksen aikana. Nitrifikaation optimaalinen pH on välillä 7,2–7,8. Alla on esitetty nitrifikaation etenemisen kaava ammoniumista nitraatiksi. (Bitton 1999, 66–69.)



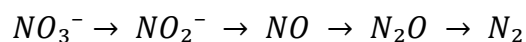
Nitrosomonas on autotrofinen bakteeri, joka hapettaa ammoniumin nitriitiksi hydroksyyliamiinin avulla. Muita ammoniumin hapettavia mikrobeja ovat *Nitrosospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus* ja *Nitrosovibrio*. Toisessa vaiheessa nitriitti-ioni hapetetaan nitraatti-ioniksi. Nitriitin hapettajia ovat *Nitrobacter*, *Nitrospira* ja *Nitrococcus*. Jos pohjasedimentissä on riittävästi happea, muuttuu ammoniumtyppi tehokkaasti nitrifikaatiossa nitraatiksi. (Bitton 1999, 66–69; Varnam & Evans 2000, 101.)

Nitrifioivat bakteerit ovat aerobisesti obligaatteja. Ne ovat kuitenkin vähemmän riippuvaisia hapesta kuin heterotrofiset aerobiset bakteerit. Luonnossa autotrofiset nitrifioivat bakteerit ovat hallitsevassa roolissa, mutta nitrifikaatiota voi tapahtua myös heterotrofisilla bakteerilla kuten *Arthrobacter* ja *Aspergillus*-suvun sienillä. Heterotrofiset bakteerit hyödyntävät orgaanista hiilenlähdeä ja hapettavat ammoniumia nitraatiksi. Heterotrofinen nitrifikaatio on huomattavasti hitaampaa kuin autotrofinen nitrifikaatio. (Bitton 1999, 66–69.)

Nitrifikaatio on yleisesti käytetty biologinen typenpoistoprosessi jätevedenpuhdistamoilla. Jäteveden sisältämä typpi on pääasiassa ammonium-muodossa ja mikrobien avulla ammonium hapetetaan nitriitin kautta nitraatiksi. Nitrifikaatio ei vielä itsessään poista jäteveden sisältämää typpeä, vaan se pitää muuttaa denitrifikaatioprosessin avulla typpikaasuksi.

3.6 Denitrifikaatio

Denitrifikaatio on hapettomissa olosuhteissa tapahtuva luonnollinen typenpoistoprosessi, jossa nitraatti pelkistetään nitriitin ja kaasumaisten välituotteiden, typpimonoksidin (NO) ja dityppioksidin (N₂O) kautta typpikaasuksi mikrobien toimesta. Denitrifioivat bakteerit pystyvät poistamaan hapettunutta typpeä muuttamalla sitä typpikaasuksi, joka vapautuu lopulta ilmakehään. Pohjan sedimentissä tapahtuva denitrifikaatio on tärkein typpeä vesiekosysteemistä poistava prosessi. Typpikaasu kohoaa vähitellen ylös sedimentistä veteen, vapautuen lopulta ilmakehään. Alla on esitetty denitrifikaation kulku nitraatista typpikaasuksi.

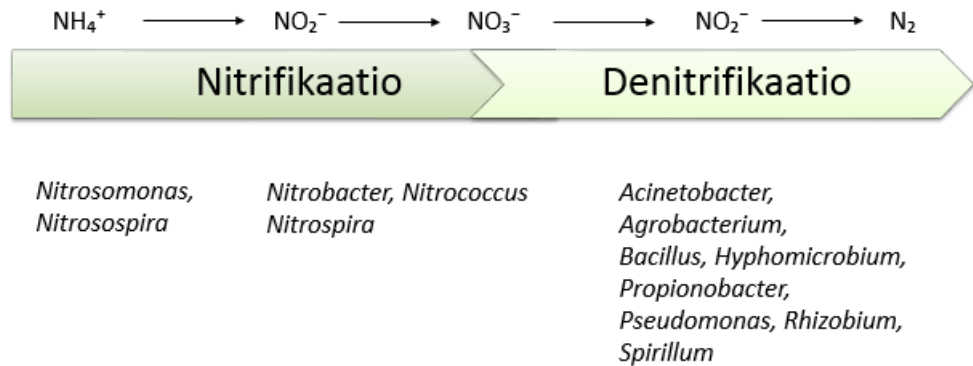


Epätäydellisen denitrifikaation seurauksena saattaa syntyä erilaisia kaasumaisia välituotteita kuten dityppioksidia, joka tunnetaan myös typpioksiduulina tai ilokaasuna. Dityppioksidi on haitallinen kasvihuonekaasu, joka aiheuttaa otsonikatoa ja ilmaston lämpenemistä. (Maier 2000, 337–340.)

Denitrifikaatiota käytetään globaalisti biologisessa typenpoistossa jätevedenpuhdistamoilla ja sen avulla voidaan parantaa puhdistetun veden laatua. Denitrifikaatiobakteerit tarvitsevat suotuisat olosuhteet toimiakseen, joista tärkeimpiä ovat ulkoinen hiilen lähde, pH, lämpötila, liuennut happi ja nitraattipitoisuus. (Wiesmann ym. 2007, 237–238.)

Denitrifikaation osallistuvat mikrobit voivat olla joko aerobisesti autotrofia tai heterotrofia, jotka voivat vaihtaa anaerobiseen kasvuun silloin kuin nitraattia käytetään elektronien vastaanottajana. Denitrifioivia mikrobeja

ovat mm. *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Spirillum*, *Hyphomicrobium*, *Agrobacterium*, *Acinetobacter*, *Propionobacter* ja *Rhizobium*. Kuvassa 4 on esitetty nitrifikaatioon ja denitrifikaatioon osallistuvia mikro-organismeja. (Bitton 1999, 70.)



Kuva 4. Nitrifikaatioon ja denitrifikaatioon osallistuvat mikro-organismit. (Muokattu lähteestä: Metcalf & Eddy. 2014. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*, 5. painos. New York; McGraw-Hill, 621.)

Denitrifikaatiota voidaan mitata määrittämällä nitraattitypen vähenemää, typpikaasun tai dityppioksidin muodostumista tai käyttämällä ^{15}N -typpileimäisestä tutkittavalla kohteella. (Bitton 1999, 72.)

3.7 Denitrifikaation onnistumisen edellytykset

Denitrifikaatiobakteerit tarvitsevat suotuisat olosuhteet toimiakseen, joista tärkeimpiä ovat ulkoinen hiilen lähde, pH, lämpötila, liuennut happi ja nitraattipitoisuus. Tässä luvussa käsitellään yksityiskohtaisemmin denitrifikaation onnistumisen edellytyksistä.

3.7.1 Happipitoisuus

Denitrifikaatiossa nitraatti-ioni (NO_3^-) toimii elektronin vastaanottajana denitrifioiville bakteereille ja nitraattikonsentraatio määrää niiden kasvunopeuden. Denitrifikaatio tapahtuu hapettomassa ympäristössä, jossa liuenneen hapen tulisi olla pienempi kuin $0,2 \text{ mg O}_2/\text{l}$, mutta monimuotoisista luonnonvesistä on löydetty denitrifioivia bakteereja, jotka ovat adaptoituneet jopa $5 \text{ mg O}_2/\text{l}$ pitoisuuksille. Hapettomuus on tärkeä asia denitrifikaation onnistumisessa. Jos happea on tarjolla nitraatin sijaan, bakteerit käyttävät happea elektronin vastaanottajana, koska happi tuottaa enemmän energiaa kuin nitraatti. (Bitton 1999, 70; Wiesmann ym. 2007, 237–238; Chandran, Lu & Stensel, 2014.)

3.7.2 Orgaaninen hiili

Denitrifioivilla bakteereilla tulee olla hiilen lähde elektronin luovuttajana, jotta nitraatti pelkistyy täydellisesti typpikaasuksi. Luontaisia hiilenlähteitä löytyy maaperästä ja järvisedimentistä. Jätevedenpuhdistamoilla hiilen lähteenä on mahdollista käyttää erilaisia orgaanisia aineita kuten, etikkahappoa, sitruunahappoa, metanolia ja etanolia. Parhaana, vaikkakin kalleimpana elektronin luovuttajana pidetään metanolia. Myös biokaasu, joka sisältää metaania n. 60 % voidaan käyttää elektronin luovuttajana denitrifikaatiossa. (Bitton 1999, 70–71.)

3.7.3 pH ja lämpötila

Jätevesien denitrifikaatiolle optimaalinen pH on ~7 ja tehokkainta se on pH-alueella 7,0–8,5. Denitrifikaatio toimii parhaiten lämpötilan ollessa 20–35 °C, mutta onnistuu myös alhaisemmassa lämpötilassa. Prosessi kuitenkin hidastuu yleisesti aina lämpötilan laskiessa. Denitrifikaatio tuottaa noin puolet nitrifikaation kuluttamasta alkaliteetista. Lämpötilan vaikutusta on tarkasteltu tarkemmin seuraavassa luvussa. (Bitton 1999, 70.)

3.8 Lämpötilan vaikutus denitrifikaatioon

Canionin tutkimusryhmä on selvittänyt lämpötilan vaikutusta, sekä denitrifikaatio-, että ANAMMOX-prosesseihin. Lisäksi he ovat tutkimuksessaan selvittäneet Arktisen alueen merenlahtien sedimenttien mikrobiologisen rakenteen. Lämpötilakokeet tehtiin -1–40 °C:n välillä ja sedimentin mikrobilajisto analysoitiin käyttämällä Illumina SSU r-RNA geenisekvenssejä. Tutkimustulokset osoittavat, että denitrifikaation optimilämpötila on 25–27 °C ja ANAMMOX-prosessin 12–17 °C. Molempien prosessien mikrobilajistot ovat psykoofiilisiä, ja lämpötilan noustessa mesofiiliseksi ANAMMOX-prosessin aktiivisuus loppui. Tästä voidaan päätellä, että ANAMMOX-bakteerit ovat obligaatteja psykoofiileja, jotka eivät pysty elämään yli 20 °C:n lämpötilassa. Lisäksi tutkimuksen mukaan alhaisen molekyyllipainon omaavat orgaaniset substraatit saivat aikaan tehokkaamman denitrifikaation. Tutkimustulokseksi saatiin, että orgaanisen substraatin lisäys on hallitsevampi, kuin alhaisen lämpötilan. Tutkimustulokset viittaavat siihen, että ilmastoon liittyvät muutokset hiukkaslaskeumissa vaikuttavat nopeammin typenpoistossa, kuin lämpötila. (Canion, Overholt, Kostka, Huettel, Lavik & Kyepers, 2014.)

Jones ja Simon ovat tehneet tutkimuksen mikrobiologisten hajoamisprosessien eroavaisuuksista profundaaleilla ja litoraaleilla järvisedimenteillä, viitaten erityisesti typen kiertoon. Tutkimus tehtiin Englannissa, matalassa ja runsasravinteisessa Blelham Tarn järvellä. Järvestä otettiin sedimenttinäytteitä mikrobiologisen hajoamisen eroavaisuuksien analysointia varten. Analysoitavia asioita olivat lämpötila, hapetuksen asteet ja vaihtoehtoiset elektronien vastaanottajat. Laboratorioanalyysit osoittivat, että profundaalissa nitraattitypen reduktion lopputuotteena syntyi ammoniumtyyppiä. Sekä sulfaatin reduktio, että metanogeneesi olivat merkittävämpiä profundaalissa,

kuin litoraalisissa. Litoraalisissa aerobinen aktiivisuus ja nitraattitypen reduktio olivat voimakkaampaa. Ensisijainen nitraattitypen reduktion lopputuote litoraalisissa oli typpikaasu ja profundaalisissa ammoniumtyyppi. Anaerobiset prosessit tapahtuivat syvemmillä sedimentissä litoraalisissa kuin profundaalisissa. (Jones & Simon, 1980.)

Risgaard-Petersenin tutkimusryhmä on selvittänyt denitrifikaatioaktiivisuuden vuodenaikaisia ja päivittäisiä vaihteluita tanskalaisessa alankojoessa. Analyysimenetelmänä käytettiin ¹⁵N-typpileimalisäystä. Tutkimuksessa selvisi, että kokonaisdenitrifikaation kausivaihtelut olivat 0–17 mmol/(m² d). Talvikuukausina denitrifikaatioaktiivisuus oli selvästi minimissään. Talvella NO₃-N-konsentraatio vedessä oli korkein ja hiilen saatavuus pieni. Kesäaikaan, touko-elokuun välillä, tapahtui 60 % kokovuotisesta denitrifikaatiosta, jolloin lopputuotteena syntyi typpikaasua. (Pind, Risgaard-Petersen & Revsbech, 1997.)

Stadmark ja Leonardson ovat tehneet tutkimuksen lämpötilan, nitraatin, asetaatin ja vuodenaikaisten vaihteluiden vaikutuksesta kasvihuonekaasujen tuotantoon lammen sedimentissä. Tutkimuksessa perehdyttiin pääasiallisesti nitraattipitoisuuden ja lämpötilan vaikutuksiin hiilidioksidin, metaanin ja dityppioksidin muodostumisessa. Sedimenttinäytteet kerättiin keväällä, kesällä ja syksyllä Etelä-Ruotsissa sijaitsevasta lammesta. Homogenisoidut sedimenttinäytteet säilytettiin pimeässä 13 °C:n ja 20 °C:n koelämpötiloissa. Sedimenttinäytteisiin lisättiin viittä eri nitraattikonsentraattia 0–16 mg NO₃-N/l välillä. Tutkimustulokset osoittivat, että korkeammassa lämpötilassa vapautuu enemmän dityppioksidia ja hiilidioksidia. Korkeampi nitraattipitoisuus tuotti enemmän dityppioksidia, mutta ei vaikuttanut metaanin ja hiilidioksidin tuottoon. Korkealla nitraattipitoisuudella ja korkealla lämpötilalla oli suora vaikutus dityppioksidin kohonneeseen muodostumiseen. Nitraattipitoisuudella ei ollut vaikutusta metaanin muodostumiseen ja 13 °C:n lämpötilassa metaanintuotto oli substraattirajoitettua. Asetaatin lisäys nosti metaanin ja hiilidioksidin tuotantoa. Vuodenaikaiset vaihtelut vaikuttivat metaanin ja dityppioksidin tuotantoon siten, että kaasuja muodostui enemmän keväällä kuin kesällä. (Stadmark & Leonardson, 2007.)

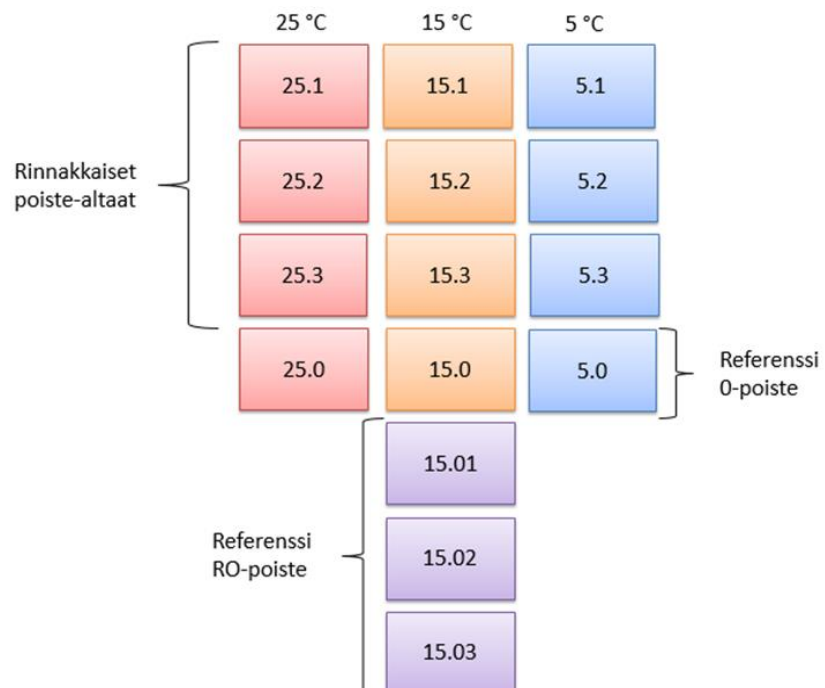
Edellä mainitut tutkimukset viittaavat siihen, että orgaanisen aineen merkitys typenpoistossa on merkittävämpi kuin lämpötilan. Litoraalisissa lopputuotteena syntyy typpikaasua, kun taas profundaalisissa lopputuotteena muodostuu ammoniumtyyppiä. Lisäksi profundaalisissa sulfaatin reduktio on merkittävä. Vuodenaikaisuus vaikuttaa tutkimusten mukaan siten, että kesäkuukausina denitrifikaatioprosessit ovat aktiivisimmillaan. Toisaalta korkeammassa lämpötilassa vapautuu enemmän dityppioksidia ja hiilidioksidia. Korkealla nitraattipitoisuudella ja korkealla lämpötilalla on suora vaikutus dityppioksidin kohonneeseen muodostumiseen.

4 KOKEELLINEN OSIO

Tässä opinnäytetyössä haluttiin kokeellisesti selvittää lämpötilan ja nitraattipitoisuuden vaikutusta sedimentin denitrifikaatiopotentiaaliin. Tässä luvussa kuvataan koejärjestely ja käytetyt analyysi- ja mittausmenetelmät, sekä tilastollisen tarkastelun menetelmät.

4.1 Koejärjestelyt

Opinnäytetyön allaskokeen lämpötiloiksi valittiin 5 °C, 15 °C ja 25 °C, jotka kuvaavat koko vuoden lämpötilavaihtelun paikassa, mistä sedimentti koetta varten haettiin. Kokeen aikana seurattiin syötteenä olevan jäteveden ja altaista poistuvan veden nitraattitypen (NO₃-N) pitoisuutta optisen s::can Spectrolyser -mittalaitteen avulla. Mittaukset toistettiin kaksi kertaa viikossa koejakson aikana, maanantaisin ja torstaisin. Jokaisessa koelämpötilassa oli 3 rinnakkaista poiste-allasta. Rinnakkaisaltaat on numeroitu siten, että ensimmäinen numero kuvaa koelämpötilaa ja jälkimmäinen numero rinnakkaisaltaan numeroa. Poiste-altaissa oli pohjalla 10 cm sedimenttiä ja altaisiin syötettiin läpivirtauksena jätevettä. Kontrollina jokaisessa lämpötilassa oli sedimentitön 0-poiste-allas, johon jätevettä syötettiin läpivirtauksena. Lisäksi 15 °C:n koelämpötilassa seurattiin sedimentistä liukenevan nitraattitypen määrää RO-veeten kolmessa rinnakkaisessa RO-poiste-altaassa. Koejärjestely rinnakkaisnäytteineen on esitetty kuvassa 5. Denitrifikaatiotehokkuus määritettiin syötteen ja poisteen nitraatti- ja kokonaistypipitoisuuksien erotuksesta.



Kuva 5. Koealtaat rinnakkaisnäytteineen eri lämpötiloissa.

Ensimmäinen koejakso aloitettiin 2,5 vuorokauden viipymällä. Kymmenen vuorokauden kuluttua kokeen alkamisesta syötteen virtausnopeutta lasket-

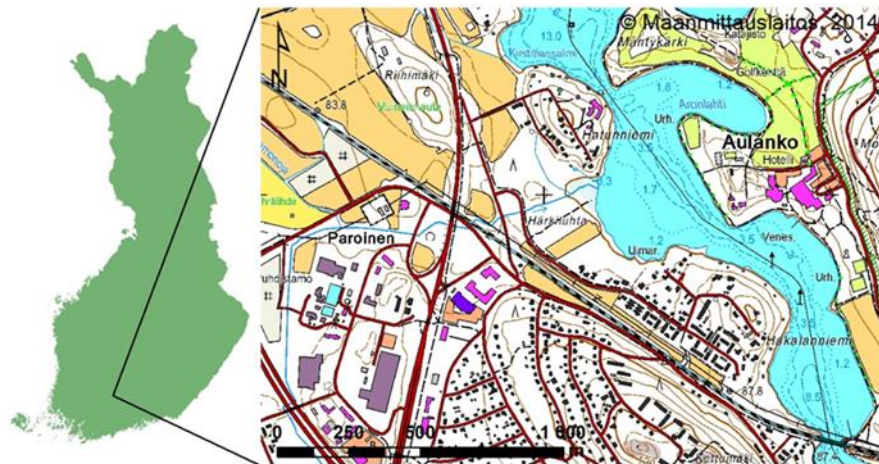
tiin, jolloin altaassa olevan veden viipymäksi saatiin 5,5 vuorokautta. Kun kokeen aloituksesta oli kulunut 31 vuorokautta, virtausnopeutta nostettiin jälleen, jolloin viipymäksi saatiin 2,5 vuorokautta. Taulukossa 4 on esitetty koejakso ja niiden kestot.

Taulukko 4. Koejaksojen aikataulu

Koejakso	Vuorokausia kokeen aloituksesta	Koejakson kesto (vrk)	Viipymä (vrk)
1.	0–10	10	2,5
2.	10–31	21	5,5
3.	31–44	13	2,5

4.2 Koealtaat ja vesinäytteenotto

Kokeellinen osio aloitettiin hakemalla järvisedimenttiä Hämeenlinnasta Rautamonon suulta Vanajaveden pohjasta, alueelta johon Paroisten jätevedenpuhdistamon (kuva 6) käsitelty jätevesi johdetaan. Sedimentti homogenisoitiin sekoittamalla ennen koealtaihin annostelua (kuva 7, s. 17). Viikko ennen varsinaisen koejakson aloitusta tutkimusaltat sijoitettiin inkubointihuoneisiin sedimentin lämpötilan tasaamiseksi.



Kuva 6. HS-Veden Paroisten jätevedenpuhdistamon sijainti kartalla (Maanmittauslaitos 2014. Viitattu 15.3.2016. <http://kansalaisen.karttapaikka.fi/koordinatit/koordinatit.html?e=360198&n=6768013&scale=80000&lang=fi&mode=rasta.>)



Kuva 7. Sedimentti sekoitettiin tasaiseksi ennen koealtaisiin annostelua. (Kuva: Nokkonen)

Allaskokeiden syötteenä käytettiin Paroisten jätevedenpuhdistamon käsitellyä jätevettä, jota haettiin viikon tarve kerrallaan tutkimuksen ajan. Jätevesi säilytettiin 200 l:n astioissa, joita hapetettiin säilytyksen ajan.

Koealtaina käytettiin laatikoita, joiden pinta-ala oli $0,2 \text{ m}^2$. Altaiden pohjalle annosteltiin 10 cm:n kerros sedimenttiä. Sedimentin päälle aseteltiin halkaisijaltaan 3 mm:n silikoniletkua. Silikoniletkujen päät suljettiin tiiviisti, ja letkun varteen paineltiin reikiä, joista syöte pääsi virtaamaan kauttaaltaan sedimentin pohjalle. Sedimentin pinnalle aseteltiin lasisauvoja estämään letkujen painuminen pehmeän sedimentin sisään (kuva 8).



Kuva 8. Koealtaaseen annosteltu sedimentti, jonka päällä on syöteletkut. (Kuva: Nokkonen)

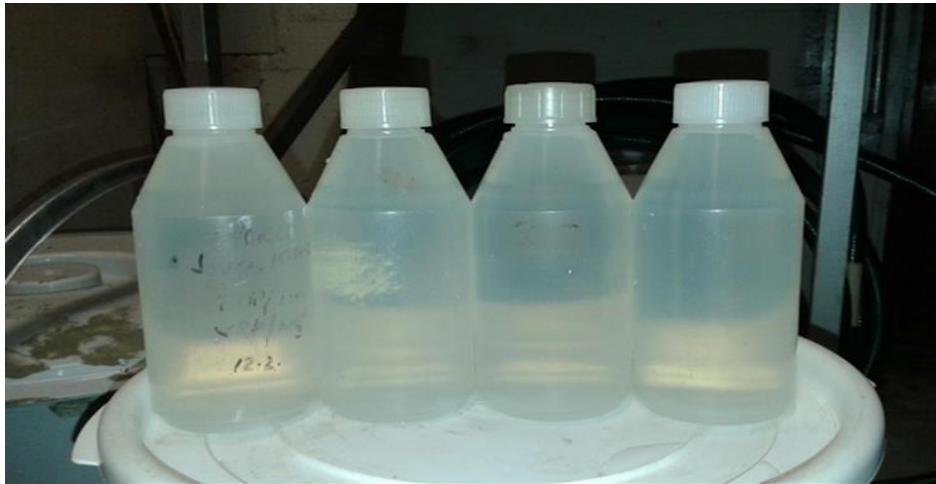
Altaiden yläreunaan asennettiin poistoputki, josta vesi pääsi virtaamaan ulos (kuva 9). Poistoputkea käytettiin altaiden veden syvyyden säätämisessä sekä helpottamaan vesinäytteenottoa poisteen annostelussa.



Kuva 9. Rinnakkaisaltaat 5 °C:n koelämpötilassa. (Kuva: Nokkonen)

Syötettä annosteltiin letkupumpun avulla. Jätevesi virtasi syöteastiasta letkua pitkin altaaseen ja letkussa olevista pienistä rei'istä ulos sedimentin pintaan. Altaiden annettiin täyttyä tavoitetilavuuteen, jolloin veden pinta saavutti poistoputken tason. Koe alkoi (0-päivä), kun vesi alkoi valua poistestiaan. Altaan vesitilavuus oli 20 l.

Vesinäytteet otettiin kaksi kertaa viikossa syötteestä ja poisteesta. Näytepulloina käytettiin 250 ml:n muovipulloja (kuva 10, s. 19). Kerran viikossa, näytteenoton yhteydessä, mitattiin altaiden happipitoisuus (mg/l) ja happisaturaatio (%) sekä veden lämpötila optisella YSI -mittalaitteella.



Kuva 10. Vesinäytteenottopullot s::can -mittauksia ja laboratorioanalyysjä varten. (Kuva: Nokkonen)

4.3 Analyysimenetelmät ja määritykset

Alla on kuvattu koejakson aikana käytettyjä analyysimenetelmiä ja määrittäyksiä. Koejakson alussa ja lopussa sedimentistä otettiin näyte typpipitoisuuden määrittämistä varten, jolla arvioitiin kiintoaineeseen sitoutuneen tyypin osuus nitraatin poistumisessa. Lisäksi 4 kertaa koejakson aikana (0,10,31 ja 42 vuorokautta koejakson aloituksesta) otettiin vesinäytteet laboratorioissa tehtäviä ravinnemäärityksiä varten, joilla varmistettiin optisten mittausten luotettavuus. Laboratorioanalyysit määritettiin kokeen alussa ja lopussa, sekä 2 kertaa tutkimusjakson keskellä, virtausnopeuksien muutosten yhteydessä. TOC, fosfori ja kaasut (CH_4 , N_2O , CO_2) ovat opinnäytetyötutkimuksen taustamuuttujia, jotka haluttiin tietää tulosten tarkastelussa, niin denitrifikaatiotehokkuuden arvioinnin, kuin menetelmän haittavaikutustenkin kannalta. Koealtaiden veden happipitoisuus ja pH mitattiin kerran viikossa. Ravinnemääritykset tehtiin Lammin biologisen aseman laboratoriossa. Taulukossa 5 (s. 20) on esitetty näytteenottosuunnitelma kokeen aikana tehtävistä analyyseistä.

Taulukko 5. Näytteenottosuunnitelma

Vuorokausia kokeen aloituksesta	TOT-N, P	NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ +NO ₃ ⁻ , PO ₄	TOC	S::can (NO ₃ ⁻ , TOC)	pH	Kaasunäytteet	Huom!
0	x	x	x	x	x		Kokeen aloitus
3				x			
7				x	x		
10	x	x	x	x		x	Virtauksen alentaminen
14				x			
17				x	x	x	
21				x			
24				x	x	x	
28				x			
31	x	x	x	x	x	x	Virtauksen nostaminen
35				x			
38				x		x	
42	x	x	x	x	x	x	Kokeen lopetus

4.3.1 Nitraattimääritykset optisella s::can -mittalaitteella

Optisen s::can -mittalaitteen (kuva 11) toiminta perustuu UV-VIS-spektrometriaan, jossa näytteen määrittäminen tapahtuu näkyvän valon ja ultraviolettisäteilyn aallonpituuksilla. S::can -mittalaitteella pystytään määrittämään mm. veden sameutta, nitraattipitoisuutta ja hiilen määrää. Tässä työssä s::can -mittalaitetta käytettiin veden nitraattitypen pitoisuuden määrittämiseen.



Kuva 11. S::can Spectrolyser -mittalaite (CSL 2011. Viitattu 9.4.2016. http://csltd.ie/?page_id=109.)

Nitraattitypen reduktio lasketaan syötteen ja poisteen nitraattitypen pitoisuuden erotuksesta. Poistuvan nitraattitypen määrä on laskettu keskiarvona

rinnakkaisaltaista. Syöteen virtauksessa pumppu- ja letkurikoista aiheutuneiden väliaikaisten häiriöiden takia havaitut poikkeavat pitoisuudet on jätetty huomioimatta tuloksissa. Allaskohtaiset tulokset on muutettu muotoon $\text{mg NO}_3\text{-N}/(\text{m}^2 \text{ d})$ (lasku 1). Alkuperäiset mittaustulokset ovat liitteessä 1.

Lasku 1. Esimerkki allaskohtaisen tuloksen muutoksesta muotoon $\text{mg NO}_3\text{-N}/(\text{m}^2 \text{ d})$

$$\text{NO}_3 - \text{N} (\text{syöte}) = 20 \text{ mg/l}$$

$$\text{NO}_3 - \text{N} (\text{poiste}) = 16 \text{ mg/l}$$

$$\text{Sedimentti} = 0,2 \text{ m}^2$$

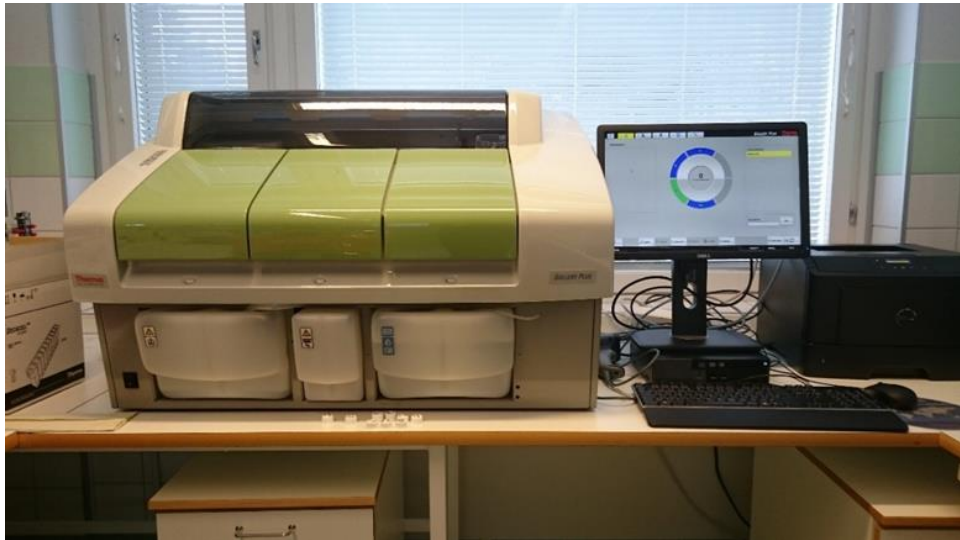
$$\text{Virtaus} = 8,64 \text{ l/d}$$

1. Vähenemä $\text{mg NO}_3 - \text{N}/(\text{m}^2 \text{ d})$
2. $\text{Syöte} - \text{poiste} = (20 - 16) \text{ mg/l} = 4 \text{ mg/l}$
3. $8,64 \text{ l/d} * 4 \text{ mg/l} = 34,56 \text{ mg NO}_3 - \text{N/d}$
4. $\frac{34,56 \text{ mg NO}_3\text{-N/d}}{0,2 \text{ m}^2} = 172,8 \text{ mg NO}_3 - \text{N}/(\text{m}^2 \text{ d})$

4.3.2 Ravinnemääritykset

Opinnäytetyön ravinnemäärityksiin kuului kokonaistyyppi (TOT-N), ammoniumtyyppi ($\text{NH}_4\text{-N}$), nitraatti- ja nitriittityppi ($\text{NO}_3\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N}$), kokonaisfosfori (TOT-P) sekä fosfaattifosfori ($\text{PO}_4\text{-P}$). Ravinnemääritykset tilattiin Lammin biologisen aseman laboratorion ja ne tehtiin fotometrisellä GalleryTM Plus -ravinneanalyysointilaitteella (kuva 12, s. 22). Ammonium-, nitraatti- ja nitriittimäärityksiä varten vesinäytteet suodatettiin ruiskusuodattimella, jonka huokoskoko oli $0,45 \mu\text{m}$. Suodatuksen tarkoituksena on saada näytteestä pois kaikki isommat hiutaleet, jotka voivat häiritä spektrofotometristä mittausta. Oikein isot roskat voivat myös tukkia ravinneanalyysointilaitteen. Kokonaisravinteet suodatettiin ainoastaan, jos niissä oli selvästi havaittavissa olevaa rautasakkaa.

Nitraatti- ja nitriittityypin sekä niiden summan määrittäminen spektrofotometrisesti CFA- ja FIA-tekniikalla perustuu standardiin SFS-EN ISO 13395. Nitraatti pelkistyy nitriitiksi hydratsiinilla emäksisissä olosuhteissa. Nitriitti-ionit reagoivat happamissa olosuhteissa sulfaniiliamidin ja N-1-nafyylietyleenidiamiinidihydrokloridin kanssa, jolloin muodostuu vaaleanpunainen väriainetta. Absorbanssi mitataan aallonpituudella 540 nm . Näyte suodatetaan ennen määrittämistä.



Kuva 12. Gallery™ Plus –ravinneanalyysointilaitteisto. (Kuva: Nokkonen)

Kokonaistyyppi ilmoittaa typen kokonaismäärän vedessä ja se sisältää kaikki typen orgaaniset ja epäorgaaniset esiintymismuodot. Kokonaistypen määrittäminen perustuu standardiin SFS-EN ISO 11905-1. Ennen määrittämistä suodatamaton näyte autoklavoidaan alkalisen peroksidisulfaatin kanssa, muuten mittauserä on sama kuin nitraatti- ja nitriittitypen summan määrittämisessä.

Ammoniumtypen määrittäminen spektrofotometrisesti CFA- ja FIA-tekniikalla perustuu standardiin SFS-EN ISO 11732. Ammoniikki reagoi hypoklooriitti-ionien kanssa, joita syntyy natriumdikloori-isosyanuraatin emäksisessä hydrolyysissä, muodostaen monokloramiinia. Tämä reagoi salisylaatti-ionien kanssa natriumnitroprussidin läsnä ollessa ja pH-arvossa 12,6, jolloin muodostuu sinistä yhdistettä. Absorbanssi mitataan aallonpituudella 660 nm. Näyte suodatetaan ennen määrittämistä.

Fosfaattifosforin määrittäminen spektrofotometrisesti CFA- ja FIA-tekniikalla perustuu standardiin ISO/DIS 15681-2. Ortofosfaatti-ioni reagoi happamissa olosuhteissa ammoniummolybdaatin ja antimoni kaliumtartraatin (katalyytti) kanssa, jolloin muodostuu 12-molybdofosforihappokompleksi. Tämä pelkistetään askorbiinihapolla, jolloin muodostuu sinistä heteropoly-yhdistettä. Absorbanssi mitataan aallonpituudella 880 nm. Näyte suodatetaan ennen määrittämistä.

Ennen kokonaisfosforin määrittämistä suodatamaton näyte autoklavoidaan happaman peroksidisulfaatin kanssa, muuten mittauserä on sama kuin fosfaattifosforin määrittämisessä.

4.3.3 TOC

Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC) on vedessä olevan liuenneeseen tai kiintoaineeseen orgaanisesti sitoutuneen hiilen yhteismäärä. Menetelmä perustuu standardiin SFS-EN 1484 (Water analysis. Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)). Ennen DOC-määrittämistä suodatettu ja 2 molaarisella suolahapolla

happamaksi tehty vesinäyte kuplitetaan kaasulla (synteettinen ilma), jotta epäorgaaninen hiili saadaan poistettua näytteestä. Vedessä oleva orgaaninen hiili hapetetaan hiilidioksidiksi polttamalla. Hapetuksessa muodostunut hiilidioksidi määritetään analysaattorilla. TOC-määritykset (kuplitus, poltto ja hiilidioksidin mittaust) suoritettiin Shimadzun hiilianalysaattorilla.

4.3.4 pH

pH on liuoksen happamuutta kuvaava luku ja se määritettiin potentiometrisesti Thermo Orion 3 Star-pH-mittarilla. Koealtaiden tulevan ja lähtevän pH-mittaukset tehtiin kerran viikossa kokeellisen osuuden ajan ja pH-muutoksia seurattiin koealtaiden ja lämpötilojen välillä.

4.3.5 Kaasumittaukset

Veteen liuenneet kaasut (CH_4 , N_2O , CO_2) määritettiin kaasukromatografisesti ”headspace”- tekniikalla (MacAuliffe 1977). Kaksi rinnakkaista 30 ml:n vesinäytettä otettiin ilmakuplattomasti veden pinnan alta 60 ml:n polypropyleeniruiskuun. Laboratoriossa ruiskut temperoitiin $20\text{ }^\circ\text{C}$:seen ja niihin lisättiin 30 ml:n ”headspace” heliumkaasua. Ruiskut ravisteltiin tasapainotilaan ja 20 ml kaasufaasia siirrettiin ruiskusta heliumilla huuhdeltuun ja vakumoituun 10 ml:n kaasukromatografian näytepulloon, josta ylipaineen annettiin päästä pois. Näytteet analysoitiin Shimadzu GC-2010 Plus kaasukromatografilla, joka oli varustettu BID-detektorilla (Barrier ionization detector) ja HS-20 näytteensyöttäjällä. Liuenneen kaasun pitoisuudet näytteessä laskettiin Henryn lain mukaisesti (Sander 2015) Lide & Fredriksen (1995) arvoilla.

4.3.6 Sedimentin kuiva-aine ja hehkutushäviö

Näytteistä määritettiin kuiva-aineen (TS) määrä haihduttamalla ja kuivamalla punnittuja näytteitä $105\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa ja punnitsemalla jäännökset. Hehkusjäännös ja hehkutushäviö (VS) määritettiin hehkuttamalla edelleen kuiva-ainejäännöksiä $550\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa ja punnitsemalla jäljelle jääneet jäännökset.

Kuiva-aine (TS) on liunneen ja kiinteän aineen massa, joka jää jäljelle näytteestä haihdutuskuivauksen jälkeen. Hehkusjäännös (tuhka) on massa, joka jää jäljelle näytteestä, kun kuivattu näyte on hehkutettu. Hehkutushäviö (VS, g) lasketaan näiden erotuksena (TS, g – Tuhka, g). Tulokset ilmoitetaan suhteellisena osuutena eli prosenttina näytteen alkuperäisestä massasta.

Työ suoritettiin standardin SFS 3008 (1990) ”Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkusjäännöksen määrittäminen” mukaisesti.

Sedimentistä määritettiin TS- ja VS-pitoisuudet sedimentin hiili-, typpi-, fosfori- ja rauta-analyysia varten. Sedimentin TS- ja VS-pitoisuudet ovat liitteessä 9.

4.4 Tilastolliset testit

Tilastollisen päättelyn tavoitteena on luotettavien johtopäätösten tekeminen perusjoukosta otoksen perusteella. Tilastollisen päättelyn avulla pyritään arvioimaan, kuinka hyvin otoksesta saadut tulokset voidaan yleistää perusjoukon tuloksiksi. Ensimmäinen luotettavien johtopäätösten edellytys on, että tutkimus on tehty tieteelliselle tutkimukselle asetettujen kriteerien mukaan. Lisäksi tuloksen tarkkuus riippuu tiettyyn rajaan saakka otoksen koosta. (Holopainen & Pulkkinen 2013, 164–165.)

4.4.1 Korrelaatio

Muuttujien välistä yhteyttä voidaan tutkia laskemalla muuttujien välinen korrelaatiokerroin. Korrelaatiokerroin on tilastollinen tunnusluku, jota käytetään hyväksi tilastoanalyysissä. Muuttujien X ja Y välinen Pearsonin korrelaatiokerroin r määritetään kaavalla 1.

$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{[\sum(x_i - \bar{x})^2] * [\sum(y_i - \bar{y})^2]}} , \text{ jossa} \quad (1.)$$

x_i = muuttujan X i. havaintoarvo
 \bar{x} = x_i -arvojen keskiarvo
 y_i = muuttujan Y i. havaintoarvo
 \bar{y} = y_i -arvojen keskiarvo
 (Holopainen ym. 2013, 233.)

4.4.2 Keskiarvo, keskihajonta ja keskiarvon keskivirhe

Luvussa 4.4.2 esitetään keskiarvon, keskihajonnan ja keskiarvon keskivirheen laskentakaavat.

Keskiarvo:

Havaintoarvojen aritmeettinen keskiarvo \bar{x} määritetään kaavalla 2.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} , \text{ jossa} \quad (2.)$$

n = havaintojen lukumäärä

$\sum_{i=1}^n x_i$ = havaintoarvojen summa

(Holopainen ym. 2013, 83.)

Keskihajonta:

Havaintoarvojen keskimääräinen poikkeama s lasketaan keskiarvosta kaavalla 3 (s. 25).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \text{ jossa} \quad (3.)$$

\bar{x} = havaintoarvojen keskiarvo
 n = havaintoarvojen lukumäärä
 (Holopainen ym. 2013, 91.)

Keskiarvon keskivirhe:

Otoskeskiarvojen keskihajontaa $s_{\bar{x}}$ sanotaan keskiarvon keskivirheeksi ja se määritetään kaavalla 4.

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}, \text{ jossa} \quad (4.)$$

s = perusjoukon keskihajonta
 n = havaintoarvojen lukumäärä
 (Holopainen ym. 2013, 154.)

4.4.3 T-testi

T-testi vertaa normaalijakautuneiden satunnaismuuttujien keskiarvoja. Yksisuuntaisessa testissä tutkitaan, onko kahdella ryhmällä eroja, ja kaksisuuntaisessa testissä testataan lisäksi, minkä suuntainen ero on. (Nousiainen, 2010.)

T-testi noudattaa Studentin t-jakaumaa vapausastein $f = n - 1$ nollahypoteesin ollessa voimassa. Tulosta verrataan 5 % merkitsevyystasolla Studentin t-jakaumasta saatuun kriittiseen arvoon. Testi tehdään laskemalla t-arvo kaavalla 5, jossa s^2 lasketaan kaavalla 6. Tulosta verrataan halutulla merkitsevyystasolla Studentin t-jakaumasta saatuun kriittiseen arvoon.

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (5.)$$

jossa

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1) * s_1^2 + (n_2 - 1) * s_2^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)} \quad (6.)$$

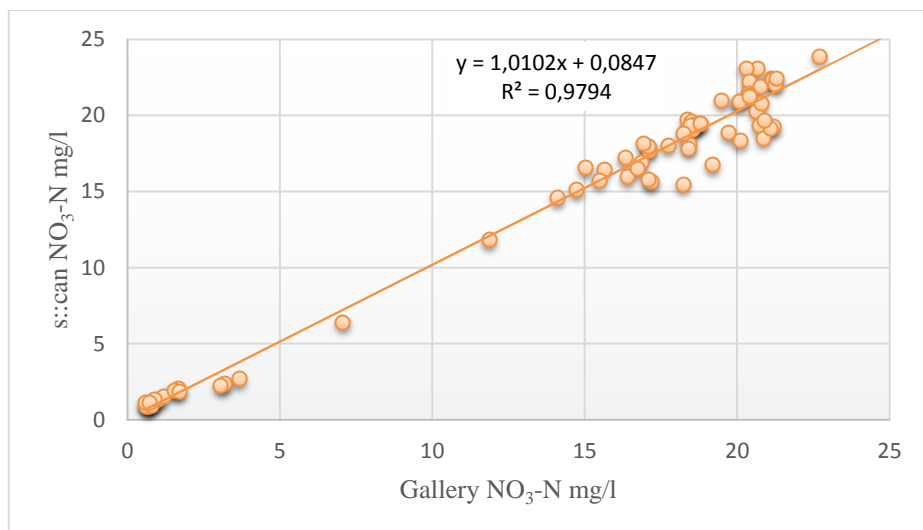
noudattaa t-jakaumaa vapausastein $f = n_1 + n_2 - 2$, jos nollahypoteesi on tosi. (Holopainen ym. 2013, 182–187.)

5 TULOKSET

Tässä luvussa ja tämän työn liitteissä esitetään kaikki tutkimusjakson aikana saadut analyysi- ja mittaustulokset. Typen reduktiossa tarkastellaan s::can -mittalaitteen avulla määritettyjä nitraattitypen tuloksia ja verrataan niitä laboratorioanalyysien tuloksiin. Lisäksi typen reduktiota tarkastellaan kokonaistypen, ammoniumtypen ja nitraattitypen tuloksien avulla ja verrataan lämpötilakohtaisia eroja. Kokonaisfosforin ja fosfaatin, orgaanisen hiilen ja kaasujen tuloksia arvioidaan taustamuuttujina työn tuloksissa.

5.1 Typpimääritykset optisilla mittalaitteilla

Optisen s::can -mittalaitteen ja fotometrisen Gallery™ Plus -ravinneanalyysaattorin antamia nitraattitypen tuloksia verrattiin toisiinsa hajontakuvioiden avulla ja laskemalla muuttujien välinen selityskertoimen R^2 . Tulokset osoittivat, että tulosten välillä vallitsee voimakas lineaarinen yhteys, joten s::can -mittalaitteen antamia tuloksia voitiin pitää luotettavina. S::can -mittalaitteen ja Gallery™ Plus -ravinneanalyysaattorin tulokset on esitetty hajontakuviona kuviossa 1.

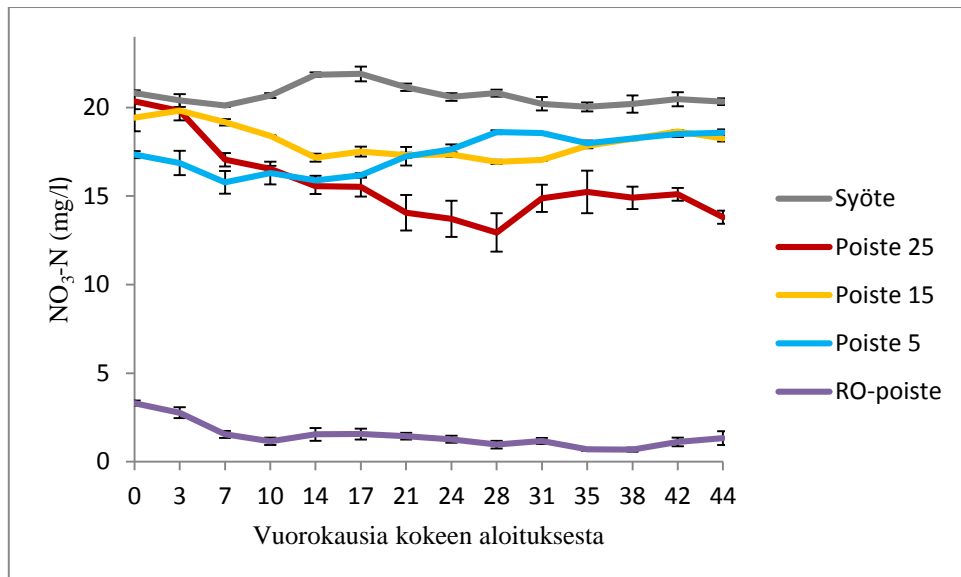


Kuvio 1. S::can -mittalaitteen ja Gallery™ Plus -ravinneanalyysaattorin nitraattitypen tulokset hajontakuviona esitettynä.

S::can -mittalaitteen ja Gallery™ Plus -ravinneanalyysaattorin tuloksista saatiin korrelaatiokerroin $r = 0,989$. Jatkossa tässä työssä esitetyt nitraattitulokset pohjautuvat s::can -mittalaitteen antamiin tuloksiin.

5.1.1 Nitraattityppi

Kuviossa 2 (s. 27) on esitetty syötteen ja poisteiden nitraattitypen tulokset eri koelämpötiloissa. Tulokset ovat keskiarvotuloksia. Alkuperäiset tulokset on taulukoitu liitteessä 1.

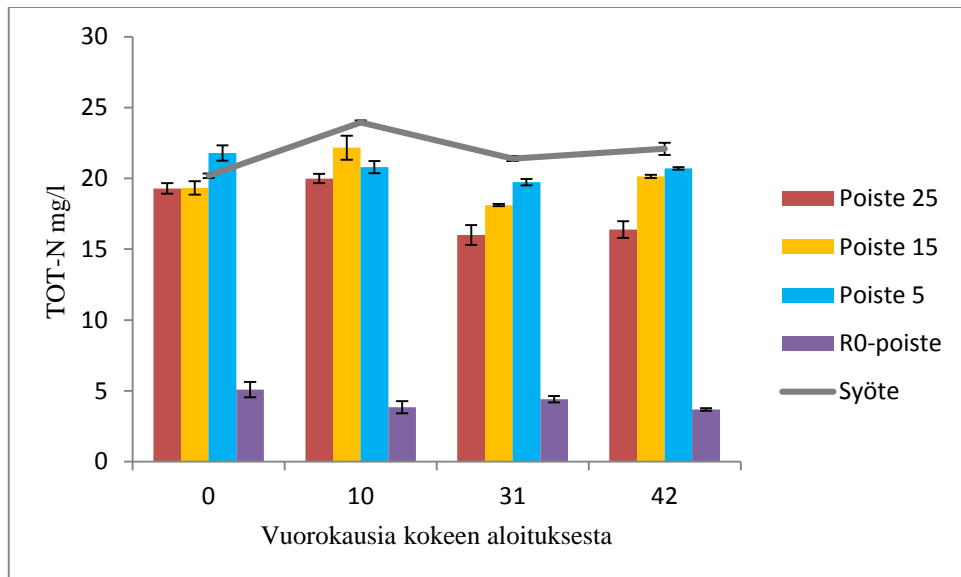


Kuvio 2. Syötteen ja poisteen nitraattitypen pitoisuudet (mg/l) eri koelämpötiloissa.

Ensimmäisen koejakson alkaessa, altaiden viipymän ollessa 2,5 vrk, jokaisen koelämpötilan poisteen nitraattikonsentraatio pienenee suhteessa syötteeseen. 5 °C:n koelämpötilassa syötteen ja poisteen välinen nitraattipitoisuuden erotus on kaikkein suurinta. Toisen koejakson tarkoituksena oli laskea altaisiin tulevan syötteen virtausnopeutta, jolloin nitraattipitoisen veden viipymä altaissa oli noin 5,5 vrk. 25 °C:n koelämpötilassa syötteen ja poisteen välinen nitraattipitoisuuden erotus kasvaa edelleen, mutta alhaisemmissa lämpötiloissa syötteen ja poisteen välinen erotus pysyy suhteellisen tasaisena, 5 °C:n koelämpötilassa erotus jopa pienenee. Kolmannen koejakson alussa virtausnopeutta nostettiin jälleen, jolloin veden viipymäksi saatiin 2,5 vrk. 25 °C:n lämpötilassa erotus kasvaa edelleen, mutta alhaisemmissa lämpötiloissa syötteen ja poisteen välinen erotus pysyy tasaisena.

5.1.2 Kokonaistyyppi

Kuviossa 3 (s. 28) on esitetty koelaitaiden syötteen ja poisteiden kokonaistyyppipitoisuudet eri koelämpötiloissa keskiarvoina laskettuna. Alkuperäiset tulokset ovat liitteessä 2.



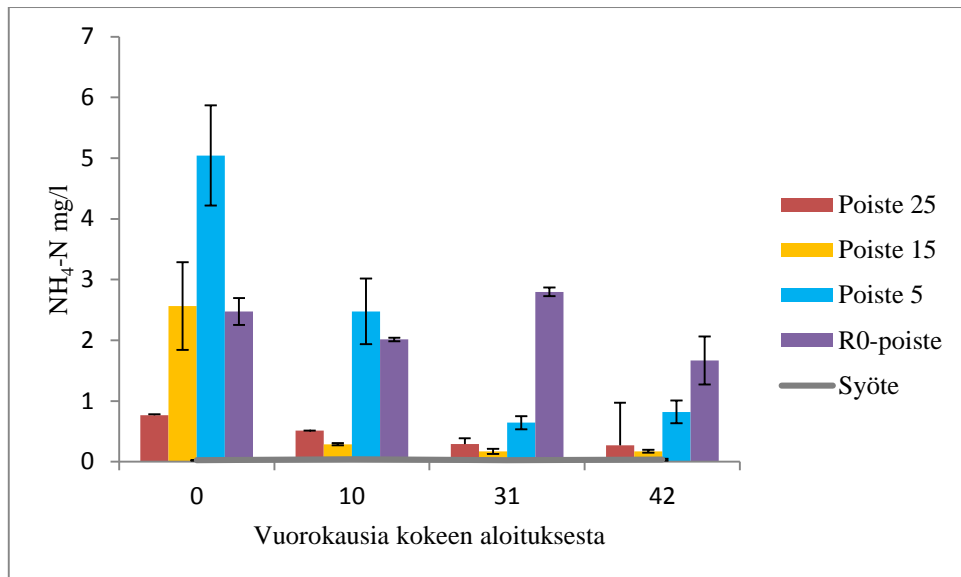
Kuvio 3. Syötteen ja poisteen kokonaistyyppipitoisuus (mg/l) eri koelämpötiloissa.

Syötteen kokonaistyyppipitoisuuden keskiarvo tutkimusjakson aikana oli 21,9 mg/l ja nitraattityypipitoisuuden keskiarvo oli 20,7 mg/l. Syötteen kokonaistypen määrästä lähes kaikki oli nitraattityypinä. 15 °C:n koelämpötilassa seurattiin kontrolliallasta, jonka syötteenä oli RO-vesi. RO-veden ravinnepitoisuudet ovat hyvin alhaiset, joten sen avulla oli yksinkertaista seurata mahdollisia sedimentistä liukenevia ravinnemääriä.

Kokonaistyyppituloksia tarkasteltaessa voidaan huomata, että syötteen ja poisteen väliset erot ovat hyvin samankaltaisia nitraattityypen tuloksiin nähden. Ainoastaan ensimmäisellä mittauskerralla 5 °C:n koelämpötilassa kokonaistypen reduktioksi tuli negatiivinen luku. Negatiivinen luku selittyy kuitenkin sedimentistä liukenevalla ammoniumtyypellä (kuvio 4, s. 29), sillä kontrollialtaina toimivissa RO-poiste tuloksissa oli havaittavissa typen liittäytymistä syötteeseen nähden.

5.1.3 Ammoniumtyyppi

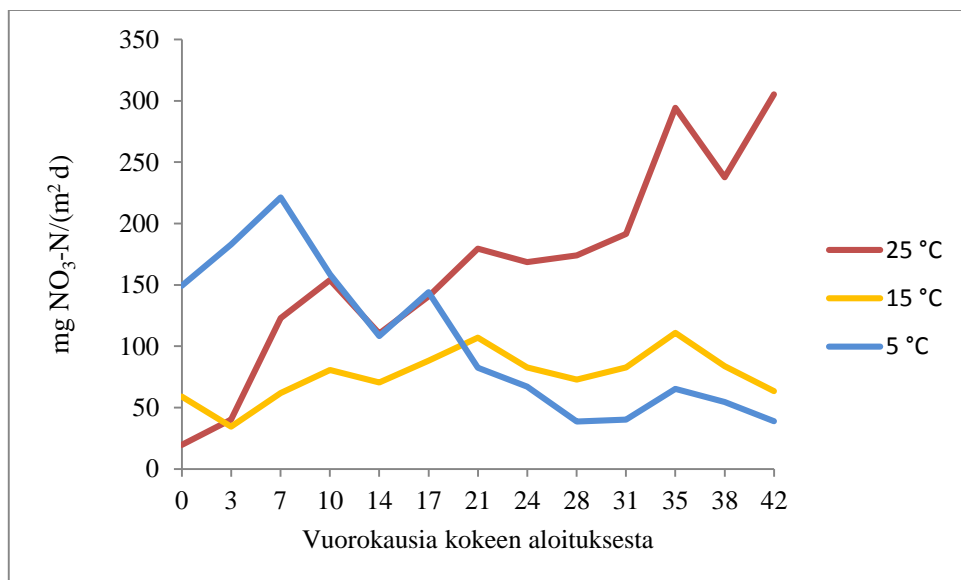
Kuviossa 4 (s. 29) on esitetty syötteen ja poisteiden ammoniumtyypen mitaustulokset (mg/l) eri koelämpötiloissa. Alkuperäiset tulokset ovat liitteessä 3.



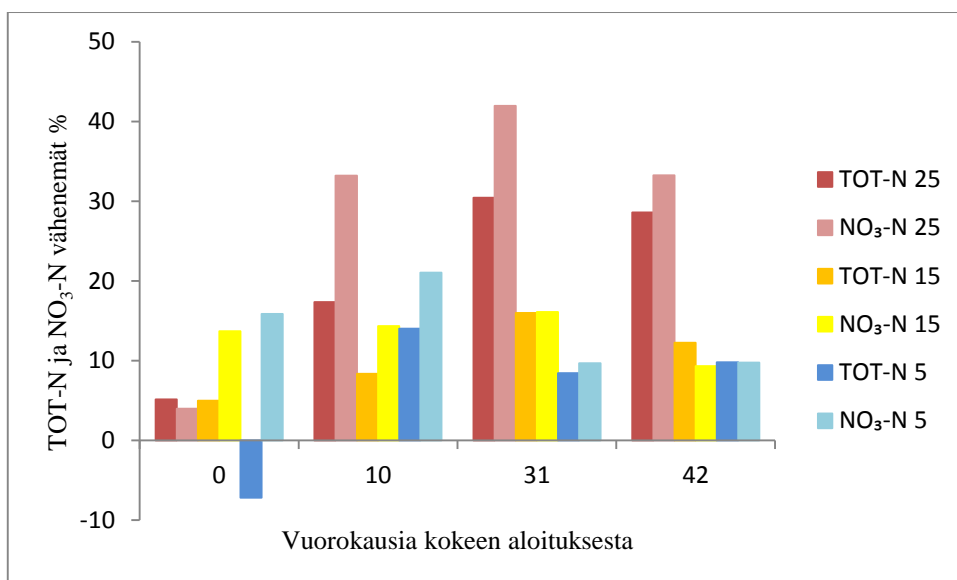
Kuvio 4. Syöteen ja poisteen ammoniumtyppipitoisuudet NH₄-N (mg/l) eri koelämpötiloissa.

5.2 Typen reduktio

Kuviossa 5 on havainnollistettu nitraattitypen reduktiota eri koelämpötiloissa. Kuviossa 6 (s. 30) on kokonaistypen ja nitraattitypen vähenemät prosentteina.



Kuvio 5. Nitraattitypen vähenemä [mg NO₃-N/(m² d)] eri koelämpötiloissa.



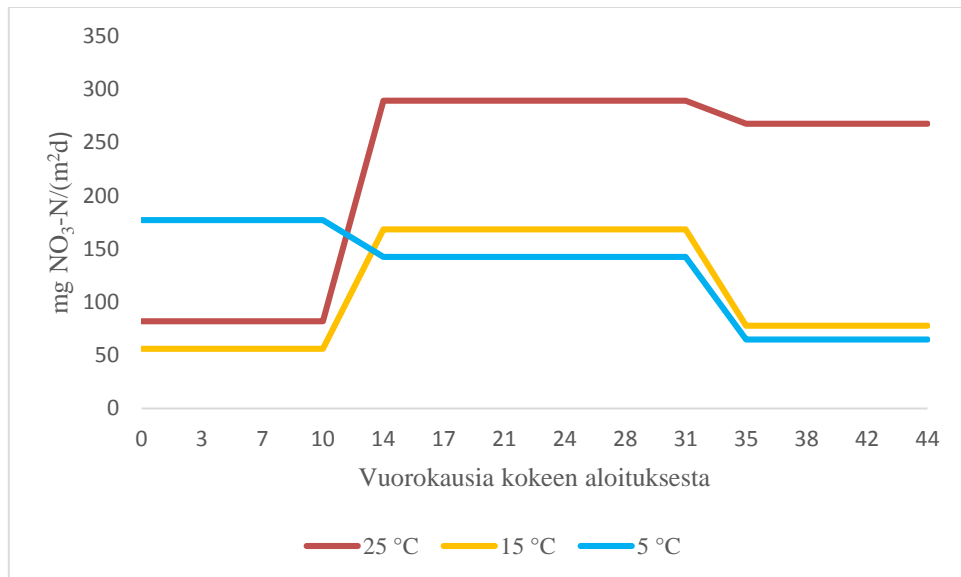
Kuvio 6. Kokonaistypen ja nitraattitypen vähenemät (%) eri mittauskerroilla.

Denitrifikaatiotehokkuuden lämpötilavaikutuksen arvioimiseen käytettiin t-testiä. Nollahypoteesina oletettiin, että lämpötilalla ei ole vaikutusta syötteen ja poisteen väliseen nitraattipitoisuuden erotukseen. T-testi tehtiin Excelin t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances avulla. Testin tulokset ovat taulukossa 8 ja koejaksoittain lasketut keskiarvotetut tulokset nitraattitypen vähenemälle on esitetty kuviossa 7 (s. 31). Alkuperäiset t-testin tulokset ovat liitteessä 11.

Nitraattitypen vähenemän raakadatatista laskettiin keskiarvot lämpötiloittain ja koejaksoittain. Tuloksista tarkasteltiin syötteen ja poisteen NO₃-N-pitoisuuksien eroa eri virtauksissa ja lämpötiloissa. Syötteen ja poisteen välisestä nitraattitypen erotuksen keskiarvoista ja hajonnoista laskettiin t-testi. Nollahypoteesina oletettiin, että lämpötilalla ei ole merkitystä syötteen ja poisteen väliseen nitraattipitoisuuden erotukseen. T-testin tulos kuvaa erehtymisriskiä, jolla nollahypoteesi hylätään. Vertailunäytteenä käytettiin 15 °C:n koelämpötilan tuloksia. T-testin tulokset ovat taulukossa 8.

Taulukko 8. t-testin tulokset. P-arvo kuvaa erehtymisriskiä, jos nollahypoteesi hylätään.

	Koelämpötilojen vertailu	t-testin arvo	P(T<=t)
1. Koejakso	25 °C ja 15 °C	0,559	0,615
	15 °C ja 5 °C	-8,916	0,0003
2. Koejakso	25 °C ja 15 °C	5,006	0,0003
	15 °C ja 5 °C	0,13	0,899
3. Koejakso	25 °C ja 15 °C	9,133	0,00002
	15 °C ja 5 °C	2,033	0,09



Kuvio 7. Koejaksoittain lasketut keskiarvotetut tulokset nitraattitypen vähenemälle.

Tilastollinen tarkastelu tukee osittain havaintoa, että lämpötilalla on vaikutusta nitraattitypen vähenemään. Ensimmäistä koejaksoa lukuun ottamatta, nollahypoteesi hylätään ja vaihtoehtoinen hypoteesi astuu voimaan, kun tarkastellaan nitraattitypen vähenemää 25 °C:n ja 15 °C:n välillä. 5 °C:n ja 15 °C:n välillä nollahypoteesi jää voimaan, ensimmäistä koejaksoa lukuun ottamatta.

5.3 Taustamuuttujat

Orgaaninen kokonaishiili (TOC), fosfori ja kaasut (CH₄, N₂O, CO₂) ovat opinnäytetyötutkimuksen taustamuuttujia, jotka haluttiin tietää tulosten tarkastelussa, niin denitrifikaatiotehokkuuden arvioinnin, kuin menetelmän häirtavaikutustenkin kannalta. Liitteessä 5 ovat orgaanisen kokonaishiilen alkuperäistulokset.

Taulukossa 6 (s. 32) on esitetty fosforin, fosfaatin, orgaanisen kokonaishiilen ja happipitoisuuden mittaustulokset eri koelämpötiloissa. Tulokset on ilmoitettu rinnakkaisaltaiden keskiarvotuloksina.

Liuenneen hapen pitoisuutta koelaitteissa mitattiin menetelmän luotettavuuden takia ja seuraamalla, ettei koelaitteiden happikonsentraatio laske liian alhaiseksi. Liuenneen hapen mittaustulokset ovat liitteessä 7.

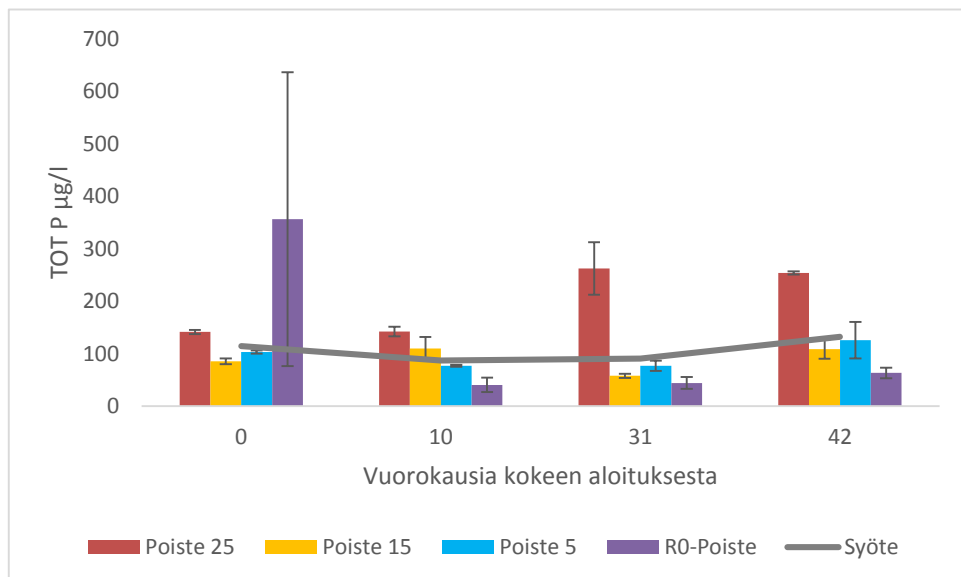
Ennen tutkimuksen alkua ja tutkimusjakson päätyttyä altaista otettiin sedimentinäytteet, joista analysoitiin hiili- ja typpipitoisuus sekä fosfori- ja rautapitoisuus sedimentin kuiva-ainetta kohden. Tulokset ovat liitteessä 10.

Taulukko 6. Taustamuuttujien mittaustulokset eri koelämpötiloissa

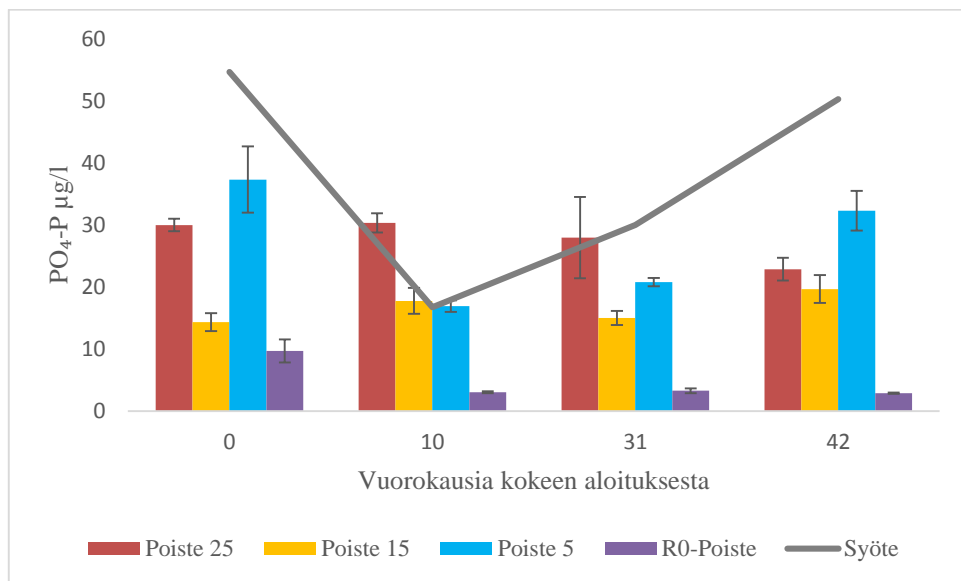
Vuorokausia kokeen aloituksesta	Koelämpötilat	Fosfori (µg/l)	Fosfaatti (µg/l)	TOC (mg/l)	Happi (mg/l)
	0	25	141	30	10,3
15		85	14	11,2	4,6
5		103	37	10,8	8,8
10	25	142	30	9,9	3,4
	15	110	18	9,8	4,8
	5	77	17	9,5	7,3
31	25	262	280	10,4	3,5
	15	58	15	9,7	5,3
	5	77	21	9,0	7,7
42	25	254	23	10,4	1,8
	15	108	20	8,8	6,1
	5	126	32	8,9	7,2

5.3.1 Fosfori- ja fosfaattitulokset

Kuviossa 8. on havainnollistettu kokonaisfosforin mittaustuloksia eri koelämpötiloissa. Kuviossa 9. (s. 33) on fosfaattifosforin mittaustulokset. Molemmat tulokset on ilmoitettu keskiarvoina ja annettu arvoina µg/l. Alkuperäiset fosfori- ja fosfaattitulokset ovat liitteessä 4.



Kuvio 8. Kokonaisfosforin mittaustulokset eri koelämpötiloissa (µg/l)



Kuvio 9. Fosfaattifosforin mittaustulokset eri koelämpötiloissa (µg/l)

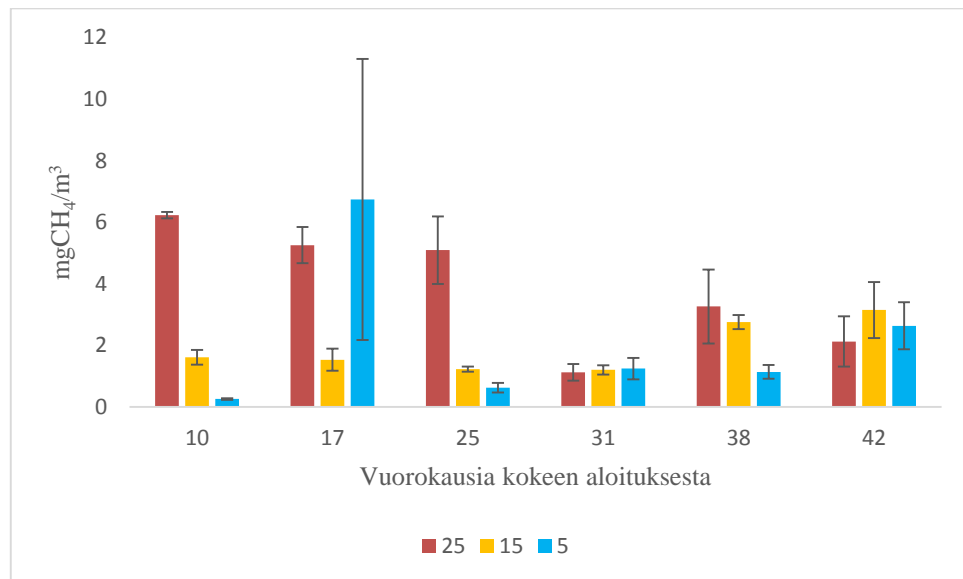
Kokonaisfosforia ja fosfaattifosforia mitattiin taustamuuttujina, koska hapettomissa olosuhteissa fosforia vapautuu sedimentistä. Tuloksia tarkasteltaessa voidaan olettaa, että poisteen korkeammat fosforipitoisuudet syötteen nähden johtuvat alhaisesta happipitoisuudesta koelaitaissa. Tämä tukee teoriaa, että hapettomissa tai vähähappisissa olosuhteissa ravinteita pääsee liukenemaan sedimentistä.

5.3.2 Kaasumittaukset

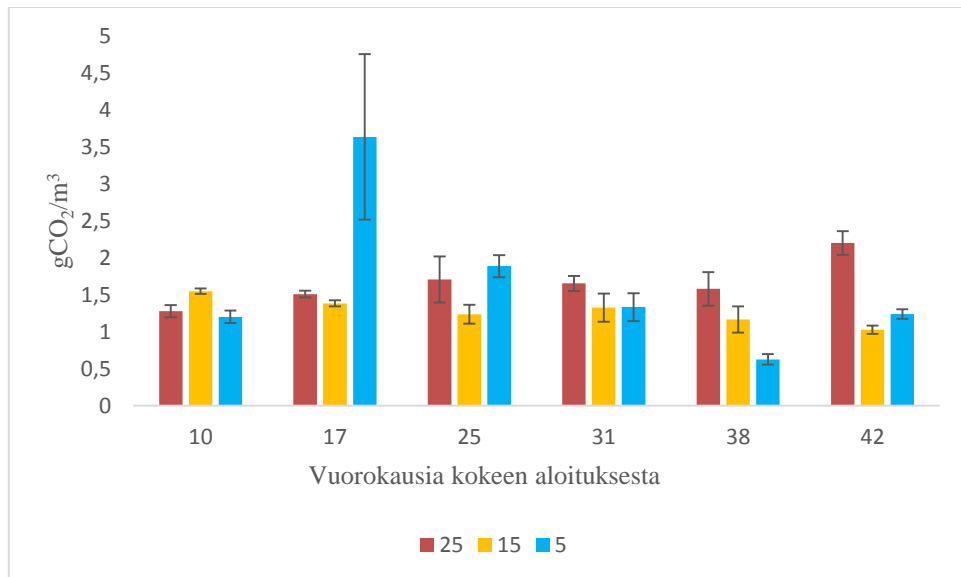
Kaasuista mitattiin metaania, hiilidioksidia ja typpioksiduulia. Taulukossa 7 (s. 34) on esitetty kaasujen mittaustulokset eri koelämpötiloissa. Kuviossa 10 (s. 34) on havainnollistettu metaanin, kuviossa 11 (s. 35) hiilidioksidin ja kuviossa 12 (s. 35) typpioksiduulin mittaustulokset.

Taulukko 7. Kaasujen mittaustulokset eri koelämpötiloissa.

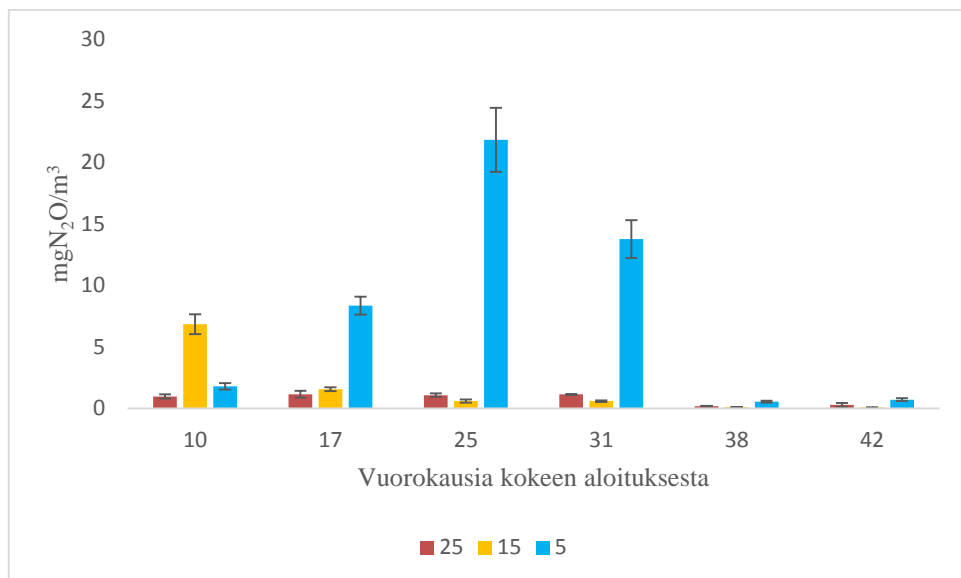
Vuorokausia kokeen aloituksesta	Koe- lämpötilat	CH ₄ (mg/m ³)	CO ₂ (g/m ³)	N ₂ O (mg/m ³)
	10	25	6,2	1,3
15		1,6	1,6	6,8
5		0,3	1,2	1,8
17	25	5,3	1,5	1,2
	15	1,5	1,4	1,6
	5	6,7	3,6	8,4
25	25	5,1	1,7	1,1
	15	1,2	1,2	0,6
	5	0,6	1,9	21,8
31	25	1,1	1,7	1,1
	15	1,2	1,3	0,6
	5	1,2	1,3	13,8
38	25	3,3	1,6	0,2
	15	2,8	1,2	0,1
	5	1,1	0,6	0,6
42	25	2,1	2,2	0,3
	15	3,2	1	0,1
	5	2,6	1,2	0,7



Kuvio 10. Metaanin mittaustulokset eri koelämpötiloissa.



Kuvio 11. Hiilidioksidin mittaustulokset eri koelämpötiloissa.



Kuvio 12. Typpioksiduulin mittaustulokset eri koelämpötiloissa.

Kaasumittauksista saatiin selvitettyä veden metaani-, hiilidioksidi- ja typpioksiduulipitoisuus. Metaanin muodostus näyttäisi olevan kaikkein suurinta 25 °C:ssa ja etenkin ensimmäisen koejakson alkaessa metaania muodostuu enemmän. Hiilidioksidia muodostuu keskimääräisesti saman verran lämpötilasta riippumatta. Typpioksiduulia näyttäisi muodostuvan 5 °C:n koelämpötilassa silloin, kun syötteen viipymä altaassa on pidempi. Virtausnopeuden kasvattamisella typpioksiduulipitoisuus pienenee huomattavasti, lähelle nollaa.

6 TULOSTEN TARKASTELU JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää lämpötilan ja nitraattikonsentraation vaikutusta sedimentin denitrifikaatiopotentiaaliin. Tutkimus painottui lämpötilan vaikutukseen kolmessa eri koelämpötilassa (5 °C, 15 °C, 25 °C) ja kahdella eri viipymällä (2,5 vrk ja 5,5 vrk). Lämpötilat vastasivat vuodenaikaisia lämpötilavaihteluita luonnossa. Viipymääjan muutoksella pystyttiin vaikuttamaan nitraatin saatavuuteen denitrifikaatioprosessissa.

Tutkimusjakson aikana huomattiin, että lämpötilalla on vaikutusta typen vähenemään. Mitä korkeampi lämpötila oli, sitä suurempi oli myös reduktio. Tilastollinen tarkastelu tuki havaintoa osittain. Ensimmäisellä koejaksoilla typen reduktio oli poikkeuksellisesti suurinta 5 °C:n koelämpötilassa, mutta tutkimusjakson edetessä ja viipymän muutoksella typen reduktio kasvoi lämpötilan noustessa. Sedimentti haettiin koetta varten talviaikana, joten on mahdollista, että sedimentin mikrobit mukautuivat hitaasti lämpötilan muutoksille, minkä vuoksi ensimmäisen koejakson tulokset eroavat myöhemmistä tuloksista.

Nitraattipitoisen syötteen viipymääjalla koealtaissa näyttäisi olevan vaikutusta nitraattitypen reduktioon. Viipymän kasvaessa myös nitraattitypen reduktio kasvaa. 5 °C:n koelämpötilassa denitrifikaatio on hidasta ja kaasutulosten perusteella myös epätäydellistä silloin, kun nitraattia on saatavilla runsaasti.

Kansainvälisiä tutkimuksia tarkasteltaessa (s. 13–14) voidaan huomata joidakin yhtäläisyyksiä denitrifikaation lämpötilariippuvuudesta oman tutkimuksen kanssa. Lämpötilan ollessa yli 20 °C typen reduktio on suurempaa verrattuna alhaisempiin lämpötiloihin. Myös aiempien tutkimuksien mukaan kesäaikana tapahtuva denitrifikaatio on voimakkaampaa ja jopa 60 % vuosittaisesta typen reduktiosta, jolloin lopputuotteena syntyy typpikaasua, tapahtuu kesäkuukausina (touko-elokuu). Oman tutkimuksen mukaan alhaisessa lämpötilassa nitraattitypen vähenemä on vaihtelevaa, mutta selvästi vähäisempää, kuin korkeammassa lämpötilassa. Lisäksi tutkimuksen aikana havaittiin, että alhaisessa lämpötilassa nitraattikonsentraation kohoaminen aiheutti typpioksiduulin voimakasta muodostumista. Korkeassa lämpötilassa muodostui eniten metaania ja hiilidioksidia syntyi tasaisesti jokaisessa koelämpötilassa. Tulos poikkeaa aikaisemmista tutkimuksista, joissa korkealla nitraattipitoisuudella ja korkealla lämpötilalla oli suora vaikutus typpioksiduulin kohonemiseen muodostumiseen. Aikaisempien tutkimusten mukaan profundaalissa, jossa pintasedimentin lämpötila pysyy suhteellisen alhaisena ja vakaana vuoden ympäri, denitrifikaation lopputuotteena syntyi ammoniumia, litoraalissa denitrifikaation lopputuotteena syntyi typpikaasua.

Lämpötila vaikuttaa myös hapenkulutukseen, mikä kasvaa lämpötilan noustessa. Lisääntynyt hapenkulutus vaikuttaa niin alusveden, kuin sedimentinkin happipitoisuuteen (hapettomuuteen). Hapettomat olosuhteet eivät vaikuta ainoastaan denitrifikaation onnistumiseen, vaan se vaikuttaa myös muiden ravinteiden vapautumiseen sedimentistä. Lämpötilan ollessa korke-

ampi myös hiiltä vapautuu sedimentistä orgaanisen aineen hajoamisen seurauksena. Korkeammat hiilipitoisuudet taas vaikuttavat metaanin runsaaseen muodostumiseen. Korkeammassa lämpötiloissa reaktiot ovat nopeampia ja biologinen aktiivisuus korkeampaa. Lämpimässä orgaaninen aines hajoaa nopeammin, jolloin mm. hiiltä on denitrifioiville mikrobeille enemmän saatavilla.

Luonnossa pohjan sedimentissä tapahtuva denitrifikaatio on tärkein tyypeä vesiekosysteemistä poistava prosessi. Kesäkuukausina, jolloin rannan sedimentit lämpenevät voimakkaasti, on sedimenttisuodatusjärjestelmällä mahdollista poistaa tyypeä tehokkaasti. Myös alhaisemmissa lämpötiloissa on mahdollista saavuttaa 20 %:n reduktio ja alhaisemmissa lämpötiloissa myös anammox-prosessissa aktiiviset mikrobit saattavat olla aktiivisessa roolissa.

Yhteenvetona voidaan todeta, että opinnäytetyötutkimuksen tavoite saavutettiin. Allaskokeiden avulla saatiin tietoa lämpötilan ja nitraattipitoisen syötteen konsentraation ja viipymän vaikutuksesta sedimentin denitrifikaatiopotentiaaliin. Allaskokeiden avulla pystyttiin selvittämään kontrolloiduissa laboratorio-olosuhteissa denitrifikaation lämpötilariippuvuutta ja voidaan tehdä johtopäätös, että korkea lämpötila ja nitraattipitoisuus lisäävät denitrifikaatiota. Pelkällä syötteen ja poisteen välisellä nitraattipitoisuuden erotuksella ei kuitenkaan saa täysin luotettavia tuloksia, ja typen eri muotojen muuntumista esimerkiksi kaasujen kautta on tärkeää selvittää lisää. Tutkimusjakso oli suhteellisen lyhyt, joten tähän työhön liittyen olisi hyvä tehdä vahvistavia seurantatutkimuksia, jossa ajallinen tarkastelu olisi pidempi. Lisäksi jatkotutkimuksia olisi hyvä selvittää myös luonnon olosuhteissa, jossa prosessit tapahtuvat spontaanisti. Lisätutkimuksena voitaisiin selvittää sedimentin mikrobipopulaatio ja se, miten se vaihtelee syötteen ja lämpötilan mukaan. Sedimentin mikrobipopulaatiot voivat olla hyvinkin erilaisia johtuen ympäristöolosuhteista.

LÄHTEET

- Bitton, G. 1999. *Wastewater Microbiology*. New York: Wiley-Liss Inc.
- Butcher, S. Charlson, R. Orians, G. & Wolfe, G. 1992. *Global Biochemical Cycles*. San Diego: Academic Press Inc.
- Canion, A. Overholt, W.A. Kostka, J.E. Huettel, M. Lavik, G. & Kuypers, M.M.M. 2014. Temperature response of denitrification and anaerobic ammonium oxidation rates and microbial community structure in Arctic fjord sediments. *Environmental Microbiology* 16 (10), 3331-3344.
- Chandran, K. Lu, H. & Stensel, D. 2014. Microbial ecology of denitrification in biological wastewater treatment. *Water research*.
- Eduskunnan päätös vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä nro 1299/2004. 30.12.2004.
- Elmgren R. & Larsson U. 2001. Nitrogen and the Baltic Sea: managing nitrogen in relation to phosphorus. *The Scientific World Journal* 1: 371–377.
- Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi (EY) 2000/60 yhteisön vesipolitiikan puitteista (EYVL N:o L 327, 22.12.2000).
- Furman, E. Pihlajamäki, M. Välipakka, P. & Myrberg, K. Itämeri. Ympäristö ja ekologia, pdf-tiedosto. Viitattu 24.4.2016. <http://www.syke.fi/download/noname/%7BC0E3E83E-6BEB-489E-939E-06C4B82E1501%7D/97989>
- Grahn-Laasonen, S. 2015. Järkeä jätevesisoppaan – siirtymäaika pitenee ja lievennyksiä valmistellaan. Viitattu 4.5.2016. <http://sannigrahnlaasonen.fi/2015/03/jarkea-jatevesisoppaan-siirtyma aika-pitenee-ja-lievennyksia-valmistellaan/>
- Jones, J.G. & Simon, B.M. 1981. Differences in Microbial Decomposition Processes in Profundal and Littoral Lake Sediments, with Particular Reference to the Nitrogen Cycle. *Journal of general Microbiology* 123, 297–312.
- Holopainen M. & Pulkkinen P. 2013. *Tilastolliset menetelmät*. Helsinki: WSOY.
- Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry. Viitattu 3.4.2016. <http://kvvy.fi/yhdistys/hankearkisto/fosforit-veks-vesistoista/>
- Kuparinen, J. Lehtomäki, J. Rantajärvi, E. & Tuominen, L. 2003. Bakteerit poistavat tyypeä Itämerestä. Viitattu 25.2.2015. http://www.fimr.fi/fi/tieto/rehevoityminen/fi_FI/bakteerit_poistavat_tyypea/
- Lide, D. R. and Frederikse, H. P. R. 1995. (Eds.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edn., CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.

Maier, R. Pepper, I. & Gerba, C. 2000. Environmental Microbiology. San Diego: Academic Press.

Manahan, S. 1997. Environmental Science and Technology. Florida: CRC Press LLC.

Mavi. n.d. Ympäristökorvaus – enemmän vaikuttavuutta maatalouden ympäristötoimiin. Viitattu 6.5.2016. <http://www.mavi.fi/fi/oppaat-ja-lomakkeet/viljelijä/Documents/ymparistokorvaus.pdf>

McAuliffe, C. 1971. GC determination of solutes by multiple phase equilibration, Chem. Technol., 1, 46 – 51.

MTK. 2014. Baltic Deal - Putting best agricultural practises into work. Viitattu 28.4.2016. https://www.mtk.fi/ymparisto/Vesiasiat/baltic_deal/fi_FI/Baltic_Deal/

MTK. 2015. Maatalouden vesiensuojelu. Viitattu 23.2.2016. https://www.mtk.fi/ymparisto/Vesiasiat/fi_FI/maatalouden_vesiensuojelu/

MTK. 2016. Nitraattiasetus. Viitattu 6.5.2016. https://www.mtk.fi/ymparisto/Vesiasiat/fi_FI/nitraattiasetus/

Nousiainen, P. 2010. Tilastolliset testit. Viitattu 21.4.2016. https://docs.google.com/document/d/11JpJfpCIgOEAJqEnkkyg_6JDcDpX7Sk3_5paZ6gW6s/edit

N-SINK -hanke. 2015. Viitattu 31.12.2015. <http://www.helsinki.fi/lammi/NSINK/suomi.html>

Oravainen, R. 1999. Opasvihkonen vesistötulosten tulkitsemiseksi havaintoesimerkein varustettuna. 2. painos. Viitattu 28.3.2015. <http://kvvy.fi/wp-content/uploads/2015/10/opasvihkonen.pdf>

Pind, A. Risgaard-Petersen, N. & Revsberg, N. 1997. Denitrification and microphytobenthic NO₃⁻ consumption in a Danish lowland stream: diurnal and seasonal variation. Aquatic Microbial Ecology 12, 275-284.

Rissanen, A. 2012. Nitrogen Removal by Microbial Processes in Aquatic Systems. Jyväskylän yliopisto, bio- ja ympäristötieteiden laitos. Jyväskylä Studies in Biological and Environmental Science 248. Väitöskirja.

Stadman, J. & Leonardson, L. 2007. Greenhouse gas production in a pond sediments. Effects of temperature, nitrate, acetate and season. Science of the Total Environment 387, 194–205.

Särkkä, J. 1996. Järvet ja Ympäristö. Limnologian perusteet. Tampere: Gaudeamus.

Tchobanoglous, G. Stensel, H.D. Tsuchihashi, R. & Burton, F. 2014. Wastewater Engineering. Treatment and Resource Recovery. Fifth Edition. New York: Metcalf & Eddy.

Valtioneuvoston asetus talousjätevesien käsittelystä vesihuoltolaitosten viemäriverkostojen ulkopuolisilla alueilla (542/2003). 11.6.2003.

Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä (888/2006). 12.10.2006.

Varnam, A. & Evans, M. 2000. Environmental Microbiology. Lontoo: Manson Publishing Ltd.

Wetzel, R. 1983. Limnology. 2. painos. Orlando: Saunders College Publishing.

Wiesmann, U. Choi, I S. & Dombrowski, E-M. 2007. Fundamentals of Biological Wastewater Treatment. Weinheim: Wiley-VCF.

Ympäristöministeriö. 2014. Viitattu 13.3.2016. [http://www.ymp.fi/fi/Luonto/%20Pinta_ ja_pohjavedet/Ohjelmat_ ja_ strategiat/Ohjelmat_ ja_ strategiat__vesiensuojelu\(3527\)](http://www.ymp.fi/fi/Luonto/%20Pinta_ ja_pohjavedet/Ohjelmat_ ja_ strategiat/Ohjelmat_ ja_ strategiat__vesiensuojelu(3527))

Ympäristöministeriö. 2015. Viitattu 2.4.2016. http://www.ymp.fi/fi/luonto/Itameri_ ja_ merensuojelu

WWF. N.d. Viitattu 2.4.2016. <http://wwf.fi/alueet/itameri>

NITRAATTITYYPEN MITTAUSTULOKSET (mg/l)

Vuorokausia kokeen aloi- tuksesta	Syöte 25 °C	Poiste 25.1	Poiste 25.2	Poiste 25.3	Poiste 25.0
0	20,7	19,7	20,1	21,2	
3	19,7	19,7	19,8	19,9	21,8
7	20,1	16,5	16,8	17,8	20,7
10	20,7	16,4	16,3	16,9	20,3
14	22,0	15,4	14,9	16,4	22,4
17	22,4	14,8	15,2	16,6	23,4
21	21,5	13,5	12,6	16,0	22,7
24	21,0	12,3	13,1	15,7	22,8
28	21,1	9,4	13,6	15,8	22,7
31	20,8	7,1	14,1	15,6	22,7
35	20,4	14,0	11,5	16,4	21,1
38	21,1	15,4	13,6	15,7	20,9
42	21,3	15,5	11,9	14,7	21,3
45	20,7	14,1	13,1	14,2	21,4

Vuorokausia kokeen aloi- tuksesta	Syöte 15 °C	Poiste 15.1	Poiste 15.2	Poiste 15.3	Poiste 15.0
0	20,6	18,2	19,2	20,9	
3	20,6	19,0	19,6	20,9	21,5
7	20,3	18,8	19,2	19,5	20,4
10	20,4	18,4	18,4	18,4	20,4
14	21,6	17,6	17,1	16,8	21,2
17	22,3	18,0	17,5	17,0	21,6
21	21,2	17,3	17,6	17,1	20,5
24	20,3	17,6	17,2	17,2	21,0
28	20,9	16,7	17,1	17,0	21,1
31	20,4	17,1	17,1	16,9	21,1
35	20,2	18,0	17,6	17,9	20,3
38	20,1	18,4	18,1	18,2	20,3
42	20,1	18,5	18,6	18,8	20,4
45	20,0	18,0	18,2	18,6	20,3

NITRAATTITYYPEN MITTAUSTULOKSET (mg/l)

Vuorokausia kokeen aloi- tuksesta	RO-syöte 15 °C	RO-poiste 15.01	RO-poiste 15.02	RO-poiste 15.03
0	0,7	3,2	3,7	3,1
3	0,7	3,4	2,8	2,1
7	0,6	1,3	2,0	1,3
10	0,7	1,0	1,7	0,8
14	0,7	1,3	2,4	0,9
17	0,7	1,6	2,2	0,9
21	0,7	1,4	1,9	1,1
24	0,6	1,4	1,6	0,8
28	0,6	1,0	1,4	0,5
31	0,6	1,2	1,5	0,8
35	0,7	0,9	0,7	0,5
38	0,6	1,0	0,6	0,5
42	0,6	0,9	1,7	0,7
45	0,7	0,8	2,3	0,9

Vuorokau- sia kokeen aloituksesta	Syöte 5 °C	Poiste 5.1	Poiste 5.2	Poiste 5.3	Poiste 5.0
0	21,1	17,7	17,2	17,1	
3	20,9	17,7	15,5	17,4	19,7
7	20,0	16,5	14,5	16,3	20,9
10	20,9	16,7	15,0	17,1	20,8
14	21,9	16,4	15,6	15,7	21,9
17	21,1	16,3	13,5	16,0	20,8
21	20,8	17,8	16,2	17,8	21,2
24	20,4	17,7	17,2	18,1	21,5
28	20,4	18,7	18,4	18,8	21,1
31	19,5	18,6	18,5	18,6	21,2
35	19,5	17,8	18,3	17,9	20,2
38	19,4	18,4	18,2	18,2	20,2
42	20,1	18,5	18,2	18,8	20,4
45	20,3	19,0	18,4	18,3	20,2

KOKONAISTYPEN MITTAUSTULOKSET (mg/l)

Vuorokausia kokeen aloi- tuksesta	Syöte 25 °C	Poiste 25.1	Poiste 25.2	Poiste 25.3	Poiste 25.0
0	20,3	18,7	19,1	20,0	
10	24,2	19,5	19,8	20,6	25,2
31	21,6	7,6	15,3	16,7	23,7
42	22,9	17,4	15,4	16,3	23,2

Vuorokausia kokeen aloi- tuksesta	Syöte 15 °C	Poiste 15.1	Poiste 15.2	Poiste 15.3	Poiste 15.0
0	20,4	20,3	18,7	19,0	
10	24,0	21,0	21,6	23,8	23,2
31	21,60	18,16	18,23	17,95	22,51
42	21,60	20,01	20,04	20,36	21,93

Vuorokau- sia kokeen aloituksesta	RO-syöte 15 °C	RO-poiste 15.01	RO-poiste 15.02	RO-poiste 15.03
0		5,6	5,4	4,2
10	0,98	3,8	4,2	3,6
31	1,04	4,5	4,7	4,0
42	1,07	2,7	5,2	3,2

Vuorokau- sia kokeen aloituksesta	Syöte 5 °C	Poiste 5.1	Poiste 5.2	Poiste 5.3	Poiste 5.0
0	19,9	20,8	21,9	22,7	
10	23,7	20,6	20,1	21,6	23,4
31	21,0	20,0	20,0	19,3	22,3
42	21,7	20,8	20,7	20,5	22,0

AMMONIUMTYYPEN MITTAUSTULOKSET (mg/l)

Vuorokausia kokeen aloituksesta	Syöte 25 °C	Poiste 25.1	Poiste 25.2	Poiste 25.3	Poiste 25.0
0	21	782	747	414	
10	43	503	514	517	23
31	30	356	540	232	13
42	63	538	1940	513	20

Vuorokausia kokeen aloituksesta	Syöte 15 °C	Poiste 15.1	Poiste 15.2	Poiste 15.3	Poiste 15.0
0	26	3952	2211	1526	
10	38	319	290	258	18
31	16	235	192	88	42
42	22	218	142	157	36

Vuorokausia kokeen aloituksesta	RO-syöte 15 °C	RO-poiste 15.01	RO-poiste 15.02	RO-poiste 15.03
0	26	2780	2595	2046
10	18	1969	2071	2000
31	42	2892	2661	2842
42	36	1044	2399	1558

Vuorokausia kokeen aloituksesta	Syöte 5 °C	Poiste 5.1	Poiste 5.2	Poiste 5.3	Poiste 5.0
0	23	3424	5584	6121	
10	39	1998	3556	1873	27
31	26	734	763	431	29
42	17	793	1157	509	26

KOKONAISFOSFORIN MITTAUSTULOKSET ($\mu\text{g/l}$)

Vuorokausia kokeen aloi- tuksesta	Syöte 25 °C	Poiste 25.1	Poiste 25.2	Poiste 25.3	Poiste 25.0
0	110	149	138	136	
10	87	138	160	129	80
31	84	361	201	225	70
42	90	251	733	257	76

Vuorokausia kokeen aloi- tuksesta	Syöte 15 °C	Poiste 15.1	Poiste 15.2	Poiste 15.3	Poiste 15.0
0	114	91	326	80	
10	91	89	86	154	78
31	79	65	52	56	49
42	93	144	91	89	71

Vuorokausia kokeen aloi- tuksesta	RO-syöte 15 °C	RO-poiste 15.01	RO-poiste 15.02	RO-poiste 15.03
0		913	129	28
10	6	67	35	20
31	5	34	67	32
42	4	80	45	65

Vuorokau- sia kokeen aloituksesta	Syöte 5 °C	Poiste 5.1	Poiste 5.2	Poiste 5.3	Poiste 5.0
0	119	109	100	100	
10	84	73	80	78	79
31	110	68	97	66	59
42	214	91	195	91	84

FOSFAATIN MITTAUSTULOKSET ($\mu\text{g/l}$)

Vuorokausia kokeen aloituksesta	Syöte 25 °C	Poiste 25.1	Poiste 25.2	Poiste 25.3	Poiste 25.0
0	53	29	29	32	
10	21	32	32	27	21
31	38	26	18	40	31
42	44	21	21	27	41

Vuorokausia kokeen aloituksesta	Syöte 15 °C	Poiste 15.1	Poiste 15.2	Poiste 15.3	Poiste 15.0
0	59	12	14	17	
10	16	21	19	14	19
31	27	14	14	17	25
42	51	19	16	24	41

Vuorokausia kokeen aloituksesta	RO-syöte 15 °C	RO-poiste 15.01	RO-poiste 15.02	RO-poiste 15.03
0		11	12	6
10	3	3	3	3
31	3	3	4	3
42	2	3	3	3

Vuorokausia kokeen aloituksesta	Syöte 5 °C	Poiste 5.1	Poiste 5.2	Poiste 5.3	Poiste 5.0
0	52	48	33	31	
10	13	18	18	15	22
31	25	22	21	20	19
42	56	36	26	36	37

ORGAANISEN KOKONAISHIILEN (TOC) MITTAUSTULOKSET (mg/l)

Vuorokausia kokeen aloituksesta	Syöte 25 °C	Poiste 5.1	Poiste 5.2	Poiste 5.3	Poiste 5.0
0	9,61	10,70	9,91	10,31	
10	9,59	10,13	10,10	9,49	9,92
31	8,98	11,20	10,47	9,57	8,85
42	9,04	10,15	11,44	9,69	8,68

Vuorokausia kokeen aloituksesta	Syöte 15 °C	Poiste 5.1	Poiste 5.2	Poiste 5.3	Poiste 5.0
0	9,60	11,50	11,38	10,78	
10	9,67	9,68	9,79	9,88	9,58
31	8,79	11,06	9,23	8,86	8,58
42	8,72	9,18	8,68	8,64	8,32

Vuorokausia kokeen aloituksesta	RO-syöte 15 °C	Poiste 15.01	Poiste 15.02	Poiste 15.03
0		1,95	2,22	1,74
10		0,85	1,17	0,81
31	0,56	1,26	1,51	1,14
42	0,41	0,89	1,56	1,12

Vuorokausia kokeen aloituksesta	Syöte 5 °C	Poiste 5.1	Poiste 5.2	Poiste 5.3	Poiste 5.0
0	9,19	10,81	10,75	10,83	
10	9,41	9,53	9,62	9,40	9,63
31	9,25	9,00	9,05	8,83	9,39
42	9,04	8,80	8,94	8,82	9,16

pH-TULOKSET

Näyte	Vuorokausia kokeen aloituksesta						
	0	7	14	21	28	35	42
Syöte 25 °C	8,31	8,42	8,36	8,39	8,27	8,41	8,16
Poiste 25.1	7,75	7,71	7,65	7,62	7,52	7,68	7,49
Poiste 25.2	7,89	7,97	7,68	7,56	7,54	7,58	7,55
Poiste 25.3	7,74	7,73	7,73	7,7	7,64	7,73	7,46
Poiste 25.0	-	8,41	8,37	8,4	8,36	8,36	8,27
Syöte 15 °C	8,38	8,35	8,24	8,29	8,35	8,3	8,33
Poiste 15.1	7,72	7,74	7,65	7,64	7,65	7,76	7,85
Poiste 15.2	7,76	7,69	7,64	7,64	7,7	7,74	7,83
Poiste 15.3	7,56	7,68	7,63	7,66	7,74	7,82	7,85
Poiste 15.0	-	8,35	8,3	8,34	8,37	8,29	8,3
RO-syöte 15 °C	6,4	6,4	7	6,34	6,48	6,38	6,38
RO-poiste 15.01	7,3	7,08	7,22	7,09	7,18	6,99	6,89
RO-poiste 15.02	7,22	7,22	7,13	6,95	7,14	6,9	7,18
RO-poiste 15.03	7,52	7,2	7,27	7,12	7,08	7,01	6,99
Syöte 5 °C	8,38	8,33	8,22	8,41	8,46	8,2	8,46
Poiste 5.1	8,01	7,71	7,41	7,66	7,6	7,61	7,73
Poiste 5.2	7,91	7,79	7,77	7,64	7,68	7,83	7,87
Poiste 5.3	7,73	7,74	7,56	7,69	7,71	7,9	7,82
Poiste 5.0	-	8,37	8,18	8,29	8,32	8,12	8,23

HAPPITULOKSET O₂ (mg/l)

Vuorokau- sia kokeen aloituksesta	Syöte 25 °C	Poiste 25.1	Poiste 25.2	Poiste 25.3	Poiste 25.0
0	8,88	3,9	3,76	4,08	
3	8,78	3,61	3,37	3,67	7,78
7	7,9	2,95	2,91	3,29	6,95
10	8,26	3,56	3,37	3,33	7,73
14	8,43	3,08	2,86	3,39	7,46
17	7,71	3,05	3,08	3,61	7,66
21	8,05	3,43	3,29	3,85	7,96
24	8,61	3,95	3,37	4,25	8,75
28	7,47	3,26	2,47	3,3	7,81
31	8,07	3,37	2,85	3,43	7,98
35	7,37	3,48	2,3	3,65	7,3
38	8,34	3,26	2,47	2,92	7,7
42	6,97	2,3	1,65	1,56	7,02
45	7,82	2,28	1,43	1,26	7,37

Vuorokau- sia kokeen aloituksesta	Syöte 15 °C	Poiste 15.1	Poiste 15.2	Poiste 15.3	Poiste 15.0
0	9,19	4,84	4,38	4,47	
3	8,93	4,76	4,28	4,04	8,97
7	8,85	4,59	4,08	3,73	7,87
10	9,41	5,12	5,0	4,13	8,81
14	8,84	4,42	4,66	4,19	9,39
17	9,1	4,82	5,17	4,87	8,88
21	9,39	5,32	5,07	5,59	9,21
24	9,64	5,54	5,47	6,04	9,33
28	8,68	4,85	5,35	5,94	8,87
31	8,83	4,49	5,02	6,48	8,82
35	8,39	5,47	5,66	6,52	8,24
38	8,18	5,54	5,45	6,59	8,34
42	8,57	6,15	6,11	6,01	8,31
45	8,13	6,1	6,02	5,76	8,38

HAPPITULOKSET O₂ (mg/l)

Vuorokausia kokeen aloituksesta	RO-syöte 15 °C	RO-Poiste 15.01	RO-Poiste 15.02	RO-poiste 15.03
0	9,99	7,54	7,58	7,9
3	10,18	7,8	7,23	8,55
7	9,62	7,71	6,26	7,25
10	9,99	8,42	6,1	8,17
14	9,64	6,5	4,95	5,85
17	10,03	6,69	7,0	7,21
21	10,33	6,52	6,88	7,93
24	10,19	6,21	6,3	6,84
28	9,92	5,96	5,76	7,42
31	10,06	6,39	5,3	5,99
35	9,53	6,65	4,66	4,94
38	9,52	6,65	4,51	5,0
42	9,59	6,4	5,93	4,03
45	9,47	7,05	5,6	4,4

Vuorokausia kokeen aloituksesta	Syöte 5 °C	Poiste 5.1	Poiste 5.2	Poiste 5.3	Poiste 5.0
0	10,73	10,34	8,73	7,36	
3	10,46	8,1	8,43	7,15	11,31
7	9,97	7,35	7,17	6,82	10,97
10	10,25	8,23	6,8	6,77	9,96
14	10,42	3,12	3,71	5,88	10,31
17	10,23	5,59	1,86	6,2	10,76
21	11,15	8,15	6,86	8,12	11,79
24	10,67	7,32	7,72	7,15	11,15
28	10,9	5,83	6,6	7,23	10,8
31	9,98	5,2	7,91	8,31	10,4
35	10,03	8,14	8,72	9,1	10,39
38	9,9	9,27	9,27	9,2	10,19
42	8,88	6,52	8,28	6,81	9,3
45	9,24	7,7	7,59	8,41	9,62

HAPPITULOKSET O₂ (%)

Vuorokau- sia kokeen aloituksesta	Syöte 25 °C	Poiste 25.1	Poiste 25.2	Poiste 25.3	Poiste 25.0
0	94,3	45,0	43,5	47,4	
3	92,5	41,7	39,0	41,0	87,9
7	83,7	34,7	33,9	38,5	79,3
10	86,9	42,0	39,2	38,7	87,8
14	88,5	36,3	33,5	40,4	84,8
17	84,7	35,1	36,1	42,6	86,0
21	85,3	40,0	38,9	46,2	89,6
24	84,8	41,6	35,5	45,0	90,2
28	80,0	37,0	28,7	38,8	87,2
31	82,0	38,2	31,8	40,2	89,4
35	85,4	39,4	26,7	42,3	82,5
38	88,9	34,8	28,0	32,9	85,1
42	77,2	26,8	19,2	18,4	81,1
45	87,9	26,3	16,6	14,6	83,6

Vuorokau- sia kokeen aloituksesta	Syöte 15 °C	Poiste 15.1	Poiste 15.2	Poiste 15.3	Poiste 15.0
0	88,6	47,6	43	43,9	
3	85,5	46,3	41,8	39,4	86,9
7	85,3	44,7	39,7	36,4	76,5
10	90,2	49,6	47,8	39,9	85,3
14	84,9	43,3	45,5	41,0	90,9
17	88,2	47,8	51,0	47,9	86,7
21	89,9	51,7	49,2	54,1	89,0
24	92,3	54,3	52,1	58,5	90,0
28	82,7	47,5	51,9	57,7	86,0
31	85,4	44,2	49,3	63,5	86,1
35	81,7	54,4	55,7	64,1	81,2
38	79,4	55,2	53,4	64,9	81,8
42	84,1	60,9	60,5	59,1	82,4
45	79,6	61,2	59,8	57,1	83,1

HAPPITULOKSET O₂ (%)

Vuorokausia kokeen aloi- tuksesta	RO-syöte 15 °C	RO-poiste 15.01	RO-poiste 15.02	RO-poiste 15.03
0	95,9	73,8	73,7	76,8
3	97,8	76,3	69,9	82,4
7	94,4	75,0	61,0	70,9
10	97,7	81,2	58,9	78,7
14	92,0	61,7	43,2	55,4
17	97,0	65,8	68,3	69,0
21	98,3	62,7	65,6	75,8
24	97,3	59,7	59,9	61,7
28	95,0	58,9	55,3	71,0
31	97,0	61,8	51,3	58,1
35	92,8	65,4	45,5	48,2
38	93,3	66,2	44,0	48,1
42	94,8	62,6	58,2	39,5
45	92,5	69,3	55,2	43,2

Vuorokau- sia kokeen aloituksesta	Syöte 5 °C	Poiste 5.1	Poiste 5.2	Poiste 5.3	Poiste 5.0
0	89,8	79,5	68,1	57,2	
3	84,0	63,1	65,5	55,6	88,4
7	80,1	57,5	55,9	53,1	85,2
10	81,7	62,9	52,5	52,3	76,8
14	83,3	24,1	28,3	45,0	78,5
17	84,5	43,5	14,7	47,8	83,8
21	87,1	63,5	53,5	61,8	89,5
24	93,2	57,1	59,2	55,2	88,2
28	85,4	45,3	51,3	55,8	83,4
31	81,4	40,5	61,6	63,9	81,4
35	80,5	60,4	68,2	70,7	81,1
38	78,8	73,3	72,2	71,3	78,7
42	82,5	51,0	64,9	52,6	73,5
45	75,9	60,0	58,8	65,0	74,8

LÄMPÖTILAN MITTAUSTULOKSET

Vuorokausia kokeen aloit- uksesta	Syöte 25 °C	Poiste 25.1	Poiste 25.2	Poiste 25.3	Poiste 25.0
0	18,3	22,3	22,5	22,6	
3	18,2	22,0	22,4	22,6	21,3
7	18,3	22,8	22,9	22,6	22,1
10	17,8	22,8	22,7	22,5	21,7
14	17,7	23,1	23,6	24,0	21,7
17	19,9	22,5	23,0	23,5	21,0
21	18,2	23,2	23,8	24,5	21,2
24	14,7	17,9	18,3	18,5	16,9
28	18,5	22,0	23,2	23,6	20,8
31	21,6	21,6	22,4	23,4	21,0
35	22,7	22,7	23,0	23,3	21,4
38	18,5	22,0	21,8	22,1	20,3
42	20,3	23,5	24,2	24,1	22,4
45	21,1	22,5	23,1	23,0	21,6

Vuorokausia kokeen aloituk- sesta	Syöte 15 °C	Poiste 15.1	Poiste 15.2	Poiste 15.3	Poiste 15.0
0	13,7	14,2	14,2	14,2	
3	13,4	14,0	13,9	13,8	13,9
7	13,7	14,2	14,2	14,2	14,1
10	13,5	13,9	13,8	13,8	13,9
14	13,6	14,4	14,3	14,2	13,9
17	13,9	14,9	14,7	14,6	14,3
21	13,4	14,2	14,1	13,9	13,8
24	13,3	14,5	13,9	13,8	13,7
28	13,2	14,6	14,2	14,1	14,0
31	14,0	14,8	14,6	14,5	14,3
35	14,2	15,2	14,8	14,7	14,7
38	14,1	15,2	14,8	14,8	14,6
42	14,6	15,4	15,0	15,0	15,0
45	14,4	15,5	15,1	15,0	15,0

LÄMPÖTILAN MITTAUSTULOKSET

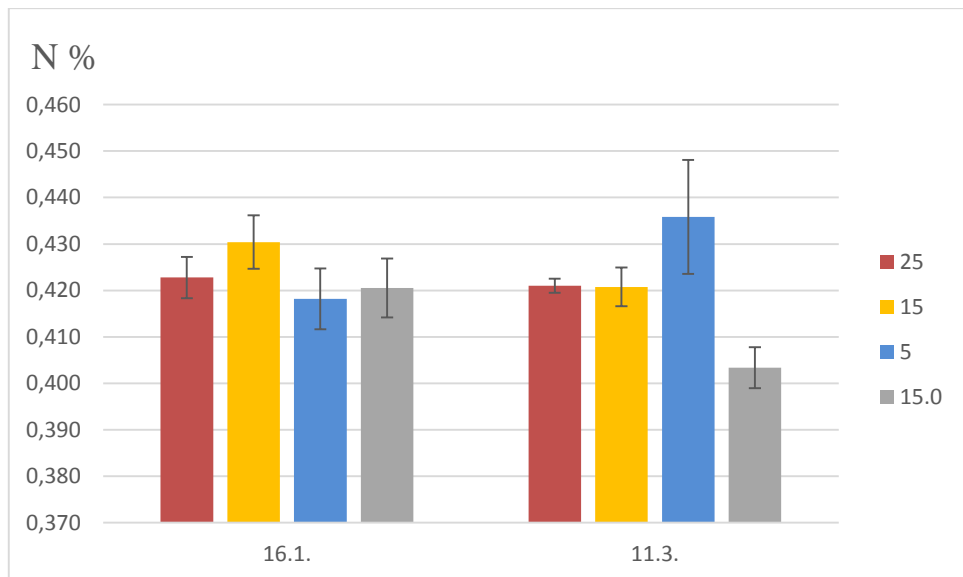
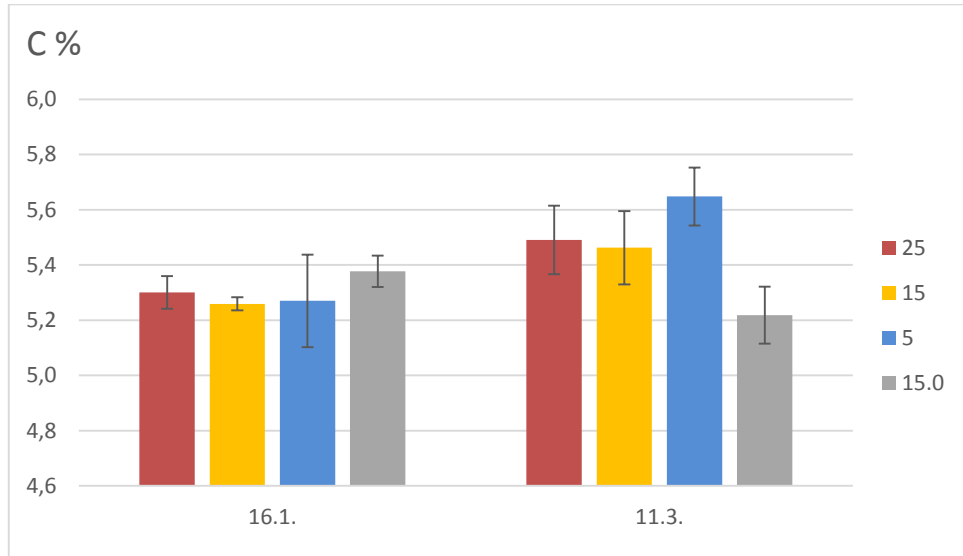
Vuorokausia kokeen aloituk- sesta	RO-syöte 15 °C	RO-poiste 15.01	RO-poiste 15.02	RO-poiste 15.03
0	13,5	14,2	14,1	14,2
3	13,7	13,9	13,8	13,8
7	14,5	14,0	14,0	13,8
10	14,3	13,7	13,7	13,6
14	13,2	13,7	13,6	13,6
17	13,8	14,3	14,2	14,1
21	13,1	13,8	13,7	13,6
24	13,3	13,4	13,3	13,4
28	13,5	13,9	13,9	13,8
31	13,7	14,0	14,0	13,9
35	14,2	14,5	14,4	14,4
38	14,5	14,5	14,4	14,5
42	14,9	14,8	14,6	14,7
45	14,3	14,9	14,7	14,8

Vuorokausia kokeen aloi- tuksesta	Syöte 5 °C	Poiste 5.1	Poiste 5.2	Poiste 5.3	Poiste 5.0
0	7,7	5,1	4,8	4,6	
3	6,2	4,9	4,6	4,6	4,9
7	6,1	4,9	4,7	4,7	4,9
10	5,8	4,6	4,5	4,4	4,4
14	5,8	3,9	4,0	3,9	3,9
17	7,4	4,8	4,7	4,5	4,8
21	4,9	5,1	5,0	4,5	3,8
24	7,4	5,1	4,8	4,5	5,6
28	5,1	4,7	4,7	4,6	4,5
31	6,7	4,8	4,7	4,5	5,0
35	7,0	5,0	4,9	4,8	4,9
38	5,6	5,5	5,2	4,7	4,5
42	12,3	5,0	5,0	4,6	5,4
45	6,9	4,9	4,7	4,6	4,8

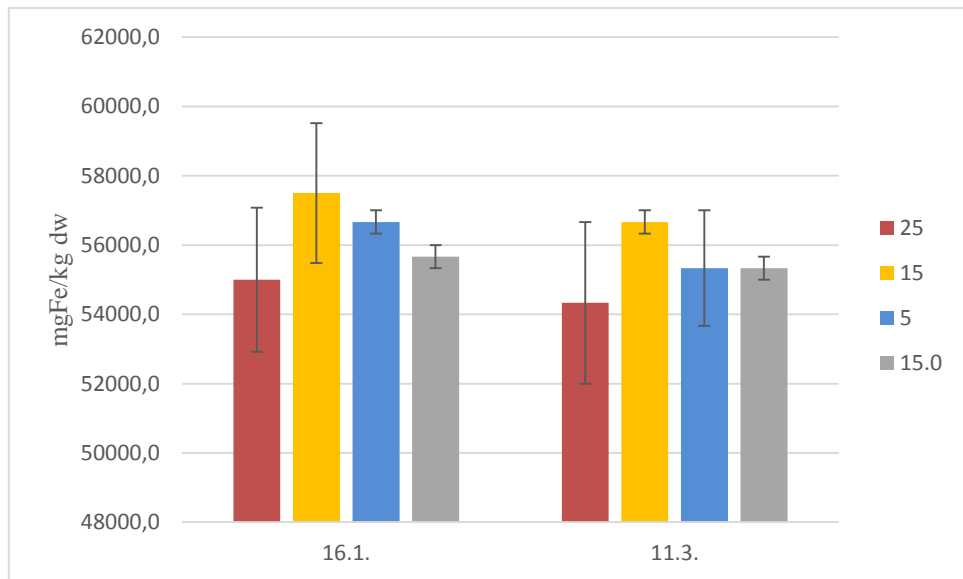
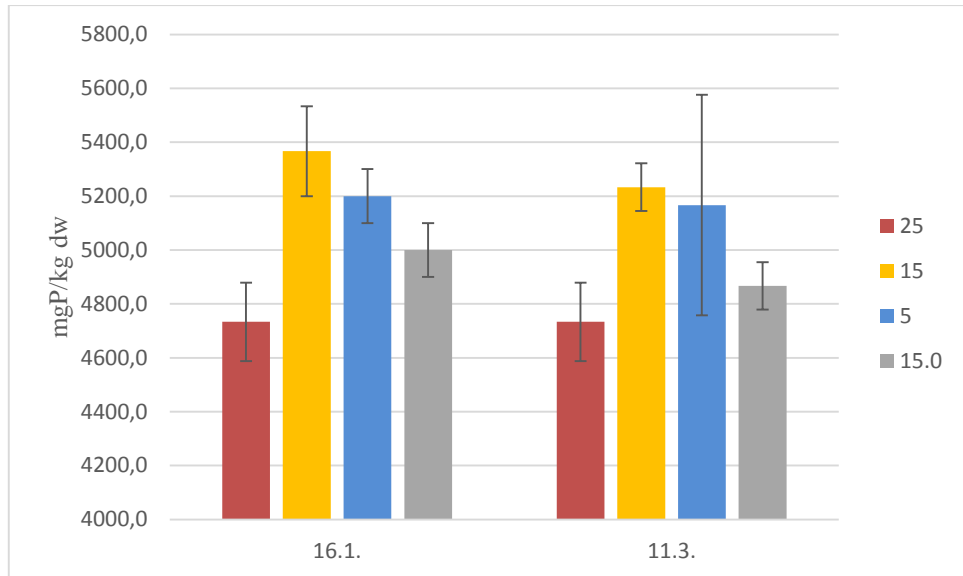
SEDIMENTIN TS- JA VS-PITOISUUDET

Sedimenttinäyte	19.1.2015		11.3.2016	
	TS %	VS %	TS %	VS %
Poiste 25 °C	71,0	11,3	73,0	10,9
Poiste 15 °C	71,0	11,2	70,9	10,9
Poiste 5 °C	71,0	11,2	71,4	11,3
RO-poiste 15 °C	70,2	11,0	71,1	11,4

SEDIMENTTINÄYTTEIDEN TULOKSET



SEDIMENTTINÄYTTEIDEN TULOKSET



T-TESTIN TULOKSET

t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances

<i>1. Koejakso</i>	<i>15</i>	<i>25</i>
Mean	1,275	1,866667
Variance	0,289907	4,192181
Observations	4	4
Hypothesized Mean Difference	0	
df	3	
t Stat	0,55894	
P(T<=t) one-tail	0,307606	
t Critical one-tail	2,353363	
P(T<=t) two-tail	0,615212	
t Critical two-tail	3,182446	

<i>1. Koejakso</i>	<i>15</i>	<i>5</i>
Mean	1,275000	4,144444
Variance	0,289907	0,124362
Observations	4	4
Hypothesized Mean Difference	0	
df	5	
t Stat	-8,91633	
P(T<=t) one-tail	0,00015	
t Critical one-tail	3,36493	
P(T<=t) two-tail	0,00030	
t Critical two-tail	2,57100	

<i>2. Koejakso</i>	<i>25</i>	<i>15</i>
Mean	6,36270	3,61746
Variance	1,25388	0,85152
Observations	7	7
Hypothesized Mean Difference	0	
df	12	
t Stat	5,00567	
P(T<=t) one-tail	0,00015	
t Critical one-tail	2,68100	
P(T<=t) two-tail	0,00031	
t Critical two-tail	2,17900	

T-TESTIN TULOKSET

<i>2. Koejakso</i>	<i>15</i>	<i>5</i>
Mean	3,61746	3,51746
Variance	0,85152	3,26794
Observations	7	7
Hypothesized Mean Difference	0	
df	9	
t Stat	0,13036	
P(T<=t) one-tail	0,44958	
t Critical one-tail	1,83311	
P(T<=t) two-tail	0,89915	
t Critical two-tail	2,26216	

<i>3. Koejakso</i>	<i>25</i>	<i>15</i>
Mean	6,060000	2,133333
Variance	0,376333	0,547963
Observations	5	5
Hypothesized Mean Difference	0	
df	8	
t Stat	9,132789	
P(T<=t) one-tail	0,000008	
t Critical one-tail	1,859548	
P(T<=t) two-tail	0,000017	
t Critical two-tail	2,306004	

<i>3. Koejakso</i>	<i>15</i>	<i>5</i>
Mean	2,133333	1,395556
Variance	0,547963	0,110531
Observations	5	5
Hypothesized Mean Difference	0	
df	6	
t Stat	2,032988	
P(T<=t) one-tail	0,044149	
t Critical one-tail	1,943180	
P(T<=t) two-tail	0,088298	
t Critical two-tail	2,447000	