

Maarit Luoranen

LYIJYLLÄ PILAANTUNEEN MAAN
PUHDISTUSMENETELMÄN
SUUNNITTELU

Opinnäytetyö
Ympäristötekniologia


Huhtikuu 2016




MAMK

University of Applied Sciences

KUVAILULEHTI

	Opinnäytetyön päivämäärä 3.4.2016
Tekijä(t) Maarit Luoranen	Koulutusohjelma ja suuntautuminen Ympäristötekniologia
Nimeke Lyijyllä pilaantuneen maan puhdistusmenetelmän suunnittelu	
Tiivistelmä <p>Opinnäytetyössä tutkittiin kokeellisesti haitta-aineilla pilaantuneen maan kunnostuksessa käytettävää märkäerotustekniikkaa eli maan pesua maamassan lyijypitoisuuden alentamiseksi. Työssä käsiteltiin voimakkaasti lyijyllä pilaantuneita maamassoja, joita Metsäsairila Oy:n jätekeskus oli ottanut vastaan ampumaradan kunnostuksen yhteydessä. Vastaanotettuja maamassoja ei voitu sellaisenaan sijoittaa jätekeskuksen alueelle, koska niiden lyijypitoisuus ylitti yrityksen ympäristöluvassa asetetun lyijyn enimmäispitoisuuden.</p> <p>Kirjallisuuden mukaan lyijy on maaperässä hyvin stabiili, ja sen liukoisuus ja kulkeutuminen on vähäistä. Lyijyn liukoisuus on pienin neutraalilla pH-alueella. Liukoisuus kasvaa matalille sekä korkeille pH-alueille mentäessä. Lyijyn kulkeutumisoimaisuuksiin vaikuttavat pH:n lisäksi muun muassa lyijyn esiintymismuodot ja maaperän ominaisuudet.</p> <p>Maamassalle tehtiin laboratoriomittakaavan pesukokeita kolmelle eri pH-alueelle säädetyillä pesuvesillä. Lyijypitoisuuden alenemista arvioitiin mittaamalla maamassan lyijypitoisuus ennen pesua ja pesun jälkeen. Mittaamiseen käytettiin kenttäkäyttöön soveltuvaa röntgenfluoresenssianalysaattoria (XRF-analysaattori). Maamassalle tehdyillä seulontakokeilla määritettiin maamassojen raekokojakaumaa sekä lyijyn sitoutumista eri raekokoihin.</p> <p>Pesukokeiden perusteella emäksinen pesuvesi irrotti eniten lyijyä. Seuraavaksi parhaiten lyijyä irtosi vesijohtovedellä (neutraali) ja vähiten happamalla pesuvedellä. Neutraalille vedellä lyijyä saatiin irtoamaan huomattavan paljon. Lopulliset pesutulokset analysoitiin laboratoriossa. Laboratorioanalyysien perusteella hapan ja neutraali pesuvesi irrottivat lyijyä parhaiten. Emäksisellä pesuvedellä lyijyä irtosi vähiten. Tulosten perusteella neutraalilla pesuvedellä maamassan lyijypitoisuus saatiin alenemaan niin paljon, että maiden sijoitus jätekeskukselle olisi teoriassa mahdollista neutraalin pesukäsittelyn jälkeen.</p> <p>Kokeissa huomattiin XRF-mittauksen tuloksissa huomattavaa poikkeavuutta. Pesutuloksista ei voitu tehdä johtopäätelmiä pelkän kenttäanalysaattorin perusteella, vaan lopulliset tulokset varmistettiin laboratoriossa. Pesukokeiden tuloksien luotettavuutta olisi voitu parantaa tekemällä useita rinnakkaisia pesukokeita, joiden tulokset olisi analysoitu laboratoriossa. Ennen lopullisen pesumenetelmän valintaa Metsäsairilan käyttöön tulisi vielä suorittaa pesukokeita suuremmilla massamäärillä. Pesutulokset tulisi analysoida laboratoriossa.</p>	
Asiasanat (avainsanat) XRF, analysaattori, röntgenfluoresenssi, lyijy (Pb), pilaantunut maa, maan pesu, märkäerotustekniikka	
Sivumäärä 30 sivua + liitteet	Kieli suomi
Huomautus (huomautukset liitteistä)	
Ohjaavan opettajan nimi FT, Arto Sormunen	Opinnäytetyön toimeksiantaja Metsäsairila Oy, Mikkeli

DESCRIPTION

 <p style="font-size: 2em; font-weight: bold; margin: 0;">MAMK</p> <p style="margin: 0;">University of Applied Sciences</p>	<p>Date of the bachelor's thesis</p> <p>3.4.2016</p>
<p>Author(s) Maarit Luoranen</p>	<p>Degree programme and option Environmental Engineering</p>
<p>Name of the bachelor's thesis The design of the lead content reduction from contaminated soil</p>	
<p>Abstract This thesis studied experimentally reduction of the lead content from the contaminated soil by soil washing process. The waste treatment plant Metsäsairila Oy has received contaminated soil from the shooting range. The received soil contained so high level of lead that it could not be placed on the waste treatment plant. The environmental permit of the company has set the maximum level of the lead content.</p> <p>The lead is very stable in soil and its solubility and drift is limited. The solubility of the lead is minimum at the neutral pH-value. The solubility increases to the high and low pH-values. The drift of the lead affect for example the pH-value, forms of the occurrence of lead and the characteristics of the soil.</p> <p>There were made laboratory-scale soil washing experiments in the three different pH-values. The lead removal from the soil was measured before and after each soil washing experiment. The lead content was measured with portable X-ray fluorescence analyzer (XRF analyzer). There was also made screening to define the particle size of the soil, as well as to define which size of the particle includes the most highest lead content.</p> <p>The alkaline washing water removed the most of the lead. The neutral water (tap water) removed lead second best and the acidic water has the worst lead removal result. The neutral water tend to remove considerable amount of the lead. The final washing results were analyzed in the laboratory. Based on the laboratory results, the neutral and the acidic washing water had the best lead removal results. The alkaline washing water tend to remove least of lead. Based on the laboratory result, the neutral washing water could be suitable for use.</p> <p>The range of the XRF measurements were large. It was difficult to make conclusions based on the XRF analyzer and that is why the final results were confirmed in the laboratory. The reliability of the washing results could have been improved by making several parallel washing tests which could have been analyzed in the laboratory. Before choosing the final washing method it would be valuable to perform the washing tests with larger mass volume. The washing results should be analyzed in the laboratory.</p>	
<p>Subject headings, (keywords) XRF, analyzer, X-ray fluorescence, Lead (Pb), contaminated soil, soil washing, soil washing process</p>	
<p>Pages 30 pages + appendices</p>	<p>Language finnish</p>
<p>Remarks, notes on appendices</p>	
<p>Tutor PhD, Arto Sormunen</p>	<p>Bachelor's thesis assigned by Metsäsairila Oy, Mikkeli</p>

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO.....	1
2	AMPUMARATA-ALUEIDEN MAAPERÄN HAITTA-AINEET	2
2.1	Yleistä lyijystä.....	3
2.1.1	Lyijy luonnossa ja maaperässä	3
2.1.2	Lyijyn haittavaikutukset ihmiselle ja eliöille.....	6
2.2	Jätehuoltotoimintaa ja maaperän haitta-ainepitoisuuksia koskeva lainsäädäntö.....	7
2.2.1	Jätelainsäädäntö	7
2.2.2	Ympäristönsuojelulaki 527/2014.....	7
2.2.3	Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007	8
2.2.4	Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista 331/2013	9
3	PILAANTUNEEN MAAN KUNNOSTUSMENETELMÄT	9
3.1	Märkäerotustekniikka eli maan pesu.....	10
3.2	Stabilointi	12
4	AINEISTO JA MENETELMÄT	14
4.1	Kuiva-aine ja hehkutusjäännös	16
4.2	XRF-kenttäanalysaattori	16
4.3	Seulonta.....	18
4.4	Pesukokeet.....	19
4.5	Laboratoriomääritykset	20
5	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	20
5.1	Kuiva-aine ja hehkutusjäännös	20
5.2	Seulonta.....	21
5.3	Pesukokeet.....	22
5.3.1	Koe 1	22
5.3.2	Koe 2.....	22
5.3.3	Koe 3.....	23
5.4	Laboratoriomääritykset	25
5.5	XRF-mittauksien ja laboratorioanalyysituloksien vertailu	25
5.6	Liukoisuustulokset	26
5.7	XRF-mittausten epävarmuus.....	26

6 JOHTOPÄÄTÖKSET	26
LÄHTEET	28

LIITTEET

- 1 Analyysiraportti KE15-02014 R0, maanäytteet
- 2 Analyysiraportti KE15-02013 R0, vesinäytteet
- 3 Analyysiraportti KE15-02174 R0, liukoisuudet

1 JOHDANTO

Maaperä pilaantuu usein ihmisen toiminnan seurauksena. Haitallisia aineita joutuu maaperään muun muassa onnettomuuksien ja vahinkojen tai pitkän ajan kuluessa tapahtuneiden päästöjen seurauksena. Maaperän pilaantumisen riski on aina olemassa toiminnassa, jossa käsitellään, varastoidaan tai kuljetetaan kemikaaleja. Haitallisia aineita voi olla maaperässä niin paljon, että niistä aiheutuu merkittävää riskiä terveydelle tai ympäristölle. Aineet voivat haihtua helposti, sitoutua maaperään tiukasti ja kulkeutua helposti maaperässä. Haitalliset aineet voivat levitä pölynä tai haihtua kaasuna ympäristöön ja rakennuksiin. Haitallisia aineita voi rikastua kasveihin tai kertyä eläimiin, joita käytetään ravinnoksi. (Kukkamäki 2015, 680–681.)

Suomessa on kartoitettu yli 23 000 pilaantuneeksi epäiltyä maa-aluetta. Suurin osa Suomessa kartoitetuista pilaantuneista kohteista sijaitsee alueilla, joilla toimintaa on harjoitettu monia vuosia. (Ympäristöhallinto 2016.) Maaperä on pilaantunut laaja-alaisesti etenkin ampumaradoilla. Ampumaratoja on perustettu ennen nykyisten ympäristölakien voimaantuloa, jolloin ympäristöriskien huomioiminen ei ole ollut ensisijainen kriteeri. Ampumaradoilta on päässyt vuosikymmenien kuluessa maaperään huomattavia määriä erityisesti raskasmetalleja, jotka voivat aiheuttaa terveysriskejä ihmisille ja eliöille. Raskasmetallit voivat kulkeutua pohjaveteen ja sitä kautta talousveeteen. Ne voivat kertyä elimistöön ja kulkeutua pölyn mukana hengitysteihin.

Pilaantuneiden maiden kunnostustoiminta on lisääntynyt merkittävästi Suomessa 90-luvun jälkeen. Vuosittain kunnostetaan noin 300–400 aluetta. Lisäksi käytettävissä olevien kunnostustekniikoiden määrä on kasvanut. Kohteeseen soveltuvan kunnostusmenetelmän valinnassa arvioidaan, miten kunnostushankkeessa päästään teknisesti ja ympäristön kannalta riittävän hyvään lopputulokseen. (Mroueh ym. 2002, 17.)

Työn tilaajana on Mikkelin kaupungin omistama jätehuolto-yhtiö Metsäsairila Oy. Yhtiön perustehtävä on lakisääteisten jätehuoltopalvelujen järjestäminen toiminta-alueellaan. Ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavalle toiminnalle tarvitaan ympäristösuojelulain 35. §:n mukainen lupa. Jätekeskuksella on voimassa oleva ympäristölupa ESA-2004-Y-242-111. Ympäristölupa antaa määräyksiä muun muassa toiminnan laajuudesta, päästöistä ja niiden vähentämisestä. Lupa määrittää Metsäsairila Oy:n jätekeskukselle vastaanotettavien jätteen määrää, laadusta ja haitta-

ainepitoisuuksista. Ympäristöluvassa on määrätty pilaantuneiden maiden käsittelystä ja puhdistetun maan loppusijoituksesta. (Ympäristölupapäätös ESA-2004-Y-242-111.)

Tämän opinnäytetyön aiheena on selvittää sopiva puhdistusmenetelmä pilaantuneen maan lyijypitoisuuden alentamiseksi. Työssä tutkitaan kokeellisesti, voidaanko lyijypitoisuutta alentaa maan pesua eli märkäerotustekniikkaa soveltaen. Menetelmä on parhaimmassa tapauksessa helposti toteutettava ja kustannuksiltaan suhteellisen alhainen. Työssä käsitellään ampumarata-alueen kunnostuksen yhteydessä kaivettuja ja voimakkaasti lyijyllä pilaantuneita maita. Vastaanotettujen maiden lyijypitoisuus on niin korkea, ettei maita voida sellaisenaan sijoittaa jätekeskuksen alueelle. Opinnäytetyössä keskitytään haitta-aineiden osalta lyijyyn, koska sitä on merkittävässä määrin puhdistettavassa maassa. Maamassat sisältävät myös muita haitta-aineita, mutta pitoisuudet ovat niin alhaisia, ettei pitoisuuksien alentamiselle ei ole tarvetta.

2 AMPUMARATA-ALUEIDEN MAAPERÄN HAITTA-AINEET

Ampumarata-alueiden pääasiallinen kuormituslähde on hauleista ja luodeista peräisin olevat haitta-aineet. Merkittävin ampumaratojen haitta-aine on lyijy (Pb). Muita kuormittavia haitta-aineita ovat antimoni (Sb), arseeni (As), kupari (Cu) ja sinkki (Zn). Luodeissa voi olla lisäksi nikkeliä (Ni). Haulikkoradoilla metallien lisäksi maaperään pääsee savikiekkojen sisältämiä PAH-yhdisteitä eli polyaromaattisia hiilivetyjä. Patruunoiden hylsytyt kasaantuvat ampumapaikoille ja aiheuttavat roskaantumista. Kivääriratojen hylsyjä käytetään nykyisin uusiokäytössä, mutta hylsyjä on myös haudattu ampumapaikkojen lähistöille maaperään. (Naumanen ym. 2002, 27.)

Haulikkoradoilla käytettävien patruunoiden haulit sisältävät lyijyä 97 prosenttia, antimonia 1–3 prosenttia ja arseenia 0,1–0,5 prosenttia. Jotkin haulityypit sisältävät lisäksi pieniä määriä kuparia, nikkeliä ja sinkkiä. Haulikkoammunnassa käytettävät savikiekkot koostuvat kalsiitista (CaCO_3), jota kiekkoissa on noin 70 prosenttia, ja kivihiilitervasta, jota on 20–40 prosenttia. Kivihiiliterva sisältää PAH-yhdisteitä. Luotiradoilla käytettävien kiväärin ja pistoolin patruunoiden hylsytyt ovat kuparin ja messingin seosta eli niin kutsuttua hylsymessinkiä, joka sisältää noin 72 prosenttia kuparia ja noin 28 prosenttia sinkkiä. Sotilaspatruunoiden hylsymateriaalina on käytetty terästä toisesta maailmansodasta lähtien. (Naumanen ym. 2002, 27–29.)

2.1 Yleistä lyijystä

Lyijy on yksi yleisimmin käytetyistä metalleista, koska se soveltuu ominaisuuksiltaan moniin eri käyttökohteisiin. Lyijy on sinertävänharmaa, suhteellisen pehmeä ja painava alkuaine. Se kuuluu jaksollisen järjestelmän IV-ryhmään eli hiiliryhmään ja 6. jaksoon. Lyijy muistuttaa niukkaliukoisuutta lukuun ottamatta kemiallisesti enemmän maa-alkalimetalleja, kuten magnesiumia ja kalsiumia, kuin oman ryhmänsä alkuaineita. Lyijy määritetään tiheydensä perusteella, joka on $11,34 \text{ g/cm}^3$, raskasmetalliksi. (Naumanen ym. 2002, 32; Otavan Opisto 2015.)

Ympäristökäyttäytymisen kannalta merkittävimmät lyijyn ominaisuudet ovat höyrynpaine, joka on 1 777 kJ/mol lämpötilan ollessa $1 \text{ 000 } ^\circ\text{C}$, ja kiehumispiste $1 \text{ 740 } ^\circ\text{C}$ (Työterveyslaitos 2015). Höyrynpaineensa ja kiehumispisteensä perusteella lyijy on erittäin heikosti haihtuva. Heikko haihtuvuus takaa pysyvyyden maaperässä. (Naumanen ym. 2002, 32–33.)

Suomessa aiempina vuosikymmeninä lyijyn päästölähteistä selkein oli lyijyllisen bensiinin käyttö autojen polttoaineena. Lyijyllinen bensiini laskeutui ilmalaskeumana aiheuttaen ilmanlaadun huononemista sekä lyijyn kertymistä pintamaahan. Liikenteen aiheuttamat lyijypäästöt ovat kuitenkin viimeisten 20 vuoden aikana vähentyneet merkittävästi, kun Suomessa ja myös muissa Euroopan maissa lopetettiin lyijyä sisältävän bensiinin myynti 1990-luvun alussa. Muita lyijyn päästölähteitä ovat muun muassa kemianteollisuus, rauta-, teräs- ja lasiteollisuus sekä energiantuotanto. Lyijyn käytöstä muun muassa maalien valmistuksessa on pyritty luopumaan sen aiheuttamien ympäristöhaittojen vuoksi. Lyijyä käytetään edelleen muun muassa ajoneuvojen akuissa sekä ammuksissa. (Yle 2015.)

2.1.1 Lyijy luonnossa ja maaperässä

Lyijy esiintyy luonnossa hapetusluvuilla 0, +2 ja +4, ja ympäristön kannalta tärkein lyijyioni on Pb^{2+} . Lyijy on hyvin yleinen maaperän metalli, mutta sen jakautuminen maahan on epätasaista. Suomen maaperässä lyijyn taustapitoisuus on keskimäärin 17 mg/kg . (Naumanen ym. 2002, 33.) Taustapitoisuus tarkoittaa haitallisten aineiden luontaisesti tavanomaisia pitoisuuksia maaperässä, mutta myös sellaisia pitoisuuksia, jotka esiintyvät pintamaassa laajoilla alueilla pilaantuneeksi epäillyn alueen ympärillä

(Geologian tutkimuskeskus 2015a; Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuu-
den ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007).

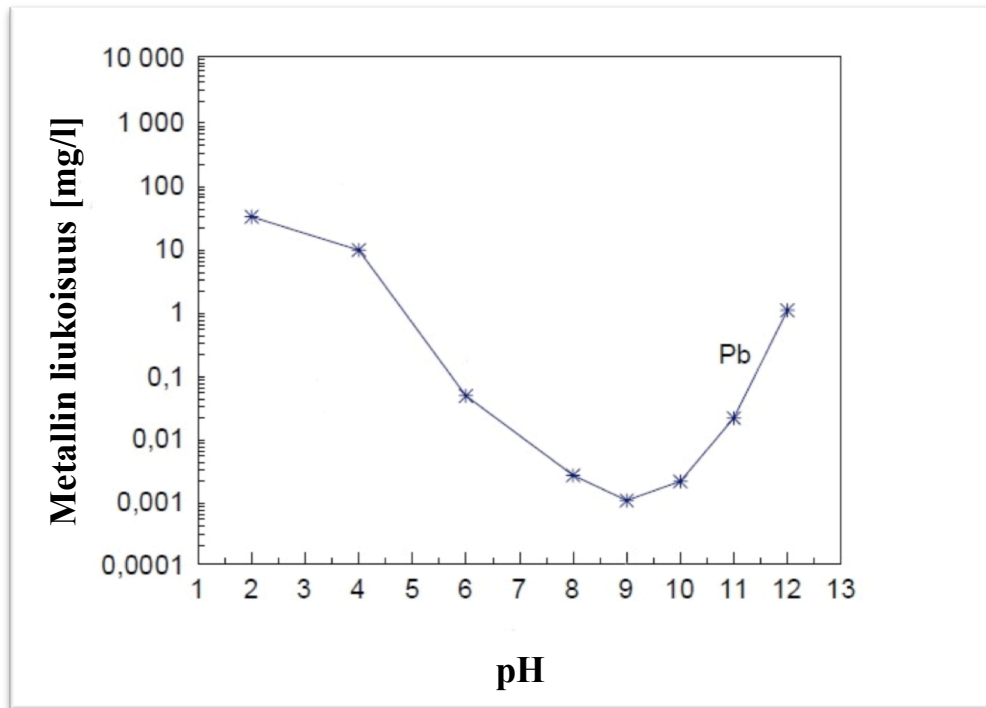
Lyijy esiintyy maa- ja kallioperässä luonnollisena mineraaleissa. Tavallisimpia luon-
nossa esiintyviä lyijymineraaleja ovat

- lyijyhohde PbS
- serusiitti $PbCO_3$
- hydroserusiitti $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$
- pyromorfiitti $Pb_3Cl(PO_4)_3$
- anglesiitti $PbSO_4$. (Naumanen ym. 2002, 33.)

Lyijyä sisältävien mineraalien rapautuessa vapautunut lyijy pyrkii sitoutumaan pian
uudelleen sulfaattina tai sulfidina. Myös sitoutumista orgaaniseen ainekseen tapahtuu
helposti. Maaperässä lyijy esiintyy yleensä heikkoliukoisessa muodossa. Lyijyn liu-
koisuudessa on kuitenkin suuria vaihteluja. Sulfidit ja oksidit ovat veteen niukka-
liukoisia kun taas nitraatit, kloridit ja kloraatit ovat melko helposti liukenevia. pH:lla
on suuri vaikutus liukoisuuteen maaperässä. (Naumanen ym. 2002, 33.)

Lyijy esiintyy maaperässä karbonaatti-, fosfaatti-, sulfaatti- ja sulfidisaostumissa, sili-
kaattien kiderakenteissa sekä sitoutuneena orgaaniseen ainekseen, mangaanin, raudan
ja alumiinin oksideihin tai savimineraaleihin. Lyijyä voi olla myös liukoisessa muo-
dossa maavedessä joko Pb^{2+} -ioneina, hydratoituneina ioneina $Pb(OH)^+$ tai $Pb(OH)_2$ tai
epäorgaanisissa ja orgaanisissa kompleksimuodoissa $PbCl^-$ ja $Pb(HCO_3)^+$. Kahdenar-
voisen lyijyn geokemialliset ominaisuudet muistuttavat maa-alkalimetalleja, joten
lyijy voi korvata niitä. (Heikkinen 1999, 46–47.)

Lyijyn käyttäytymiseen maaperässä vaikuttavat muun muassa maaperän rakeisuus,
sidontakapasiteetti, hapetus-pelkistysolosuhteet, orgaanisen aineksen ja saveksen mää-
rä sekä vallitsevat pH-olosuhteet (Naumanen ym. 2002, 33). Lyijyn liukoisuus on pie-
nimmillään neutraaleissa olosuhteissa. Liukoisuus kasvaa sekä matalille että korkeille
pH-alueille mentäessä. (Sarkkila ym. 2004, 78; Wahlström & Laine-Ylijoki 1997, 20.)
Kuvassa 1 on havainnollistettu lyijyn liukoisuus pH:n funktiona.



KUVA 1. Lyijyn liukoisuus pH:n funktiona (Wahlström & Laine-Ylijoki 1997, 20, mukailten)

Happamissa ja hapettavissa olosuhteissa, kun ympäristön pH on alle 6,5, lyijy hapetuu liukoiseksi Pb^{2+} -ioniksi. Happaman maaperän humushapot kiihdyttävät prosessia. Hapettavissa ja emäksisissä olosuhteissa lyijy voi saostua niukkaliukoisine lyijy-yhdisteinä, kuten hydroksideina, fosfaatteina, karbonaateina, tai se voi muodostaa pysyviä komplekseja orgaanisen aineksen kanssa. Pelkistävässä olosuhteissa lyijy saostuu lyijysulfideina rikin läsnä ollessa, ja se on liikkumaton niin happamissa kuin emäksisissä oloissa. (Heikkinen 1999, 47–48; Naumanen ym. 2002, 33.)

Lyijyn liikkuvuus ja liukoisuus maaperässä on kuitenkin vähäistä. Lyijy kulkeutuu maaperässä lähinnä dispersion avulla. Dispersiolla tarkoitetaan aineiden kulkeutumista, joka aiheutuu diffuusiosta ja pohjaveden virtausnopeuden vaihteluista aiheutuvasta mekaanisesta sekoittumisesta. (Heikkinen 1999, 14, 47–48.)

Maaperän happamoituminen ja lyijyn kompleksoituminen liukosiin orgaanisiin ja epäorgaanisiin yhdisteisiin lisää lyijyn liukoisuutta. Liukoisuutta taas vähentävät muun muassa sitoutuminen orgaaniseen ainekseen, raudan, mangaanin ja alumiinin oksideihin sekä saveen. Näistä erityisesti orgaaninen aines ja mangaanioksidit sitovat tehokkaasti lyijyä. Maaperän olosuhteiden lisäksi lyijyn sitoutumismekanismit vaikut-

tavat pidättymisen pysyvyyteen. Maaperässä lyijyä on erityisesti orgaanisissa pinta-kerroksissa sekä humuksessa ja savikerroksissa. Lyijypitoisuus on merkittävästi pienempää pohjamaakerroksessa. (Heikkinen 1999, 48.)

Lyijypitoisten haulien ja luotien hajoamisnopeuteen vaikuttavat ympäristön tekijöistä muun muassa maan pH, orgaanisen aineksen määrä, maan suotautumisnopeus sekä maaperän ligandit. Suomen maaperässä esiintyvät yleiset sulfaattimineraalit hidastavat metallisen lyijyn muuntautumista. Kosteus, happi, humushapot sekä helposti liukenevat suolat taas nopeuttavat lyijyn muuntautumista. Metallinen lyijy voi hapettua luotien ja haulien pinnalle ja muuntua sekundaarisiksi mineraaleiksi, joita ovat pääasiassa hydroserusiitti, serusiitti ja anglesiitti. Luotien ja haulien pintaan voi myös muodostua useita päällekkäisiä mineraalikerroksia. (Naumanen ym. 2002, 34.)

2.1.2 Lyijyn haittavaikutukset ihmiselle ja eliöille

Ihminen altistuu lyijylle suurimmaksi osaksi ruoan välityksellä, jonka osuus koko altistusmäärästä on noin 70–80 prosenttia. Muita altistumisreittejä ovat hengitysilma, pöly, maaperä ja juomat. (Naumanen ym. 2002, 36; Työterveyslaitos 2015.) Lyijyä voi kertyä ravintoon maaperän saastumisen seurauksena tai kasvukauden aikana ilmansaasteista, mikä aiheuttaa maanpäällisten kasvinosien saastumista (Luonnonvarakeskus 2015).

Lyijy saattaa kulkeutua myös pohjaveteen maaperän lyijyasaastumisen seurauksena. Saastuneen pohjaveden käyttö juomavetenä aiheuttaa terveysriskejä. Suomessa pohjaveden välityksellä saatu lyijyaltistus on kuitenkin vähäistä, joten juomaveden kautta saadun lyijyn kokonaisaltistuksen on arvioitu olevan alle 10 prosenttia. (Naumanen ym. 2002, 36.) Lyijyn korkeimmaksi siedettäväksi viikkosaannin arvoksi on määritetty 25 µg/kg ruumiinpainoa. Arvo vastaa 60 kilogramman painoisella henkilöllä 1,5 mg:n viikkoannosta. Suomalaisten aikuisten on arvioitu saavan lyijyä elintarvikkeista noin 17 µg vuorokaudessa. Lasten lyijyaltistumiselle ei tunneta turvallista pitoisuutta. Kaikkea lasten tarpeetonta lyijylle altistumista tulee välttää. (Evira 2013, 17; WHO Food Additive Series 2011, 383.)

Lyijylle altistuminen voi aiheuttaa haitallisia vaikutuksia muun muassa keskushermostoon, munuaisiin, verenmuodostuselimiin ja luustoon. Lyijyn puoliintumisajat kehossa

vaihtelevat sen perusteella, mihin lyijy on kertynyt. Veressä aikuisilla puoliintumisaikaksi on mitattu 25 päivää, pehmytkudoksissa noin 40 päivää ja luiden pysyvissä osissa yli 25 vuotta. Aikuisen luut mukaan lukien hampaat sisältävät siis yli 95 prosenttia koko kehon sisältämästä lyijystä. Imeväisikäiseen lapseen lyijyä voi päätyä äidinmaidon mukana. Lyijyn altistumisiin herkimpiä ovat etenkin sikiöt ja pienet lapset, koska lyijyn imeytyminen on heillä tehokkaampaa kuin aikuisilla. (Helsingin yliopisto 2002; Luonnonvarakeskus 2015; Naumanen ym. 2002, 36.)

Lyijy on haitallista eliöille, ja lyijyn epäorgaaniset yhdisteet ovat haitallisempia kuin orgaaniset yhdisteet. Lyijyllä on lisäksi yhteisvaikutuksia useiden toksisten metallien, kuten elohopean, kadmiumin ja sinkin, kanssa. (Naumanen ym. 2002, 37.)

2.2 Jätehuoltotoimintaa ja maaperän haitta-ainepitoisuuksia koskeva lainsäädäntö

2.2.1 Jätelainsäädäntö

Jätekeskuksen toimintaa ohjaa jätelainsäädäntö, jonka tavoitteena on edistää luonnonvarojen järkevää käyttöä ja ehkäistä jätteistä aiheutuvia haittoja. Yleisimmät jätehuoltoa koskevat säädökset ovat jätelaki (646/2011), valtioneuvoston asetus jätteistä (179/2012), valtioneuvoston asetus kaatopaikoista (331/2013), ympäristönsuojelulaki (527/2014) ja ympäristönsuojeluasetus (713/2014). Suomen jätelainsäädäntö seuraa Euroopan unionin jätelainsäädännön kehitystä, mutta joltain osin Suomen lainsäädäntö on EU-säädöksiä tiukempi ja kattavampi. (Ympäristöministeriö 2015.)

2.2.2 Ympäristönsuojelulaki 527/2014

Ympäristönsuojelulaki (527/2014) on ympäristön pilaantumisen ehkäisemistä koskeva yleislaki. Laissa säädetään muun muassa pilaantuneisiin maihin liittyviä puhdistusvelvoitteita ja määräyksiä. Lakia sovelletaan sellaiseen toimintaan, josta aiheutuu tai saattaa aiheutua ympäristön pilaantumista. Ympäristönsuojelulain 16. § säätelee yleisestä maaperän pilaamiskiellosta ja 14. luku pilaantuneen maaperän puhdistamisesta ja muista asian hoitamiseen liittyvistä velvoitteista sekä puhdistamista koskevista hallintomenettelyistä. (Ympäristönsuojelulaki 527/2014.)

2.2.3 Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007

Maaperän haitta-ainepitoisuuksista säädetään valtioneuvoston asetuksessa maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007). Asetusta kutsutaan myös PIMA-asetukseksi. Maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi tulee perustua arvioon maaperässä olevien haitallisten aineiden aiheuttamasta haitasta tai vaarasta terveydelle sekä ympäristölle. Asetuksessa määritetään maaperän haitallisten aineiden pitoisuuksien kynns- ja ohjearvot. Ohjearvoja ovat alempi ohjearvo ja ylempi ohjearvo. Lisäksi on olemassa määritelmä vaarallisen jätteen raja-arvosta, jota ei ole määritetty valtioneuvoston asetuksessa. Vaarallisen jätteen raja-arvot ovat suuntaa antavia, ja raja-arvot riippuvat haitallisen aineen yhdisteestä ja ominaisuuksista. (Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007.) Taulukossa 1 on esitetty lyijylle määritetyt kynns- ja ohjearvot sekä vaarallisen jätteen raja-arvo.

TAULUKKO 1. Lyijylle määritetyt kynns- ja ohjearvot sekä vaarallisen jätteen raja-arvo (Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007)

Lyijy (Pb)	
	Pitoisuus (mg/kg)
Kynnsarvo	60
Alempi ohjearvo	200
Ylempi ohjearvo	750
Vaarallisen jätteen raja-arvo	2 500

Maaperän pilaantuneisuus ja puhdistuksen tarve tulee arvioida, mikäli yhden tai useamman haitallisen aineen pitoisuus ylittää asetuksessa säädetyn kynnsarvon. Ohjearvoja käytetään apuna arvioitaessa maaperän pilaantuneisuutta ja puhdistustarvetta. Maaperä on yleensä pilaantunut alueella, jota käytetään varasto-, teollisuus- tai liikennealueena tai muuna vastaavana alueena, jos yhden tai useamman haitta-aineen pitoisuus ylittää säädetyn ylempien ohjearvon. Muilla alueilla maaperää pidetään pilaantuneena, jos yhden tai useamman haitta-aineen pitoisuus ylittää säädetyn alemman ohjearvon. (Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007.)

2.2.4 Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista 331/2013

Jätteiden kaatopaikkakelpoisuudesta määritetään valtioneuvoston asetuksessa kaatopaikoista (331/2013). Jätteiden kaatopaikkakelpoisuuden testaus koskee sellaisia jätteitä, jotka halutaan sijoittaa pysyvän, tavanomaisen tai vaarallisen jätteen kaatopaikalle. Opinnäytetyössä käsiteltävät maamassat on tarkoitus sijoittaa tavanomaisen jätteen kaatopaikalle, jolloin liukoisuuksien tulee olla valtioneuvoston asetuksen liitteen 3 taulukon 5 mukaisia. Taulukossa on määritetty lyijyn liukoisuuden raja-arvoksi 10 mg/kg kuiva-ainetta ($L/S = 10 \text{ l/kg}$). (Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista 331/2013.)

Liukoisuustestillä jäljitellään materiaalin todellisia liukoisuusominaisuuksia ympäristössä. Testillä voidaan arvioida metallien liukenemistä pohjaveteen. Ravistelutestiä käytetään jätteiden kaatopaikkasijoituksen arvioinnissa ja laadunvalvonnassa. Liukoisuustestin tuloksia tulkitaan yleensä L/S-suhteen avulla. L/S-suhteella tarkoitetaan veden määrää (L) suhteessa kosketuksissa olleen jättemateriaalin määrään (S). (VTT 2012, 10.)

3 PILAANTUNEEN MAAN KUNNOSTUSMENETELMÄT

Pilaantuneen maan kunnostusmenetelmät jaetaan kunnostuksen lopputuloksen mukaan haitta-aineet poistaviin menetelmiin ja haitta-aineiden leviämisen estäviin menetelmiin. Kunnostus voidaan tehdä *in situ*- ja *on site*- tai *off site* -käsittelynä. *In situ* -käsittely tarkoittaa pilaantuneen maa-aineksen puhdistamista kohteessa ilman maa-aineksen irrotusta maaperästä. *On*- tai *off site* -käsittely tarkoittaa maa-aineksen irrotusta maaperästä. *On site* -käsittely kuvaa maa-aineksen käsittelyä irrotuksen jälkeen kunnostuskohteessa, kun taas *off site* -käsittelyssä maa-aines kuljetetaan kunnostettavan kohteen ulkopuolelle erilliseen käsittelylaitokseen. (Kukkamäki 2015, 686.)

Suomessa yleisimmin käytettyjä kunnostusmenetelmiä ovat eristäminen, stabilointi/kiinteytys, terminen käsittely, märkäerotustekniikka, huokosilmatekniikat sekä biologiset menetelmät. Metsäsairila Oy:n ympäristöluvan mukaan mahdollisia pilaantuneen maan käsittelymenetelmiä ovat huokoskaasukäsittely, aumakompostointi, terminen käsittely, märkäerotustekniikka ja stabilointi. Tässä luvussa käsitellään tarkemmin

märkäerotustekniikkaa ja stabilointia, koska nämä menetelmät soveltuvat parhaiten Metsäsairila Oy:n tarpeeseen.

3.1 Märkäerotustekniikka eli maan pesu

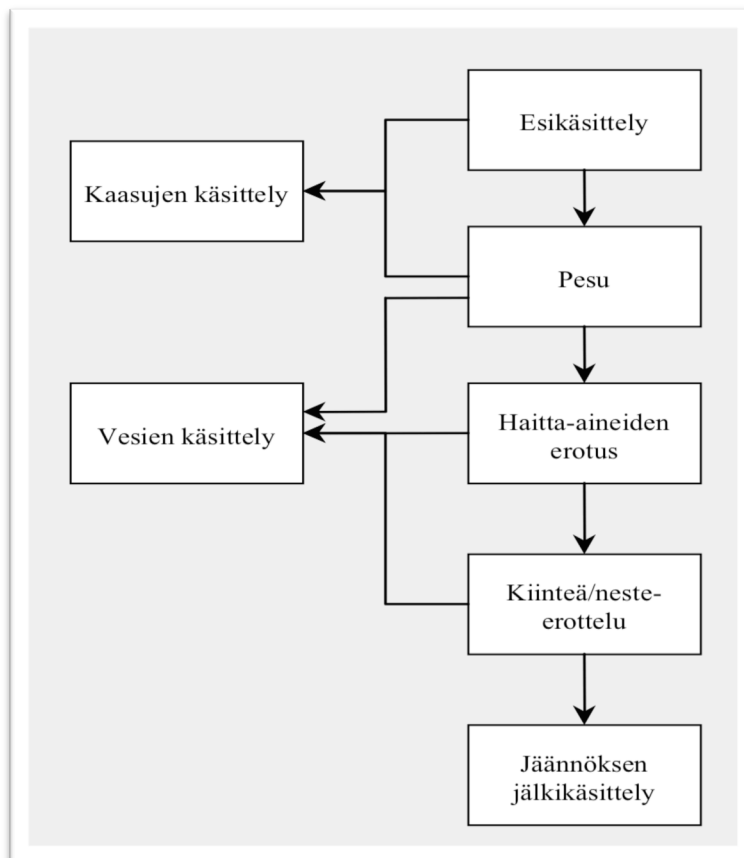
Maan pesu on menetelmä, jossa haitta-aineita sisältävä maa-aines sekoitetaan veden kanssa ja siitä erotetaan haitta-aineita mekaanisin tai kemiallisin menetelmin. Pesu-prosessia kutsutaan myös märkäerotustekniikaksi, koska varsinaisen pesun lisäksi se sisältää erilaisia lajittelu- ja erotustekniikoita. Haitta-aineet pyrkivät sitoutumaan kemiallisesti tai fyysisesti hienompaan maa-ainekseen, jolloin myös haitta-ainepitoisen maa-aineksen määrä pienenee. Maanpesuprosessissa erotetaan hienompi maa-aines karkeammasta, jolloin haitta-aineet saadaan erotettua pienempään massamäärään. Puhdas, karkeampi maa-aines ei tällöin tarvitse käsittelyä, vaan voidaan hyötykäyttää. (Interstate Technology and Regulatory Cooperation 1997, 46; Mroueh ym. 2002, 163.)

Pesumenetelmä voidaan suorittaa *on-* tai *off site* -käsittelynä. *On site* -käsittely soveltuu erityisesti suurille massamäärille, koska tällöin vältetään maamassojen kuljetuksilta. (Mroueh ym. 2002, 163.) Tässä opinnäytetyössä käsittelymenetelmänä on *off site*, koska maat on kuljetettu kohteesta jatkokäsittelyyn Metsäsairila Oy:n jätekeskukselle.

Menetelmässä suoritetaan aluksi maan esikäsittely ja homogenisointi, jossa maa seulo-taan ja siitä erotetaan ylimääräiset ja ylisuuret kappaleet. Esikäsittelyssä voidaan suorittaa myös metallikappaleiden erotus esimerkiksi magneetin avulla. Varsinaisessa pesussa maa-aines sekoitetaan pesuveteen. Seos kulkee erilaisten seulojen, sekoittimi-en ja suihkujen kautta pesuysikön läpi, jolloin maajakeet lajittuvat ja osa haitta-aineista irtoaa pesuveteen. Pesuysikön erotusmenetelmiä ovat pesuseulan lisäksi esimerkiksi ominaispainoon, partikkelikokoon tai tiheyteen perustuvat erotus-, flotaa-tio-, sedimentaatio- tai saostusmenetelmät. (Interstate Technology and Regulatory Cooperation 1997, 1.)

Pesuveteen voidaan lisätä erilaisia apuaineita, esimerkiksi pinta-aktiivisia aineita tai haitallisten aineiden liukenemistä edistäviä aineita. Haitta-aineiden irtoamista maa-aineksesta voidaan edistää myös mekaanisilla käsittelyillä tai nostamalla pesuveden lämpötilaa tai muuttamalla sen pH:ta. Pesuvettä voidaan kierrättää prosessissa. (Inter-state Technology and Regulatory Cooperation 1997, 1.)

Hieno maa-aines sisältää usein pääosan haitta-aineista, ja se erotetaan lietteenä karkeammasta puhdistetusta maa-aineksesta. Lietteen sisältämä pesuneste erotetaan puristamalla esimerkiksi sakeuttimen ja suotopuristimen avulla, jolloin saadaan noin 50–70 prosenttia vettä sisältävää puhdistusjäännöstä. (Interstate Technology and Regulatory Cooperation 1997, 1.) Kuvassa 2 on esitetty pesuprosessin päävaiheet.



KUVA 2. Pesuprosessin päävaiheet (Mroueh ym. 2002, 164)

Märkäerotustekniikan soveltuvuuteen vaikuttavat maaperän laatu, maaperässä olevat haitta-aineet ja niiden ominaisuudet sekä maamassan ja haitta-aineiden väliset vuorovaikutukset. Arvioitaessa märkäerotustekniikan soveltuvuutta tulee tuntea ainakin puhdistettavan maa-aineksen määrä, maa-aineksen laatu (raekokojakauma, orgaanisen aineksen ja saveksen pitoisuus, pH, puskurointi- ja kationinvaihtokapasiteetti, kosteus) sekä haitta-aineiden ominaisuudet ja pitoisuudet. Loppusijoituksen kannalta on tärkeä tietää loppusijoituskohteen vaatimat tavoitepitoisuudet. (Mroueh ym. 2002, 165–166.)

Lyijyn poistamista maamassasta kemikaalien avulla on tutkittu erilaisilla koejärjestelyillä. Clevelandin osavaltion yliopiston tekemässä tutkimuksessa lyijyä on saatu irtoamaan tehokkaasti paljon orgaanista ainesta sisältävästä maamassasta 0,2 mol/l natriumpyrosulfiittiliuoksella ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ on yhdiste, jota on käytetty laajasti vaarallisten jätteiden käsittelyssä, erityisesti raskasmetallien ja epäorgaanisten, myrkyllisten jätteiden, kuten sulfidien ja syanidien käsittelyssä. (Abumaizar & Khan 1996, 766.)

Tutkimus toteutettiin *in situ* -menetelmällä, joka sopii käytettäväksi silloin, kun pilaantunutta maata on paljon eikä kaivaminen ole käytännöllistä. Puhdistettavaa maamassaa punnittiin 500 grammaa, ja se pakattiin 11 cm korkeisiin putkiin. Putkien läpi johdettiin pesuvettä. Ensimmäisenä maamassan läpi johdettiin 1,5 litraa vesijohtovettä. Seuraavaksi maamassan läpi johdettiin 0,2 mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -liuosta yhteensä kolme kertaa. Jokaiseen pesukertaan vaihdettiin puhdas liuserä. Liuoserien määrät olivat 1,30, 1,95 ja 1,90 litraa. Kaikki pesuvedet otettiin talteen, ja niistä analysoitiin lyijypitoisuudet. Tutkimuksen perusteella vesijohtovesi ei irrottanut merkittävää määrää lyijyä maamassasta. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -liuoksien tuloksista laskettiin keskiarvo, jonka perusteella lyijyä saatiin irtoamaan yhteensä 61 prosenttia. (Abumaizar & Khan 1996, 765–768.)

Toisessa koejärjestelyssä lietteensekaista hiekkaa pestiin 0,05 mol/l EDTA-liuoksella. EDTA eli etyleenidiamiinitetraetikkahappo ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) on aminohappo, joka muodostaa kompleksiyhdisteen lyijyn kanssa. EDTA-liuoksen avulla lyijypitoisuus aleni 70 prosenttia. (Abumaizar & Khan 1996, 765–768.)

Kokeiden perusteella voidaan todeta, että happamien pesuvesien käyttö irrottaa tehokkaasti lyijyä maamassasta. Lyijyä ei saatu kuitenkaan kokonaan pois maamassasta, mutta kemikaalien avulla pitoisuutta voidaan pienentää merkittävästi. Neutraali vesijohtovesi ei irrottanut lyijyä, minkä perusteella voidaan todeta pysyvyys maamassassa. Kemikaalien käyttö nostaa kuitenkin pesuprosessin kustannuksia sekä aiheuttaa ylimääräisiä toimenpiteitä pesuveden käsittelylle.

3.2 Stabilointi

Stabilointi on menetelmä, jossa haitta-aineen pitoisuutta ei pyritä pienentämään, vaan tarkoituksena on estää haitta-aineiden liikkumista ja leviämistä kiinnittämällä ne maa-

ainekseen. Stabiloinnin tarkoituksena on parantaa maa-aineksen ja käsiteltävien aineiden teknisiä ja fysikaalisia ominaisuuksia sekä vähentää maa-aineksen vedenläpäisevyyttä, jotta haitta-aineiden liukeneminen sade- ja valumavesiin pienenee. (Kukkamäki 2015, 687; Sarkkila ym. 2004, 77.)

Stabilointi soveltuu erityisesti epäorgaanisia haitta-aineita sisältäville maa-aineksille, ja soveltuvuus on hyvä lähes kaikille maatyypeille. Maan runsas hienojakoisuuden tai orgaanisen aineksen määrä saattaa vaikeuttaa stabilointia, erityisesti jos käytetään sementti- tai silikaattipohjaisia kiinteytysprosesseja. Menetelmä on lisäksi herkkä pilaantuneen materiaalin koostumuksen ja massan seossuhteiden muutoksille. Menetelmä edellyttää lähes poikkeuksetta tapauskohtaista seosaineiden ja näiden suhteiden määrittystä. (Kukkamäki 2015, 687.)

Stabiloinnissa voidaan käyttää orgaanisia tai epäorgaanisia sideaineita tai niiden seoksia. Orgaanisista sideaineista bitumi on yleisin. Stabiloinnin soveltuvuuteen vaikuttavat sideaineen valinta sekä käsiteltävän maa-aineksen laatu. Epäorgaaniset sideaineet soveltuvat parhaiten metallien käsittelyyn. Orgaanisilla sideaineilla voidaan sitoa joi-takin orgaanisia haitta-aineita, kuten raskaita öljyjakeita. Metallien käsittelyyn orgaaniset aineet soveltuvat metallikohtaisesti. Stabilointi ei sovellu haihtuvien tai hel-posti kulkeutuvien haitta-aineiden käsittelyyn. (Mroueh ym. 2002, 94.)

Kiinteytys tarkoittaa pilaantuneen maan ja sen sisältämien haitta-aineiden kiinnittä-mistä fysikaalisesti maaperän rakenteeseen siten, että niiden liukeneminen ja kulkeu-tuminen ympäristöön estyy. Kiinteytys kohdistuu usein maaperän fysikaalisiin omi-naisuuksiin, joita ovat muun muassa veden läpäisevyys ja lujuus. Kiinteytysmenetel-mien yhteydessä tapahtuu usein maa-aineksen sisältämien haitta-aineiden kemiallisia muutoksia. Kiinteytyskäsittelyssä käytetään sidosaineita, jotka voidaan ryhmitellä orgaanisiin ja epäorgaanisiin aineisiin. Orgaanisista aineista yleisin on bitumi. Epäor-gaanisia aineita ovat sementti, bentoniitti ja kalkki. (Kukkamäki 2015, 687; Sarkkila ym. 2004, 77.)

Betonointi on yleisin pilaantuneen maan stabilointimenetelmistä. Sementin pH-arvo on korkea, jolloin se nostaa samalla käsiteltävän maan pH:ta ja puskurointikykyä. Me-tallia sisältävien maiden stabiloinnin osalta on tärkeää seoksen suunnitteluvaiheessa pH:n pitäminen sellaisella alueella, jossa metalliyhdisteet ovat mahdollisimman niuk-

kaliukoisia. Betonoinnin ero muihin kiinteytysmenetelmiin on siinä, että lopputuloksena saatu massa on ominaisuuksiltaan haitta-aineita sisältävää betonia eikä kiinteytynyttä maamassaa. Betonointimassaa voidaan tietyin edellytyksin käyttää hyväksi erityisesti kaatopaikkarakenteissa. (Kukkamäki 2015, 687; Sarkkila ym. 2004, 78.)

Stabilointiprosessin päävaiheita ovat käsiteltävän maa-aineksen karakterisointi, esitutkimukset soveltuvan seoskoostumuksen valitsemiseksi, käsiteltävän maa-aineksen homogenisointi, stabilointiaineen ja maamassan sekoitusprosessi sekä stabiloidun massan loppusijoitus. Prosessilta edellytetään kattavaa laadunhallintaa riittävän korkealaatuisen lopputuloksen saamiseksi. Tasalaatuisen massan tuottamiseksi syötettävää maa-aineksen määrää, side- ja lisäaineiden määriä sekä sekoitusaikaa on pystyttävä seuraamaan. (Mroueh ym. 2002, 94.)

4 AINEISTO JA MENETELMÄT

Puhdistettavat maamassat ovat tulleet Metsäsairila Oy:n jätekeskukselle kunnostettavalta ampumarata-alueelta. Ampumarata-alueella on suoritettu ympäristönsuojelun parantamistoimia, joiden yhteydessä taustavalleista on kaivettu raskasmetalleilla pilaantunutta maata. Maiden lyijypitoisuudet ylittävät jätekeskuksen alueelle sijoitettavaksi tarkoitettujen maiden haitta-ainepitoisuusvaatimukset. Jätekeskuksen ympäristölupa määrää, että sijoitettavien maiden haitta-ainepitoisuuksien tulee alittaa vaarallisen jätteen raja-arvon. Lisäksi metallien liukoisuuksien tulee alittaa tavanomaisen jätteen kaatopaikkakelpoisuusarvot.

Puhdistettavat maamassat sisältävät siirtoasiakirjojen perusteella vaarallisen jätteen raja-arvon ylittäviä pitoisuuksia lyijyä. Maat on kuljetettu Metsäsairila Oy:n jätekeskukselle, ja siellä ne on lajiteltu kolmeen kasaan. Kasat ovat 150 metrin kiväärirata (myöhemmin kasa 1), 150 metrin pistooli- ja pienoiskiväärirata (kasa 2) ja 300 metrin kiväärirata (kasa 3). Kokeita varten kustakin kasasta otettiin 10 samankokoisesta osanäytteestä koostuva kokoomanäyte. Näytteenotossa käytettiin apuna kaivinkonetta, jotta osanäytteitä saatiin myös kasojen sisältä. Kuvassa 3 on kasat eroteltuina keltaisella huomioverkolla.



KUVA 3. Puhdistettavat maamassat on jaoteltu kolmeen kasaan, ja kasat on eroteltu toisistaan keltaisella huomioverkolla (kuvan omistaja: Maarit Luoranen)

Erityisesti kasan 1 maan seassa on paljon hauleja ja luoteja (kuva 4).



KUVA 4. Kasan 1 maan seassa on hauleja ja luoteja (kuvan omistaja: Maarit Luoranen)

Otetuista maanäytteistä tutkittiin kuiva-aine ja hehkutusjäännös, jotka kertovat tutkitavan maanäytteen koostumuksesta ja orgaanisen aineksen määrästä. Maamassojen liijypitoisuutta mitattiin kenttäkäyttöön soveltuvalla, metallien ja puolimetallien pitoi-

suuksia mittaavalla XRF-analysaattorilla. Maille tehtiin seulontakokeita raekoon määrittämiseksi. Pesukoejärjestelyissä sovellettiin kirjallisuudesta saatuja tietoja.

4.1 Kuiva-aine ja hehkutusjäännös

Kuiva-aine tarkoittaa kiinteän aineen massaa, joka jää jäljelle, kun näytettä haihdutetaan ja kuivataan. Hehkutusjäännös tarkoittaa aineen massaa, joka jää jäljelle, kun näytettä haihdutetaan, kuivataan ja hehkutetaan. (SFS-EN 3008: 1981.)

Kaikkien kasojen maanäytteiden kuiva-ainepitoisuus ja hehkutusjäännös määritettiin standardin SFS-EN 3008 mukaan. Rinnakkaisia näytteitä oli kolme. Määrittämisessä käytettäviä 20 ml upokkaita hehkutettiin yhden tunnin ajan 550 ± 25 °C lämpötilassa hehkutusuunissa. Astiat jäähdytettiin eksikkaattorissa ja punnittiin analyysivaa'alla 0,1 mg:n tarkkuudella. Maanäytettä punnittiin tietty määrä hehkutettuihin ja jäähdytettuihin upokkaisiin. Näytteet haihdutettiin kuiviin 15...20 tuntia ilmastoidussa lämpökaapissa, jonka lämpötila oli 105 ± 3 °C. Kuivatut näytteet jäähdytettiin eksikkaattorissa ja punnittiin 0,1 mg:n tarkkuudella. Näytteiden kuivaa jäännöstä hehkutettiin kaksi tuntia hehkutusuunissa 550 °C lämpötilassa. Hehkutusjäännökset jäähdytettiin eksikkaattorissa ja punnittiin 0,1 mg:n tarkkuudella. (SFS-EN 3008: 1981.) Kuiva-aine- ja hehkutusjäännösmääritys tehtiin kolmelle rinnakkaiselle näytteelle, ja tuloksista laskettiin keskiarvo.

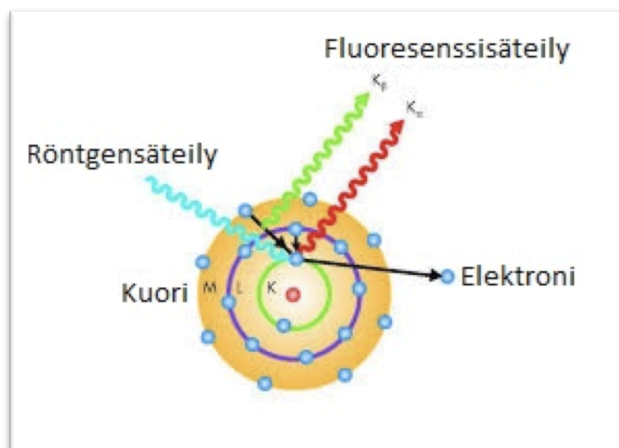
4.2 XRF-kenttäanalysaattori

Pilaantuneiden maiden lyijypitoisuuksia määritettiin kenttätoimintaan soveltuvalla kannettavalla XRF-analysaattorilla, Niton XL3t GOLDD+:-lla (kuva 5). Analysaattorilla saadaan nopeasti, jopa sekunneissa, tuloksia näytteiden alkuainekoostumuksista ja pitoisuuksista. Analysaattori antaa tuloksia jo hyvin pienistä pitoisuuksista. Maaperän alkuaineiden lisäksi analysaattorilla voidaan mitata muun muassa metalli- ja jalometallinäytteitä, lietteitä ja nestemäisiä näytteitä, maalattuja pintoja, rakennusmateriaaleja ja ilmansuodattimia. (Holger Hartmann Oy 2015.) Analysaattorilla voidaan mitata samanaikaisesti jopa 32 alkuainetta (Thermo Scientific 2015). Mittausajaksi valittiin 1 minuutti. Maanäytteelle tehtiin kolme rinnakkaista mittausta, joista laskettiin keskiarvo.



KUVA 5. Lyijypitoisuuksia mitattiin Niton XL3t GOLDD+ -analyssaattorilla (kuvan omistaja: Maarit Luoranen)

Analysaattorin toiminta perustuu röntgenfluoresenssiin, joka on sähkömagneettista säteilyä. Analyssaattori sisältää kaksi komponenttia, röntgenputken ja detektorin, jotka mahdollistavat säteilyn. Röntgenputki on elektroninen komponentti, joka tuottaa virran avulla röntgensäteilyä. Detektori eli tunnistin, joka on lähellä näytettä, ottaa näytteestä lähtevän fluoresenssisäteilyn vastaan ja kykenee tunnistamaan sen. Säteily kulkee lyhyen matkaa, noin muutaman millimetrin, röntgenputkelta näytteen pintaan, jossa se aiheuttaa näytteen atomien elektroneissa liikehdintää. Röntgensäteilyllä kiihdytetään näytteen atomien elektroneja, jolloin niitä poistuu elektronikuorilta ja tyhjiin paikkoihin siirtyy elektroneja. Tämä elektronien liikkuminen synnyttää fluoresenssisäteilyä, joka on jokaiselle alkuaineelle ominaista aaltoliikettä. (Holger Hartmann Oy 2015.) Kuvassa 6 on havainnollistettu näytteen atomien elektronien liikehdintä röntgensäteilyn vaikutuksesta.



KUVA 6. Röntgensäteily aiheuttaa näytteen elektronien liikehdintää, joka synnyttää fluoresenssisäteilyä (Helmut Fischer GmbH 2015, mukailen)

Näytteen paksuudella ja tiiviydellä on huomattava vaikutus tuloksiin. Näytteen tulee olla tasainen, jotta analysaattori saadaan näytteeseen kiinni ja näyte peittää koko mittausikkunan. Näytteen tulee olla mahdollisimman ohut, koska röntgensäde kulkee vain muutaman millimetrin matkan röntgenputkelta näytteen pintaan. Maanäyte on heterogeenistä, joten näyte tulee sekoittaa mahdollisimman hyvin ennen mittausta. Mittauksia kannattaa ottaa useita samasta näytteestä, ja ilmoittaa saatujen tulosten keskiarvon perusteella näytteen kokonaispitoisuus. (Glanzman & Closs 2007, 295–296.)

Näytteen vesipitoisuudella on vaikutusta tuloksiin. Mitä kevyempää alkuainetta mitataan, sitä suurempi vaikutus vesipitoisuudella on tuloksiin. Raskaiden alkuaineiden mittauksessa vesipitoisuuden vaikutus on suoraan verrannollinen näytteen sisältämän veden tilavuusprosenttiin. Tulokset ovat suhteellisen luotettavia, kun näytteessä on alle 20 tilavuusprosenttia vettä. (Glanzman & Closs 2007, 295.)

4.3 Seulonta

Työssä suoritettu seulonta ei ole standardin mukainen, koska maata ei voitu pestä standardin mukaan lyijypitoisuuden vähenemisen takia. Seulonnan tarkoituksena oli saada selville, mihin raekokoon lyijy on sitoutunut.

Seulasarja koostuu tarkoin määritellyistä seuloista, joita käytetään kiviaineksen raekoostumuksen määrittämisessä. Seulojen aukkojen muoto on neliö. Seulan aukon mitta tarkoittaa neliönmuotoisen aukon sivun mitta. Seulojen aukkojen nimelliskoot on määritetty standardissa SFS-EN 933-2, ja ne ovat 125, 63, 31,5, 16, 8, 4, 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125 ja 0,063 mm. Seulakoot 125–4 mm ovat reikäseuloja neliömäisillä aukoilta. Seulakoot 2–0,063 mm ovat kudottuja verkkoseuloja. Verkkoseulassa on ristikkäin kudottuja lankoja, jotka muodostavat neliömäisiä aukkoja. (SFS-EN 933-2: 1996.)

Maa esikäsiteltiin kuivaamalla 1 599,7 g maata uunissa 110 °C:ssa yön yli. Kuivaamisen tarkoituksena oli saada vesi haihdutettua pois maasta. Vesi sitoo hienommat maajakeet isompiin, jolloin pienemmät jakeet eivät irtoa seulonnassa. Kuivauksen perusteella hienommat maajakeet saatiin seulottua erilleen, jolloin eri jakeiden haitta-ainepitoisuuksia voitiin tarkastella paremmin. Seulontaan valittiin seuraavat nimelliskoot: 4, 2, 1, 0,5, 0,25 ja 0,125 mm. Kuivattua maamassaa seulottiin 15 minuutin ajan.

Kullekin seulakoolle jäänyt maamassa punnittiin. Rinnakkaisia seulakokeita tehtiin yhteensä kolme, ja niiden perusteella laskettiin keskihajonta.

4.4 Pesukokeet

Pesukokeet (koe 1, koe 2 ja koe 3) tehtiin seulotulle ja alkuperäiselle maamassalle. Pesukokeisiin valittiin kasa 1, koska sen lyijypitoisuuden alentamiselle oli tarvetta. Kasojen 2 ja 3 lyijypitoisuudelle ei ollut laboratorioanalyysin perusteella tarvetta, koska lyijypitoisuudet näissä kasoissa olivat alle vaarallisen jätteen raja-arvon.

Pesuissa käytettiin tavallista vesijohtovettä sekä vesiä, joiden pH:t oli säädetty happamaksi vetykloridilla (HCl) ja emäksiseksi natriumhydroksidilla (NaOH). Pesukokeilla haluttiin tutkia, miten yksinkertaisella menetelmällä maiden lyijypitoisuus saataisiin alenemaan tarpeeksi.

Maan ja pesuveden suhde oli 1:1 kaikissa kokeissa. Maata punnittiin 100 g ja vettä 100 ml. Pesuastioina käytettiin 250 ml korkillisia lasipulloja. Maa ja vesi punnittiin 250 ml lasipulloon, ja pulloa ravisteltiin noin tunnin ajan ravistelukoneessa, joka pyöri noin 200 kierrosta minuutissa. Ravistelun jälkeen pesuvesi suodatettiin pois maamassasta. XRF-analysaattorilla mitattiin maamassan lyijypitoisuudet ennen pesua ja pesun jälkeen.

Kokeessa 1 käytettiin seulottua alitetta eli maata, joka oli alle pienimmän seulakoon (0,063 mm). Kokeessa tehtiin yksi pesu kussakin pesuvedessä. Pesty ja suodatettu maamassa kuivatettiin uunissa, ja maamassan lyijypitoisuus mitattiin.

Kokeessa 2 käytettiin alkuperäistä maamassaa. Kokeessa tehtiin kaksi rinnakkaista pesukoetta kussakin pesuvedessä. Suodatetun maamassan lyijypitoisuus mitattiin suodatuksen sekä kuivatuksen jälkeen. Mittauksilla arvioitiin maamassan vesipitoisuuden vaikutusta mittaustuloksiin.

Kokeessa 3 käytettiin alkuperäistä maamassaa, ja kokeessa tehtiin vertailua kokeiden 1 ja 2 tuloksien kanssa. Kokeessa tehtiin yksi pesu kussakin pesuvedessä. Pesutulokset analysoitiin lisäksi laboratorioissa, koska kokeen 3 tuloksien perusteella tehtiin johto-

päätelmät sopivasta pesumenetelmästä. Myös pesuvesien lyijypitoisuudet analysoitiin laboratoriossa.

4.5 Laboratoriomääritykset

Näytteiden lyijypitoisuuksia analysoitiin SGS Inspection Services Oy:n laboratoriossa, jonka toiminnot ovat FINASin akkreditoimat. Laboratoriossa maa- ja vesinäytteiden metallipitoisuudet määritettiin ICP-AES-tekniikalla, jossa menetelmänä oli ISO 11885. Metallien liukoisuudet määritettiin kaksivaiheisella ravistelutestillä (raekoko < 4 mm) menetelmällä SFS-EN 12457-3. Kaksivaiheinen ravistelutesti on yksinkertainen liukoisuustestimenetelmä, jolla arvioidaan jätteen kaatopaikkakelpoisuutta. Testi ilmaisee tutkittavan aineen liukoisuuden vallitsevissa testiolosuhteissa. Liukoisuustestissä edellytetään, että näytteen partikkelikoko on pienempi kuin 4 mm ja testissä käytetään ionivaihdettua vettä. Menetelmän ensimmäisessä vaiheessa näytettä ravistellaan kuusi tuntia L/S-suhteella 2 l/kg. Ravistelua jatketaan toisessa vaiheessa uudella vedellä kahdeksan tuntia L/S-suhteella 8 l/kg. Tämän jälkeen voidaan laskea kertynyt L/S-suhde arvolla 10. (VTT 2012, 13.)

5 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

5.1 Kuiva-aine ja hehkutusjäännös

Tuloksen perusteella kaikkien kasojen maamassat ovat lähes samanlaisia ominaisuuksiltaan. Maamassat sisältävät hyvin vähän orgaanista ainesta, ja niiden vesipitoisuus on pieni. Tulokset on esitetty taulukossa 2.

TAULUKKO 2. Kasojen 1, 2 ja 3 kuiva-ainepitoisuudet ja hehkutusjäännökset sekä tulosten keskihajonta

Kuiva-aine ja hehkutusjäännös			
	Kasa 1	Kasa 2	Kasa 3
Kuiva-aine (%)	92,4 ± 0,2	91,6 ± 0,4	91,8 ± 0,3
Hehkutusjäännös (%)	91,9 ± 0,2	91,1 ± 0,4	90,9 ± 0,4

5.2 Seulonta

Tuloksista todettiin, että maa on rakeiden läpimitan perusteella pääosin hiekkaa. Hiekalle (karkea- ja keskihiekka) rakeiden läpimitaksi on määritetty 2,0–0,2 mm ja karkealle hiedalle (hieno hiekka) 0,2–0,06 mm (Geologien tutkimuskeskus 2015b). Taulukossa 3 on esitetty kullekin seulalle jääneen maanäytteen läpäisyprosentti.

TAULUKKO 3. Kullekin seulalle jääneen maanäytteen läpäisyprosentti

Seula [mm]	Seulalle jäi [%]	Läpäisy [%]	Keskihajonta [%]
4,0	3,7	96,3	± 0,04
2,0	4,6	91,7	± 0,47
1,0	7,2	84,5	± 1,04
0,5	11,6	72,9	± 2,00
0,25	24,9	48,0	± 0,33
0,125	24,4	23,6	± 0,36
Pohja eli alite	23,6		
Summa	100,0		

Kahden seulotun maamassaerän jokaisen seulakoon maamassan lyijypitoisuus mitattiin XRF-analysointilaitteella. Alle pienimmän seulakoon läpi menneen maamassan, eli alitteen, lyijypitoisuudet olivat 5 449 ja 4 679 mg/kg. Tulosten perusteella lyijypitoisuus on suurin hienoimmassa raekoossa. Lyijyä on eniten hienoimmassa raekoossa, koska sen pinta-ala on suurin ja tällöin lyijyllä on eniten sitoutumismahdollisuuksia. Pienimmässä raekoossa on myös eniten orgaanista ainesta, johon lyijyllä on taipumus sitoutua. Taulukossa 4 on esitetty kunkin seulakoon maanäytteen lyijypitoisuus.

TAULUKKO 4. Kahden seulotun maamassaerän kunkin seulakoon maanäytteen lyijypitoisuus

KASA 1		
Seulasarja	XRF (mg/kg)	XRF (mg/kg)
4,0 mm	Ei mitattu	Ei mitattu
2,0 mm	1 294	1 076
1,0 mm	1 416	1 247
0,5 mm	1 076	854
0,25 mm	1 021	969
0,125 mm	1 364	1 250
Alite	5 449	4 670
Kokonaispitoisuus (mg/kg)	1 937	1 677

5.3 Pesukokeet

5.3.1 Koe 1

Kokeen 1 perusteella lyijypitoisuus aleni eniten emäksisellä pesuvedellä (33 %). Happamalla (15 %) ja neutraalilla (13 %) pesuvedellä lyijypitoisuus aleni lähes yhtä paljon. Tulos vastaa kirjallisuuden tietoja, joiden mukaan lyijyn liukoisuus kasvaa emäksisissä ja happamissa olosuhteissa (Sarkkila ym. 2004, 78; Wahlström & Laine-Ylijoki 1997, 20). Neutraalilla pesuvedellä lyijypitoisuus aleni huomattavan paljon. Taulukossa 5 on esitetty kokeen 1 pesutulokset. Pestyjen maamassojen lyijypitoisuudet jäivät kuitenkin liian korkeiksi, eli pitoisuudet olivat edelleen yli vaarallisen jätteen raja-arvon.

TAULUKKO 5. Kokeen 1 pesutulokset

KOE 1	Neutraali pesu	Hapan pesu	Emäspesu
Lyijypitoisuus ennen pesua (mg/kg): XRF (kuiva näyte)	5 449	5 449	4 670
Lyijypitoisuus pesun jälkeen (mg/kg): XRF (kuiva näyte)	4 757	4 652	3 114
Lyijypitoisuuden väheneminen (%): XRF-mittaukset (kuivasta näytteestä)	13	15	33
Pesuveden pH:			
Ennen pesua	7,5	3,4	10,1
Pesun jälkeen	6,6	6,3	6,8

5.3.2 Koe 2

Tulosten perusteella emäksinen pesuvesi irrotti edelleen parhaiten lyijyä. Emäspesussa lyijypitoisuudet alenivat 25 ja 25 prosenttia. Neutraalissa pesussa pitoisuudet alenivat 13 ja 27 prosenttia ja happamassa pesussa 18 ja 27 prosenttia. Rinnakkaispesujen tulokset poikkesivat hyvin paljon toisistaan neutraalin ja happaman pesun osalta. Koste- an ja kuivan näytteen lyijypitoisuuksissa ei ollut merkittävää eroa. Tulokset on nähtävissä taulukossa 6.

TAULUKKO 6. Kokeen 2 pesutulokset

KOE 2	Neutraali pesu		Hapan pesu		Emäspesu	
	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2
Lyijypitoisuus ennen pesua (mg/kg):						
XRF (kosteaa näyte)	1 361	1 361	1 511	1 511	1 672	1 672
Lyijypitoisuus pesun jälkeen (mg/kg):						
XRF (kosteaa näyte)	1 187	999	1 243	1 109	1 257	1 262
XRF (kuiva näyte)	1 243	1 277	1 349	1 432	1 258	1 340
Lyijypitoisuuden väheneminen (%):						
XRF (kosteasta näytteestä)	13	27	18	27	25	25
Pesuvien pH:						
Ennen pesua	8,3	8,3	3,4	3,7	10,4	10,3
Pesun jälkeen	7,3	7,2	6,3	6,5	8,0	7,9

5.3.3 Koe 3

Kokeen 3 perusteella neutraalilla pesulla lyijypitoisuus aleni 35 prosenttia, happamalla pesulla 36 prosenttia ja emäspesulla 35 prosenttia. Kokeen 3 tulokset vastasivat kokeiden 1 ja 2 tuloksia, vaikka tässä kokeessa lyijypitoisuus aleni kaikissa pH-arvoissa lähes yhtä paljon.

Laboratorioanalyysien perusteella neutraalilla pesulla lyijypitoisuus aleni 71 prosenttia, happamalla pesulla 77 prosenttia ja emäspesulla 45 prosenttia. Tulokset vastasivat kirjallisuudesta saatavia tietoja, eli happamat olosuhteet irrottavat lyijyä parhaiten. Emäksinen pesuvesi irrotti suhteellisen vähän lyijyä. Neutraalilla vedellä lyijyä taas irtosi huomattavan paljon verrattuna aiempiin tutkimustuloksiin ja kirjallisuudesta saataviin tietoihin. Huomioitavaa kuitenkin on, että vesijohtoveden pH-arvo on hieinan emäksinen, joten tästä syystä lyijyä saattaa irrota paremmin. Kokeen 3 tulokset on esitetty taulukossa 7. XRF-mittauksien ja laboratorioanalyysien tulokset eivät ole verrattavissa keskenään, koska XRF-mittaukset on tehty kostealle näytteelle ja laboratorioanalyysit kuivatulle näytteelle. Maanäytteiden laboratorioanalyysitulokset on esitetty liitteessä 1.

Tulosten perusteella neutraali pesu riittää maamassojen lyijypitoisuuden alentamiseksi. Tällä pesujärjestelyllä lyijypitoisuus saadaan alle 2 500 mg/kg, jolloin maiden sijoitus jätekeskukselle on mahdollista. Pelkän vesijohtoveden käyttö on lisäksi edullisempaa, koska pH:ta ei tarvitse säätää kemikaaleilla.

TAULUKKO 7. Kokeen 3 pesutulokset

KOE 3	Neutraali pesu	Hapan pesu	Emäspesu
Lyijypitoisuus ennen pesua (mg/kg):			
XRF (kosteä näyte)	1 491	1 491	1 491
Laboratorio (kuiva näyte)	5 702	5 702	5 702
Lyijypitoisuus pesun jälkeen (mg/kg):			
XRF (kosteä näyte)	975	950	964
Laboratorio (kuiva näyte)	1 638	1 304	3 110
Lyijypitoisuuden väheneminen (%):			
XRF-mittaukset (kosteasta näytteestä)	35	36	35
Laboratorioanalyysitulokset (kuivasta näytteestä)	71	77	45
Pesuveden pH:			
Ennen pesua	8,2	3,9	10,4
Pesun jälkeen	7,2	6,6	7,4
Pesuveden lyijypitoisuus (µg/l):			
Metallien kokonaispitoisuudet	812	785	916
Liukoiset metallit	164	315	130

Metsäsairila Oy jätekeskukselta tulevat jätevedet johdetaan puhdistettavaksi Mikkelin Kenkäveronniemen jätevedenpuhdistamolle. Viemäriin johdettavissa jätevesissä lyijyn kokonaispitoisuus saa olla 0,5 mg/l. Kokeen 3 neutraaliin pesuveteen on liuennut lyijyä 0,812 mg/l, joten tulos ylittää sallitun raja-arvon. Vesijohtoveden alkuperäistä lyijypitoisuutta ei analysoitu. Talousveden lyijyn enimmäispitoisuudeksi on asetettu 0,01 mg/l, joten pesuvesissä todetun lyijyn voidaan todeta olevan täysin peräisin maamassasta (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 461/2000). Pesuvesien laboratorioanalyysitulokset on esitetty liitteessä 2.

5.4 Laboratoriomääritykset

Kaikkien kasojen lyijypitoisuudet varmistettiin laboratoriossa. Tuloksien perusteella vain kasan 1 lyijypitoisuus, joka oli 5 702 mg/kg, ylitti vaarallisen jätteen raja-arvon. Kasan 2 lyijypitoisuus oli 1 211 mg/kg ja kasan 3 oli 1 408 mg/kg. Koska kasojen 2 ja 3 lyijypitoisuudet olivat samaa luokkaa, tehtiin pelkästään kasan 3 maamassalle liukoisuustesti. Liukoisuustestin tulosta käytettiin kasan 2 maamassan liukoisuuden arviointiin, koska kummankin kasan maamassat olivat ominaisuuksiltaan samanlaisia.

Lisäksi tehtiin vertailua XRF-analysaattorin ja laboratorioanalyysin tulosten poikkeavuudesta. Seulottuja näytteitä mitattiin XRF-analysaattorilla ja analysoitiin laboratoriossa. XRF-mittaustulokseen vaikuttava maanäytteen vesipitoisuus oli pyritty minimoimaan mittaamalla tulokset kuivista näytteistä.

5.5 XRF-mittauksien ja laboratorioanalyysituloksien vertailu

XRF-analysaattorilla mitattiin kuivien seulottujen maanäytteiden lyijypitoisuudet, ja samat maanäytteet analysoitiin laboratoriossa. XRF-analysaattorilla saadut tulokset poikkesivat laboratorioanalyysituloksista erityisesti kasan 1 ja kasan 3 seulakoissa 0,25 mm. Kasan 1 (0,25 mm) XRF-mittauksen tulos oli 999 mg/kg ja laboratorioanalyysituloksena 1 714 mg/kg. Poikkeavuutta oli 42 prosenttia. Kasan 3 (0,25 mm) XRF-mittauksen tulos oli 869 mg/kg ja laboratorioanalyysituloksena 2 232 mg/kg. Poikkeavuutta oli 61 prosenttia. Kasan 1 alitteen tuloksien poikkeavuus oli 11 prosenttia, ja kasan 3 alitteen 1 prosentti. Tulokset on esitetty taulukossa 8. XRF-analysaattorilla saaduissa tuloksissa on siis edelleen epävarmuutta, vaikka näytteen vesipitoisuus oli minimoitu. Näytteet oli sekoitettu hyvin ennen mittausta, eli heterogeenisyyden vaikutus tuloksiin oli myös pyritty minimoimaan.

TAULUKKO 8. XRF-mittauksien ja laboratorioanalyysien tulokset sekä tulosten poikkeavuudet toisistaan

Seulotut maanäytteet	Lyijypitoisuus (mg/kg)		Poikkeavuus (%)
	XRF	Laboratorio	
Kasa 1 (alite)	4 024	4 527	11
Kasa 1 (0,25 mm)	999	1 714	42
Kasa 3 (alite)	4 014	4 033	1
Kasa 3 (0,25 mm)	869	2 232	61

5.6 Liukoisuustulokset

Liukoisuudet tarkastettiin kasan 3 sekä kasan 1 neutraalin pesun maanäytteistä. Kasan 2 ja kasan 3 lyijypitoisuudet olivat kenttämittauksen perusteella samantasoisia, joten liukoisuustesti oli tarpeen tehdä vain toisesta kasasta. Laboratorioanalyysien perusteella kasan 3 liukoisuus oli 0,1 mg/kg kuiva-ainetta ja kasan 1 neutraalin pesuveden maanäytteen 2,1 mg/kg kuiva-ainetta. Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista (331/2013) määrää lyijyn liukoisuuden raja-arvoksi 10 mg/kg kuiva-ainetta. Tuloksien perusteella kasa 2 ja kasa 3 voidaan sijoittaa suoraan tavanomaisen jätteen kaatopaikalle. Kasan 1 maamassat voidaan sijoittaa tavanomaisen jätteen kaatopaikalle neutraalin pesukäsittelyn jälkeen. Liukoisuustestin laboratorioanalyysitulokset on esitetty liitteessä 3.

5.7 XRF-mittausten epävarmuus

Kokeissa huomattiin XRF-mittauksien tuloksissa selkeää hajoavuutta. Vaikka näyte oli sekoitettu hyvin, poikkesivat rinnakkaiset tulokset toisistaan. Myös kostean ja kuivan näytteen tulokset poikkesivat toisistaan. Tuloksissa huomattiin näytteen vesipitoisuuden pienentävän lyijypitoisuustuloksia. Myös samasta kuivasta näytteestä kenttäanalyysointorilla mitatut tulokset ja laboratorioanalyysitulokset poikkesivat selkeästi toisistaan. Tulosten perusteella pääteltiin, että XRF-analyysointorin tuloksia voidaan käyttää vain suuntaa antavina, mutta lopulliset tulokset tulee aina varmistaa laboratoriossa.

Rinnakkaisten pesukokeiden lyijypitoisuustulokset poikkesivat huomattavasti toisistaan. Kokeen 2 perusteella emäspesun rinnakkaistulokset olivat samat, ja emäspesulla lyijyä saatiin parhaiten irtamaan maanäytteestä. Kokeen 3 perusteella kaikissa pH-arvoissa lyijyä irtosi lähes yhtä paljon.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Lyijy sitoutuu maamassassa hienoimpaan raekokoon. Pestävän maan määrää voitaisiin vähentää seulomalla puhdistettava maa ja ottamalla vain hienoin maamassa pesukäsittelyyn. Maamassat tulisi kuitenkin kuivata ennen seulontaa, mikä lisäisi kustannuksia

sekä olisi käytännössä työlästä. Lisäksi hienoimpaan maamassaan on konsentroitunut niin suuri määrä lyijyä, ettei pelkällä pesulla saada lyijypitoisuutta alenemaan tarpeeksi. Tästä syystä maamassat tulee käsitellä pesussa kokonaisuudessaan.

Pesukokeiden perusteella neutraali pesu on Metsäsairila Oy:n kannalta edullisin menetelmä maiden lyijypitoisuuden alentamiseksi. Neutraali pesu irrottaa maamassasta lyijyä tarvittavan määrän, jolloin maamassan loppusijoitus on mahdollista. Neutraalissa pesussa ei tarvita kemikaaleja pH-arvon säätämiseen, ja tällöin säästytään ylimääräisiltä kuluilta. Lisäksi pesuveden viemäriverkostoa kuormittava vaikutus on mahdollisimman vähäinen.

Pesuveteen irronneen lyijyn pitoisuus ylittää kuitenkin viemäriverkoston johdettavalle jätevedelle asetetun raja-arvon. Tähän voisi olla ratkaisuna pesuprosessin sekoituksen keston pienentäminen, jolloin lyijyä irtoaisi vähemmän mutta kuitenkin riittävästi tavoiteltavan puhdistustuloksen kannalta. Myös pesuveden määrää voisi lisätä, jolloin maasta irronnut lyijy sekoittuu suurempaan määrään vettä, ja siten pesuveden lyijykonsentraatio pienenee. Maan ja pesuveden suhde voisi olla esimerkiksi 1:2.

Saatujen pesutulosten luotettavuutta olisi voinut parantaa tekemällä useita rinnakkaisia pesukokeita, jolloin tulosten vaihteluväliä olisi voinut tulkita tarkemmin. Laboratorioon lähetettävien näytteiden määrä oli kuitenkin rajattu, joten johtopäätelmät tehtiin näiden tuloksien perusteella. Pesukokeiden toteutus suuremmalla määrällä ja useampien rinnakkaisten kokeiden teko on suositeltavaa ennen lopullisen menetelmän valintaa. Käytännössä pesu tulee tapahtumaan suuremmassa mittakaavassa, ja menetelmän toimivuutta käytetyllä mittakaavalla ei voida varmistaa täysin. Lisäksi erityisesti kokeiden tuloksena saatu johtopäätelmä neutraalin pesun tehokkuudesta lyijypitoisuuden alentamiseksi vaatisi lisätutkimuksia.

XRF-analysointituloksissa oli selvää poikkeavuutta laboratorioanalyysituloksien kanssa. XRF-analysointiin vaikuttivat monet eri tekijät, joista merkittävimpiä olivat maanäytteen heterogeenisyys ja vesipitoisuus. Vaikka nämä tekijät oli pyritty minimoimaan, olivat tulokset silti hyvin paljon laboratorioanalyysituloksista poikkeavia. XRF-analysointia voidaan tämän perusteella käyttää vain suuntaa antavana mittarina, mutta tärkeimmät tulokset tulee varmistaa laboratoriossa.

LÄHTEET

Kukkamäki, Markku 2015. Pilaantuneen maaperän puhdistaminen. PDF-dokumentti. <https://www.rakennustieto.fi/Downloads/RK/RK010503.pdf>. Ei päivitystietoja. Luettu 31.8.2015.

Luonnonvarakeskus 2015. Raskasmetalli- ja typpilaskeuma Suomessa. WWW-dokumentti. <http://www.metla.fi/metinfo/metsienterveys/raskasmetalli/kartta-lyijy.htm>. Päivitetty 16.10.2013. Luettu 1.9.2015.

Mroueh, Ulla-Maija, Vahanne, Pasi, Eskola, Paula, Pasanen, Antti, Wahlström, Margareta, Mäkelä, Esa & Laaksonen, Rainer 2004. Pilaantuneiden maiden kunnostushankkeiden hallinta. VTT tiedotteita 2245. Vantaa: Dark Oy.

Naumanen, Petri, Sorvali, Jaana, Pyy, Outi, Rajala, Päivi, Penttinen, Riina, Tiainen, Jari & Lindroos, Sirpa 2002. Ampumarata-alueiden pilaantunut maaperä. Tutkimuksia ja riskienhallinta. Pohjois-Karjalan ympäristökeskus. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.

Otavan Opisto 2015. Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä. WWW-dokumentti. http://opinnot.internetix.fi/fi/muikku2materiaalit/lukio/ke/ke2/02._alkuaineiden_jaksollinen_jarjestelma?C:D=1921173&m:selres=1921173. Ei päivitystietoja. Luettu 9.9.2015.

Sarkkila, Jouni, Mroueh, Ulla-Maija & Leino-Forsman, Hilikka 2004. Pilaantuneen maan kunnostaminen ja laadunvarmistus. Suomen ympäristökeskus. Ympäristöopas 110. Helsinki: Edita Prima Oy.

SFS-EN 3008: 1981. Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen määrittäminen. Suomen standardoimisliitto SFS. Vahvistettu ja julkaistu englanninkielisenä.

SFS-EN 933-2: 1996. Kiviainesten geometrinen ominaisuuksien testaus. Osa 2. Raakeisuuden määrittäminen. Seulasarjat, aukkojen nimelliskoko. Suomen standardoimisliitto SFS. Vahvistettu ja julkaistu englanninkielisenä.

Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 461/2000. WWW-dokumentti. <http://www.finlex.fi>. Päivitetty 19.5.2000. Luettu 30.3.2016.

Thermo Scientific 2015. Portable XRF Analyzers. WWW-dokumentti. <http://www.niton.com>. Ei päivitystietoja. Luettu 6.10.2015.

Työterveyslaitos 2015. Lyijy. Perustelumuistio orgaanisen lyijyn biologisen altistumisindikaattorin raja-arvon uusimiselle. PDF-dokumentti. <http://www.ttl.fi/fi/palvelut/turvallisempityoymparisto/biomonitorointi/Documents/Lyijy.pdf>. Ei päivitystietoja. Luettu 9.9.2015.

Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007. WWW-dokumentti. <http://www.finlex.fi>. Päivitetty 1.3.2007. Luettu 1.10.2015.

VTT 2012. Metalleilla pilaantuneen maa-ainesten liukoisuusselvitykset. PDF-dokumentti. <http://www.vtt.fi/inf/julkaisut/muut/2012/VTT-R-06935-12.pdf>. Tutkimusraportti VTT-R-06935-12. Päivitetty 24.10.2012. Luettu 10.9.2015.

Wahlström, Margareta & Laine-Ylijoki, Jutta 1997. Ympäristötekijät ja niiden tutkiminen maanrakentamisessa hyötykäytettävien materiaalien liukoisuustutkimuksissa. VTT tiedotteita 1852. Espoo: Libella Painopalvelu Oy.

WHO Food Additives Series 2011. No. 64. Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Geneva: World Health Organization.

Yle 2015. Huteja tulee ja kalliiksi käy lyijyttömällä hauleilla. WWW-dokumentti. http://yle.fi/uutiset/huteja_tulee_ja_kalliiksi_kay_lyijyttomilla_hauleilla/7898747. Päivitetty 1.4.2015. Luettu 1.9.2015.

Ympäristölupapäätös ESA-2004-Y-242-111. PDF-dokumentti. Etelä-Savon ympäristökeskus. Päivitetty 28.3.2007. Luettu 19.10.2015.

Ympäristöhallinto 2016. Suomesta kartoitettu yli 23 000 pilaantuneeksi epäiltyä maa-aluetta. WWW-dokumentti. [http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus_ja_tuotanto/Pilaantuneet_maaalueet/Suomesta_kartoitettu_yli_23_000_pilaantu\(27302\)](http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus_ja_tuotanto/Pilaantuneet_maaalueet/Suomesta_kartoitettu_yli_23_000_pilaantu(27302)). Päivitetty 19.11.2013. Luettu 11.2.2016.

Ympäristöministeriö 2015. Jätelainsäädäntö edistää luonnonvarojen järkevää käyttöä ja ehkäisee jätteistä aiheutuvia haittoja. WWW-dokumentti. http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Ymparisto/Lainsaadanto_ja_ohjeet/Jatelainsaadanto. Päivitetty 10.7.2015. Luettu 19.10.2015.

Ympäristönsuojelulaki 527/2014. WWW-dokumentti. <http://www.finlex.fi>. Päivitetty 27.6.2014. Luettu 1.10.2015.

Abumaizar, Riyad & Khan, Lutful I. 1996. Air & Waste Management Association. Laboratory Investigation of Heavy Metal Removal Soil Washing. Cleveland State University, Ohio.

Evira 2013. Elintarvikkeiden ja talousveden kemialliset vaarat. PDF-dokumentti. http://www.evira.fi/files/products/1392184896160_eviran_julkaisuja_2_2013_120214.pdf. Eviran julkaisuja 2/2013. Uudistettu painos 12.2.2014.

Geologian tutkimuskeskus 2015a. Maaperän taustapitoisuudet -karttapalvelu. WWW-dokumentti. <http://www.gtk.fi/tietopalvelut/palvelukuvaukset/taustapitoisuudet.html>. Ei päivitystietoja. Luettu 1.9.2015.

Geologian tutkimuskeskus 2015b. Maalajien luokitus. WWW-dokumentti. <http://weppi.gtk.fi/aineistot/mp-opas/maalajiluokitus2.htm>. Ei päivitystietoja. Luettu 8.10.2015.

Glanzman, Richard & Closs, L. Graham 2007. Field Portable X-Ray Fluorescence Geochemical Analysis – Its Contribution to Onsite Real-time Project Evaluation. Teoksessa Milkereit, B. (toim.) Proceedings of the Fifth Decennial International Conference

rence on Mineral Exploration. Toronto: Decennial Mineral Exploration Conferences, 291–301.

Heikkinen, Päivi 1999. Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä. Kirjallisuusraportti no. S/44/000/2/1999f. Espoo: Geologian tutkimuskeskus.

Helsingin yliopisto 2002. Raskasmetallit. WWW-dokumentti.
<http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/elintarvikkeet/metallit.htm>. Ei päivitystietoja. Luettu 21.10.2015.

Helmut Fischer GmbH 2015. X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) – Basics. WWW-dokumentti. <http://xrf-spectroscopy.com/>. Ei päivitystietoja. Luettu 1.10.2015.

Holger Hartmann Oy 2015. Niton XRF. WWW-dokumentti.
<http://www.holgerhartmann.fi/niton-xrf>. Ei päivitystietoja. Luettu 1.10.2015.

Interstate Technology and Regulatory Cooperation 1997. Technical and regulatory guidelines for soil washing. PDF-dokumentti.
<http://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/MIS-1.pdf>. Päivitetty 12/1997. Luettu 1.10.2015.

Analyysiraportti KE15-02014 R0, maanäytteet

SGS

ANALYYSIRAPORTTI

KE15-02014 R0



 Finnish Accreditation Service
 T156 (EN ISO/IEC 17025)

ASIAKAS

Nimi **RAMBOLL FINLAND OY**
 Yhteyshenkilö **Mikko Penttinen**
 Osoite **Jääkärintie 33**
50130 Mikkeli

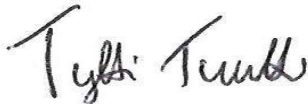
Projekti **--**
 Asiakkaan viite **1510003375-026**
 Näytteiden lkm **10**

NÄYTE

SGS Refno **KE15-02014 R0**
 Raportointi pvm **01.07.2015**
 Saapumis pvm **23.06.2015**
 Aloitus pvm **23.06.2015**
 Valmistumis pvm **30.06.2015**

KOMMENTIT

ALLEKIRJOITUKSET



Tytti Tuutti
 Kemisti

ALAVIITTEET

- * Tämä analyysi ei ole akkreditoitu
- DL Määrittäjä
- Ei analysoitu

Yritys on antanut tämän raportin SGS Palvelujen Yleisten Toimitusehtojensa (SGS General Conditions of Services) mukaisesti, jotka ovat saatavilla osoitteessa www.sgs.com/terms_and_conditions.htm. Toimitusehdot sisältävät rajoituksia yrityksen vahingonkorvausvastuuseen, hyvityksiin ja lain valintaan. Tämän dokumentin haltijan tulee huomioida, että informaatio tässä dokumentissa kuvaa tilanteen sellaisena kuin yhtiö on sen työsuorituksensa aikana todennut asiakkaan mahdollisten ohjeiden mukaisesti. Yrityksen vastuu rajoittuu yrityksen asiakkaaseen eikä tämä dokumentti estä kaupan osapuolia käyttämästä kaupan asiakirjojen mukaisia oikeuksia ja velvoitteita. Tämän dokumentin sisällön tai ulkomuodon luvaton muuttaminen, väärentäminen tai vääristely on lainvastaista ja tekijä voidaan asettaa syytteeseen lain ankarimman tulkinnan mukaisesti. Ellei erikseen ole mainittu: (a) tässä dokumentissa esitetyt tulokset koskevat vain testattuja näytteitä ja (b) näytteitä säilytetään korkeintaan 2 viikkoa. Tämän dokumentin saa kopioida vain kokonaan, ellei yritys ole antanut kirjallista lupaa osittaiseen kopiointiin.

Analyysiraportti KE15-02014 R0, maanäytteet



ANALYYSIRAPORTTI

KE15-02014 R0

Analyysi	Yksikkö	DL	Näyttenumero	Näytteen nimi	Näytteenottopvm	Näyttenumero	Näytteen nimi	Näytteenottopvm	Näyttenumero	Näytteen nimi	Näytteenottopvm	Näyttenumero	Näytteen nimi	Näytteenottopvm
			KE15-02014.001	Kasa 1, pH10	22.06.2015	KE15-02014.002	Kasa 3 (kosteaa)	22.06.2015	KE15-02014.003	Kasa 2 (kosteaa)	22.06.2015	KE15-02014.004	Kasa 1 pH4	22.06.2015

Metallit maanäytteestä ICP-AES Menetelmä: ISO 11885

Lyijy	mg/kg	0.5	3110.0	1408.0	1211.0	1304.0	5702.0
-------	-------	-----	--------	--------	--------	--------	--------

Analyysi	Yksikkö	DL	Näyttenumero	Näytteen nimi	Näytteenottopvm	Näyttenumero	Näytteen nimi	Näytteenottopvm	Näyttenumero	Näytteen nimi	Näytteenottopvm	Näyttenumero	Näytteen nimi	Näytteenottopvm
			KE15-02014.006	Kasa 3, allite	22.06.2015	KE15-02014.007	Kasa 3 0,25 mm	22.06.2015	KE15-02014.008	Kasa 1 0,25 mm	22.06.2015	KE15-02014.009	Kasa 1, allite	22.06.2015

Metallit maanäytteestä ICP-AES Menetelmä: ISO 11885

Lyijy	mg/kg	0.5	4033.0	2232.0	1714.0	4527.0	1638.0
-------	-------	-----	--------	--------	--------	--------	--------

Analyysiraportti KE15-02013 R0, vesinäytteet



ANALYYSIRAPORTTI

KE15-02013 R0



ASIAKAS

Nimi RAMBOLL FINLAND OY
 Yhteyshenkilö Mikko Penttinen
 Osoite Jääkärintie 33
 50130 Mikkeli

NÄYTE

SGS Refno KE15-02013 R0
 Raportointi pvm 30.06.2015
 Saapumis pvm 23.06.2015
 Aloitus pvm 23.06.2015
 Valmistumis pvm 30.06.2015

Projekti - -
 Asiakkaan viite 1510003375-026
 Näytteiden lkm 3

KOMMENTIT

ALLEKIRJOITUKSET

Tytti Tuutti
 Kemisti

ALAVIITTEET

- * Tämä analyysi ei ole akkreditoitu
- DL Määrittäjä
- Ei analysoitu

Yritys on antanut tämän raportin SGS Palvelujen Yleisten Toimitusehtojensa (SGS General Conditions of Services) mukaisesti, jotka ovat saatavilla osoitteessa www.sgs.com/terms_and_conditions.htm. Toimitusehdot sisältävät rajoituksia yrityksen vahingonkorvausvastuuseen, hyvityksiin ja lain valintaan. Tämän dokumentin haltijan tulee huomioida, että informaatio tässä dokumentissa kuvaa tilanteen sellaisena kuin yhtiö on sen työsuorituksensa aikana todennut asiakkaan mahdollisten ohjeiden mukaisesti. Yrityksen vastuu rajoittuu yrityksen asiakkaaseen eikä tämä dokumentti estä kaupan osapuolia käyttämästä kaupan asiakirjojen mukaisia oikeuksia ja velvoitteita. Tämän dokumentin sisällön tai ulkomuodon luvaton muuttaminen, väärentäminen tai vääristely on lainvastaista ja tekijä voidaan asettaa syytteeseen lain ankarimman tulkinnan mukaisesti. Ellei erikseen ole mainittu: (a) tässä dokumentissa esitetyt tulokset koskevat vain testattuja näytteitä ja (b) näytteitä säilytetään korkeintaan 2 viikkoa. Tämän dokumentin saa kopioida vain kokonaan, ellei yritys ole antanut kirjallista lupaa osittaiseen kopiointiin.

Analyysiraportti KE15-02013 R0, vesinäytteet



ANALYYSIRAPORTTI

KE15-02013 R0

Näyttenumero	KE15-02013.001	KE15-02013.002	KE15-02013.003
Näytteen nimi	kasa1 pH10	kasa1 pH4	kasa1 vesi
Näytteenottopvm	22.06.2015	22.06.2015	22.06.2015

Analyysi

Yksikkö DL

Metallien kokonaispitoisuudet vesinäytteestä, ICP-AES Menetelmä: ISO 11885

Lyijy *	µg/l	10	916	785	812
---------	------	----	-----	-----	-----

Liukoiset metallit vesinäytteestä, ICP-AES Menetelmä: ISO 11885

Lyijy *	µg/l	10	130	315	164
---------	------	----	-----	-----	-----

Analyysiraportti KE15-02174 R0, liukoisuudet



ANALYYSIRAPORTTI

KE15-02174 R0

ASIAKAS

Nimi RAMBOLL FINLAND OY
 Yhteyshenkilö Mikko Penttinen
 Osoite Jääkärintie 33
 50130 Mikkeli

NÄYTE

SGS Refno KE15-02174 R0
 Raportointi pvm 15.07.2015
 Saapumis pvm 02.07.2015
 Aloitus pvm 02.07.2015
 Valmistumis pvm 15.07.2015

Projekti --
 Asiakkaan viite Lisätilaus työlle KE15-2014
 Näytteiden lkm 2

KOMMENTIT

viite:1510003375-026

ALLEKIRJOITUKSET

Eeva Niemelä
 Apulaiskemisti

ALAVIITTEET

- * Tämä analyysi ei ole akkreditoitu
- DL Määritysraja
- Ei analysoitu

Yritys on antanut tämän raportin SGS Palvelujen Yleisten Toimitusehtojensa (SGS General Conditions of Services) mukaisesti, jotka ovat saatavilla osoitteessa www.sgs.com/terms_and_conditions.htm. Toimitusehdot sisältävät rajoituksia yrityksen vahingonkorvausvastuuseen, hyvityksiin ja lain valintaan. Tämän dokumentin haltijan tulee huomioida, että informaatio tässä dokumentissa kuvaa tilanteen sellaisena kuin yhtiö on sen työsuorituksensa aikana todennut asiakkaan mahdollisten ohjeiden mukaisesti. Yrityksen vastuu rajoittuu yrityksen asiakkaaseen eikä tämä dokumentti estä kaupan osapuolia käyttämästä kaupan asiakirjojen mukaisia oikeuksia ja velvoitteita. Tämän dokumentin sisällön tai ulkomuodon luvaton muuttaminen, väärentäminen tai vääristely on lainvastaista ja tekijä voidaan asettaa syyteeseen lain ankarimman tulkinnan mukaisesti. Ellei erikseen ole mainittu: (a) tässä dokumentissa esitetyt tulokset koskevat vain testattuja näytteitä ja (b) näytteitä säilytetään korkeintaan 2 viikkoa. Tämän dokumentin saa kopioida vain kokonaan, ellei yritys ole antanut kirjallista lupaa osittaiseen kopiointiin.

SGS Inspection Services Oy

Kotolahdentie 10 FI-48310 Kotka Finland
 t. +358 5 2106200, f. +358 5 2106280, www.fi.sgs.com

Member of the SGS Group (SGS SA)
 Business ID 0634247-4

15.07.2015

Page 1 of 2

Analyysiraportti KE15-02174 R0, liukoisuudet



ANALYYSIRAPORTTI

KE15-02174 R0

Näyttenumero	KE15-02174.001	KE15-02174.002
	Kasa3 (kosteaa)	Kasa1, vesi
Näytteen nimi		
Yksikkö	DL	

Analyysi

Kuiva-ainepitoisuus Menetelmä: SFS-ISO 11465

Kuiva-ainepitoisuus *	paino-%	0.1	92.3	92.2
-----------------------	---------	-----	------	------

Liukoisuus, 2-vaiheinen ravistelutesti (raekoko <4mm) Menetelmä: SFS-EN 12457-3

Kosteuspitoisuus *	%w/w	0.1	8.4	8.4
Testinäytteen massa *	kg	0.1	0.2	0.2
Liuottimen tilavuus L2 *	l	0.1	0.3	0.3
Liuottimen tilavuus L8 *	l	0.1	1.2	1.2
ELUAATTI L/S=2 *				
pH *	pH-yksikkö	0.1	9.6	8.8
Sähkönjohtavuus *	mS/m	0.5	6.1	6.0
ELUAATTI L/S=8 *				
pH *	pH-yksikkö	0.1	9.1	8.7
Sähkönjohtavuus *	mS/m	0.5	3.4	2.8
LIUENNUT MÄÄRÄ L/S=2 *				
Lyijy *	mg/kg KA	0.1	0.3	0.5
KUMULATIIVINEN L/S=10 *				
Lyijy *	mg/kg KA	0.1	2.0	2.1