



POLTTOAINEEN PILAAMAN MAAPERÄN KUNNOSTUS- MENETELMÄN VALINTA PI- LOTOINTIKOKEILLA

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala	
Koulutusohjelma Ympäristötekniikan koulutusohjelma	
Työn tekijä(t) Jukka-Pekka Tervo	
Työn nimi Polttoaineen pilaaman maaperän kunnostusmenetelmän valinta pilotointikokeilla	
Päiväys 9.4.2013	Sivumäärä / Liitteet 61 / 11
Ohjaaja(t) yliopettaja Merja Tolvanen	
Toimeksiantaja / Yhteistyökumppani(t) Ramboll Finland Oy	
Tiivistelmä <p>Tämän insinöörityön tavoitteena oli pilotointikokeiden avulla selvittää säiliöauto-onnettomuuden pilaamaan maaperään in situ -jatkokunnostusmenetelmä, jota työn toimeksiantaja Ramboll Finland Oy esittäisi ympäristöviranomaisille keväällä 2013 onnettomuuskohteen kunnostusmenetelmäksi. Onnettomuus tapahtui kesällä 2010 Iisalmessa Eteläntiellä, missä maaperään pääsi valumaan 4 000 litraa bensiiniä ja dieseliä. Aiempien kunnostuksien aikana kohteesta saatiin poistettua kesäkuuhun 2011 mennessä noin 1 800 – 2 200 litraa polttoaineiden sisältämiä öljyhiilivetyjä, pääasiassa bensiinijakeita. Jäljelle jääneet öljyhiilivetyjakeet olivat dieseliä. Onnettomuuspaikka sijaitsee vedenhankintaa varten tärkeällä pohjavesialueella. Opinnäytetyö tehtiin Helsingin yliopiston kanssa yhteistyössä Lahden ympäristötieteiden laitoksen toimitiloissa.</p> <p>Tutkittaviksi kunnostusmenetelmiksi valittiin kemiallinen hapetus ja biostimulaatio. Kyseiset menetelmät olivat lähtökohtaisesti parhaiten sopivimpia vaihtoehtoja kohteen dieselillä pilaantuneen maaperän kunnostukseen. Työ aloitettiin kohteen maaperän kairaustutkimuksilla ja näytteenotolla, missä onnettomuuspaikalta otettiin talteen pilaantunutta maata ja lähetettiin Lahteen laboratorioon. Pilaantuneesta maasta rakennettiin laboratorio-olosuhteissa pilotointimallinnus, minkä avulla kunnostusmenetelmien toimivuutta testattiin laboratorio-olosuhteissa noin 3,5 kuukauden ajan. Pilotointitulosien mukaan parhaimmaksi kunnostusmenetelmäksi todettu menetelmä valittiin kohteen jatkokunnostusmenetelmäksi.</p>	
Avainsanat Pilaantunut maaperä, in situ, kemiallinen hapetus, biostimulaatio	
Julkinen	

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Environmental Technology			
Author(s) Jukka-Pekka Tervo			
Title of Thesis Choosing of Remediation Method for Fuel Contaminated Soil, Iisalmi Eteläntie Pilot Experiments			
Date	9 April 2013	Pages / Appendices	61 / 11
Supervisor(s) Ms Merja Tolvanen, Principal Lecturer			
Client Organisation /Partners Ramboll Finland Oy			
<p>Abstract</p> <p>The aim of this final project was to choose through pilot experiments an in-situ follow-up remediation method for soil contaminated by a tank truck accident. The chosen remediation method will be presented in the spring of 2013 by the client organization Ramboll Finland Oy to the environmental officials as the remediation method for the accident site. The accident took place in the of summer 2010 in Eteläntie, Iisalmi, where 4000 liters of gasoline and diesel got to the ground. By the summer of 2011 around 1800 to 2200 liters of fuel based hydrocarbons, mostly gasoline fractions, were removed from the site through remediation. The remaining hydrocarbons were diesel. The accident site is located in a groundwater area important to the water acquisition. The final project was made in collaboration with the University of Helsinki in The Departmanet of Environmental Scienses of Lahti.</p> <p>The remediation methods chosen for the study were the chemical oxidation and biostimulation method. These methods were known to be best suited alternatives for remediating soil contaminated by diesel. The project started by obtaining contaminated soil samples from the accident site by drilling and sending the samples to the laboratory in Lahti. A pilot model was built from contaminated soil in the laboratory environment and was used to experiment the functionality of the remediation methods for 3.5 months. The most suitable remediation method according to the pilot experiments was chosen as the follow-up remediation method for the site.</p> <p>As a result of the research, on the pilot experimenting scale, not enough proof was found of the functionality of Fenton reaction based chemical oxidation. Biostimulation was proved to be functional as expected with the contaminated soil of the site in the pilot experiment modeling. In biostimulation the concentration of the hydrocarbon diesel fractions was reduced in a linear way to 57 % of the original concentration over time in 3.5 months. Thus biostimulation was chosen as the follow-up remediation method for the site.</p>			
Keywords Contaminated soil, in situ, chemical oxidation, biostimulation			
Public			

ESIPUHE

Pilaantuneiden maaperien tutkiminen ja kunnostaminen on yksi monista ympäristötekniikan insinöörejä työllistävistä suuntautumisaloista. Elokuussa 2010 aloitin harjoittelijana Ramboll Finland Oy:ssä, jolloin aloin tutustumaan pilaantuneisiin maaperiin liittyviin töihin. Harjoittelusopimus on ajanmyötä muuttunut työsopimukseksi ja sain yritykseltä myös mielenkiintoisen käytännön työhön liittyvän opinnäytetyön aiheen.

Suuret kiitokset opinnäytetyöstä kuuluu työn toimeksiantajalle, joka antoi mahdollisuuden tehdä mieluisan opinnäytetyön. Erityisesti haluaisin kiittää toimeksiantajan ryhmäpäällikköä Ari Kolehmaiselta, jolta sain aina apua ja neuvoja työn etenemiseksi. Kiitokset kuuluu myös opinnäytetyön toteutuksessa mukana olleille Helsingin yliopiston ympäristöbiotekniikan professorille Martin Romantschukille, Harri Talvenmäelle ja Nordic Envicon Oy:n Hannu Silvennoiselle. Yliopettaja Merja Tolvasta haluaisin kiittää koko ympäristötekniikan aikaisista opinnoistani ja myös tämän opinnäytetyön ohjaamisesta.

Kuopiossa 9.4.2013

Jukka-Pekka Tervo

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	7
2	PILAANTUNUTTA MAAPERÄÄ KOSKEVA LAINSÄÄDÄNTÖ	8
2.1	Maaperän pilaaminen ja puhdistustarpeen arviointi	8
2.2	Kynnys- ja ohjearvojen sekä taustapitoisuuksien käyttö arvioinnissa.....	8
2.3	Pohjaveden pilaaminen	9
2.4	Kunnostuksen ilmoitus tai ympäristölupa.....	10
2.5	Kunnostuksen yleissuunnitelma.....	10
3	ÖLJYHIILIVEDYT MAAPERÄSSÄ	12
3.1	Öljyhiilivedyllä pilaantunut maa-aines, kynnys- ja ohjearvot.....	12
3.2	Öljyhiilivetyjen ominaisuuksia	13
3.3	Öljyhiilivetyjen käyttäytyminen maaperässä.....	14
3.4	Öljyhiilivetyjen aiheuttamat terveysriskit	14
3.5	Öljyhiilivetyjen aiheuttamat pohjaveden pilaantumisriskit	14
4	PILAANTUNEEN MAAPERÄN PUHDISTUSMENETELMÄT	16
4.1	Pilaantuneen maaperän kunnostusmenetelmät	16
4.2	In situ -menetelmät.....	17
4.2.1	Biostimulaatio.....	17
4.2.2	Kemiallinen hapetus	19
4.2.3	Muita in situ -menetelmiä	21
4.3	On site -menetelmät.....	24
4.4	Off site -menetelmät.....	25
5	KUNNOSTUSKOHTTEEN KUVAUS JA TAUSTATIEDOT	29
5.1	Iisalmen Eteläntien onnettomuuspaikan taustatiedot ja aiemmat kunnostukset.....	29
5.2	Peltosalmi – Ohenmäen pohjavesialue ja veden laatu	31
5.3	Kohteen lähtötilanne ja seuranta.....	33
5.3.1	Pohjavesi	33
5.3.2	Aiempien kunnostusten maaperän tutkimukset ja jäännöspitoisuudet.....	34
6	PILOTOINTIKOKEET LABORATORIO-OLOSUHTEISSA	36
6.1	Tutkimuksen tavoitteet ja toimintaperiaate.....	36
6.1.1	Pilotointikokeen maanäytteiden ottaminen 11.7.2012.....	37

6.1.2	Uusintanäytteenotto 29.8.2012.....	39
6.2	Kokeen pystytys ja maanäytteiden lähtöanalyysit	41
6.3	Pilotointikokeiden kulku, seuranta ja kokeissa tehdyt muutokset	42
6.3.1	I-vaihe.....	42
6.3.2	II-vaihe	45
6.4	Pilotointimallinnoksen tulosten tarkastelu	46
6.5	Kunnostusmenetelmän valinta ja fraktiointi	49
7	KUNNOSTUKSEN TOTEUTUS JA YLEISSUUNNITELMA.....	52
7.1	Lainsäädännölliset velvoitteet ja kunnostuksen yleissuunnitelma	52
7.1.1	Kunnostuksen tarve ja jäännöspitoisuustavoitteet.....	52
7.1.2	Kunnostuksen toteuttaminen biostimulaatiolla	53
7.1.3	Laadun valvonta	55
7.1.4	Toiminta poikkeuksellisissa tilanteissa.....	56
7.1.5	Työsuojelu	56
7.1.6	Jälkiseuranta	56
8	YHTEENVETO.....	58
LÄHTEET		
LIITTEET		
Liite 1 Säiliöauto-onnettomuuspaikka (1 sivu)		
Liite 2 Pilotoinnin suunnitelma (2 sivua)		
Liite 3 Putkikoe (8 sivua)		

1 JOHDANTO

Juhannusaattona 25.6.2010 aamuyöstä Iisalmen Eteläntiellä tapahtui säiliöauto-onnettomuus. Säiliöauton perävaunussa ollutta bensiiniä ja dieseliä pääsi valumaan maaperään noin 4 000 litraa. Onnettomuuspaikka sijaitsi vedenhankintaa varten tärkeällä pohjavesialueella. Ensitorjuntatöiden jälkeen kohteessa suoritettiin massanvaihto, jossa poistettiin öljyhiilivedyillä pilaantuneet maa-ainekset siinä laajuudessa, kuin se kaivuteknisesti oli mahdollista. Massanvaihto ulottui noin kolmen metrin syvyyteen saakka. Kaivutöillä polttoaineita saatiin poistettua maaperästä noin 200 - 400 litraa. Onnettomuuspaikan puhdistusta jatkettiin in situ -kunnostuksena huokoskaasumenetelmällä, jossa maaperän syvemmissä osissa olevat öljyhiilivedyt poistettiin maaperän huokostilasta kaasuna. Huokoskaasukäsittelyn toteutti Nordic Envicon Oy Pohjois-Savon ELY-keskuksen ja ulkopuolisen ympäristötekniikan asiantuntijan Groundia Oy:n (nykyään Ramboll Finland Oy) valvonnassa. Yhteensä massanvaihtona ja huokoskaasukäsittelyllä maaperästä saatiin poistettua kesäkuuhun 2011 mennessä noin 1 800 - 2 200 litraa öljyhiilivetyä. Huokoskaasukäsittelyn jälkeen tehdyissä lisätutkimuksissa laboratorioanalyysien perusteella huokoskaasupuhdistuksella maaperästä saatiin poistettua hiilivetyjen kevyitä jakeita, mutta ei riittävästi keskiraskaita jakeita. Käytännössä keskiraskaat jakeet ovat dieseliä, kevyet jakeet bensaa. Keskiraskaat jakeet ovat tunnetusti huokoskaasukäsittelyssä vaikeammin poistettavia kuin kevyet jakeet, koska ne eivät höyrysty kevyiden jakeiden kaltaisesti, eikä niitä siten saada niin helposti poistettua maaperästä.

Tämän työn tavoitteena on löytää kohteeseen soveltuva in situ -jatkokunnostusmenetelmä keskiraskaille diesel-jakeille. Kohteen olosuhteet huomioon ottaen in situ -menetelmistä kemiallinen hapetus ja biostimulaatio ovat lähtökohtaisesti parhaiten sopivimpia vaihtoehtoja käytännön kunnostusta ajatellen. Opinnäytetyö tehdään Helsingin yliopiston kanssa yhteistyössä Lahden ympäristötieteiden laitoksen toimitiloissa. Työ aloitetaan maaperän kairaututkimuksilla ja näytteenotolla, jossa onnettomuuspaikalta otetaan talteen pilaantunutta maata ja lähetetään Lahteen laboratorioon. Laboratoriossa pilaantuneesta maasta rakennetaan laboratorio-olosuhteissa pilotointimallinnus, jonka avulla pilaantuneelle maalle aletaan selvittää parasta mahdollista in situ -kunnostusmenetelmää. Tehtyjen tutkimuksien mukaan parhaimmaksi puhdistusmenetelmäksi todettu menetelmä valitaan kohteen kunnostusmenetelmäksi, jonka pohjalta työn toimeksiantaja Ramboll Finland Oy laatii myöhemmin kohteen kunnostukseen liittyvän yleissuunnitelman. Yleissuunnitelman avulla in situ -kunnostuksiin erikoistunut urakoitsija tulee toteuttamaan kesän 2013 aikana kohteen maaperän kunnostuksen.

Tässä opinnäytetyössä esitellään ensin pilaantuneeseen maaperään ja pohjaveteen liittyvää ympäristölainsäädäntöä. Tämän jälkeen kerrotaan tarkemmin kemiallisesta hapetuksesta ja biostimulaatiosta kunnostusmenetelminä sekä esitellään yleisellä tasolla muita erilaisia in situ, on site ja off site -menetelmiä. Seuraavaksi esitellään kohteen taustatiedot ja lopuksi työssä kerrotaan kohteeseen tehtyjen pilotointitutkimuksien suunnittelusta, toteutuksesta ja tuloksista, joiden mukaan kohteen jatkokunnostusmenetelmä lopulta valittiin.

2 PILAANTUNUTTA MAAPERÄÄ KOSKEVA LAINSÄÄDÄNTÖ

2.1 Maaperän pilaaminen ja puhdistustarpeen arviointi

Ympäristöhallinnon ohjeessa 2 / 2007 esitetään seuraavaa:

Maaperän pilaaminen on kielletty ympäristönsuojelulaissa (86/2000). Maaperän pilaamiseen liittyvän lain 7 §:n mukaan maaperän laatua ei saa huonontaa jättämällä tai päästämällä sinne jätettä tai muuta ainetta, joka voi

- vaarantaa tai haitata ihmisen terveyttä tai ympäristöä
- vähentää viihtyisyyttä tai
- muuten loukata yksityistä tai yleistä etua (Ympäristöministeriö 2007, 14.)

Maaperän pilaamiskiellot ja ympäristönsuojelulain yleiset periaatteet (YSL 4 §) tähtäävät siihen, että haitallisten aineiden vaikutukset ympäristössä estetään ennakolta tai, mikäli niitä ei voida kokonaan estää, rajoitetaan mahdollisimman vähäisiksi. Näiden periaatteiden huomioon ottaminen vaikuttaa siten myös maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointiin (Ympäristöministeriö 2007, 14.)

Maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnissa noudatetaan valtioneuvoston asetusta 214/2007. Asetuksen mukaan maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnin on perustuttava ympäristönsuojelulain pilaamiskiellon mukaisesti kohdekohtaiseen arvioon maaperässä olevien haitallisten aineiden mahdollisesti aiheuttamasta vaarasta tai haitasta terveydelle tai ympäristölle. Maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi on tarpeellista alueilla, joilla on harjoitettu tai harjoitetaan toimintaa, jossa haitallisia aineita on voinut joutua ympäristöön. Arviointi tulee yleensä ajankohtaiseksi, kun ympäristössä havaitaan kohonneita haitta-ainepitoisuuksia tai niiden mahdollisesti aiheuttamia haitallisia vaikutuksia, kun ympäristöä mahdollisesti pilannut toiminta alueella päättyy, kun alueen maankäyttö muuttuu tai pilaantuneeksi epäilty alue on yritys- ja kiinteistökauppojen kohteena. (Valtion ympäristöhallinto.)

Valtioneuvoston asetuksen 214/2007 2 §:n mukaan maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnissa on otettava huomioon:

- maaperässä todettujen haitallisten aineiden pitoisuudet, kokonaismäärä, ominaisuudet, sijainti ja taustapitoisuudet
- maaperä- ja pohjavesiolosuhteet alueella sekä tekijät, jotka vaikuttavat haitallisten aineiden kulkeutumiseen ja leviämiseen alueella ja sen ulkopuolella
- alueen ja sen ympäristön ja pohjaveden nykyinen ja suunniteltu käyttötarkoitus.
- altistusmahdollisuus haitallisille aineille lyhyen ja pitkän ajan kuluessa
- altistumisen seurauksena terveydelle ja ympäristölle aiheutuvan haitan vakavuus ja todennäköisyys sekä haitallisten aineiden mahdolliset yhteisvaikutukset
- käytettävien tutkimustietojen ja muiden lähtötietojen sekä arviointimenetelmien epävarmuus. (Valtion ympäristöhallinto.)

2.2 Kynnys- ja ohjearvojen sekä taustapitoisuuksien käyttö arvioinnissa

VNa 214/2007 mukaan arviointiin on ryhdyttävä silloin, kun yhden tai useamman haitallisen aineen pitoisuus maaperässä ylittää asetuksen mukaisen kynnysarvon tai alueen taustapitoisuuden, mikäli tämä on kynnysarvoa

korkeampi. Tällöin arviointitarve ei koske kohteita, joissa kynnsarvon ylitykset johtuvat maaperässä luontaisesti esiintyvien haitta-aineiden kohonneista pitoisuuksista (Valtion ympäristöhallinto.)

Arvioinnin apuna käytetään asetuksen liitteessä säädettyjä ohjearvoja. Maaperää pidetään pilaantuneena ohjearvojen ylittyessä, jollei asetuksen mukaisessa menettelyssä ole todettu riskien olevan hyväksyttäviä kohonneista pitoisuuksista huolimatta. Pilaantuneisuuden vertailuarvona käytetään teollisuus-, varasto- ja liikennealueilla tai muilla vastaavilla alueilla ylempää ohjearvoa ja yleensä asuin- ja virkistysalueilla alemmaa ohjearvoa. Maaperän pilaantuneisuuden ja taustapitoisuuksien selvittämiseksi on otettava näytteitä, jotka edustavat riittävän hyvin tutkittavaa kohdealuetta, sekä sen maaperää ja pohjavettä. Haitallisten aineiden tutkimusten tulee perustua standardoituihin tai niitä luotettavuudeltaan vastaaviin tutkimusmenetelmiin. (Valtion ympäristöhallinto.)

2.3 Pohjaveden pilaaminen

Haitalliset aineet voivat kulkeutua maaperästä pohjaveteen. Pohjavedessä aineet leviävät pohjavesivirtauksen mukana. Kulkeutumiseen vaikuttavat muun muassa pohjaveden virtaussuunta ja maaperän ominaisuudet pohjavesikerroksessa sekä haitta-aineiden ominaisuudet. (Ympäristöministeriö 2007, 16.)

Ympäristöhallinnon ohjeessa 2 / 2007 esitetään seuraavaa:

Maaperän haitalliset aineet saattavat kulkeutua ja pilata myös muita ympäristön osia, esimerkiksi pinta- ja pohjavesiä, vesistön pohjakerrostumia tai ne saattavat kertyä eliöihin ja kasveihin. Kokonaiskuvan saamiseksi alueen pilaantuneisuudesta tulee arviointiin tarvittaessa sisällyttää myös muiden ympäristönsuojelun arviointia. (Ympäristöministeriö 2007, 16.)

Ympäristönsuojelulaki (86/2000) kieltää pohjaveden pilaamisen (8 §, pohjaveden pilaamiskielto). Lain mukaan pohjaveteen ei saa päästä haitallisia aineita siten, että:

- tärkeällä tai muulla vedenhankintakäyttöön soveltuvalla pohjavesialueella pohjavesi voi käydä terveydelle vaaralliseksi tai sen laatu muutoin olennaisesti huonontua
- toisen kiinteistöllä oleva pohjavesi voi käydä terveydelle vaaralliseksi tai kelpaamattomaksi tarkoitukseen, johon sitä voitaisiin käyttää tai
- toimenpide vaikuttamalla pohjaveden laatuun muutoin saattaa loukata yleistä tai toisen yksityistä etua (Ympäristöministeriö 2007, 16.)

Pohjaveden pilaantuneisuutta arvioidaan yleisesti ympäristönsuojelulain ja terveysperusteilla annettujen säädösten perusteella. Talousvetenä käytettävän pohjaveden puhdistustarpeen ja -tavoitteiden määrittämisessä tulee ottaa huomioon Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksien 461/2000 ja 401/2001 asettamat talousveden laatuvaatimukset ja -suositukset. Asetuksissa on esitetty lisäksi terveysriskien perusteella määritellyt enimmäispitoisuudet talousvedessä mahdollisesti esiintyville

haitta-aineille. Pohjaveden kemiallisen laadun arvioinnissa voidaan lisäksi käyttää viitearvoina VNa 341/2009 mukaisia ympäristölaatumormeja. (Ympäristöministeriö 2007, 16 - 17.)

2.4 Kunnostuksen ilmoitus tai ympäristölupa

Pilaantuneen maaperän kunnostukseen voidaan ryhtyä tekemällä siitä ilmoitus ympäristöviranomaiselle tai hakemalla kohteen puhdistamiseen liittyvä ympäristölupa. Toimivaltainen ympäristöviranomaisena tekee ilmoituksen tai ympäristölupahakemuksen johdosta päätöksen, jossa muun muassa asetetaan puhdistustyön lopputulokselle puhtausvaatimukset ja annetaan tarvittaessa puhdistustyön toteutusta koskevia määräyksiä. Pääsääntöisesti toimivaltaisia lupa- ja valvontaviranomaisia ovat alueelliset elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskukset eli ELY-keskukset sekä aluehallintovirastot eli AVI. Myös jotkin kunnat voivat toimia toimivaltaisina viranomaisina. Puhdistamishankkeen edellyttämistä menettelyistä säädetään ympäristönsuojelulaissa (86/2000) ja -asetuksessa (169/2001). Puhdistamista koskeva asia ratkaistaan yleensä ilmoitusmenettelyssä. Edellytyksenä on, että pilaantuneen alueen laajuus ja maaperän pilaantumisen aste on riittävästi selvitetty ja maaperän puhdistamisessa noudatetaan yleisesti käytössä olevaa hyväksyttävää puhdistusmenetelmää eikä toimenpiteillä aiheuteta ympäristön pilaantumista (YSL 78 §). (Suomen ympäristökeskus 2010, 21.)

Ympäristönsuojeluasetuksessa (169/2001) on määrätty ympäristölupahakemuksessa (YSA 9 - 12 §) ja pilaantuneen maaperän puhdistamista koskevassa ilmoituksessa (YSA 24 - 25§) esitettävät tiedot kuten puhdistettavan kiinteistön tai kohteen tila, käytettävät puhdistusmenetelmät ja puhdistuksen toteutus. Tiedot esitetään pääpiirteissään hakemus- tai ilmoituslomakkeella ja tarvittaessa tarkemmin erillisessä Kunnostuksen yleissuunnitelma -liitteessä. Puhdistamista koskevassa ilmoituksessa tai ympäristölupahakemuksessa ja kunnostuksen yleissuunnitelmassa tulee kuvata selkeästi ja yhdenmukaisesti kunnostuksen tavoitteet ja toimenpiteet tavoitteiden saavuttamiseksi. Niissä ei esitetä vaihtoehtoisia puhdistusmenetelmiä, mutta vaihtoehtoja voidaan verrata perusteltaessa menetelmän valintaa. Kunnostussuunnitelmassa epävarmoja, epäselviä tai tulkinnanvaraisia toimenpiteitä ei selosteta. (Suomen ympäristökeskus 2010.)

2.5 Kunnostuksen yleissuunnitelma

Lainsäädännössä on määrätty ympäristölupahakemuksessa ja pilaantuneen maaperän puhdistamista koskevassa ilmoituksessa esitettäväksi tiedot, muun muassa puhdistettavan kiinteistön tilasta, käytettävästä puhdistusmenetelmästä ja puhdistuksen toteutuksesta. Käytännöksi pilaantuneiden maaperien kunnostuksessa on muodostunut, että tiedot esitetään pääpiirteissään hakemus- tai ilmoituslomakkeella ja tarkemmin erillisessä Kunnostuksen yleissuunnitelma -liitteessä. Kunnostuksen yleissuunnitelma toimii siten pohjana kunnostuksen tekniselle toteutussuunnitelmalle, jossa esitetään yksityiskohtaisemmin kunnostuksen toteutustapa yleissuunnitelmassa määritetyille toimenpiteille. (Suomen ympäristökeskus 2010, 2.)

Kunnostushankkeen suunnittelun eri osapuolten, kuten viranomaisten, suunnittelijoiden, urakoitsijoiden ja työn tilaajien, apuna käytetään vuonna 2001 laadittua Pilaantuneen maa-alueen kunnos-

tuksen yleissuunnitelma -opasta, joka on vaikuttanut keskeisesti kunnostussuunnitelmien sisällön ja tason kehittymiseen sekä yleisten käytäntöjen vakiintumiseen. Oppaan sisältöä on tarkistettu vuonna 2010 VNa 214/2007 voimaantulon jälkeen. Asetuksen edellyttämät muutostarpeet kunnostussuunnittelussa on sisällytetty yleissuunnitelma -oppaaseen. Pilaantuneen maa-alueen kunnostuksen yleissuunnitelma -opas on laadittu ympäristöministeriön rahoituksella Suomen ympäristökeskuksessa. (Suomen ympäristökeskus 2010, 2.)

3 ÖLJYHIILIVEDYT MAAPERÄSSÄ

3.1 Öljyhiilivedyillä pilaantunut maa-aines, kynnys- ja ohjearvot

VNa:ssa 214/2007 asetettuja ohje- ja kynnysarvoja käytetään apuna, kun arvioidaan eri haitta-aineita sisältävien maa-alueiden puhdistamis- ja kunnostamistarvetta. Maaperässä olevalle öljylle eli öljyhiilivedyille ja sen eri jakeille on asetuksessa luokiteltu kynnys- ja ohjearvot. Taulukkoon 1 on koottu asetuksen liitteenä olevat eri öljyjakeiden ohje- ja kynnysarvot maaperässä (Ympäristöministeriö 2007, 203). Öljyhiilivetyjakeet jaotellaan hiililuvun C_n perusteella kolmeen osaan eli bensiinijakeet $C_5 - C_{10}$, keskitisleet $>C_{10} - C_{21}$, ja raskaat öljyjakeet $>C_{21} - C_{40}$, sekä lisäksi kahdesta viimeksi mainitusta koostuva kynnysarvojen määrittämisessä käytettävä öljyjakeiden summapitoisuus $>C_{10} - C_{40}$. (Ympäristöministeriö 2007, 203 - 204.)

TAULUKKO 1. Valtioneuvoston asetuksen 214/2007 mukaiset kynnys- ja ohjearvot öljyhiilivetyjakeille. (Ympäristöministeriö 2007, 204 - 205)

Yhdiste	Kynnysarvo mg / kg	Alempi ohjearvo mg / kg	Ylempi ohjearvo mg / kg
Bensiinijakeet ($C_5 - C_{10}$)	-	100	500
Keskitisleet ($>C_{10} - C_{21}$)	-	300	1000
Raskaat öljyjakeet ($>C_{21} - C_{40}$)	-	600	2000
Öljyjakeet, summapitoisuus ($>C_{10} - C_{40}$)	300	-	-

Kynnys- ja ohjearvojen perusteella maa-aines voidaan luokitella viiteen eri luokkaan perustuen haitta-ainepitoisuuteen:

- o Pilaantumattomat maat, joissa maa-aineksen haitta-ainepitoisuudet ovat alle kynnysarvon.
- o Pilaantumattomat maat, joissa on kohonneita haitta-ainepitoisuuksia, joissa haitta-ainepitoisuudet ovat yli kynnysarvon, mutta alle alemman ohjearvon.
- o Pilaantuneet maat, joissa haitta-ainepitoisuudet maa-aineksessa ovat yli alemman ohjearvon, mutta alle ylemmän ohjearvon.
- o Pilaantuneet maat, joissa haitta-ainepitoisuudet ylittävät ylemmän ohjearvon, mutta alittavat vaarallisen jätteen pitoisuusrajan.
- o Pilaantuneet maat, joissa haitta-ainepitoisuudet ylittävät vaarallisen jätteen pitoisuusrajan, öljyhiilivedyillä summapitoisuus $>10\ 000$ mg / kg.

Kohdekohtaisen pilaantuneisuuden ja myös puhdistustarpeen arvioinnin apuna käytetään asetuksessa olevia kynnys- ja ohjearvoja. Maaperää pidetään yleensä pilaantuneena jos yhden tai useamman haitta-aineen pitoisuus ylittää alemman ohjearvon eikä kohde kohtaisen arvioinnin perusteella ole toisin osoitettu. Maan käytöltään epäherkillä alueilla, esimerkiksi teollisuus- ja varastoalueilla pilaantuneisuuden perusarvioinnin vertailuarvona käytetään yleensä ylempiä ohjearvoja. (Valtion ympäristöhallinto.)

3.2 Öljyhiilivetyjen ominaisuuksia

Öljytuotteiden hiilivetykoostumus ja yksittäisten hiilivetyjen haitallisuus ja käyttäytyminen ympäristössä vaihtelevat, minkä vuoksi öljyjen aiheuttamia ympäristö- ja terveysriskejä ei voida tavallisesti tarkastella pelkän kokonaisöljypitoisuuden perusteella. Öljyhiilivetyjen kynnys- ja ohjearvoja voidaan käyttää tunnistettaessa alustavasti maaperään päässeen öljyn määrää, koostumusta ja mahdollisia riskejä. Öljyhiilivetyjen kynnys- ja ohjearvot eivät kuitenkaan perustu, kuten muiden haitta-aineiden kynnys- ja ohjearvot laskennalliseen riskitarkasteluun, vaan jokaiseen edellä mainittuun jakeeseen kuuluu edelleen ominaisuuksiltaan erilaisia hiilivetyjen fraktioita. Öljyhiilivetyjen yhteispitoisuudelle ei voi määrittää suoraan riskiperusteista viitearvoa johtuen C_n -jakeiden ainekohtaisista eroista kulkeutumisessa, altistumisessa ja vaikutuksissa. Siksi maaperän öljyhiilivetykoostumuksen tarkempaan selvittämiseen ja öljystä aiheutuvien ympäristö- ja terveysriskien arviointiin käytetään usein niin sanottua fraktiokohtaista lähestymistapaa, jota sovelletaan yleisesti monessa maassa. Fraktioinnissa öljyhiilivedyt jaetaan kuuteen alifaattiseen ja seitsemään aromaattiseen hiilivetyfraktioon niin sanottuun hiilikvivalenttien mukaan (Taulukko 2). Samaan fraktioon kuuluvilla hiilivedyillä oletetaan olevan samankaltaiset ominaisuudet sekä myrkyllisyyden, että ympäristökäyttäjymisen suhteen alkuperäisen öljytuotteen koostumuksesta riippumatta. (Reinikainen 2007, 150 - 151.)

TAULUKKO 2. Öljyhiilivetyjen ominaisuuksia ja jaottelu alifaattisiin ja aromaattisiin jakeisiin (Suomen ympäristökeskus 2010, 155)

Fraktio	Molekyylipaino (g / mol)	Liukoisuus veteen (mg / l)	Höyrynpaine (Pa)
<i>Alifaattiset:</i>			
> $C_5 - C_6$	81	28	50007
> $C_6 - C_8$	100	4,2	8610
> $C_8 - C_{10}$	130	0,325	821
> $C_{10} - C_{12}$	160	0,0261	79
> $C_{12} - C_{16}$	200	0,00059	3,55
> $C_{16} - C_{35}$	270	0,000000999	0,172
<i>Aromaattiset:</i>			
$C_5 - C_7$	78	220	11100
> $C_7 - C_8$	92	130	3240
> $C_8 - C_{10}$	120	65	821
> $C_{10} - C_{12}$	130	25	79
> $C_{12} - C_{16}$	150	5,8	3,55
> $C_{16} - C_{21}$	190	0,65	0,172
> $C_{21} - C_{35}$	240	0,0066	0,00017

Viitearvojen määrittämiseen käytetyn laskennan perusteella on todettu, että terveysriskejä pohjaveden kautta tapahtuvassa altistuksessa voi aiheutua lähinnä aromaattisista $\leq C_{21}$ öljyhiilivedyistä. Alifaattisille fraktioille $>C_{10}$ lasketut turvalliset juomavesipitoisuudet ylittävät selvästi aineiden teoreettiset enimmäisvesiliukoisuudet, eikä vesiliukoisimpien alifaattisten jakeiden esiintyminen maaperässä riskien kannalta riittävän suurina pitoisuuksina ole yleensä todennäköistä. (Reinikainen 2007, 157.)

3.3 Öljyhiilivetyjen käyttäytyminen maaperässä

Poltto- ja voiteluaineina käytettävät mineraaliöljyt ovat vettä kevyempiä orgaanisia kemikaaleja, jotka voivat esiintyä maaperässä omana veteen liukenemattomana faasinaan. Öljyjen esiintymiseen ja kulkeutumiseen maaperässä vaikuttavat öljypäästön luonne ja öljyn ominaisuudet, esimerkiksi tiheys ja viskositeetti. Lisäksi kulkeutumiseen vaikuttavat pilaantuneen kohteen maaperäolosuhteet, joista esimerkkeinä raekoko, huokoisuus, vesipitoisuus ja kerrosrakenne. Veteen liukenemattoman faasin lisäksi öljyn sisältämät hiilivedyt voivat esiintyä maaperässä maa-ainekseen sitoutuneena, huokos- ja pohjaveteen liunneena tai haihtuneena huokoskaasussa. Yksittäisten hiilivetyjen molekyyli- ja rakenneominaisuudet säätelevät aineiden jakautumista eri faasien välillä ja siten yhdessä maaperän ominaisuuksien kanssa vaikuttavat niiden käyttäytymiseen. (Reinikainen 2007, 150.)

Päästessään maaperään öljy kulkeutuu painovoiman vaikutuksesta alaspäin, jolloin öljyä imeytyy maaperän vapaisiin huokosiin. Kapillaarivoimien vaikutuksesta osa öljystä pidättyy pisaroina maan huokostilaan niin sanotuksi jäännösfaasiksi. Hienorakeisissa maalajeissa esimerkiksi savessa ja siltisissä kapillaarivoimien vaikutus ja maan pidätyskapasiteetti on suurempi kuin karkearakeisissa maalajeissa. Lisäksi maalajille ominainen pidätyskyky kasvaa suhteessa öljyn viskositeettiin. (Reinikainen 2007, 150 - 151.)

3.4 Öljyhiilivetyjen aiheuttamat terveysriskit

Yleisesti polttoaineperäiset hiilivedyt luokitellaan terveydelle haitallisiksi, joskin öljyhiilivetyjen akuutti myrkyllisyys oletetaan suhteellisen alhaiseksi. Öljyhiilivetyjen kvantitatiivisessa terveysriskien arvioinnissa tarkastellaan tavallisesti erikseen syöpäriskiä sekä muihin terveysvaikutuksiin perustuvia riskejä. Syöpäriski arvioidaan maaperässä esiintyvien syöpävaarallisten hiilivetyjen, käytännössä bentseenin ja karsinogeenisten PAH-yhdisteiden perusteella (Reinikainen 2007, 155). Polttoaineen haitalliset vaikutukset johtuvat usein polttoaineseoksen yksittäisistä yhdisteistä. Hengittäminen korkeissa pitoisuustasoissa ärsyttää keuhkoja, ihoa ja nieltäessä vatsan limakalvoja sekä toistuva ihoaltistuminen voi aiheuttaa ihon kuivumista ja myös ihottumaa. Työperäisestä altistumisesta arvioidaan aiheutuvan haittaa, mikäli altistumisen määrä ylittää ilmoitetun HTP-arvon. (Sosiaali- ja terveysministeriö 2012.)

3.5 Öljyhiilivetyjen aiheuttamat pohjaveden pilaantumiskit

Öljyhiilivetyjen aiheuttamiin pohjaveden pilaantumiskitihin vaikuttaa merkittävästi se, millaista öljytuotetta maaperässä esiintyy. Käyttäytyminen ja kulkeutuminen riippuvat merkittävästi päästön

vesiliukoisuudesta. Esimerkiksi raskaiden öljyjakeiden hiilivedyt pidättyvät voimakkaasti maaperään, eivätkä käytännössä liukene lainkaan veteen. Tämän vuoksi niistä ei myöskään voi yleensä aiheutua laaja-alaista pohjaveden pilaantumista. Suurimmillaan pohjaveden pilaantumisriski on yleensä koh-teissa, joissa maaperään on päässyt kevyitä öljyjakeita eli bensiiniä. Tällöin riskinarvioinnissa selvite-tään yleensä vähintään bensiinissä olevien vesiliukoisten bentseenin, tolueenin, etyylibentseenin ja ksyleenin eli BTEX-yhdisteiden ja bensiinin lisäaineena käytettävän metyyli-teri-butyylieetterin eli MTBE:n esiintyminen maaperässä ja pohjavedessä sekä näiden kulkeutumisesta pohjavedelle aiheu-tuvat riskit. (Reinikainen 2007, 158.)

4 PILAANTUNEEN MAAPERÄN PUHDISTUSMENETELMÄT

4.1 Pilaantuneen maaperän kunnostusmenetelmät

Maaperän tai pohjaveden pilaantumista voivat aiheuttaa erilaiset epäorgaaniset tai orgaaniset haitta-aineet, joita joutuu maaperään ympäristölle tai terveydelle haitallisia määriä. Suomessa yleisimpiä maaperää pilanneita aineita ovat öljyhiilivedyt, raskasmetallit, kloorifenolit, furaanit, dioksiinit, liuotimet ja torjunta-aineet. Maaperä voi olla myös monipilaantunut. Maaperässä tapahtuu jatkuvasti erilaisia fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia ilmiöitä. Haitta-aineiden ja maaperän ominaisuuksista kuten aineen tiheydestä, liukoisuudesta, haihtuvuudesta, biohajoavuudesta, maalajista sekä maan pH:sta, hapetus-pelkistys -olosuhteista ja kosteudesta riippuen haitta-aineet kulkeutuvat eri kohteissa eri tavoin. Nämä vaikuttavat muun muassa pilaantumisen laajuuteen ja kohteeseen sopivan kunnostusmenetelmän valintaan. (Penttinen 2001, 7 - 8). Suomessa kaivetaan vuosittain pilaantuneita maamassoja noin 1,5 miljoonaa tonnia. Puhdistettavalla alueella paikan päällä tapahtuvat maamassojen käsittelyt eivät sisälly tähän määrään. (Valtion ympäristöhallinto.)

Suomessa pilaantuneiden maa-alueiden yleisin kunnostusmenetelmä on massanvaihto, jossa pilaantunut maa-aines kaivetaan pois muualla käsiteltäväksi. Vuonna 2008 peräti 91 % kohteista esitettiin viranomaisille toteutettavaksi massanvaihtona. Lisäksi 4 % kohteista kunnostusmenetelmäksi esitettiin osittaista massanvaihtoa yhdessä jonkun muun menetelmän kanssa. Muita yleisimpiä menetelmiä yksittäisissä kohteissa ovat olleet muun muassa pilaantuneen maa-aineksen eristys, kemiallinen hapetus, luontainen puhdistus ja haihtuvien yhdisteiden huokosilmapuhdistus. (Valtion ympäristöhallinto.)

Pilaantuneen maaperän kunnostusmenetelmiä on viime vuosina kehitetty runsaasti. Maaperän rakenteesta, haitta-aineista ja niiden määrästä riippuen eri menetelmät soveltuvat eri tavoin eri kohteisiin. Tästä johtuen kunnostusmenetelmä valitaan aina kohdekohtaisesti. Karkeasti menetelmät voidaan jakaa kolmeen osaan:

- in situ -menetelmiin, pilaantunut maaperä kunnostetaan paikan päällä pois kaivamatta
- on site -menetelmiin, maamassat kaivetaan pois, mutta puhdistetaan paikan päällä
- off site -menetelmiin, maamassat kuljetetaan muualle puhdistettavaksi.

Pilaantuneiden maa-ainesten pois kaivuuta ja vaihtamista puhtaisiin maihin kutsutaan massanvaihdoksi. Massanvaihdossa pilaantuneet maat toimitetaan jatkokäsittelyyn, yleensä pilaantuneen maan vastaanottoon ympäristöluvalla saaneelle jätteenkäsittelyasemalle. (Penttinen 2001, 8.)

Erilaiset maaperän puhdistusmenetelmät perustuvat joko fysikaalisiin, kemiallisiin tai biologisiin reaktioihin. Osa menetelmistä ei varsinaisesti tähtää haitta-aineen hävittämiseen, vaan tavoitteena on estää haitta-aineen leviämistä ja näin poistaa tai vähentää pilaantumisen aiheuttamaa ympäristö- ja terveyshaittaa. Käsittelytekniikan valintaan vaikuttavat kunnostuskohteen maaperän rakenne, haitta-aineet ja niiden määrät maaperässä. Siksi kunnostusmenetelmä valitaan aina kohdekohtaisesti, ym-

päristölainsäädännön mukaisesti parasta käyttökelpoista tekniikkaa käyttäen ja siten, ettei puhdistustoiminnasta aiheudu muuta ympäristön pilaantumista. (Valtion ympäristöhallinto.)

Seuraavassa on esitelty pääpiirteittäin Suomessa ja myös maailmalla käytössä olevia kunnostusmenetelmiä jaoteltuina in situ, on site ja off site -menetelmiin. Kemiallisesta hapetuksesta ja biostimulaatiosta on kerrottu yksityiskohtaisemmin. Huomion arvoista on, että jotkin kunnostusmenetelmät voivat kuulua useaan eri ryhmään.

4.2 In situ -menetelmät

In situ tarkoittaa menetelmää, jossa pilaantunut maaperä kunnostetaan paikan päällä ilman, että pilaantunutta maa-ainesta tarvitsee kaivaa tai vaihtaa. In situ -menetelmä soveltuu siksi erityisen hyvin käytettäväksi kohteissa, joissa kaivaminen on teknisesti hankalaa tai jopa mahdotonta, kuten rakennusten alla tai laajasti pilaantuneilla alueilla. Biologisissa in situ -kunnostuksissa maaperän olosuhteita muutetaan sellaisiksi, että maan luonnollinen biologinen toiminta tehostuu. Haitta-aineen biologinen hajoaminen nopeutuu maan alla eikä pilaantunutta maata tarvitse kaivaa. Orgaaniset haitta-aineet muuttuvat hiilidioksidiksi ja vedeksi sekä solumassaksi ja energiaksi. Kunnostuksen onnistumiseksi mikrobit tarvitsevat toimiakseen substraatin sekä happea, ravinteita, kosteutta, sopivat pH-olosuhteet, lämpöä ja aikaa. (Doranovan www-sivu.)

4.2.1 Biostimulaatio

Tehostetussa biologisessa puhdistuksessa eli biostimulaatiossa hyödynnetään maaperän ja pohjaveden luontaista mikrobikantaa. Menetelmässä on tavoitteena optimoida haitta-aineiden luonnollista biologista hajoamista maaperässä. Biostimulaatiossa haitta-aineiden biologista hajoamista tehostetaan lisäämällä maaperään ravinteita, happea, kosteutta, surfaktantteja, bakteereja ja lämpöä tarpeen mukaan. Ravinteet, happi ja muut apuaineet syötetään maaperään nesteliuksena, josta ne vapautuvat hitaasti maaperässä olevan luonnollisen bakteerikannan käyttöön. (Penttinen 2001, 14.)

Asennus

Biostimulaatiossa kunnostus suoritetaan erilaisten kaivojen ja siiviläputkien avulla, mitkä sijoitetaan maan alle. Maan alla rakenteet ovat suojassa jäätymiseltä ja mekaanisilta vaurioilta. Huolellisesti suunniteltuna asennus onnistuu vähin häiriöin. Pintamaat voidaan tarvittaessa maisemoida, jolloin myös kunnostusvaiheen aikaiset häiriöt ovat vähäisiä. (Penttinen 2001, 14.)

Kunnostusvaihe ja syöttö

Syöttö tehdään panoksittain maahan asennettavan siiviläputkiston avulla tai injektoimalla korkeapainepumpulla. Syöttöliuoksen määrä, ravinnemäärät ja seossuhteet määräytyvät kohdekohtaisesti maaperä- ja haitta-ainetietojen mukaisesti. Suunniteltu kunnostusprosessien seuranta mahdollistaa prosessien säätötoimenpiteet. Syöttöliuoksen syöttö tehdään yleensä sulan maan aikana, tavallisesti

2 - 4 kuukauden välein. Tarvittaessa kunnostusta voidaan jatkaa vähemmän intensiivisellä kunnostusjaksolla. Kunnostusajat vaihtelevat kuukausista vuosiin. (Penttinen 2001, 14 - 15.)

Ravinteet ja ilmastus

Biostimulaatiossa käytetyt ravinteet ovat ihmiselle ja ympäristölle vaarattomia, yleisesti kasvinviljelyssä käytettyjä ja biologisesti helposti hajoavia. Ravinteina käytetään yleensä erilaisia typpiyhdisteitä ja fosforia. Ravinnemäärät mitoitetaan siten, että ravinteet kuluvat maaperän bakteerien hajotustoiminnassa. Käytettävät kemikaalimäärät ovat pieniä eivätkä ne aiheuta haittaa pohjavedelle. Mikäli biostimulaatiossa käytetään bakteerien syöttöä, ne voivat olla eristetty kohteesta ja kasvatettu laboratoriossa tai nykyisin bakteereja voidaan lisätä myös kaupallisina tuotteina. Tarvittaessa kunnostuksessa maaperään voidaan syöttää ilmaa ja / tai lämpöä. Biostimulaatio -menetelmän käyttö ei aiheuta lyhyt- tai pitkäaikaista rasitusta kunnostettavalle alueelle. (Penttinen 2001, 14.)

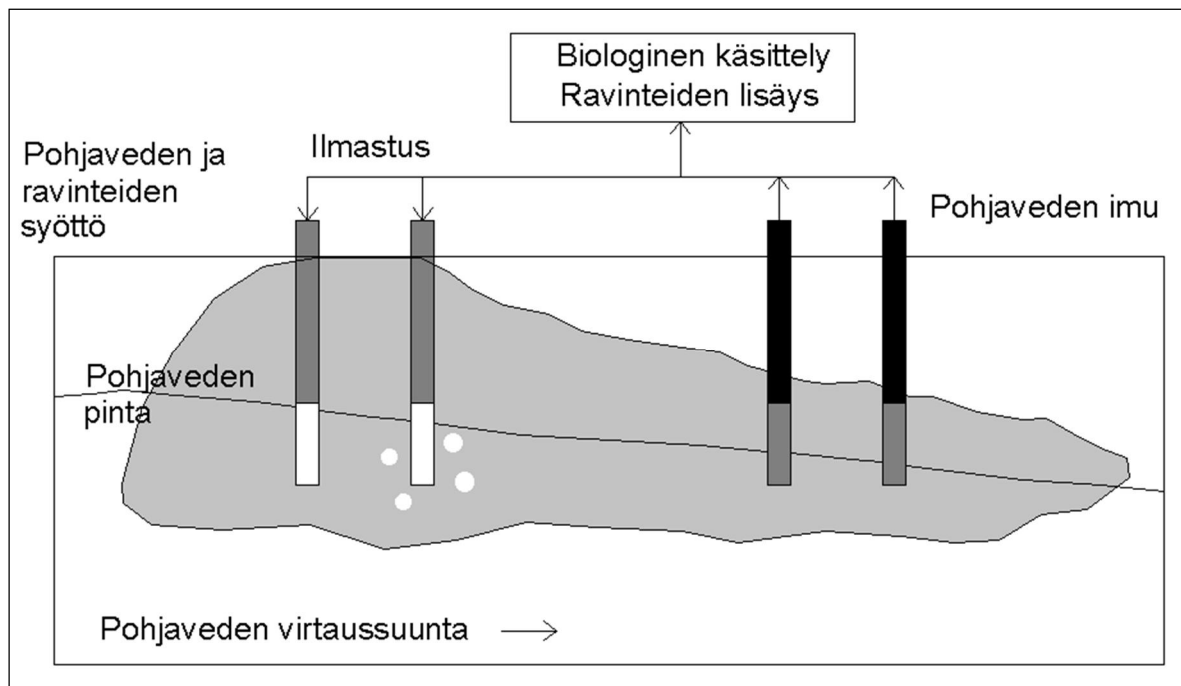
Soveltuvuus

Biostimulaatio soveltuu muun muassa dieselöljyn, bensiinin, öljyn, kreosoottien, PAH-yhdisteiden ja kloorattujen hiilivetyjen pilaaman maan kunnostukseen. Parhaiten menetelmä soveltuu suhteellisten alhaisten haitta-ainepitoisuuksien käsittelyyn. Biostimulaation soveltuvuus Suomen olosuhteisiin on melko hyvä. Suomessa maaperä heterogeeninen maaperän rakenne vaikeuttaa usein kunnostuksen suunnittelua ja vesi- ja ilmavirtojen hallintaa. Biostimulaation avulla saavutetaan samalla käsittelyllä sekä maaperän että pohjaveden puhdistuminen. Tärkeillä pohjavesialueilla ympäristöviranomaiset asettavat yleensä kunnostuspäätöksissä ravinnesyötölle rajoituksia, jotka on otettava kunnostuksessa huomioon. (Penttinen 2001, 14 - 15.)

Ongelmia / rajoituksia biostimulaatiossa (Penttinen 2001, 15):

- Biostimulaatio ei sovellu epäorgaanisille haitta-aineille.
- Ei sovellu alueille, joissa maaperä on hyvin tiivis.
- Maaperän ja pohjaveden alhainen lämpötila Suomessa hidastaa hajotustoimintaa.
- Haitta-aineiden sitoutuminen maaperän partikkeleihin voi hidastaa hajotustoimintaa.
- Mikrobit voivat muuntaa haitta-aineita haitallisempaan muotoon.
- Haitta-aineet voivat esiintyä mikrobeille myrkyllisissä pitoisuuksissa.
- Ravinneliuosten injektointi ja pohjaveden kierrätys saattaa huuhtoa haitta-aineita laajentaen pilaantuneen alueen kokoa.

- Biomassan kasvu tai raudan saostuminen voi aiheuttaa injektointikaivojen tai maahuokosten tukkeutumista.



KUVA 1. Biostimulaation kunnostusperiaate Muokattu lähteestä (Penttinen 2001, 14). Kuva J-P Tervo 2013

4.2.2 Kemiallinen hapetus

Kemiallista hapetusta pidetään lupaavana puhdistusmenetelmänä monenlaisille maaperään joutu-neille kemiallisille yhdisteille. Kemiallista hapetusta voidaan hyödyntää maaperässä ja pohjavedessä esiintyvien epäpuhtauksien hajottamiseen. Kemiallista hapetusta suoritetaan joko in situ- tai on site -menetelmänä. Kemiallinen hapetus on suhteellisen yksinkertainen puhdistusmenetelmä, jossa käytetään hapetinta hapettamaan orgaanisia haitta-aineita maaperästä. Öljyhiilivetyjä hapettaessa hapetuskemikaalina käytetään yleensä vetyperoksidia. Maaperän pH:ta joudutaan usein lasketaan, ja / tai lämpötilaa nostamaan ennen vetyperoksidin syöttöä kemiallisen hapetuksen reaktion tehostami-seksi. In situna tapahtuvan kemiallisen hapetuksen parhaita puolia puhdistusmenetelmänä on, ettei siinä muodostu suuria määriä jätettä ja puhdistus pystytään suorittamaan suhteellisen lyhyessä ajassa. Tämä tuottaa säästöjä puhdistuskustannuksiin materiaalmäärien, valvontatyöhön ja laite-huoltoon liittyvien kustannusten kautta. (Helakallio 2010, 7 - 12.)

Vaaditut olosuhteet ja hapettimen annostelumäärä

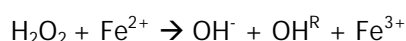
Luonnon oloissa hapetusreaktioihin eniten vaikuttavat ympäristön olosuhteet, kuten lämpötila, pH, reagenssien konsentraatio, katalyytit, reaktion sivutuotteet ja reaktiota mahdollisesti häiritsevät ai-neet. Kemikaalien annostelutavalla voidaan vaikuttaa haitta-aineen ja reagenssin kohtaamiseen. Ideaalitulanteessa syötössä saataisiin tasainen kemikaalin leviäminen pilaantuneelle alueelle. (Hela-kallio 2010, 8.)

Kemiallisen hapetuksen reaktiot tapahtuvat vedessä. Näin ollen maakerroksen kastelusta saattaa olla hyötyä, mikäli puhdistus tapahtuu kyllästymättömässä kerroksessa. Maakerrosta voidaan kosteuttaa annostelemalla suuria määriä hapetinta, keinokastelulla tai lisäämällä maahan pinta-aktiivisia aineita. Hapettimen liika annostelu saattaa kuitenkin johtaa haitta-aineiden ja reaktiotuotteiden siirtymiseen ja leviämiseen. Vaarana on haitallisten aineiden vajoaminen pohjaveteen (ITRC 2005, 21). Tehostaminen saattaa siis olla hyödyllinen keino edistää hapettimen ja epäpuhtauden välisiä kemiallisia reaktioita, mutta siihen sisältyvät riskit saattavat kuitenkin olla hyötyjä suuremmat. (Helakallio 2010, 8.)

Hapettimen syöttötavalla, määrällä ja väkevyydellä voidaan vaikuttaa puhdistustulokseen. Vaadittavan hapettimen kokonaismäärän on oltava riittävä hajottamaan maaperään pidättäytyneet veteen liuenneet ja liukenemattomat öljyhiilivetyjakeet (ITRC 2005, 42). Reaktioiden tehokas syntyminen vaatii vettä, joten annostusmäärä riippuu siitä, onko haitta-aine esiintymä kyllästyneessä vai kyllästymättömässä kerroksessa. Lisäksi täytyy huomioida häviö, joka aiheutuu hapettimen reagoiessa luontaisten pelkistävien aineiden sekä orgaanisen hiilen, suolojen ja karbonaattien kanssa. (ITRC 2005, 42.)

Vetyperoksi hapettimena ja Fentonin reaktio

Vetyperoksidi, H_2O_2 on yksi eniten käytetyistä kemikaaleista maaperän puhdistuksessa kemiallisella hapetuksella. Vetyperoksidi toimii reaktiossa hapettimena ja katalyytteinä toimivat maaperässä luontaisesti esiintyvät mineraalit. Reaktiota kutsutaan Fentonin reaktioksi. Fentonin reaktio on seuraavan reaktioyhtälön mukainen



Reaktioyhtälön mukaan vetyperoksidi ja ferrorauta (Fe^{2+}) reagoivat, jolloin syntyy hydroksyylianioni, hydroksyyliiradikaali ja ferrirautaa (Fe^{3+}). Hydroksyyliiradikaaleilla on reaktiossa pariton elektroni, mikä aiheuttaa sen korkean reaktiivisuuden. Hydroksyyliiradikaalit toimivat voimakkaina hapettimina, mitkä reagoivat useiden orgaanisten yhdisteiden kanssa). Maaperässä pH:n ollessa alle 5, reaktiossa syntyvä ferrirauta voi muuttua takaisin ferroraudaksi, jolloin reaktio voi alkaa alusta ja hydroksyyliiradikaaleja syntyy enemmän. (Helakallio 2010, 12 - 15.)

Maaperän pH:n säätö

Fentonin reaktion onnistumisen kannalta maaperän pH on ratkaiseva. pH-arvon tulisi olla maaperässä 2,5 - 3,5 välillä, viimeistään pH ollessa >6 reaktion teho heikkenee huomattavasti. Happaman olotilan saavuttaminen vaatii usein maaperän pH:n säätöä, joka on tehtävä ennen hapettimen syöttöä. pH:n säätöön käytetään tavallisimmin suolahappoa (HCl), rikkihappoa (H_2SO_4), etikkahappoa (CH_3COOH) tai muurahaishappoa ($HCOOH$). Alhainen pH saattaa aiheuttaa maaperässä esiintyvien metallien liukenemistä pohjaveteen. (ITRC 2005, 12.)

Usein vetyperoksia käytetään 4 - 20 %:n -vahvaisina liuoksina. Väkevämpiä liuoksia käytettäessä Fentonin reaktion lisäksi saattaa esiintyä muita haitallisia reaktioita, joista syntyy superhappi-ioneja, hydroperoksidi-ioneja (HO^2^-) ja orgaanisia radikaaleja. Vahvoja liuoksia käytettäessä reaktioissa syntyy lämpöä. Reaktiossa syntyvä lämpö saattaa edes auttaa haitta-aineen biologista hajoamista, koska bakteeritoiminta vilkastuu lämpötilan noustessa. (Helakallio 2010, 12 - 14.)

Asennus, kunnostusvaihe ja syöttö

Asennuksen ja syötön kannalta kemiallinen hapetus muistuttaa biostimulaatiota eli vetyperoksidiliuos syötetään maaperään joko asennettua siiviläputkisto pitkin ja / tai injektioimalla korkeapainepumpulla. Hapettimen tasainen syöttö maahan on oleellista puhdistuksen onnistumisen kannalta. Syöttötavalla voidaan vaikuttaa hapettimen leviämiseen maaperässä ja vaikuttaa siihen kuinka tehokkaasti maa-aineksessa oleva haitta-aine ja hapetin reagoivat. Usein hapetin annostellaan maaperään kaivoista, jotka on sijoitettu siten, että mahdollisimman laaja alue pilaantumasta saavutetaan kaivoihin syötettävän hapettimen avulla. Annostelussa on huomioitava, että hapetin kuluu joutuessaan maaperään, jolloin hapettimen tehokas reagointialue pienenee. (ITRC 2005, 46.) Kunnostuksessa maaperän lämpötilaa kannattaa usein nostaa, jolloin Fentonin reaktion toiminta tehostuu. Käytännössä maaperän lämpötilan nostaminen voidaan toteuttaa in situ kunnostuksissa käytettävien lämpöpuhaltimien avulla. (Penttinen 2001, 14; Silvennoinen 2013.)

Ongelmia / rajoitteita kemiallisessa hapetuksessa (Helakallio 2010, 14 - 16; Silvennoinen 2013)

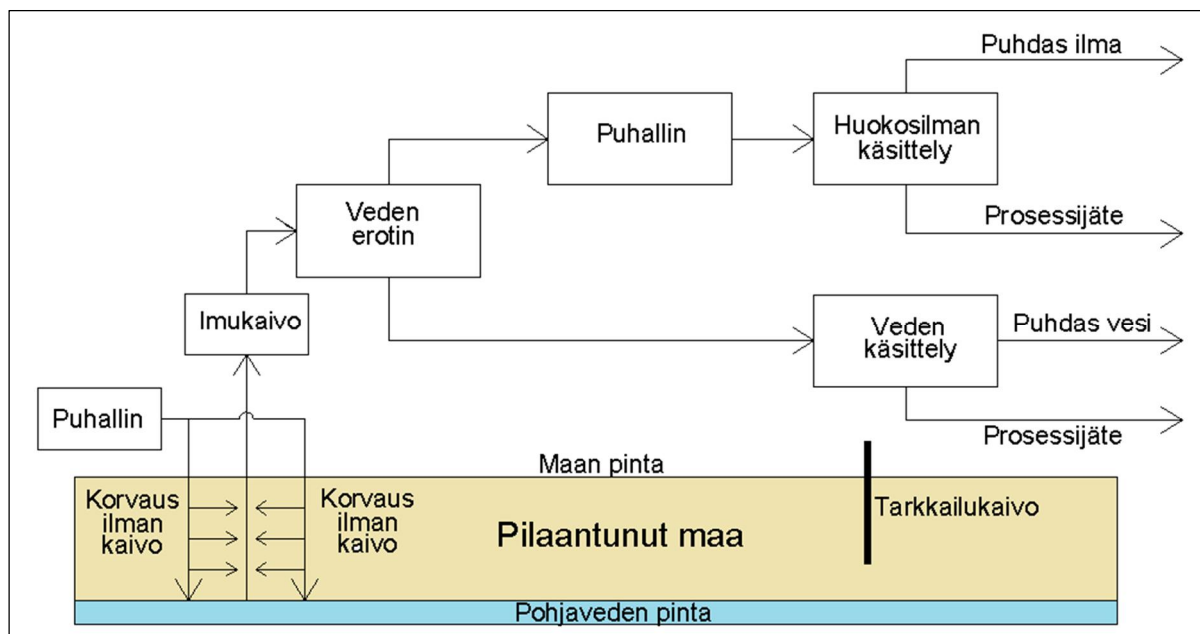
- Kemiallinen hapetusreaktio voi olla voimakas, se saattaa tuottaa painetta maaperään ja aiheuttaa vaahtoamista.
- Vetyperoksidin säilytys ja käyttö saattaa aiheuttaa ympäristö- tai terveyshaittoja.
- Ympäristö- ja terveyshaittojen ehkäisemiseksi suoritettavat toimenpiteet joudutaan selvittämään kohdekohtaisesti.
- Ennen hapetusta tehtävä maaperän pH:n säätö voi liuottaa maaperästä raskasmetalleja

4.2.3 Muita in situ -menetelmiä

Huokokaasukäsittely

Huokoskaasukäsittely soveltuu haihtuvien yhdisteiden poistamiseen maa-aineksesta. Huokoskaasukäsittelyä varten maaperään asennetaan muovisia pysty- tai vaakasiiviläputkia, joiden avulla maaperästä imetään haihtuvia hiilivetyjä ja ne hävitetään katalyyttisellä polttimella tai aktiivihiihliisuodatuksella. Haihtumisen tehostamiseksi maaperään voidaan syöttää lämmintä ilmaa. Aktiivihiihliisuodatuksen poistoilmaa tarkkaillaan ja hiili vaihdetaan riittävän usein siten, että haihtuvia hiilivetyjä ei pääse ulkoilmaan. Mikäli poistoilmassa havaitaan pitoisuuksia tai hajua, käsittely pysäytetään ja hiili vaihdetaan. Mikäli imettävässä huokoskaasussa on korkeita hiilivetypitoisuuksia, varustetaan laitteisto

back up – suodattimella. Katalyyttinen polttolaitos poistaa haihtuvat hiilivedyt 99 % tehokkuudella, joten hiilivetypäästöt ovat vähäisiä. (Penttinen 2001, 16.)



KUVA 2. Huokoskaasukäsittelyn toimintaperiaate. (Penttinen 2001, 17). Kuva J-P Tervo 2013

Elektrokineettinen pumppaus

Elektrokineettinen pumppaus ei varsinaisesti ole käsittelymenetelmä vaan menetelmä, missä vettä ja kemikaaleja voidaan liikuttaa maaperässä vaakasuuntaan ja näin ollen öljyhiilivetyjä voidaan siirtää haluttuun paikkaan. Elektrokineettisessä pumppauksessa maaperään johdetaan tasavirtaa maahan upotettujen anodien ja katodien avulla. Neste ja siihen lisätyt kemikaalit liikkuvat maaperässä anodilta katodille. Elektrokineettisessä pumppauksessa käytetään voimakasta tasavirtaa, joka voi aiheuttaa terveyshaittoja. Terveyshaittojen ehkäisemiseksi suoritettavat toimet on tutkittava kohdekohtaisesti. (Nordic Envicon Oy:n www-sivu; Penttinen 2001, 30.)

Luontainen biohajoaminen

Luontaisessa biohajoamisessa maaperän annetaan puhdistua maaperässä luontaisesti tapahtuvien biologisten, kemiallisten ja fysikaalisten prosessien vaikutuksista. Teoriassa menetelmää voidaan soveltaa orgaanisilla yhdisteillä, kuten öljyhiilivedyillä ja klooratuilla liuottimilla. Menetelmä soveltuu pilaantuneiden maiden ja myös pohjavesien puhdistamiseen. Luontaisen biohajoamisen soveltaminen vaatii huolellista haittavaikutusten seurantaa ja prosessin hallintaa. Päätavoitteena on arvioida, vähenevätkö haitta-aineiden pitoisuudet luontaisten prosessien vaikutuksesta riittävän nopeasti tavoitteisiin nähden. Mallintamisen lisäksi on seurattava haitta-ainepitoisuuksia ja niiden mahdollista leviämistä. Haitta-aineet eivät saa levitä, eikä ihmisten tai ympäristön altistumista saa tapahtua. Maaperän olosuhteet voivat muuttua maan pH:n muuttuessa tai maata kaivettaessa, esimerkiksi rakennustoimenpiteiden yhteydessä, mikä voi vaikuttaa luontaiseen puhdistumiseen. Maapartikkeleihin sitoutuneet haitta-aineet poistuvat luonnollisten prosessien vaikutuksesta Suomen olosuhteissa hyvin hitaasti, mikä rajoittaa menetelmän käyttöä ja yleistymistä. (Penttinen 2001, 10.)

Bioventing eli biologinen ilmahuuhtelu

Biologisessa ilmahuuhtelussa pilaantuneeseen maaperään pohjaveden pinnan yläpuoliseen maakerrokseen johdetaan happea tai ilmaa. Happipitoisuuden noustessa maaperässä tapahtuva biohajoaminen nopeutuu. Bioventing on teknologia, joka tehostaa luontaista in situ -biohajoamista. Happipitoisuuden parantaminen voidaan myös aikaansaada imemällä maaperästä alipaineimulla ilmaa pois. Bioventingiä voidaan käyttää haitta-aineyhdisteille, jotka hajoavat hapellisissa olosuhteissa. Menetelmä eroaa huokosilmakäsittelystä siten, että bioventing -menetelmässä ilma johdetaan maahan alhaisella paineella, jotta mikrobiaktiivisuus lisääntyisi. Maaperään johdettu ilma myös kuljettaa haihtuvia yhdisteitä biologisesti aktiiviseen kerrokseen. (Penttinen 2001, 12.)

Fytoremediaatio

Fytoremediaatiossa käytetään kasveja pilaantuneen maaperän, pohjaveden tai sedimentin kunnostamiseen. Haitta-aineet voivat olla orgaanisia tai epäorgaanisia. Fytoremediaatiota on sovellettu maailmalla muun muassa teollisuuden ja kunnallisten jätevesien käsittelyssä, myöhemmin menetelmää on käytetty pilaantuneen maan ja pohjaveden kunnostamiseen. Fytoremediaatio on kokeiltu myös kaatopaikkojen suotovesien puhdistamiseen. Useilla metalleilla, torjunta-aineilla, liuottimilla, räjähteillä, raakaöljyllä ja PAH-yhdisteillä pilaantuneiden alueiden kunnostamista fytoremediaation avulla pidetään mahdollisena. (Penttinen 2001, 18.)

Fytoremediaation etuna ovat alhaiset pääoma- ja käyttökustannukset, positiiviset maisemalliset vaikutukset, haitta-aineiden liukoisuuden pieneneminen ja maan stabiloituminen. Sitä voidaan käyttää lievästi pilaantuneilla laajoilla alueilla, joissa pilaantuminen ei ole kovin syvällä, koska menetelmän puhdistusteho ulottuu maksimissaan noin 0,5 – 1 metrin syvyyteen saakka. Lisäksi käsittelyaika on pitkä, useimmiten vuosia tai vuosikymmeniä. Näin ollen menetelmä ei sovellu kiireellisille tapauksille. Fytoremediaatio on kuitenkin yhä kehityksen alla eikä se ole lyhyen kasvukauden takia Suomen olosuhteissa kovin hyvin sovellettavissa. (Penttinen 2001, 18 - 19.)

Eristys

Eristyksellä estetään pilaantuneen maaperän sisältämien haitta-aineiden leviäminen ja kulkeutuminen ympäristöön. Eristäminen ei poista haitta-aineita maaperästä, vaan ne muodostavat edelleen tietyn ympäristöriskin, mikäli eristysrakenne jostain syystä vaurioituu. Menetelmässä pilaantunut maa-aines eristetään ympäristöstä in situ -menetelmänä, tai se siirretään ja käsitellään on site -menetelmänä siten, että sade-, pinta- ja pohjaveden pääsy pilaantuneeseen maaperään estetään. Samalla usein rajoitetaan ilman pääsyä kohteeseen ja vähennetään jätteen tai haitta-aineen reagoitua hapen kanssa. Eläinten ja ihmisten mahdollisuus joutua suoraan kosketukseen haitta-aineen tai jätteen kanssa estetään. Eristettävän kohteen pinta- ja pohjavesien hallinta ovat osa kunnostusratkaisua. Eristysratkaisuja käytetään myös kaatopaikoilla estämään jätteiden sisältämien haitta-aineiden kulkeutuminen ympäristöön. Eristäminen soveltuu parhaiten haitta-aineille, joiden luontai-

nen liikkuvuus on alhainen. Yleisimmin eristystä käytetään läjitettäessä maita, jotka ovat pilaantuneet epäorgaanisilla aineilla kuten metalleilla ja syanideilla sekä hyvin niukoilla orgaanisilla yhdisteillä, kuten PCDD:llä tai furaanilla. Menetelmää voidaan käyttää myös asbestilla pilaantuneilla maa-aineksille. Eristysmateriaaleina voidaan käyttää joko luonnon- tai synteettisiä materiaaleja. Pintaeristyksessä on tarkoitus ensisijaisesti estää sadevesien imeytyminen maa-ainekseen. Pintaeristystä käytetään kohteissa, joissa sadevesi voi huuhtoa mukaansa haitta-aineita ja suotovesi kuormittaisi ympäristöä haitallisesti. Pystyeristyksen tehtävänä on eristää pilaantunut kohde maaperässä virtaavasta pohjavedestä sekä estää pilaantuneen suotoveden pääsy ympäristöön. (Penttinen 2001, 40 - 41.)

4.3 On site -menetelmät

Pilaantuneiden maa-ainesten puhdistaminen voidaan joissain kohteissa suorittaa on site -menetelmänä, jolloin pilaantunut maa-aines kaivetaan pois, mutta puhdistuskäsittely toteutetaan paikan päällä. On site -menetelmistä on olemassa monenlaisia siirrettäviä sovelluksia, esimerkiksi siirrettäviä polttokontteja, bioreaktoreita ja huuhtelujärjestelmiä. Edellä mainittuja menetelmiä esitellään taremmin off site -menetelmien yhteydessä.

Peltohajotus

Peltokäsittely on maanpinnan muokkaukseen perustuva menetelmä, jolla voidaan käsitellä lähinnä suhteellisen helposti hajoavia aineita. Peltokäsittely voidaan suorittaa in situ tai on site -käsittelyinä, jolloin käsiteltävä maa-aines kaivetaan ylös ja käsitellään samalla alueella. Peltohajotuksen tehokkuus perustuu maan muokkaukseen, mikä yleensä tehostaa maaperässä luontaisesti olevien mikrobien hajotustoimintaa. Kokemukset peltokäsittelystä Suomessa, kuten muuallakin maailmassa liittyvät etupäässä öljyisten lietteiden jätehuoltoon. Menetelmän eräänä periaatteellisena erona muihin on se, ettei peltokäsittelyssä pyritä alustan täydelliseen puhdistukseen. Mikäli alustaa käytetään toistuvasti samaan tarkoitukseen, kuten öljylietteillä yleensä tehdään, alkaa hitaimmin hajoavista yhdisteistä tavallisesti kertyä käsittelykerrokseen mikrobitoiminnan tuottamaa niin sanottua biologista pikeä. Pike voi aikaa myöten muodostua maaperän käyttöä rajoittavaksi tekijäksi. (Penttinen 2001, 20.)

Peltokäsittelyssä mikrobien hajotustoimintaa on optimoitava ajoittaisella maan muokkauksella, pH:n säädöllä ja lannoituksella. Usein myös kosteutta tulee säätää kastelun avulla. Apuaineina voidaan käyttää myös kunnallista jätevesilietettä tai jotain muuta vastaavaa orgaanista jätettä. Ravinteiden oikeat suhteet saadaan parhaiten selville määrittämällä ne laboratoriokeihin. Peltokäsittelyaluetta valittaessa on kiinnitettävä erityistä huomiota pohjaveden suojeluun sekä estettävä alueelta mahdolliset tulevien valumavesien pääsy pintavesiin. Käsittelyalueen pohjan on oltava niin tiivis, että veden ja haitta-aineiden kulkeutuminen pohjaveteen voidaan estää. Valumavesien keräilyistä ja käsittelystä on myös huolehdittava. Menetelmä ei sovellu helposti haihtuville yhdisteille ilmapäästöjen vuoksi. (Penttinen 2001, 20 - 21.)

4.4 Off site -menetelmät

Suomessa pilaantuneet maat kunnostetaan usein off site -menetelmänä, missä pilaantunut maa-aines kaivetaan pois, korvataan yleensä tarvittaessa uudella maalla ja pilaantunut maa-aines kuljetetaan jatkokäsitteltäväksi erillisellä käsittelyalueelle tai -laitokselle, jossa varsinainen kunnostus toteutetaan käsittelypaikkakohtaisesti. (Kauppi 2006, 4.)

Massanvaihto

Massanvaihdolla tarkoitetaan pilaantuneen maan kaivamista, pois viemistä ja poistetun maa-aineksen korvaamista pilaantumattomalla maalla. Vaikka erilaisia maaperän kunnostusmenetelmiä on viime aikoina kehitetty, on massanvaihto edelleen yleisimmin Suomessa käytetty kunnostusmenetelmä. Yleensä kaivettu pilaantunut maa-aines sijoitetaan kaatopaikalle. Lievästi pilaantuneet maamassat yleensä hyöty käytetään kaatopaikkojen rakenteissa tai vanhojen suljettavien kaatopaikkojen peitoissa. Voimakkaasti pilaantuneet maamassat tulee joko sijoittaa erityiskaatopaikoille, joissa on asianmukaiset eristysrakenteet, tai maa-aines voidaan käsitellä useilla eri menetelmillä esimerkiksi kiinteyttämällä, kompostoimalla tai polttamalla. Massanvaihtoa ja kaatopaikkasijoittamista pidetään useimmiten pilaantuneen alueen riskinhallinnan kannalta tehokkaimpana ja taloudellisimpana vaihtoehtona. (Valtion ympäristöhallinto)

Kompostointi

Kompostoinnissa orgaanisia haitta-aineita hajotetaan tehostetun mikrobitoiminnan avulla. Pilaantunut maa-aines kaivetaan ja sijoitetaan kompostointiaumoihin, -altaisiin tai bioreaktoreihin. Ilmavuuden parantamiseksi kompostoitavaan massaan sekoitetaan kuohkeuttavia aineita, esimerkiksi puun kuorta, lastuja tai olkia. Aumojen huolellinen hoito ja haitta-aineiden hajoamisen seuranta ovat olennainen osa kompostointiprosessia. Kompostin riittävä hapensaanti varmistetaan kääntämällä aumat säännöllisin väliajoin tai asentamalla kompostiin ilmastointi- tai huokosimuputkia, joiden avulla kompostiaumoja voidaan myös lämmittää. Tarpeen mukaan komposti varustetaan kastelulaitteilla ja lämpöä eristävillä ja tasaisemman kosteuden takaavilla kerroksilla. Tällä tavoin edistetään tasaisen olosuhteiden muodostumista auman sisälle. Kompostimassaan on yleensä syytä lisätä ravinteita hajotusprosessin nopeuttamiseksi. pH:n säätö voi myös olla tarpeen. Kompostointi tulee suorittaa vettä läpäisemättömällä kentällä tai vastaavalla alueella, joka suojaa alueen pohjavettä. Kompostin suotovedet otetaan talteen ja tarvittaessa käsitellään. Ilmapäästöjä tulee myös tarkkailla. (Penttinen 2001, 22 - 23)

Kompostointimenetelmä ei sovellu helposti haihtuvien yhdisteiden käsittelyyn. Mikäli kompostoitava materiaali sisältää haihtuvia öljyhiilivetyjä on aumojen liiallista kääntämistä vältettävä aivan kompostoinnin alkuvaiheessa. Pienimolekyylisimmät haihtuvimmat yhdisteet hajoavat aumoissa suhteellisen nopeasti, noin 2 - 4 viikossa. Haihtumista vähennetään peittämällä komposti esimerkiksi muovilla. Kompostointia voidaan myös suorittaa hallissa tai muussa katetussa tilassa, jossa on ilmapäästöjen

keräily ja käsittelyjärjestelmä. Kompostointi soveltuu parhaiten suhteellisen helposti hajoavien öljyhiilivetyjen käsittelyyn. Tavanomainen aumakompostointi kestää Suomen oloissa vähintään kuukausia, usein vuosia. Öljytuotteista hitaimmin hajoavia ovat öljypiki ja vastaavat suurimolekyyllisiä yhdisteitä sisältävät haitta-aineet. PAH-yhdisteitä sisältävien kreosoottioljyjen ja kloorifenoleiden kompostointi on melko vaikeaa ja kompostoitumisaika pitkä. (Etelä-Karjalan jätehuolto Oy:n www-sivu; Penttinen 2001, 22 - 23)

Bioreaktorit

Bioreaktorit ovat suljettuja kompostointilaitteistoja, joissa orgaanisten haitta-aineiden biologinen hajoaminen toteutetaan. Suljetun systeemin ansiosta hajotustoiminta on helposti hallittavissa. Bioreaktoreiksi voidaan luokitella kosteudeltaan kompostikuivaa massaa käsittelevät rumpukompostorit ja lietereaktorit, joissa puhdistettava maa-aines on suspendoitu veteen. Bioreaktorit ovat täyssekoitteisia suljettuja systeemejä, joissa hajotusolosuhteet voidaan lämpötilan, kosteuden, happipitoisuuden ja ravinteiden osalta säätää muita biologisia menetelmiä paremmin. Bioreaktoreissa saavutetaan hyvä kontakti mikrobien ja haitta-aineiden välille. (Penttinen 2001, 24.)

Bioreaktoreissa hajoaminen on aumamenetelmään verrattuna huomattavasti nopeampaa, minkä vuoksi laitteita voidaan käyttää erityisesti vaikeasti hajotettavien aineiden käsittelyyn. Rumpukompostorissa sekoitus tapahtuu pyörimisliikkeellä ja laitteet ovat usein jatkuvatoimisia. Kompostiseos syötetään rummun toiseen päähän, josta massat etenevät pyörimisliikkeen ja laitteen sisärakenteiden ansiosta rummun läpi ja ulos systeemistä. Hajotusteholtaan rummut ovat tehokkaita. Maa-ainesten käsittelyssä niiden rajoittavaksi tekijäksi muodostuu helposti laitteiden mekaaninen kestävyys. Ongelmana saattaa olla myös hienojakoisen maa-aineksen tiivistyminen. Märkäreaktoreissa eli lietereaktoreissa sekoitus tapahtuu sekä liikkuvien lapojen, että ilmastuksen avulla. Reaktorialtaat voivat olla rakenteeltaan hyvin erilaisia. Reaktorit voivat olla rakenteeltaan yksinkertaisia tai hyvin monimutkaisia. Ne voivat sisältää esimerkiksi erilaisia sekoitussäiliöitä ja reaktioaltaita, jolloin voidaan käsitellä useampia eri kemikaaleja sisältävää maata samalla kertaa. Reaktorien yhteydessä voidaan käyttää erilaisia tehosteita kuten otsonia ja entsyymilisäyksiä. (Penttinen 2001, 24 - 25.)

Maan pesu

Maan pesussa sitoutuneet haitta-aineet erotetaan maa-aineksesta veden avulla. Pesutehoa voidaan parantaa pinta-aktiivisten aineiden, uuttoliuosten, pH:n säätäjien tai kelatoivien yhdisteiden avulla. Pesun avulla saadaan erotettua haitta-aineet sisältävä likainen jae ja puhdas jae. Useimmat orgaaniset ja epäorgaaniset haitta-aineet sitoutuvat maaperän savi- ja silttihiukkasiin sekä orgaaniseen ainekseen. Savi ja siltti puolestaan sitoutuvat karkeampiin maa-aineksiin pääasiassa tiivistymisen ja adheesion kautta. Pesuprosesseilla voidaan erottaa hienot maahiukkaset raskaammista, jolloin myös haitta-aineet konsentroituvat pienempään määrään maa-ainesta. Erottelu voi tapahtua partikkelien, ominaispainon, kokoon tai pintaominaisuuksiin tai näiden yhdistelmiin perustuen. Partikkelien fysi-

kaalisia ominaisuuksia hyödyntävien tekniikoiden lisäksi haitta-aineiden erottelu ja konsentroiminen voivat perustua niiden liukenemiseen tai suspendoitumiseen pesuliuoksessa. (Penttinen 2001, 26.)

Pilaantuneen maan pesu tapahtuu yleensä erillisissä pesulaitteistoissa, jotka voivat olla fyysisesti siirrettäviä tai kiinteitä. Laitteistojen kapasiteetit vaihtelevat noin 5 - 40 t / h. Siirrettävää käsittelylaitteistoa käytettäessä tulee käsittelyalueella olla tiivis asfaltti- tai vastaava pintakerros, jolla estetään pesuvesien kulkeutuminen ympäristöön. Pesua voidaan pitää esikäsittelymenetelmänä ja pesurejekti ja -vesi vaativat yleensä jatkokäsittelyä vaihtoehtoisilla puhdistusmenetelmillä. Pesuvesi voidaan myös kuumentaa, jolloin puhdistustehokkuus paranee. (Penttinen 2001, 26 - 27.)

Kiinteytys / stabilointi

Kiinteytys- tai stabilointimenetelmissä käsiteltävän materiaalin haitta-ainepitoisuutta ei pyritä pienentämään, vaan haitta-aineiden kulkeutumista ja leviämistä ympäristöön ja siten niiden haitallisuutta vähennetään sitomalla ne maa-ainekseen. Menetelmät voivat perustua sekä kemialisiin, että fyysikaallisiin ilmiöihin. Kiinteytys ja stabilointi ovat läheisiä termejä ja usein niitä käytetään synonyymeinä. Kiinteytyksellä kuitenkin tarkoitetaan prosesseja, joissa sideaine kapseloi haitta-aineet estäen niiden kulkeutumisen. Stabiloinnilla tarkoitetaan prosesseja, joilla haitta-aineiden aiheuttamaa riskiä pienennetään muuntamalla ne vähemmän liukoiseen, kulkeutuvaan tai toksiseen muotoon. Käsiteltävän materiaalin fysikaalista olomuotoa ei silloin välttämättä muuteta. (Etelä-Karjalan jätehuolto Oy:n www-sivu, Penttinen 2001, 36.)

Kiinteytyksessä / stabiloinnissa pilaantuneeseen maahan lisätään sideainetta kuten sementtiä, bitumia, kalkkia, bentoniittia, silikaatteja tai orgaanisia polymeerejä. Myös teollisuuden jätteitä ja sivutuotteita, esimerkiksi lentotuhkaa tai masuunikuonaa hyödyntäviä kiinteytys/stabilointi -menetelmiä voidaan käyttää. Pilaantuneiden maamassojen ominaisuudet vaihtelevat kohteittain, joten ennen kiinteytyksen / stabiloinnin suorittamista on poikkeuksetta etsittävä kullekin maamassalle sopiva sideaineiden sekoitussuhde sekä tehtävä liukoisuustesti, jolla varmistetaan, ettei haitta-aineita liukene yli sallitun määrän. Yleensä kiinteytystä / stabilointia käytetään off site -menetelminä, mutta soveltuvat myös on site – menetelmäksi. (Penttinen 2001, 36 - 37.)

Poltto

Korkeaa lämpötilaa käytetään haihduttamaan ja tuhoamaan hapellisissa olosuhteissa haitta-aineita pilaantuneesta maasta. Huonosti haihtuvien orgaanisten haitta-aineiden poistuminen maaperästä tapahtuu vasta yli 700 °C:een lämpötilassa. Tällöin myös maan sisältämä humus yleensä palaa kokonaan tai hiiltyy. Poltossa käytetään usein apupolttoaineita palamisen aloittamisessa ja ylläpitämisessä. Hyvin suunnitelluissa ja tehokkaissa polttolaitteistoissa poistoteho ylittää 99,99 % vaarallisille jätteille. Poistokaasut ja palamisjätteet vaativat jatkokäsittelyä. Maailmalla on useita erityyppisiä polttolaitteistoja käytössä. Polttoa voidaan käyttää sekä off site -menetelmänä, että siirrettävinä on site -käsittelyinä. (Penttinen 2001, 32 – 33.)

Terminen desorptio

Terminen desorptio on fysikaalinen menetelmä, jossa haitta-aineet erotetaan maasta lämmittämällä sitä. Käsittelylämpötila ja käytettävä aika valitaan siten, että orgaaniset yhdisteet haihtuvat, mutta eivät hapetu. Termistä desorptiota voidaan pitää esikäsittelymenetelmänä, jonka jälkeen haihtuneet haitta-aineet johdetaan jatkokäsittelyyn. Termodesorptio -menetelmissä poistokaasut käsitellään hiukkas- ja haitta-ainepäästöjen kontrolloimiseksi. Hiukaspäästöt puhdistetaan yleensä hiukkas-suodattimilla tai pesureilla. Haitta-aineet poistetaan joko kondensoimalla ja aktiivihilikkäsittelmällä kaasut, tuhoamalla ne jälkipolttolaitteistossa tai hapettamalla ne katalyyttisesti. (Penttinen 2001, 34.)

Kaatopaikkakäsittely

Pilaantunut maa-aines kaivetaan pois maasta, välivarastoidaan tai sijoitetaan loppusijoitukseen kaatopaikalle. Pilaantuneen maa-aineksen kaivua ja sijoittamista kaatopaikalle ei voida varsinaisesti pitää maaperän kunnostusmenetelmänä. Maata kaivettaessa tulee ottaa huomioon ympäristö- ja työsuojelulliset tekijät. Haitta-aineiden leviäminen ympäristöön muun muassa pölyämisen, haihtumisen tai vesien mukana on estettävä. Mikäli kunnostuskohteessa on runsaasti haihtuvia yhdisteitä, on hengityssuojaimia ja muuta suojavarustusta on tarpeen mukaan käytettävä. Pilaantuneen maa-aineksen kaivu liittyy kaatopaikkakäsittelyn lisäksi myös moneen muuhun kunnostusmenetelmään. (Penttinen 2001, 42 - 43.)

Noin puolet kaivetuista massoista ohjautuu kaatopaikoille käytettäväksi sellaisenaan kaatopaikan peitemaina tai rakenteissa. Yleensä on kyse lievästi pilaantuneista maa-aineksista, jotka eivät edellytä muuta puhdistuskäsittelyä. Yleisiä jäteasemilla tehtäviä käsittelymenetelmiä ovat kompostointi, stabilointi tai kiinteytys. Maamassoja voidaan myös käsitellä huokoskaasu- / alipainekäsittelyllä, termisesti tai pesemällä. Vastaanotettujen pilaantuneiden maa-ainesten hyötykäyttöaste on Suomessa korkea. Vuonna 2006 hyötykäyttöaste oli 84 %. Valtaosa käytetään hyödyksi kaatopaikkojen peitemaina joko ilman käsittelyä tai käsittelyn jälkeen. Pilaantuneita massoja stabiloidaan myös kaatopaikkojen rakenteisiin ja kenttiin. Lähes viidennes maamassoista käytetään lakkautettujen kaatopaikkojen sulkemiseen. Hyötykäytön ulkopuolelle jäävät kaatopaikoille loppusijoitetut ja täyttöön eristetyt massat, joita vuonna 2006 oli noin 4,5 % vastaanotetuista pilaantuneista maamassoista. (Valtion ympäristöhallinto.)

5 KUNNOSTUSKOHTTEEN KUVAUS JA TAUSTATIEDOT

5.1 Iisalmen Eteläntien onnettomuuspaikan taustatiedot ja aiemmat kunnostukset

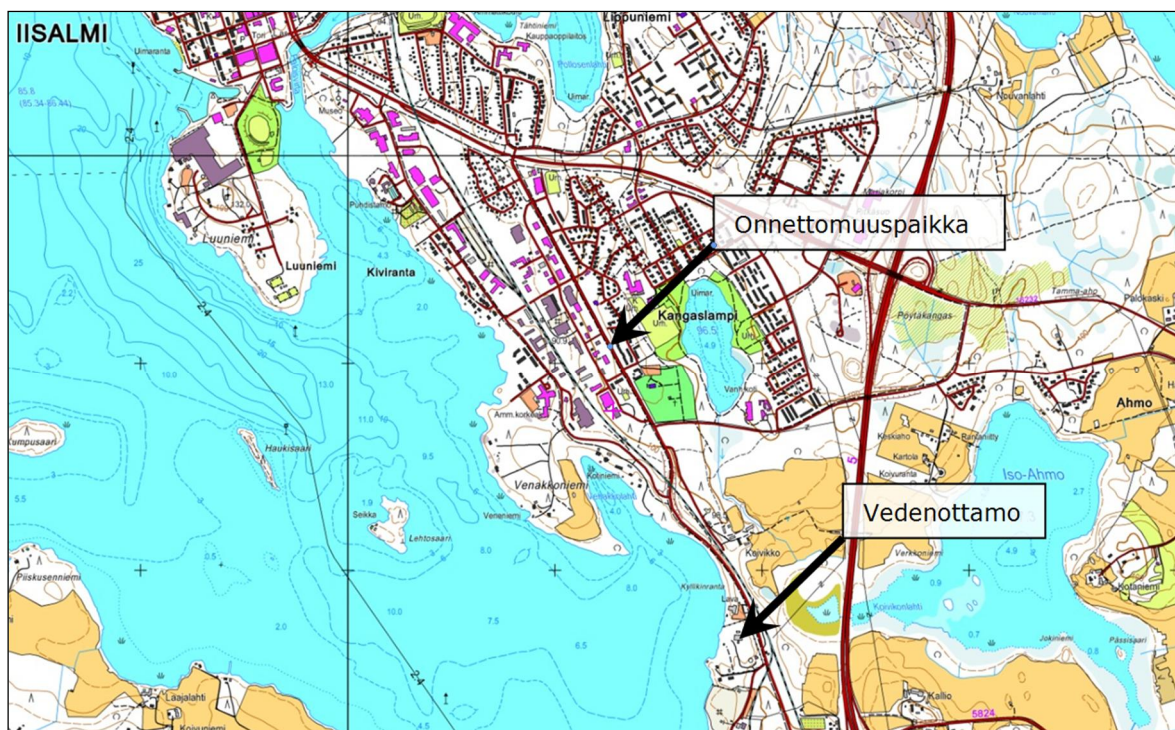
Iisalmessa Eteläntiellä juhannusaattona 25.6.2010 aamuyöstä tapahtuneen säiliöauto-onnettomuuden yhteydessä säiliöauton perävaunussa ollutta bensiiniä ja dieseliä pääsi valumaan maaperään noin 4 000 litraa (KUVA 3). Polttoainemäärän arvio perustuu kuormakirjojen mukaan säiliössä olleiden määrien ja säiliöiden tyhjennyksessä talteen saatujen määrien erotukseen. Onnettomuuspaikka sijaitsi veden hankintaa varten tärkeällä Peltosalmi - Ohenmäki I-luokan pohjavesialueella. (KUVA 5 ja 6). Ilman pelastusviranomaisten neuvokasta toimintaa onnettomuudesta olisi seurannut vakava ympäristövahinko johtuen suuresta öljyhiilivetyjen määrästä ja tärkeästä pohjavesialueesta. Heti onnettomuuden jälkeen onnettomuuspaikalla tehtiin pelastustoimen ensitorjuntatöiden jälkeen massanvaihto, missä kaivinkoneella kaivettiin pilaantuneita maita noin 3,0 metrin syvyyteen saakka. Pilaantunutta maita poistettiin kaikkiaan yli 180 tonnia eli 13 nappikuormallista ja pilaantuneiden maiden tilalle tuotiin uusia puhtaita hiekkamaita (KUVA 4).



KUVA 2. Säiliöauto-onnettomuudessa maaperään pääsi vuotamaan noin 4000 litraa polttoaineita. (Kuva Ari Kolehmainen 2010)



KUVA 3. Onnettomuuspaikan massanvaihtotöiden aikainen kaivanto ennen täyttöä. (Kuva Ari Ko-
lehmäinen 2010)



KUVA 4. Onnettomuuspaikka sijoittuu Iisalmen keskustan eteläpuolelle Eteläntien (vanha 5-tie) var-
teen. Kohteen länsipuolella on pienteollisuusaluetta ja itäpuolella asuinalueita. Alue sijaitsee 1 lk:n
Peltosalmi - Ohenmäki pohjavesialueella kilometrin päässä Kyllikinrannan vedenottamosta pohjois-
luoteeseen. (Ramboll Finland Oy 2010)

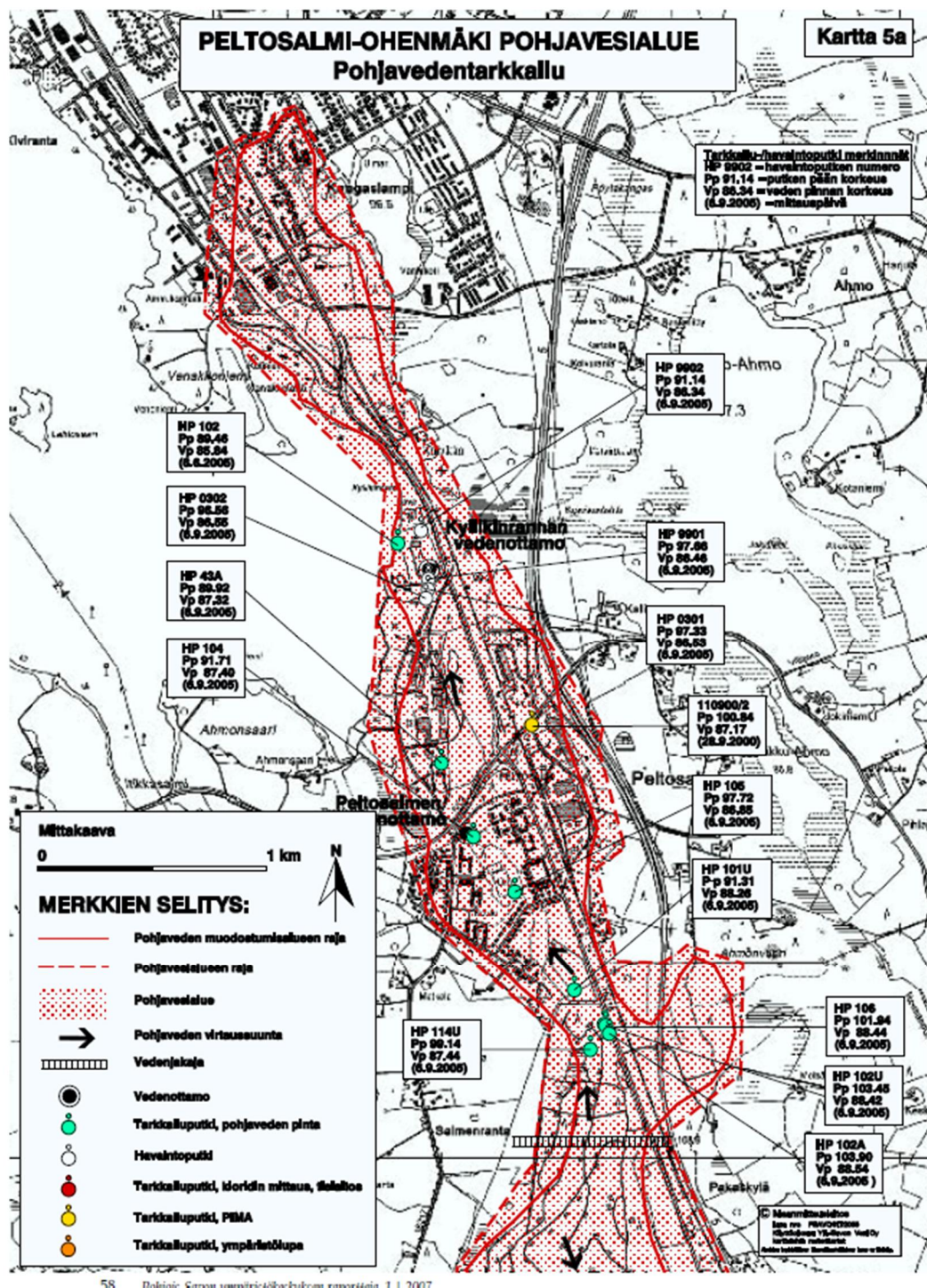
Ensitorjuntatöiden ja massanvaihdon jälkeen maaperän kunnostusta onnettomuuspaikalla jatkettiin huokoskaasupuhdistuksena, jossa maaperän syvemmissä osissa olevat öljyhiilivedyt poistettiin maaperän huokostilasta kaasuna (KUVA 2). Tätä varten onnettomuuspaikalle asennettiin huokoskaasuputkia, joiden kautta poistettiin maaperään päässeitä öljyhiilivetyjä. Maaperästä imetty huokoskaasu oli alkuvaiheessa hyvin öljyhiilivetytipoista, jonka vuoksi se käsiteltiin katalyyttisellä poltolla. Myöhemmin pitoisuuden laskiessa käsittely vaihdettiin aktiivihilisuodatukseen. Edellä mainituilla toimenpiteillä maaperästä saatiin imettyä kesäkuuhun 2011 mennessä noin 1500 - 2000 litraa öljyhiilivetyjä. Huokoskaasukäsittelyn tarvittavat järjestelyt toteutti Nordic Envicon Oy Pohjois-Savon ELY-keskuksen ja ulkopuolisen ympäristötekniikan asiantuntijan Groundia Oy:n (nykyään Ramboll Finland Oy) valvonnassa.

Pohjavedenpinta sijaitsee onnettomuuspaikalla noin tasolla +88,5 mmpy yli 14 metrin syvyydellä maan pinnasta. Onnettomuuden jälkeen onnettomuuspaikan läheisyyteen asennettiin neljä pohjavesiputkea. Putkista on otettu onnettomuuden jälkeen säännöllisesti vesinäytteitä 2 - 4 kertaa vuodessa ja näytteet on analysoitu akkreditoitussa laboratorioissa. (Kolehmainen 2010.)

5.2 Peltosalmi – Ohenmäen pohjavesialue ja veden laatu

Onnettomuuspaikan Iisalmen Peltosalmi - Ohenmäen pohjavesialue on I-luokan pohjavesialue (KUVA 6). Pohjavesialueen kokonaispinta-ala on 8,37 km², josta pohjaveden muodostumisalueen pinta-ala on noin 6,20 km². Alueen arvioitu antoisuus on 5 000 m³ / d, mikäli pohjavedeksi oletetaan imeytyvän 50 % sadannasta. Iisalmen keskustan eteläpuoleisella vedenottoalueella sijaitsevat Peltosalmen, Kyllikinrannan ja Ohenmäen pohjavedenottamot sekä Kirmanjärven tekopohjavedenotto. Kaikkien vedenottamoiden vedet käsitellään keskitetysti Kyllikinrannan vedenkäsittelylaitoksessa. (Remes & Valta 2007.)

Pohjavesialue on osa etelä-kaakosta Lapinlahdelta Iisalmen kautta luoteeseen suuntautuvasta pitkää harjujaksoa. Korkeimmillaan luonnontilainen harjuselänne kohoaa yli +120 mmpy tason. Harjualue on leveimmillään noin 800 - 900 metriä ja kapeimmillaan noin 300 metriä. Harjun maaperä koostuu hyvin vettä läpäisevästä ja johtavasta hiekasta ja sorasta. Harjun pintaosa on yleensä useita metrejä hiekkaa ja syvemmällä karkeaa hiekkaa ja soraa. Alueen kallioperä on karkeaa graniittia. Yleisenä piirteenä alueen kallioperälle on runsas rikkoutuneisuus ja ruhjeisuus, mistä johtuen alueelle on muodostunut paljon järviä. (Remes & Valta 2007.)



KUVA 5. Peltosalmi - Ohenmäen pohjavesialue. (Remes & Valta 2007)

Pohjaveden päävirtaussuunta on harjun suuntainen Ohenmäen pohjoisosassa sijaitsevalta kalliokohouma-alueelta pohjois-luoteeseen aina Kyllikinrannan vedenottoalueelle saakka. Kyseessä olevalta kalliokohouma-alueelta etelään päin suuntautuvaa virtausta ohjaa Kirmamäen kalliokohouma, joka ei kuitenkaan ulotu pohjavedenpinnan yläpuolelle. Onnettomuuspaikalle asennettujen neljän pohjavesiputken veden pinnan korkeustietojen perusteella onnettomuusalueen pohjaveden virtaussuunta on etelään kohti Kyllikinrannan vedenpuhdistamo. (Remes & Valta 2007.)

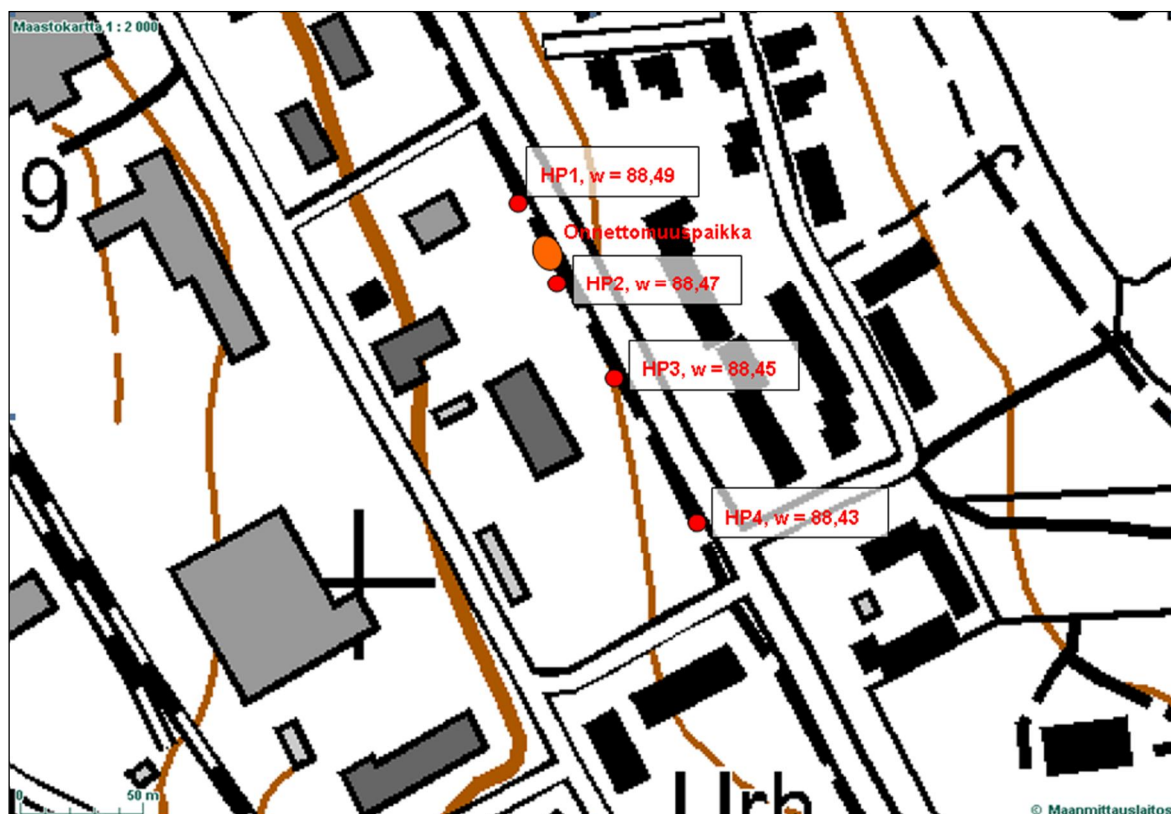
Veden laatu

Pohjois-Savon ELY-keskuksen vuonna 2007 tekemän Pohjavesialueiden suojelusuunnitelman mukaan Peltosalmi – Ohenmäen pohjavesialueen veden rauta- ja mangaanipitoisuus on hyvin vaihteleva. Vesi on pehmeää, hapanta ja siinä on kohtalaisen paljon hiilidioksidia, joten vesi on putkistoja syövyttävää. Ihmistoimintoihin viittaavia aineita, esimerkiksi typpiyhdisteitä on havaittu vähän, mikä selittyy sillä, ettei pohjavesialueella ole juurikaan peltoviljelyä. Raskasmetalleja, liuottimiin ja öljyihin viittaavia aineita ei tutkimuksissa todettu. Vuoden 2005 tutkimuksissa todettiin torjunta-ainejäämiä, kuitenkin alle määritysrajojen. Torjunta-ainejäämiä ei ole aikaisemmin todettu, mikä selittyy tutkimusmenetelmien kehittymisellä. Kyllikinrannan vedenottamon vesi on rautapitoista, hapanta ja runsaasti hiilidioksidia sisältävää. Alueen pohjavedessä on ollut vuonna 1968 tehtyjen tutkimusten perusteella runsaasti kloridia, noin 40 mg / l. Kloridipitoisuus on pienentynyt sen jälkeen, kun valtatie 5 siirrettiin ottamon vierestä nykyiselle linjaukselleen harjun itäpuolelle. Nykyinen taso on noin 10 mg / l. Vanha valtatie 5 on nykyään nimeltään Eteläntie. (Remes & Valta 2007.)

5.3 Kohteen lähtötilanne ja seuranta

5.3.1 Pohjavesi

Onnettomuuden jälkeen pohjaveden tarkkailua varten alueelle asennettiin neljä pohjavesiputkea. Yksi havaintoputkista on onnettomuuspaikan pohjoispuolella, toinen onnettomuuspaikan läheisyydessä eteläpuolella ja kaksi putkea kauemmas etelä-kaakkoon. Kaikki putket sijaitsevat siten Eteläntien suuntaisesti (KUVA 7 ja LIITE 1). Putkista on otettu säännöllisesti pohjavesinäytteitä 2 - 4 kertaa vuodessa. Pohjavesitarkkailua on jatkettu säännöllisesti toteutetuilla näytteenotoin onnettomuudesta lähtien. Vesinäytteet on tutkittu laboratoriossa, missä niistä on määritetty öljyhiilivetyjakeet, BTEX-yhdisteet, MTBE ja TAME. Pohjavesiputkista on lisäksi seurattu pohjaveden pinnantasoja. Veden pinnan on todettu viettävän loivasti etelään kohti Kyllikinrannan vedenottamoa. Otetuissa vesinäytteissä ei ole havaittu öljyhiilivetyjä tai muita haitta-ainepitoisuuksia, mistä johtuen ei ole ollut tarvetta pohjaveden suojapumpppaukseen, vaikka siihen alun perin varauduttiin Kyllikinrannan vedenottamon suojelemiseksi.



KUVA 6. Pohjavesiputkien sijainnit ja putkien veden korkeudet 29.6.2010.

5.3.2 Aiempien kunnostusten maaperän tutkimukset ja jäännöspitoisuudet

Onnettomuuden jälkeen kohteesta on tehty kolmet eri maaperän kairaustutkimukset. Kairauksilla on selvitty maaperän pilaantuneisuutta ja seurattu kunnostustoimenpiteiden onnistumista. Näytteiden laboratorioanalyysit tehtiin kaikissa tutkimuksissa SGS Inspection Services Oy:n laboratoriossa.

Maaperäkairaukset 29.6.2010

Onnettomuuden jälkeen massanvaihdon yhteydessä tehtyjen tutkimusten lisäksi maaperän syvempien osien laatua ja haitta-ainepitoisuuksia selvitettiin huokoskaasuputkien asentamisen yhteydessä 29.6.2010 toteutetulla maaperänäyteenotolla. Näytteitä otettiin raskaan porakoneen maaputkikalustolla kolmesta eri vuotokohtiin sijoitetusta näytepisteistä HK1 - HK3. Näytteet otettiin jatkuvana näytesarjana 10 - 12 metrin syvyyteen saakka maan pinnan tasosta. Näytteistä tehtiin maalajia sekä hiilivetyjen esiintymistä koskevat aistinvaraiset havainnot. Kahdeksan näytettä toimitettiin laboratorioanalyysiin, joissa niistä määritettiin bensiinihiilivedyt $C_5 - C_{10}$, BTEX-yhdisteet, MTBE ja TAME sekä kahdesta näytteestä lisäksi keskiraskaat $C_{10} - C_{21}$ ja raskaat öljyhiilivetyjakeet $C_{21} - C_{40}$. Kuhunkin maanäytepisteeseen asennettiin 60 mm:n siiviläputket maaperän huokoskaasuumia varten.

Analyysitulosten perusteella suurimmat öljyhiilivetytypitoisuudet olivat: bensiinijakeet 690 mg / kg ja dieseljakeet 16 000 mg / kg. Nämä esiintyivät massanvaihdon pohjan tasosta 2 - 3 metriä alaspäin,

jonka jälkeen pitoisuudet alenivat selvästi. Yli 10 metrin syvyydellä pitoisuuksia ei ollut enää aistein havaittavissa ja laboratoriotutkimuksissakin todetut öljyhiilivetyjen pitoisuudet olivat erittäin alhaiset.

Maaperäkairaukset 16.9.2010

Maaperän öljyhiilivetypitoisuudet tarkistettiin kairanäytteenotolla huokoskaasumun oltua käynnissä noin kolme kuukautta. Näytteet otettiin 16.9.2010 huokoskaasuputkien HK1 - HK3 läheisyyteen tehdyistä näytepisteistä HK1_2, HK2_2 ja HK3_2. Näytteet otettiin samalla kalustolla vastaavalla tavalla ja vastaavista syvyyksistä kuin 29.6.2010. Näytteenotto ulotettiin 10 - 12 metrin syvyyteen maan pinnan tasosta. Näytteistä tehtiin maalajia sekä mahdollista hiilivetyjen esiintymistä koskevat aistinvaraiset havainnot. Viisi näytettä toimitettiin laboratorioanalyysiin, joissa niistä määritettiin bensiinihiilivedyt $C_5 - C_{10}$, keskiraskaat $C_{12} - C_{21}$ ja raskaat öljyhiilivetyjakeet $C_{22} - C_{40}$, sekä BTEX-yhdisteet, MTBE ja TAME. Näytteissä todettiin edelleen selvästi kohonneita öljyhiilivetyjen pitoisuuksia, bensiinijakeet olivat suurimmillaan 560 mg / kg ja dieseljakeet 14000 mg / kg, jonka vuoksi huokoskaasupuhdistusta päätettiin jatkaa.

Maaperäkairaukset 26.5.2011

Viimeisimmän kerran maaperän öljyhiilivetypitoisuudet tarkistettiin kairanäytteenotolla huokoskaasumun oltua käynnissä noin 11 kuukautta. Näytteet otettiin 26.5.2011 huokoskaasuputkien HK1 - HK3 läheisyyteen tehdyistä näytepisteistä HK1_3, HK2_3 ja HK3_3. Näytteet otettiin samalla kalustolla vastaavalla tavalla ja vastaavista syvyyksistä kuin aiemminkin. Näytteenotto ulotettiin 10 - 12 metrin syvyyteen maan pinnan tasosta. Näytteistä tehtiin maalajia sekä mahdollista hiilivetyjen esiintymistä koskevat aistinvaraiset havainnot. Viisi näytettä toimitettiin laboratorioanalyysiin, joista määritettiin bensiinihiilivedyt $C_5 - C_{10}$, keskiraskaat $C_{12} - C_{21}$ ja raskaat öljyhiilivetyjakeet $C_{21} - C_{40}$, sekä BTEX-yhdisteet, MTBE ja TAME.

Näytteissä todettiin edelleen selvästi kohonneita öljyhiilivetyjen pitoisuuksia syvyyksissä 3 - 8 metriä, bensiinijakeiden ollessa suurimmillaan 380 mg / kg ja dieseljakeiden 13 000 mg / kg. Voimakkaista jäännöspitoisuuksista huolimatta huokoskaasupuhdistus päätettiin lopettaa noin kuukauden kuluttua kairauksien jälkeen. Huokoskaasupuhdistuksen päättämistä perusteltiin sillä, että puhdistuksessa aktiivihiihiin kertyneet öljyhiilivetypitoisuudet olivat jo huomattavasti pienentyneet ja laboratorianalyysien perusteella jäännöspitoisuuksista voitiin todeta öljyhiilivetyjakeiden olleen pääasiassa dieseliä, mihin huokoskaasupuhdistus ei ole paras mahdollinen puhdistusmenetelmä. Kohde päätettiin asettaa pohjaveden seurantaan ja sille alettiin suunnittelemaan tehokkaampaa jatkokunnostusmenetelmää.

6 PILOTOINTIKOKEET LABORATORIO-OLOSUHTEISSA

Pilotointiokeet toteutettiin yhteistyössä Helsingin yliopiston kanssa Lahden ympäristötieteiden laitoksen toimitiloissa. Helsingin yliopisto valmistautui tuleviin pilotointikokeisiin tekemällä tutkimussuunnitelman, missä kerrottiin kuinka kokeet tullaan laboratorioissa toteuttamaan. Suunnitelman mukaan kokeisiin tarvittaisiin noin 30 litraa kohteen pilaantunutta maata. Työ aloitettiin kohteen maaperän näytteenotolla ja toimittamalla pilaantunutta maa-ainesta tutkimuksia varten noin 30 kg kairausker-taa kohden eli yhteensä noin 60 kg. Kahdelta eri kairausutkimuksista lähetetyistä voimakkaimmin pilaantuneista maanäytteistä tehtiin kokoomanäyte, joka laboratoriomallinnuksessa edusti Iisalmen kohteen pilaantunutta maa-ainesta. Pilaantuneesta maa-aineksesta laboratorioissa rakennettiin pilo-tointimallinnusputket, joissa maan puhdistumis- ja liukoisuuskäyttäytymistä testattiin syöttämällä suunnitelman mukaisesti syöttöliuoksia. Koeputkista otettiin maanäytteitä ja näytteet toimitettiin ul-kopuoliseen laboratorioon analysoitavaksi. Pilotointikokeen kaikki analyysit tilattiin koko tutkimuksen ajan SGS Inspection Services Oy:n laboratoriolta.

6.1 Tutkimuksen tavoitteet ja toimintaperiaate

Pilotointikokeiden tavoitteena oli selvittää laboratorio-olosuhteissa Iisalmen Eteläntien onnettomuus-kohteeseen soveltuva in situ -jatkokunnostusmenetelmä, jota esitettäisiin ympäristöviranomaisille hyväksyttäväksi. Kyseisellä menetelmällä työn toimeksiantaja ja urakoitsija toteuttavat kohteen maaperän kunnostuksen kesällä 2013. Tutkimukseen valittiin in situ -menetelmiin kuuluvat kemiallinen hapetus ja biostimulaatio. Lähtökohtaisesti tutkimuksen päätarkoitus oli pilotointikokeilla testata onko kemiallinen hapetus nopeampana kunnostusmenetelmänä mahdollista toteuttaa laboratorio-olosuhteissa kohteen pilaantuneella maa-aineksella, jolloin sitä sovellettaisiin myös käytännön kun-nostuksessa. Biostimulaation tehokkuus on aiemmin käytännössä toteutetuissa puhdistuskohteissa todettu yleisesti luotettavaksi in situ -menetelmäksi, mutta ongelmana on sen vaatima pidempi kun-nostusvaihe. Kokeissa oli kyseessä siten kahden erilaisen menetelmän vertailu.

Iisalmen kohteen diesel-jakeiden korkeat lähtöpitoisuudet huomioiden ja kaivuteknisistä vaikeuksista johtuen pilot-kokeen maa-aineksen puhdistustavoitteeksi asetettiin VNa 214 / 2007 esitetystä alemmista ohjearvoista poiketen vähintään noin 50 % nettoreduktiota diesel-jakeille. Tästä johtuen tutkimuksissa seurattiin pääasiassa diesel-jakeiden C_{10} - C_{21} alentumista. Mikäli reduktiotavoite to-teutuu, niin tehtäisiin valitun menetelmän öljyhiilivetyjen fraktionointi. Tällä tavalla saataisiin selville millaisiin jakeisiin valittu kunnostusmenetelmän tehokkuus kohdistuu. Tavoitteina olisi saada vähen-nettyä vesiliukoisimpia ja siten haitallisillimpia aromaattisia $\leq C_{21}$ -jakeita. Lisäksi tutkimuksen ta-voitteena oli selvittää kunnostusmenetelmän aiheuttamat mahdolliset ympäristöriskit. Teorian mu-kaan kemiallinen hapetuksen Fentonin reaktion tehokkuuden parantaminen vaatii yleensä maaperän pH:n säätöä hapon avulla, joka mahdollisesti liuottaa maaperässä luontaisesti olevia raskasmetalleja. Biostimulaatiossa maaperän mikrobiston hajotustehokkuutta pyritään lisäämään maahan lisättävien ravinteiden avulla. Tutkimuksessa mahdollisia seurattavia riskitekijöitä olivat siten raskasmetallien liukeneminen ja lisättyjen ravinteiden vajoaminen pohjaveteen. Edellä mainittujen kohtien perusteel-

la kohteeseen valitulle jatkokunnostusmenetelmälle asetettaisiin tutkimuksen tuloksien mukainen kunnostustavoite, mitä esitettäisiin myöhemmin ympäristöviranomaisille hyväksyttäväksi.

6.1.1 Pilotointikokeen maanäytteiden ottaminen 11.7.2012

Pilotointikokeiden toteuttamiseen laboratorio-olosuhteissa tarvittiin kohteen pilaantunutta maainesta noin 30 litraa. Maaperän näytteenotto toteutettiin 11.7.2012 (KUVA 8 ja 9). Näytteet otettiin vastaavalla kalustolla ja vastaavalla tavalla jatkuvina näytesarjoina kuin kohteen aiemmissa kairaustutkimuksissa oli tehty, ainoastaan näytteen talteen otettu maamäärä oli osassa näytesarjoissa suurempi. Näytepisteitä valittiin kaksi ja ne sijoituivat huokoskaasuputkien HK1 ja HK2 lähettyville noin 0,5 metrin etäisyydelle putkista. Edellisestä kairaustutkimuksesta oli kulunut noin vuosi, joten näytteenotto ulotettiin 11 - 15 metrin syvyyteen maan pinnan tasosta, jolloin mahdollinen vuoden aikana tapahtunut öljyhiilivetyjen vajoaminen pohjavettä kohden voitiin havaita. Jatkuvien näytesarjojen lisäksi näytteenotossa maanäytteitä kerättiin sankkoihin yhteensä noin 30 litraa. Tutkimuksiin valittavat maanäytteet pyrittiin ottamaan aistinvaraisesti havainnoiden eniten pilaantuneista maakerroksista. Sankkoihin kerätyt maanäytteet koostuivat näytteistä HK1_4 3 - 5, HK1_4 5 - 7 ja HK1_4 7 - 9. Näytteitä oli kolme kymmenen litran sankkoa. Sankkoihin kerätyt maanäytteet lähetettiin Lahteen kylmäsäilytykseen odottamaan pilot-kokeiden aloittamista. Kairauksessa kaikista otetuista näytteistä tehtiin maalajia sekä mahdollista hiilivetyjen esiintymistä koskevat aistinvaraiset havainnot.

Laboratorioanalyysit maanäytteistä

Kairauksen jälkeen seitsemän maanäytettä toimitettiin laboratorioanalyysiin, joissa niistä määritettiin bensiinihiilivedyt C_5 - C_{10} , keskiraskaat ja raskaat öljyhiilivetyjakeet, sekä BTEX-yhdisteet, MTBE ja TAME. Lisäksi näytteistä analysoitiin pilot-kokeita varten maan raekoko, suotonopeus, rautapitoisuus, kokonaishiilipitoisuus, kuiva-ainepitoisuus ja pH. Laboratorioon analysoitavista näytteistä kolme oli sankoissa olleista maista ja muut näytteet olivat HK1_4 11 - 13 ja HK1_4 13 - 15 sekä HK2_4 5 - 7 ja HK2_4 9 - 11. Kahdella ensimmäisellä tarkistettiin syvimpien kerrosten mahdollinen pilaantumisen jatkuminen HK1 -kaasuputken lähettyvillä ja kahdella jälkimmäisellä tutkittiin HK2 -putken alueen pilaantumista.

Pilot-kokeen kairausnäytteiden tulokset

Pilot-kokeiden lähtötilanteessa aiempien tutkimuksien mukaan maaperän lähtöpitoisuuksissa bensiinijakeet olivat suurimmillaan 380 mg / kg ja dieseljakeet 13 000 mg / kg. Laboratorioanalyysissä sankoissa olleissa näytteissä todettiin VNa 214 / 2007 ylittäviä öljyhiilivetyjen pitoisuuksia vain näytteessä HK1_4 3 - 5 (Taulukko 3). Näytteen bensiinijakeiden ollessa suurimmillaan 47 mg / kg ja dieseljakeiden 1 300 mg / kg.

TAULUKKO 3. 11.7.2012 kairauksien näytteenoton tulokset.

Öljyhiilivedyt	HK1_4 3 – 5 (mg / kg)	HK1_4 5 – 7 (mg / kg)	HK1_4 7 – 9 (mg / kg)	HK1_4 11 - 13 (mg / kg)	HK1_4 13 – 15 (mg / kg)	HK2_4 5 – 7 (mg / kg)	HK2_4 9 – 11 (mg / kg)
$C_5 - C_{10}$	47	<5	<5	<5	<5	<5	<5
$>C_{10} - C_{21}$	1 300	<20	<20	<20	32	130	<20
$>C_{21} - C_{40}$	140	<20	<20	<20	<20	<20	<20

Muut sankossa olleet näytteet osoittautuivat yllättäen puhtaiksi. Pilot-kokeisiin lähetettyjen näytteiden pitoisuudet olivat siten paljon pienemmät kuin mitä oli oletettavissa. Erityisesti diesel -jakeiden kohdalla pitoisuuksien voimakas pieneneminen haihtumalla ei oletettavasti ole mahdollista, joten kairauksien sattumista samaan reikään aiempien kairauksien kanssa pidettiin mahdollisena. Tästä johtuen maanäytteenotto päätettiin uusia, jotta pilot-kokeisiin saataisiin edustavimmat ja totuuden mukaisemmat maanäytteet.

HK2_4 5 - 7 näytteen tuloksissa oli analyysituloksien mukaan havaittavissa pieniä diesel-jakeiden pitoisuuksia, mutta ne alittavat VNa 214 / 2007 alemman ohjearvotason, joten maanäyte voidaan todeta puhtaaksi. Myös HK2_4 9 - 11 näyte oli kokonaan puhdas, joten HK2 -putken alue voitiin todeta puhdistetuksi huokoskaasupuhdistuksella. Muut näytteet edustivat HK1 -putken syvempiä maakerroksia ja niistä voitiin tulkita, ettei pilaantuminen ollut vuoden aikana vajonnut pohjavettä kohden.



KUVA 7. Kairaustutkimukset ja maanäyte toteutettiin raskaalla maakairauskalustolla. Kuva Tervo 11.7.2012.

6.1.2 Uusintänäytteenotto 29.8.2012

Uusintänäytteet otettiin 29.8.2012. Näytteet otettiin samalla kalustolla vastaavalla tavalla ja vastaavista syvyyksistä kuin edellisellä kerralla. Näytteenotto ulotettiin tällä kertaa 8 metriin saakka. Näytepisteitä oli kaksi kappaletta, molemmat sijoituivat HK1 -putken ympärille noin 0,3 metrin etäisyydelle putkesta. Maanäytteet lähetettiin kairauksien jälkeen kylmäsäilytyksenä Lahteen Helsingin yliopiston ympäristötieteiden laitoksen toimitiloihin. Maanäytteiden määrä oli noin 30 litraa ja ne koostuivat maanäytteistä Hk1_5 3 - 5, Hk1_6 3 - 7 ja Hk1_6 5 - 7 eli lähetetyt maat olivat huokoskaasuputken HK1 lähettyviltä ja 3 - 7 metrin syvyydestä. Samoista näytteistä toimitettiin kolme maanäytettä laborioriotutkimuksiin analysoitavaksi. Näytteistä tehtiin samat analyysit kuin aiemminkin. Lisätutkimuksia eli raekoko, suotonopeus, rautapitoisuus, kokonaishiillipitoisuus, kuivaainepitoisuus ja pH:ta ei tehty enää uudelleen, koska pilot-kokeissa käytettävä maa-aines on alueella homogeenista.



KUVA 8. Maanäytteet otettiin 10 litran sankkoihin ja toimitettiin laboratorioon. Kuva Tervo 11.7.2012.

Laboratorioanalyysitulokset

Uusintanäytteenoton näytteissä todettiin odotetusti suurempia öljyhiilivetyjen pitoisuuksia kuin edellisellä kerralla. HK1_6 3 - 5 näytteen bensiinijakeiden ollessa suurimmillaan 250 mg / kg ja dieseljakeiden 4 500 mg / kg (Taulukko 4). HK1_5 3 - 5 näytteessä pitoisuudet olivat noin puolta pienemmät. HK1_6 5 - 7 näytteen tuloksien perusteella voitiin todeta, että kohteessa voimakkaimmat pitoisuudet sijoittuvat 3 - 5 metrin syvyyteen eli heti kohteessa aiemmin tehdyn massanvaihdon alapuolelle. Kyseisessä näytteessä 5 - 7 metrissä pitoisuudet lievenevät yllättäen alle VNa 214 / 2007 ohjearvojen alapuolelle.

TAULUKKO 4. 29.8.2012 kairauksien näytteenoton tulokset.

Öljyhiilivedyt	HK1_5 3 - 5 (mg / kg)	HK1_6 3 - 5 (mg / kg)	HK1_6 5 - 7 (mg / kg)
$C_5 - C_{10}$	110	250	<5
$>C_{10} - C_{21}$	1800	4500	73
$>C_{21} - C_{40}$	280	650	<20

Maanäytteenoton todettiin onnistuneen, vaikka pitoisuudet olivatkin pienemmät ja lähempänä maan pintaa kuin vuoden takaisista analyysituloksista voitiin alun perin olettaa. Huomion arvoista on, että

kairaustutkimuksiin sisältyy aina epävarmuustekijöitä ja oletettavasti kohteessa pilaantuminen jatkuu aiempien tutkimuksien mukaisesti noin 8 - 9 metrin syvyyteen saakka.

6.2 Kokeen pystytys ja maanäytteiden lähtöanalyysit

Lähetetyistä maanäytteistä mallinnukseen valittiin seuraavat näytteet: Hk1_5 3 - 5 (C_{10} - C_{21} -pitoisuus 1 800 mg / kg) ja Hk1_6 3 - 5 (C_{10} - C_{21} -pitoisuus 4 500 mg / kg). Näytteistä muodostui noin 20 kg:n kokoomanäyte, mikä edusti mallinnuksessa kokeen pilaantunutta maa-ainesta. Näyte Hk1_4 3 - 5 (C_{10} - C_{21} -pitoisuus 1 300 mg / kg) jätettiin varalle mahdollisia lisätutkimuksia varten. Ennen kokeen aloitusta tutkittiin maan suotonopeus, pH, raekoko, rauta-, kokonaishiili-, typpipitoisuus ja kuiva-ainepitoisuus. Lisäksi oli tiedossa kokoomanäytteen öljyhiilivetyjen eri jakeiden pitoisuudet.

Pilotointikokeen mallinnukset toteutettiin halkaisijaltaan 4,5 cm ja pituudeltaan noin 30 cm PVC-muoviputkissa, joihin maata mahtui noin 300 - 500 g / putki (KUVA 10). Putket täytettiin kohteen pilaantuneella maalla. Koeputkiin syötettiin vetyperoksidia tai ravinteita sisältävää liuosta (KUVA 11). Syöttötiheys määräytyi aiemmin määritetyn maan suotonopeuden mukaan. Kokeet tehtiin kahdessa eri lämpötilassa, jotka olivat + 5 °C ja + 15 °C.



KUVA 9. Pilotointimallinnus rakennettiin PCV-putkista. Putkien sisään mitattiin pilaantunutta maata 400 ml. Kuvassa olevan huoneen ilman lämpötila oli + 5°C. Kuva Tervo 12.9.2012.



KUVA 10. I-vaiheen + 5 °C pilot-mallinnuksen lähtötilanne. Kuva Tervo 12.9.2012.

6.3 Pilotointikokeiden kulku, seuranta ja kokeissa tehdyt muutokset

Pilotointikoelaitteiston rakentaminen Lahdessa aloitettiin 12.9.2012 ja kokeiden kesto oli lopulta noin 3,5 - 4 kuukautta. Helsingin yliopiston tekemästä alkuperäisestä tutkimussuunnitelmasta (LIITE 2) poiketen kokeet tehtiin kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa edettiin pääosin tutkimussuunnitelman mukaisesti. Toisessa vaiheessa tutkittiin muun muassa kemiallisen hapetuksen pH:n säädön ja lämmön vaikutuksen yhteisvaikutusta sekä biostimulaation kohdalla lämmön noston vaikutusta. Kokeissa kemiallisen hapetuksen ja biostimulaation mallinnus toteutettiin rinnakkain ja aloitettiin samaan aikaan. Lähtökohtaisesti kemiallisen hapetuksen kestoksi arvioitiin noin kuukausi ja biostimulaatio -mallinnuksen kestoksi noin 3 - 4 kuukautta. Kokeiden aikana koeputkista otettiin välinäytteitä analysoitavaksi, joilla puhdistustavoitteen onnistumista seurattiin ja tarvittaessa kokeisiin tehtiin I ja II-vaiheen mukaisia muutoksia tutkimuksen tehostamiseksi. Seuraavassa on esitetty pilot-kokeen mallinnuksen kulun pääkohdat. Tarkempi tutkimustyön kulku on esitetty Helsingin yliopiston tekemässä liitteessä (LIITE 3).

6.3.1 I-vaihe

Kemiallinen hapetuksen mallinnus

Kokeet aloitettiin tutkimussuunnitelman mukaisesti. Käsittelyt tehtiin kahdella eri pitoisuudella, 1 % ja 10 %, missä vertailtiin pitoisuuden vaikutusta reduktioon. Koe toteutettiin lisäksi kahdessa eri

lämpötilassa, + 5 °C ja + 15 °C. Näytteet tehtiin kolmena rinnakkaisena näytteenä (x, y, z), jolloin tuloksista saatiin luotettavat. Kemiallisen hapetuksen koeputkia oli siten yhteensä 12 kappaletta. Kokeissa H₂O₂ -nestettä syötettiin maan läpi, kerättiin talteen ja syötettiin sama neste uudestaan. Ulostulevan nesteen H₂O₂ -pitoisuus mitattiin ja säädettiin alkupitoisuuteen ennen uutta syöttöä, keskimäärin kokeissa neste vaihtui noin neljän kierrätyskerran välein. H₂O₂ - nesteen syöttötiheys vaihteli noin 2 - 3 kertaa / viikko. Näytteenotot tehtiin ensimmäisen kerran noin kahden viikon ja tämän jälkeen noin neljän viikon välein aloituksesta.

Biostimulaation mallinnus

Biostimulaation käsittelyt tehtiin myös kahdessa eri lämpötilassa, + 5 °C ja + 15 °C ja kolmena rinnakkaisena (x, y, z), jolloin putkia oli yhteensä 6 kappaletta. Kierrätettävän nesteen typpipitoisuus oli noin 1:100 maan kokonaishiilimäärästä. Happipitoisuuden nostamiseen käytettiin vetyperoksidia. Ravinnenesteet syötettiin maan läpi, kerättiin talteen ja syötettiin uudestaan. Ulostulevasta nesteestä mitattiin pH, ammonium- (NH⁴⁺) ja nitraattipitoisuudet (NO³⁻). Nesteen syöttötiheys oli noin kerran viikossa. Näytteenotot otettiin noin kolmen viikon ja 2,5 kuukauden kuluttua aloituksesta.

Kontrollimallinnus

Samoilla periaatteilla tehtiin lisäksi kontrollinäyteputket, joita huuhdeltiin vedellä, näitä putkia oli yhteensä 6 kappaletta. Kontrollinäytteet otettiin kemiallisen hapetuksen ja biostimulaation mallinnoksen mukaisesti kahdesta eri lämpötilasta.

Lähtötilanteessa kemiallisen hapetuksen, kontrollien ja biostimulaation mallinnukset nimettiin seuraavalla tavalla:

Kemiallisen hapetuksen käsittelyt

- vetyperoksidi (1 %) +5 °C
- vetyperoksidi (1 %) +15 °C
- vetyperoksidi (10 %) +5 °C
- vetyperoksidi (10 %) +15 °C

Biostimulaation käsittelyt

- ravinteet (typpi + fosfori + 0,5 % H₂O₂) +5 °C
- ravinteet (typpi + fosfori + 0,5 % H₂O₂) +15 °C

Kontrollien käsittelyt

- vesi (100 %) +5 °C
- vesi (100 %) +15 °C

Tulokset ja pH:n vaikutusta mittaava lisäko

Kahden viikon jälkeen otettiin koeputkista välinäytteet ja lähetettiin laboratoriotutkimuksiin. Laboratoriossa analysoitiin öljyhiilivedyt >C₁₀ - C₂₁ ja >C₂₁ - C₄₀. Pääasiassa tutkimuksissa seurattiin >C₁₀ -

C₂₁ -jakeiden reduktioita. Analyysien mukaan 1 %:n sekä 10 %:n vetyperoksidi -putkien >C₁₀ - C₂₁ -jakeiden reduktiot molemmissa lämpötiloissa olivat noin 21 - 26 %. Kontrollinäytteiden reduktiot olivat 18 - 21 %. Käytännössä reduktiot olivat siten lähes samansuuruisia kuin mitä kierrätyksessä nesteen mukana huuhtoutui. Tutkimussuunnitelman mukaisesti edetyssä ensimmäisessä vaiheessa toteutettiin, ettei kahden viikon nestekierrätyksien jälkeen kemiallisessa hapetuksessa Fentonin reaktiota juurikaan tapahtunut.

Kokeessa päätettiin kokeilla pH:n säätämisen vaikutusta maa-aineksessa tapahtuvaan fentonin reaktioon. pH-kokeissa oli lähtökohtana testata 1 %:n ja 10 %:n vahvuisia vetyperoksidi -liuoksia maa-aineksen pH:n ollessa 3 ja 5. Tutkimuksen alussa maa-aineksen pH-arvoksi oli mitattu 7,7. Lisäksi tehtiin kontrollinäytteet vedestä. pH-koetta toteutettiin erillisenä järjestelyinä. Alkuperäistä koetta jatkettiin edelleen tutkimussuunnitelman mukaisesti. pH:n vaikutusta mittaava koejärjestelyt aloitettiin 25.10.2012. Käsittelyt tehtiin kahtena rinnakkaisena (a, b), jolloin koeputkia oli yhteensä 10 kappaletta. pH-kokeessa putkiin laitettiin pilaantunutta maata 150 g / putki. Maa-aineksen pH:n laskeminen toteutettiin pH 3 putkissa muurahaishapolla ja pH 5 putkissa etikkahappoliuoksella. Syöttöliuoksena käytettiin vetyperoksidia. Näytteenotot tehtiin kolmen ja kuuden kierrätyskerran jälkeen.

pH-kokeen ja I-vaiheen tulokset

pH:n laskemisella ei ollut suoraan tavoitteen mukaista lopputulosta, mutta kontrollinäytteen reduktioon verrattaessa oli havaittavissa vaikutusta. Erillinen pH:n mittauskoetta päätettiin lopettaa kuuden kierrätyskerran jälkeen ja pH:n säätöä päätettiin jatkaa modaamalla seuraavassa vaiheessa.

Tutkimussuunnitelman mukaisissa ensimmäisen kuukauden jälkeisissä tuloksissa paras reduktiotulos saatiin + 5 °C:een lämpötilassa olleelle 10 %:n vetyperoksidiuokselle. Reduktio oli 36 %, kun kontrollinäytteen reduktio oli 29, joten nettoreduktion tulos oli 7 %. Biostimulaation nettoreduktio oli 26 %. Ensimmäisen kuukauden tuloksien perusteella tutkittujen menetelmien reduktiot olivat siten lähes kontrollinäytteiden tasoisia, eikä maa-aineksen puhdistumista ollut juurikaan tapahtunut. Koetta päätettiin jatkaa 1 - 2 kuukautta.

2,5 kuukauden jälkeisissä tuloksissa + 5 °C:n lämpötilassa olleelle 10 % vetyperoksidiuokselle reduktio oli yllättäen laskenut 36 %:sta 33 %:iin, kontrollinäytteen reduktion ollessa 26 %, joten kokonaisreduktion tulos oli 6 %. Sen sijaan + 15 °C :een lämpötilassa olleelle 10 %:n vetyperoksidiuokselle reduktio oli kasvanut 44 %:iin, mutta kontrollinäytteelle oli myös tapahtunut kasvua 42 %:iin. Biostimulaation reduktiot olivat samaa tasoa kuin kontrollinäytteissä.

Yhden kuukauden ja 2,5 kuukauden jälkeisissä tuloksissa kontrollinäytteiden reduktio oli kaikissa näytteissä yllättävän suuri, mikä sekoitti tuloksien tarkastelua. Kontrollinäytteiden reduktio selittyi veden kierrätyksen parantuneella mikrobien ja haitta-aineiden kontaktilla, mikä taas kiihdyttää öljyhiilivetyjen luontaista hajotusta. Teorian mukaan Fentonin reaktiossa olisi pitänyt tapahtua käytettyyn aikaan huomioiden voimakkaampi reduktio, mutta näin ei kohteen pilaantuneella maa-

aineksella tapahtunut. Reduktion parantamiseksi päätettiin kokeilla maa-aineksen pH:n laskemisen ja lämpötilan nostamisen yhteisvaikutusta. Koe vaati osittain uudelleen järjestelyjä.

6.3.2 II-vaihe

Toinen vaihe aloitettiin 11.12.2012. Toisessa vaiheessa alettiin tutkia pH:n ja lämpötilan yhteisvaikutusta fentonin reaktion tehokkuuteen. Tutkimusta muutettiin siten, että I-vaiheessa aloitettujen 10 %:n -liuosten pitoisuudet nostettiin 10 %:iin, kaikki + 5 °C:ssa olleet koeputkisarjat siirrettiin korkeampaan + 30 °C:n lämpötilaan, lisäksi kemiallisen hapetuksen + 15 °C:n ja + 30 °C:n -koeputkien maa-ainesten pH-arvo pudotettiin 4,5:een. Kokeissa maan pH:n laskeminen tehtiin etikkahappoliuoksella. I-vaiheessa aloitettuja + 15 °C:een 10 %:n -kokeita ja + 15 °C:een biostimulaatiota jatkettiin normaalisti. II-vaiheen koetta päätettiin kokeilla noin kuukauden ajan, jonka jälkeen otettaisiin näytteet. Tarvittaessa koetta voitiin jatkaa. II-vaiheen päätyttyä maa-aineksista analysoitiin lisäksi haihtuvat yhdisteet ja metallit. Analyysit tilattiin kaikista näytteistä. II-vaiheen mallinnukset olivat seuraavanlaiset:

Kemiallisen hapetuksen käsittelyt

vetyperoksidi (10 %) +15 °C

vetyperoksidi (10 %) + pH 4,5 +15 °C

vetyperoksidi (10 %) +30 °C

vetyperoksidi (10 %) + pH 4,5 +30 °C

Biostimulaation käsittelyt

ravinteet (typpi + fosfori + 0,5 % H₂O₂) +30 °C

ravinteet (typpi + fosfori + 0,5 % H₂O₂) +15 °C

Kontrollien käsittelyt

vesi (100 %) + 30 °C

vesi (100 %) + 15 °C

II-vaiheen tulokset

Noin kolmen viikon jälkeen II-vaiheen aloituksesta tehdyissä tutkimuksissa kemiallisen hapetuksen lämpötilan nostolla, eikä yhdistetyllä lämpötilan nostolla ja pH:n säädöllä ollut juurikaan vaikutusta Fentonin reaktion muodostumiseen. Koetta päätettiin kuitenkin jatkaa ja liuosten kierrätysmääriä lisätä. Noin kuukauden kuukauden päästä päätettiin ottaa uusintanäytteet. Uusintanäytteissä edelliseen mittauksiin verrattuna pelkällä lämpötilan nostolla + 30 °C:een tapahtui 29 % reduktio. pH:n laskemisen ja lämpötilan noston yhteisvaikutuksella tapahtui 32 % reduktio, kontrollinäytteen reduktio oli 17 %. Yhteisvaikutuksen reduktio pelkkään lämpötilan nostoon oli siten vain noin 3 %. Tästä voitiin päätellä, ettei yhdistelmävaikutuksella ollut juurikaan vaikutusta reduktioon. Sen sijaan vastaavassa ajassa biostimulaatiossa lämpötilan nostolla tapahtui 39 % reduktio.

Alun perin I-vaiheen alussa aloitettu kemiallisen hapetuksen + 15 °C:een 10 % -liuos tuotti 3,5 kuukauden aikana 52 % reduktion, kun vastaavan kontrollinäytteen reduktio oli 23 %. Erotukseksi jää

siten 29 %. Biostimulaation + 15 °C:een vastaava reduktio oli 57 %, erotuksen kontrollinäytteeseen ollessa 34 %. + 5 °C:sta kahden kuukauden jälkeen + 30 °C:een siirretty biostimulaation kokonaisreduktio 3,5 kuukauden aikana oli 53 %.

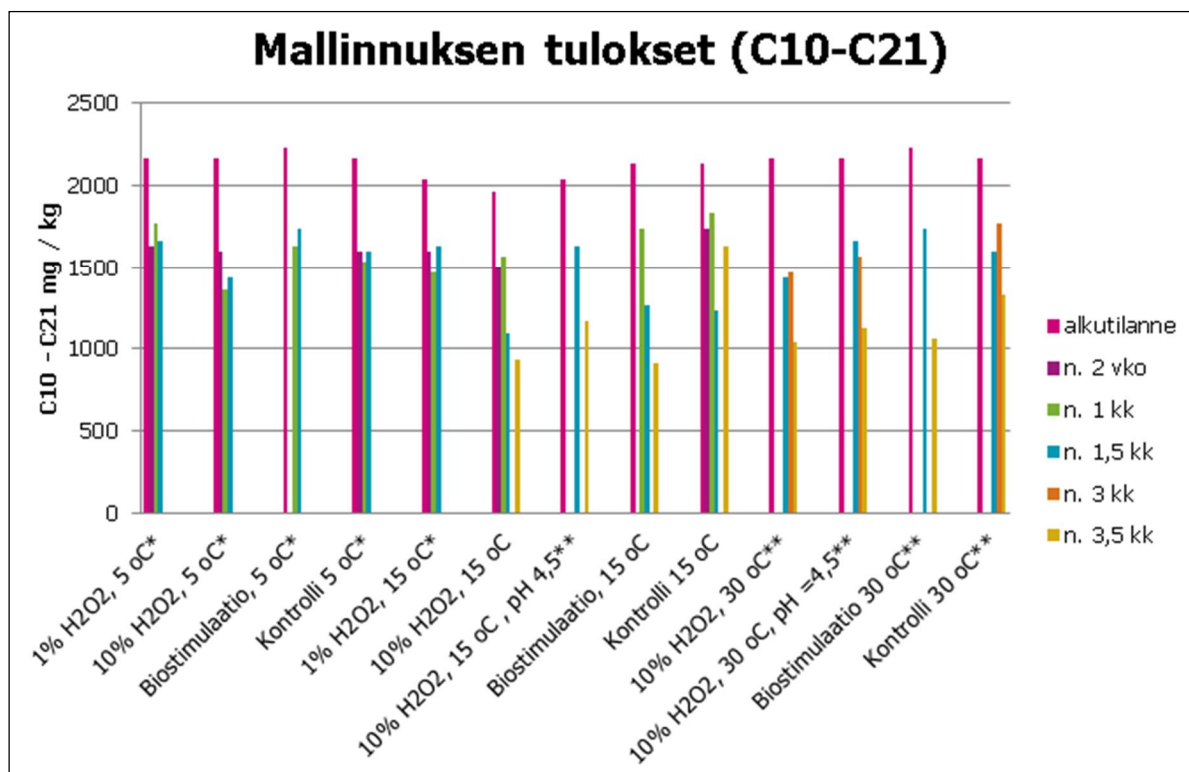
Ympäristöriskianalyysit

Pilotointitutkimuksen tavoitteiden mukaisesti tutkittujen menetelmien mahdollisia seurattavia ympäristöllisiä riskitekijöitä olivat raskasmetallien liukeneminen pohjaveteen. II-vaiheen päätyttyä kaikista kemiallisen hapetuksen analyyseistä tilattiin metallianalyysien lisäksi haihtuvien orgaanisten yhdisteiden ja bensiinijakeiden C₅ - C₁₀ -analyysit. Biostimulaatiosta analysoitiin haihtuvien orgaanisten yhdisteiden ja bensiinijakeiden C₅ - C₁₀ -analyysit. Missään edellä mainituista näytteistä ei todettu VNa 214 / 2007 kynnys- tai ohjearvoja ylittäviä haitta-ainepitoisuuksia, joten metallien liukenemista kemiallisessa hapetuksessa ei ilmennyt.

6.4 Pilotointimallinnoksen tulosten tarkastelu

Kokeessa testattiin öljyhiilivedyillä pilaantuneen maa-aineksen kemiallista hapetusta 1 % ja 10 % vetyperoksidiliuoksella sekä biostimulaatiota urea-, fosfori- ja 0,5 % peroksidiliuksilla, jossa peroksidia käytettiin tuottamaan lisähappoa aerobiselle mikrobihajotukselle. Biostimulaatiomallinnuksessa typpeä annosteltiin hiilen suhteen 1:100. Kaikki mallinnukset toteutettiin alun perin + 5 °C:een ja + 15 °C:een lämpötiloissa. Tutkimuksien edetessä mallinnuksien + 5 °C:n lämpötila nostettiin + 30 °C:een ja osassa kemiallisen hapetuksen mallinnuksista laskettiin maan pH:ta.

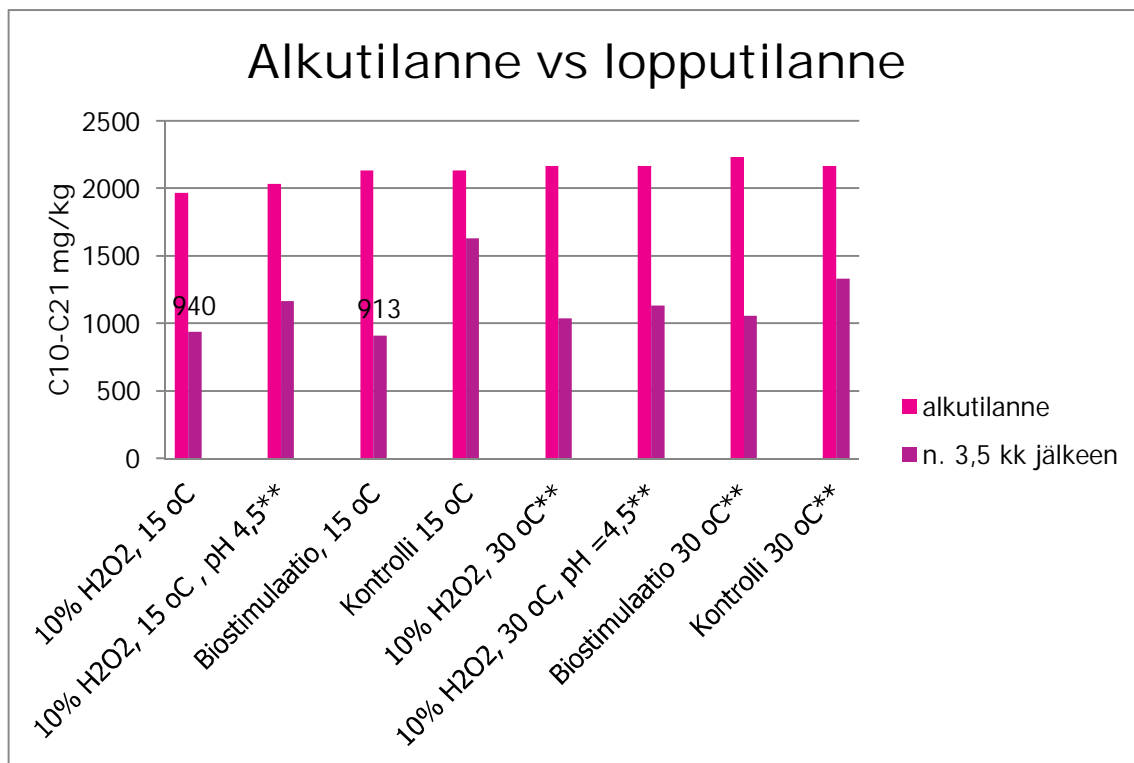
Seuraavassa on esitetty kuvaajana (KUVIO 1) koko pilot-tutkimuksen aikaiset tulokset. Kuvaajaa tulkitaan seuraamalla x-akselilla olevia näytemenetelmien tuloksia verraten saman lämpötilan kontrolliin. Kuvaajassa kahdeksan oikean puoleisinta menetelmää seurattiin tutkimuksen loppuun asti eli 3,5 kuukauden ajan. Näistä neljä edusti kemiallista hapetusta, kaksi biostimulaatiota ja kaksi kontrollia. Ensimmäisen kahden viikon aikana tapahtui kaikissa näytteissä noin 500 mg / kg pitoisuuden pieneminen, mukaan luettuna kontrollinäytteet. Kontrollinäytteissä veden kierrätys paransi mikrobien ja haitta-aineiden välistä kontaktia, mikä oletettavasti kiihdytti öljyhiilivetyjen luontaista hajoitusta. Lisäksi osa reduktiosta selittyy myös nesteen kierrätyksen kautta tapahtuvana huuhtoutumana, mutta tämän vaikutus oli vähäistä. Edellä mainitut tekijät vaikeuttivat huomattavasti tulosten tulkitsemista. Toisaalta ellei kontrollinäytettä olisi ollut tutkimuksissa mukana, olisi tuloksia voinut tulkita toisin.



KUVIO 1. Mallinnuksen kaikki tulokset kaaviona. Kuvaajassa H2O2 = vetyperoksidi. **Koeputken pH:ta tai lämpötilaa muutettu tutkimuksen aikana.

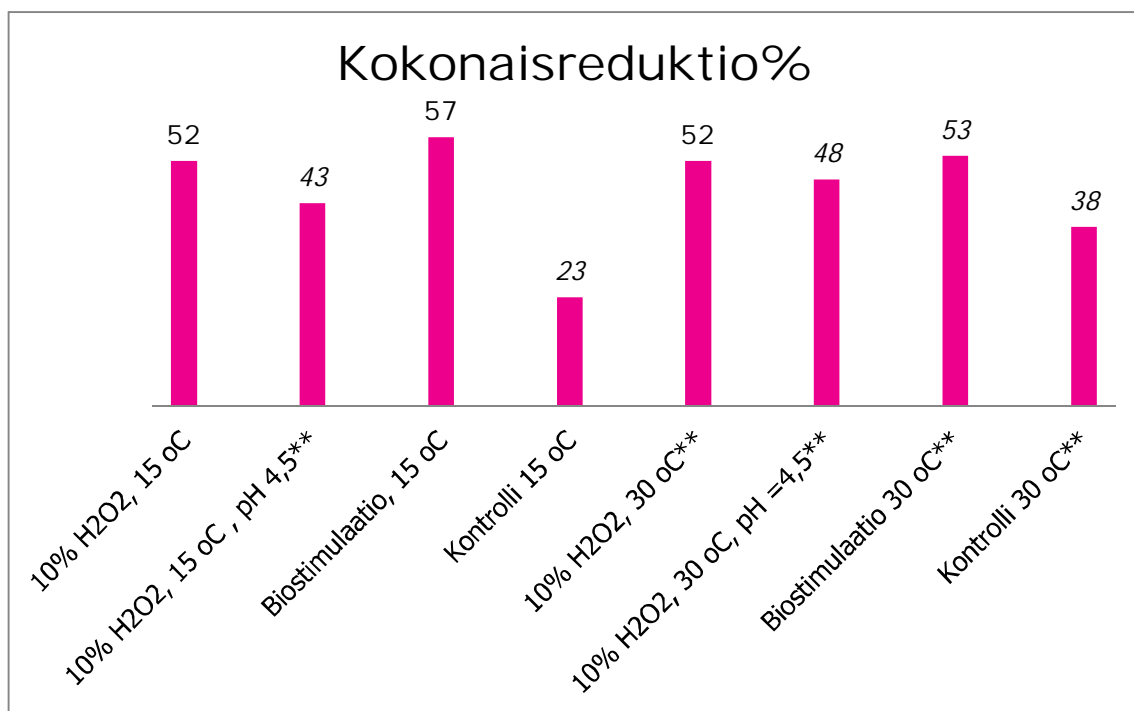
Kokeen alussa noin kahden viikon kierrätyksen jälkeen voidaan todeta, ettei Fentonin reaktio toteutunut toivotulla tavalla. Teorian mukaan lämpötilan nostaminen ja pH:n laskeminen tehostaisi Fentonin reaktiota, joten mallinnosta muutettiin teorian mukaiseksi. Vasta pH:n laskemisen jälkeen tuloksissa on havaittavissa hajontaa kemiallisen hapetuksen osalta. Biostimulaation osalta pitoisuudet laskivat pääosin odotetun kaltaisesti, mitä pidemmälle tutkimukset etenivät.

Seuraavassa kuvaajassa (KUVIO 2) on esitetty tutkitun maa-aineksen alkupitoisuus ja mallinnuksen jälkeiset jäännöspitoisuudet eri koeputkissa. Tutkimuksen alussa alkupitoisuudet näytteissä vaihtelivat 1967 - 2233 mg / kg välillä, loppupitoisuuksien ollessa 913 - 1167 mg / kg. Kemiallisessa hapetuksessa pienimpään pitoisuuteen $>C_{10} - C_{21}$ -jakeissa päästiin + 30 °C:een 10 % vetyperoksidiuoksella. Pitoisuus oli 1040 mg / kg. Biostimulaatiossa vastaavasti + 15 °C:ssa pitoisuuden ollessa 913 mg / kg.



KUVIO 2. Mallinnoksen alkupitoisuudet ja loppupitoisuudet 3,5 kuukauden jälkeen. **Koeputken pH:ta tai lämpötilaa muutettu tutkimuksen aikana.

Seuraavassa kuvaajassa (KUVIO 3) esitetään koemallinnuksen kokonaisreduktiot prosenteina 3,5 kuukauden jälkeen. Parhaimpaan reduktioprosenttiin päästiin +15 °C:een biostimulaatiolla. Reduktio % oli 57 %. Kemiallisista hapetuksista parhaimpaan reduktioprosenttiin päästiin +15 °C:een 10 % vetyperoksidiliuksella sekä +30 °C:een 10 % pH:n ollessa 4,5. Molemmilla vetyperoksidiliuksilla reduktiotulos oli 52 %. Huomion arvoista on, että myös +30 °C:een biostimulaation reduktio % oli 53, joka on suurempi kuin kummassakaan vetyperoksidiliuksista. Kontrollinäytteen reduktio oli +15 °C:ssa tosin huomattavasti pienempi kuin +30 °C:ssa, mikä puoltaa +15 °C:ten näyteputkien reduktiotuloksia.



KUVIO 3. Mallinnuksen kokonaisreduktiot. **Koeputken pH:ta tai lämpötilaa muutettu tutkimuksen aikana.

Yhteenveto tuloksien vertailusta

Edellä mainituista kuvaajista voidaan yhteenvetona tulkitä, ettei II-vaiheessa tutkituilla pH:n laskemisella ja lämpötilan yhdistelmällä ollut merkittävää vaikutusta reduktioon. Teorian mukaan Fentonin reaktion pitäisi tehostua lämpötilan noustessa ja pH:n laskiessa, mutta näin ei kokeessa tapahtunut.

Biostimulaatiossa päästiin 3,5 kuukauden tutkimuksien jälkeen parhaimpaan tulokseen +15 °C:ssa. Lämpötilan noston +30 °C:seen havaittiin lisäävän hieman reduktiota, mikä selittyy mikrobitoiminnan kiihtymisellä lämpötilan noustessa. Tutkimuksien edetessä oli havaittavissa biostimulaation toiminnan paranevan ja tasoittuvan mitä pidemmälle tutkimukset etenivät. Tulokset alkoivat lopullisesti puoltaa biostimulaation puolelle noin 2 - 3 kuukauden jälkeen.

6.5 Kunnostusmenetelmän valinta ja fraktiointi

Tutkimuksen tuloksena Fentonin reaktioon perustuvan kemiallisen hajotuksen toimivuudesta ei saatu riittävää näyttöä pilotointimittakaavan mallinnuksessa. Kemiallisen hapetuksen menetelmän toimivuudesta on kuitenkin saatu näyttöä vastaavissa kenttäsovelluskohteissa, joten laboratorioolosuhteissa tapahtunut mallinnus ei välttämättä ole käytännön totuuden mukainen.

Pilotointimallinnuksella saatiin odotuksien mukaisesti näyttöä biostimulaation toimivuudessa kyseisellä pilaantuneella maa-aineksella. Öljyhiilivetyjen C_{10 - 21} -jakeet putosivat 108 vuorokauden aikana ajan suhteen lineaarisesti 57 %:iin alkuperäisestä pitoisuudesta. Lähtötilanteessa pitoisuus oli 2133

mg / kg ja kokeen päätyttyä 913 mg / kg. Reduktio %:ksi tulee siten 57 %. Kontrollinäytteessä +15 °C reduktio vastaavassa ajassa oli 23 %. +15 °C:sen biostimulaation nettoreduktioksi tulee siten 34 %. Huomion arvoista on, että 108 vuorokautta eli noin 3,5 kuukautta on biostimulaatio -menetelmälle lyhyehkö aika ja käytännössä toteutettava kunnostusaika on usein pidempi ja helposti jatkettavissa.

Fraktiointi

Pilotointikokeen maa-aineksen puhdistustavoitteeksi asetettiin VNa 214 / 2007 esitetystä alemmista ohjearvoista poiketen vähintään noin 50 % nettoreduktiota diesel-jakeille. Reduktio tavoitteen toteutuessa +15 °C biostimulaatio -menetelmälle tehtiin öljyhiilivetyjen fraktionointi. Öljyhiilivetyjen fraktionoinnilla selvitettiin millaisiin jakeisiin valittu kunnostusmenetelmän tehokkuus kohdistui. Kohteeseen tulevan kunnostuksen tavoitteena on saada vähennettyä erityisesti vesiliukoisimpia ja siten haitallisisimpia aromaattisia $\leq C_{21}$ -jakeita.

Seuraavassa taulukossa (Taulukko 5) on ensin esitetty öljyhiilivetyfraktioille talousvetenä käytettävän pohjaveden pilaantumisriskin perusteella määritetyt maaperän tavoitteen mukaiset viitearvot (SVP_{pv}). Näitä pitoisuuksia pidetään tutkimuksen fraktionoinnin mukaisina tavoitearvoina. Tämän jälkeen taulukossa esitetään tutkimuksen alkutilanteen ja 3,5 kuukauden jälkeiset toteutuneet fraktionoinnin tulokset.

TAULUKKO 5. Taulukossa on esitetty tutkimuksen tavoitefraktio-arvot, alkutilanteen fraktiointi pilaantuneelle maa-ainekselle ja biostimulaation 3,5 kuukauden jälkeinen fraktiointi.

Fraktio	Tavoitearvot (SVP _{pv}) (mg / kg)	Alkutilanne (mg / kg)	Toteutunut 3,5 kk (mg / kg)
<i>Alifaattiset:</i>			
>C ₅ - C ₆	-	<2,0	<2,0
>C ₆ - C ₈	-	<2,0	<2,0
>C ₈ - C ₁₈	-	66	<2,2
>C ₁₀ - C ₁₂	-	330	35
>C ₁₂ - C ₁₆	-	780	223
>C ₁₆ - C ₃₅	-	970	330
<i>Aromaattiset:</i>			
<C ₈	-	0,12	<0,12
>C ₈ - C ₁₀	19	15	<2,0
>C ₁₀ - C ₁₂	30	45	<2,0
>C ₁₂ - C ₁₆	60	140	6,5
>C ₁₆ - C ₂₁	140	190	79
>C ₂₁ - C ₃₅	1100	21	15,0

Taulukossa olevia tavoitearvoja ja 3,5 kuukauden jälkeisiä toteutuneita arvoja vertaillen voidaan todeta, että laboratorio-olosuhteissa suoritettussa mallinnuksessa +15 °C:een biostimulaatiolla saavutetaan SVP_{pv} -viitearvot alittavat fraktiontitulokset kaikille haitallisille vesiliukoisille aromaattisille $>C_8 - C_{21}$ öljyhiilivetyjakeille.

7 KUNNOSTUKSEN TOTEUTUS JA YLEISSUUNNITELMA

Kohteen maaperän jatkokunnostuksen tavoitteena on alentaa maaperän haitta-ainepitoisuuksia siten, että säiliöauto-onnettomuudesta aiheutuneesta maaperän pilaantuneisuudesta johtuvia pohjaveden pilaantumista tai muita ympäristö- / terveyshaittoja ei kunnostustyön jälkeen esiinny. Laboratorio-olosuhteissa tehtyjen pilotointikokeiden perusteella Iisalmen kohteen in situ -kunnostusmenetelmäksi valitaan biostimulaatio. Vertailussa mukana ollut Fentonin reaktioon perustuvan kemiallisen hajotuksen toimivuudesta ei saatu riittävää näyttöä pilotointimallinnuksessa.

7.1 Lainsäädännölliset velvoitteet ja kunnostuksen yleissuunnitelma

Kunnostuksen yleissuunnitelmassa esitetään kunnostuksen toteutuksen ja viranomaispäätöksen kannalta oleellinen ja saatavissa oleva tieto. Näitä ovat muun muassa kohteen perustiedot, tutkimustulokset, kunnostuksen tavoitteet sekä kunnostustyön eri vaiheet ja niissä käytettävät menetelmät. Yleissuunnitelmassa ei kuvata yksityiskohtaisesti kaikkien toimenpiteiden teknistä toteutusta, vaan nämä yksityiskohdat esitetään vasta toteutussuunnitelmassa. Epäolennaisen tiedon esittämistä ja samojen asioiden esittämistä eri luvuissa on yleissuunnitelmassa pyrittävä välttämään. Seuraavassa on esitelty Iisalmen kohteen yleissuunnitelman mukaiset kunnostuksen toteuttamiseen ja viranomaisomaisomaispäätöksen kannalta oleelliset tiedot.

7.1.1 Kunnostuksen tarve ja jäännöspitoisuustavoitteet

Kohteessa tehtyjen tutkimusten perusteella kohteen maaperässä on aiemmista kunnostuksista huolimatta edelleen keskiraskailla öljyhiilivetyjakeilla pilaantuneita maa-aineksia. Pilaantuminen ulottuu 3 - 9 metriin ja noin 10 m²:n alalle. Kunnostuskohde sijaitsee alueellisesti tärkeällä Peltosalmi - Ohenmäki I-luokan pohjavesialueella. Pohjaveden pilaantuneisuudesta johtuvan riskin takia kohteen maaperä esitetään kunnostettavaksi. Huomioiden kohteessa olevan pilaantuneen alueen sijainti, pohjavesiluokitus, pilaantumisen laajuus, maaperän laatu, esiintyvien öljyhiilivetyjakeiden ominaisuudet, kustannusarviot sekä kohteen pilaantuneella maalla toteutettu pilotointimallinnus kustannustehokkaimmaksi kunnostusmenetelmäksi esitetään biostimulaatiota in situ -käsittelynä. Kunnostusmenetelmän kestoksi arvioidaan noin neljä kuukautta. Tarvittessa kunnostusaikaa jatketaan pidempään.

Kohteen pilaantuneen maaperän kunnostuksen tavoitteena on alentaa maaperän haitta-ainepitoisuuksia siten, että säiliöauto-onnettomuudesta aiheutuneesta maaperän pilaantuneisuudesta johtuvia pohjaveden pilaantumista, tai muita ympäristö- / terveyshaittoja ei kunnostustyön jälkeen esiinny. Samalla poistetaan vaara haitta-aineiden leviämiselle muualle ympäristöön. Kunnostuksen tavoitteeksi asetetaan poistaa maaperästä keskiraskaiden jakeiden haitallisimpia vesiliukoisia osuuksia. Ympäristö- ja terveysriskien viitearvojen määrittämiseen käytetyn laskennan perusteella on todettu, että terveysriskejä pohjaveden kautta tapahtuvassa altistuksessa voi aiheutua lähinnä aromaattisista $\leq C_{21}$ öljyhiilivedyistä. Kohteen olosuhteet huomioiden ja kaivuteknisistä vaikeuksista johtuen maaperän puhdistustavoitteeksi asetetaan VNa 214 / 2007 esitetystä alemmista ohjearvoista

poiketen aromaattisille hiilivedyille pitoisuuksia $C_8 - C_{10}$ 19 mg / kg, $C_{10} - C_{12}$ 30 mg / kg, $C_{12} - C_{16}$ 60 mg / kg ja $C_{16} - C_{21}$ 140 mg / kg.

Kohteeseen tehtyjen pilotointilaboratoriomallinnuksien perusteella maaperän kunnostuksen toteuttaminen in situ -menetelmänä biostimulaation avulla on mahdollista toteuttaa ja tavoitetasoon on teknisesti mahdollista päästä, eivätkä tällöin kunnostuskustannukset ole kohtuuttomat. Tällä perusteella kohdekohtaisen, VNa:n ohjearvoista poikkeavan, kunnostustavoitteen määrittäminen katsotaan tarpeelliseksi. Kunnostustavoitteen mukaan alueelle ei jää maa-ainesta, josta aiheutuisi ympäristö- tai terveystahaitta.

7.1.2 Kunnostuksen toteuttaminen biostimulaatiolla

Kohteen pilaantuneen alueen laajuus on noin 10 m² ja ulottuu 3 - 9 metrin väliin. Maaperän kosteus- ja pitoisuus vaihtelee vuodenaikasta ja sademäärästä riippuen. Ravinnesyöttö pyritään suorittamaan maan ollessa mahdollisimman kuiva, jolloin voidaan käyttää kolminkertaisia pitoisuuksia mallinnuksen vastaaviin. Kohteessa ensimmäisellä käsittelykerralla maahan valutetaan 1 m³ ravinneliuosta ja käsittely toistetaan kahden viikon välein. Tarvittaessa pitkien sadeperiodien jälkeen odotetaan maan kuivumista ennen käsittelyn uusimista. Ravinnesyötössä maa kastellaan niin, että ylimääräisen virtaavan nesteen määrä on mahdollisimman vähäinen, jotta maan sitoma diesel ei mobilisoidu ja huuhteluvaikutus olisi mahdollisimman vähäinen. Riittävä kosteuden taso pilaantuneen maamassan alarajalla tulee pystyä tarkistamaan. Pilaantuneen maan alarajalle saakka pääsevän nesteen ravinnepitoisuuksia pyritään seuraamaan. Lisättävän ravinneliuoksen määrä arvioidaan niin, että maa kyllästyy vain pilaantuneen maakerroksen alarajaan asti. Maahan syötettävän nesteen ravinnepitoisuuksien tulee olla korkeampia kuin mallinnuksessa käytetyt maassa tapahtuvan laimenemisen takia. Mallinnuksessa käytetyn pilaantuneen maan kosteus- ja pitoisuus oli 5 % ja syöttöliuoksella kyllästetyn maan noin 20 %.

Riippuen biostimulaatio -kunnostuksen aloitusajankohdasta typpi tullaan annostelemaan joko metyleeniureana tai ureana. Mikäli nitraattien käyttö alueella ei ole rajoitettua, urea voidaan korvata salpietarilla. Nitraatti toimii, paitsi typen lähteenä, myös elektroniakseptorina hapen tilalla, jolloin biohajotustoiminta tehostuu. Jos kunnostus päästään aloittamaan ennen lumien sulamista, pilaantuneen alueen päälle kasattuun puhtaaseen maahan voidaan sekoittaa rakeista metyleeniureaa, jonka sisältämän typen voidaan olettaa päätyvän syvempiin maakerroksiin veden mukana lumen sulassa. Metyleeniureaa käyttäessä voidaan typpeä lisätä ideaalin 100:10 suhteen mukaan, sillä metyleeniurea luovuttaa typen ureaa hitaammin eikä täten nosta pH:ta. Tällöin fosfori voidaan syöttää apatiittina, joka on hitaasti liukenevaa. Muussa tapauksessa urea tai salpietari sekoitetaan nesteseen fosfaattien kanssa. Fosfaatit voidaan lisätä maatalouskaupan valmissekoitteena. Maan kosteus- ja pitoisuus vuoden kuivempina ajankohtina on kohteen analyysien mukaan 4 %, jolloin 60 m³:ssa maata on noin 2,4 m³ nestettä. Tällöin maahan syötettävä neste laimenee suhteessa 1:3,4. Typpeä annosteltaessa 1 m³ vesimäärään liuotettava ureamäärä mallinnuksen suhteen kolminkertaisella pi-

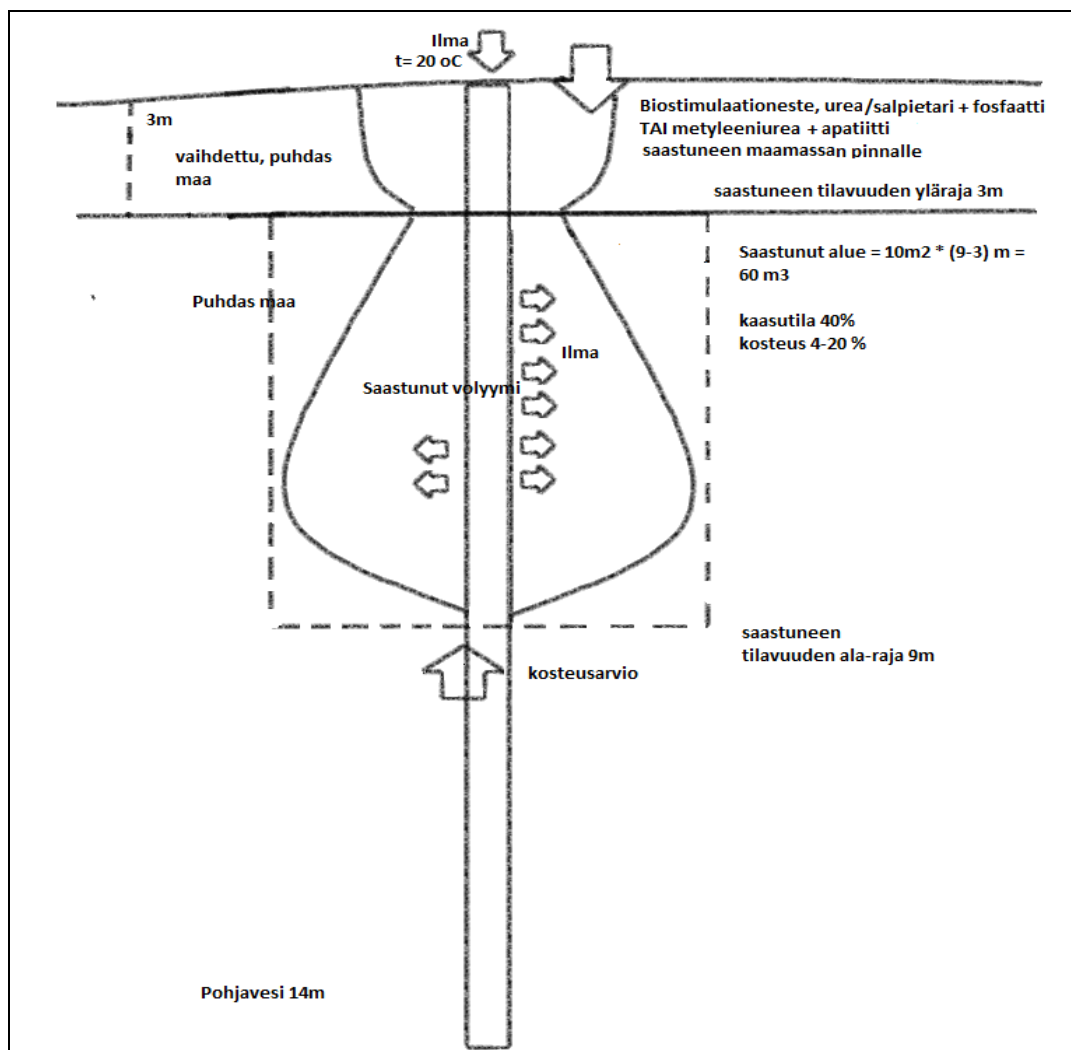
toisuudella on noin 0,3 kg. Suomen salpietarilla, jonka massasta 27 % on typpeä ja 12,5 % nitraattityppeä, käytetään annostelumääränä 0,5 kg / 1 m³.

Mallinnusvaiheessa käytetyt fosfaattipitoisuudet kuution vesimäärällä vaativat 2,61 kg K₂HPO₄:a ja 2,07 kg NaH₂PO₄:a. Fosfaattimäärä on syytä tarkistaa, kun kunnostukseen käytettävä tuote on valittu ja sen tarkka koostumus ja massapitoisuudet ovat tiedossa. Metyyleeniuureaa ja apatiittia käytettäessä selvitetään kauppatuotteiden tarkat pitoisuudet ja käytetään hiili - typpi - fosfori - annostelusuhdetta 100:10:1.

Kunnostuksessa mikrobitoimintaa tehostetaan ilma-/lämpöpuhalluksella. Ilmapuhallus aloitetaan myöhemmin saman päivän aikana. Maahan syötetään 20 - 25 °C ilmaa mahdollisimman pienellä kuplakoolla maassa jo olevien huokoskaasuputkien kautta, nopeudella 250 l / min. Ilman tarkoitus on edistää mikrobien aerobista hajotusta, edistää sekoittumista ja lämmittää maata.

Edellä kuvatulla biostimulaatio -menetelmällä ensimmäinen kontrollinäytteenotto on perusteltua ajoittaa noin yhden kuukauden päähän kunnostuksen aloittamisesta. Kunnostus suunnitellaan alkavaksi toukokuun 2013 puolella välissä lupaprosessien etenemisen ja maan kosteusolosuhteiden niin salliessa ja sen kesto arvioidaan maasta saatujen pitoisuuksien mukaan, kuitenkin niin että sen voidaan olettaa jatkuvan ainakin mallinnuksen kesto vastaavan ajan eli noin 3,5 kuukautta. (Romantschuk & Talvenmäki 2013)

Varmentamana riskihallintatoimenpiteenä kunnostuksen jälkeen toimenpidealueen tieluiskan alue pintaeristetään savella tai mahdollisesti bentoniittimatolla. Tarvittava eristysalueen laajuus selviää kunnostuksen jälkeen. Menettelyllä pyritään estämään sade- ja valuntavesien pääsy kunnostuksen kohteena olevaan maaperään.



KUVA 11. Periaatekuva onnettomuusalueen kunnostuksesta biostimulaatio -menetelmällä. (Kuva Romantschuk & Talvenmäki 2013)

7.1.3 Laadun valvonta

Kunnostustöitä valvoo ympäristötekniikan valvoja. Urakoitsija toteuttaa in situ -käsittelyn vaatimat asennukset ja käyttötoimenpiteet. Kohdetta on tutkittu maaperäkairauksilla aiemmin viisi kertaa. Lisäksi kohteen pilaantuneesta maa-aineksesta on tehty laajat pilot-kokeet laboratorio-olosuhteissa. Edellä mainituista syistä johtuen kohteen maaperän pilaantuneisuus ja maa-aineksen oletettava kunnostuksen aikainen käyttäytyminen ovat siten hyvin tiedossa.

Kunnostuksen aikainen maanäytteenotto suoritetaan urakoitsijan prosessin ohjaamisen kannalta tarpeelliseksi katsomin välein ja näytteistä määritetään bensinihiilivedyt, keskiraskaat ja raskaat öljyhiilivetyjakeet, sekä BTEX-yhdisteet, MTBE ja TAME. Kunnostustyön lopputulos varmistetaan jäännöspitoisuusnäyttein, joista tehdään samat analysoinnit kuin edellä on mainittu sekä lisäksi tehdään öljyhiilivetyjen fraktiointi. Tarvittaessa fraktiointi tehdään myös kunnostuksen aikaan.

Kunnostuksen ajaksi pohjavesitarkkailua tehostetaan. Onnettomuuspaikan lähetyville on asennettu heti onnettomuuden jälkeen neljä pohjavesiputkea, HP1 - HP4. Putket ovat olleet onnettomuudesta saakka säännöllisessä seurassa. Laboratorioanalyysissä pohjavedessä ei ole havaittu haitta-aineita. Pohjavesiseurantaa tehostetaan kunnostuksen ajaksi seuraavalla tavalla: Kaikista neljästä havaintoputkesta otetaan näytteet ennen kunnostuksen aloittamista. Kahden viikon kuluttua kunnostuksen aloittamisesta otetaan kahdesta kunnostuspaikkaa lähimmästä pohjavesiputkesta vesinäytteet eli putkista HP1 ja HP2. Tämän jälkeen vesinäytteet otetaan HP1 ja HP2 -putkista säännöllisesti kuu- kauden välein koko kunnostuksen keston ajan. Kunnostuksen päätyttyä otetaan vesinäytteet kaikista neljästä putkesta ja tarkkailua jatketaan säännöllisesti kahdesti vuodessa. Vesinäytteet analysoidaan laboratoriossa, jossa niistä määritetään öljyhiilivetyjakeet, BTEX-yhdisteet, MTBE , TAME sekä nit- raatti, nitriitti, ammoniumtyppi sekä fosfaatit.

7.1.4 Toiminta poikkeuksellisissa tilanteissa

Pilaantuneen maa-alueen kunnostustyön aikana saattaa ilmetä odottamattomia tilanteita. Lieviä työ- tapaturmia varten työmaalle varataan ensiapuvälineet. Työmaalle laitetaan näkyville yleiset hälytys- numerot. Urakoitsija seuraa in situ -prosessia ja raportoi mahdollisista poikkeuksellisista tapahtumis- ta välittömästi ympäristötekniistä valvojaa.

7.1.5 Työsuojelu

Maaperän kunnostustyö toteutetaan in situ -kunnostuksena biostimulaatio -menetelmällä. Kaikki maaperään syötettävät ravinteet eli typpi- ja fosforilannoitteet ovat ihmiselle ja ympäristölle vaarat- tomia, yleisesti kasvinviljelyssä käytettyjä ja biologisesti helposti hajoavia. Käytettävä ravinnemäärät ovat pieniä eivätkä ne aiheuta haittaa pohjavedelle.

Kunnostettavalla alueella ruokailu, juominen ja tupakointi on kielletty. Työntekijöiden on käytettävä työtilanteen vaatimusten mukaisesti henkilökohtaisia suojavarusteita: kypärä, jalkineet, työvaatteet, suojakäsineet sekä silmäsuojat. Työmaavalvoja määrittää suojavarusteiden tarpeen. Suojavarusteet vaihdetaan niiden likaannuttua tai rikkouduttua.

Urakoitsija vastaa työntekijöiden työturvallisuudesta työalueella ja järjestää kaikille työntekijöille ja aliurakoitsijoille perehdyttämistilaisuuden, jossa käydään lävitse työhön mahdollisesti liittyvät terve- ysriskit. Valvoja avustaa tarvittaessa. Lisäksi, mikäli valvoja katsoo tarpeelliseksi, urakoitsija laatii työmaalle kirjallisen työmaasuunnitelman.

7.1.6 Jälkiseuranta

Lähtökohtaisesti alueen pohjavesitarkkailua jatketaan kunnostuksen jälkeen alustavasti yhden vuo- den ajan. Näytteet otetaan kaksi kertaa vuodessa. Vesinäytteet analysoidaan laboratoriossa, jossa niistä määritetään öljyhiilivetyjakeet, BTEX-yhdisteet, MTBE , TAME sekä nitraatti, nitriitti, ammoni-

umtppi sekä fosfaatit. Lopullinen jatkotarkkailun tarve määritetään kunnostustoimenpiteiden jälkeen olemassa olevan tarkkailuaineston perusteella.

Kunnostustavoitteen mukaan alueelle ei jää maa-ainesta, josta aiheutuisi ympäristö- tai terveyshaittaa. Mikäli edellä mainittuun tavoitteeseen ei valitulla kunnostusmenetelmällä päästä, tarkastellaan jatkotoimenpiteiden tarvetta erikseen laadittavan riskiarvion perusteella. Mikäli kohde saadaan kunnostettua haitattomalle tasolle, ei jälkiseurantatarvetta ole muuten kuin edellä mainitusti pohjaveden osalta. Muuten mahdollinen jälkiseurantatarve arvioidaan kunnostuksen jälkeisessä raportoinnissa.

8 YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli pilotointikokeiden avulla selvittää kesällä 2010 Iisalmen Eteläntielle säiliöauto-onnettomuuden pilaamaan maaperään in situ -jatkokunnostusmenetelmä. Aiempien kunnostuksien jälkeen onnettomuudesta maaperään pääsestä 4 000 litrasta bensiiniä ja dieselistä oli tutkimuksien mukaan maaperässä edelleen jäljellä diesel-jakeita noin 1 000 - 1 500 litraa. Valitulle kunnostusmenetelmälle toimeksiantaja Ramboll Finland Oy laatii ilmoituksen ja yleissuunnitelman, jota esitetään ympäristöviranomaisille keväällä 2013 onnettomuuskohteen jatkokunnostusmenetelmäksi. Ympäristölainsäädäntö asettaa onnettomuuspaikan sijaitsemiselle vedenhankintaa varten tärkeällä pohjavesialueella omat haasteensa kunnostukselle. Mikäli viranomaiset hyväksyvät toimeksiantajan tekemän kunnostussuunnitelman, niin in situ -kunnostuksiin erikoistunut urakoitsija tulee toteuttamaan suunnitelman mukaisesti kesän 2013 aikana kohteen maaperän kunnostuksen.

Pilotointikokeet toteutettiin yhteistyössä Helsingin yliopiston kanssa Lahden ympäristötieteiden laitoksen toimitiloissa. Työ aloitettiin kohteen maaperän näytteenotolla ja toimittamalla laboratorioon pilaantunutta maa-ainesta tutkimuksia varten. Laboratorioon lähetetyistä voimakkaimmin pilaantuneista maanäytteistä tehtiin kokoomanäyte, joka laboratoriomallinnuksessa edusti Iisalmen kohteen pilaantunutta maa-ainesta. Pilaantuneesta maa-aineksesta laboratoriossa rakennettiin pilotointimallinnusputket, joissa maan puhdistumiskäyttäytymistä testattiin. Pilotointikoelaitteiston rakentaminen Lahdessa aloitettiin 12.9.2012 ja kokeiden kesto oli lopulta noin 3,5 - 4 kuukautta. Helsingin yliopiston tekemästä alkuperäisestä tutkimussuunnitelmasta poiketen kokeet toteutettiin kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa edettiin pääosin tutkimussuunnitelman mukaisesti. Toisessa vaiheessa tutkittiin muun muassa kemiallisen hapetuksen pH:n säädön ja lämmön vaikutuksen yhteisvaikutusta sekä biostimulaation kohdalla lämmön noston vaikutusta. Kokeissa kemiallisen hapetuksen ja biostimulaation mallinnus toteutettiin rinnakkain ja aloitettiin samaan aikaan. Kokeiden aikana koeputkista otettiin välinäytteitä ulkopuoliselle laboratoriolle analysoitavaksi. Laboratoriotuloksien avulla puhdistustavoitteen onnistumista seurattiin ja tarvittaessa kokeisiin tehtiin I ja II-vaiheen mukaisia muutoksia tutkimuksen tehostamiseksi.

Tutkimuksen tuloksena Fentonin reaktioon perustuvan kemiallisen hajotuksen toimivuudesta ei saatu riittävää näyttöä pilotointimittakaavan mallinnuksessa. Kemiallisen hapetuksen menetelmän toimivuudesta on kuitenkin saatu näyttöä vastaavissa kenttäsovelluskohteissa, joten laboratorioolosuhteissa tapahtunut mallinnus ei välttämättä ole käytännön totuuden mukainen. Biostimulaation toimivuudessa pilotointimallinnuksella saatiin odotuksien mukaisesti näyttöä kohteen pilaantuneella maa-aineksella. Biostimulaatiossa öljyhiilivetyjen diesel-jakeet putosivat 3,5 kuukauden aikana ajan suhteen lineaarisesti 57 %:iin alkuperäisestä pitoisuudesta. Lähtötilanteessa pitoisuus oli 2 133 mg / kg ja kokeen päätyttyä 913 mg / kg, jolloin menetelmän reduktio %:ksi tulee siten 57 %. Kontrollinäytteessä reduktio vastaavassa ajassa oli 23 %. Biostimulaation nettoreduktioksi tuli siten 34 %.

Biostimulaatio tehtiin kokeiden loppuksi öljyhiilivetyjen fraktiointianalyysit, missä selvisi, että kyseinen puhdistusmenetelmä kohdistuu myös ympäristölle ja terveydelle haitallisimpiin vesiliukoisiin aromaattisiin $>C_8 - C_{21}$ öljyhiilivetyjakeisiin. Biostimulaatio valittiin siten kohteen jatkokunnostumenetelmäksi.

LÄHTEET

Doranova Oy:n www-sivut. Lehdistötiedote 23.9.2011. Tampereen Härmälänrannassa kunnostetaan maaperää innovatiivisilla menetelmillä [viitattu 14.1.2013]

Saatavissa: <http://www.doranova.fi/index.php/fi/etusivu/82-suomi/ajankohtaista/muut/>

Etelä-Karjalan Jätehuolto Oy:n www-sivut. Pilaantuneiden maiden käsittelytekniikat [Viitattu 29.1.2013]

Saatavissa: http://www.ekjh.fi/Dokumentit/Pilaantuneiden_maiden_kasittelytekniikat.pdf

Helakallio, A. 2010. PAH-yhdisteillä pilaantuneen maan kemiallinen hapetus

Lahden ammattikorkeakoulu.Ympäristötekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö. [Viitattu 15.2.2013].

Saatavissa:

http://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/13222/Helakallio_Aino.pdf?sequence=1

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). 2005. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater. 2. painos. Washington, D.C.

Kauppi, S. 2006. Öljyllä pilaantuneen maan biologisen hajotuksen tehostaminen pro-gradu tutkielma. Helsingin yliopisto, biotieteellinen tiedekunta.

Kolehmainen, A. 2010. [Valokuva]. Kuopio. Ramboll Finland Oy.

Nordic Envicon Oy:n www-sivut. [Viitattu 14.1.2013]

Saatavissa: http://www.nordicenvicon.fi/link1_insitu.html

Penttinen, R 2001. Maaperän ja pohjaveden kunnostus 2001. [Viitattu 10.1.2013]. Suomen ympäristökeskus

Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=12461&lan=fi>

Pohjois-Savon ELY-keskuksen www-sivut. Tiedote 28.6.2013. Iisalmen säiliöauto-onnettomuus kuviteltua vakavampi.[viitattu 12.1.2013]

Saatavissa : <http://www.ely-keskus.fi/fi/tiedotepalvelu/2010/Sivut/sailioautoonnettomuus.aspx>

Reinikainen, J. 2007. Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittäminen. [Viitattu 29.1.2013].

Suomen ympäristökeskus.

Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=75020>

Remes, P & Valta, H. 2007. Pohjois-Savon ELY-keskus. Pohjavesialueiden suojelusuunnitelma: Peltosalmi-Ohenmäki, Honkalampi ja Haminämäki-Humppi. [viitattu 13.1.2013]. Pohjois-Savon ELY-keskus.

Saatavissa: <http://www.environment.fi/download.asp?contentid=64490&lan=fi>

Romantschuk, M. 2009. Biokunto-hanke: Saastuneen maaperän in situ bioremediaatio kattavaksi. Helsingin yliopisto, Ympäristöekologian laitos. [Viitattu 28.1.2013]

Saatavissa:

http://www.lahtisbp.fi/easydata/customers/lahti/files/ecomill_091209/hy_091209.pdf

Silvennoinen, H. 30.1.2013 Toimitusjohtaja. [Haastattelu]. Lahti: Nordic Envicon Oy.

Sosiaali- ja Terveysministeriön www-sivut. HTP-arvot 2012. Kemian työsuojeluneuvottelukunta. Tampere. [Viitattu 30.1.2013].

Saatavissa: <http://www.tyosuojelu.fi/fi/HTP-arvot>

Valtion ympäristöhallinnon www-sivut. Asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista [viitattu 15.1.2013]

Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=379359&lan=FI>

Talvenmäki, H. & Romantschuk, M. 2013. Iisalmen säiliövuodon kunnostussuunnitelma. Helsingin yliopiston ympäristötieteiden laitos. [Sähköpostiviesti]. Vastaanottaja Jukka-Pekka Tervo. Lähetetty 8.2.2013. Viitattu [9.2.2013].

Valtion ympäristöhallinnon www-sivut. Pilaantuneilla alueilla tehdyt kunnostukset. [Viitattu 14.2.2013]

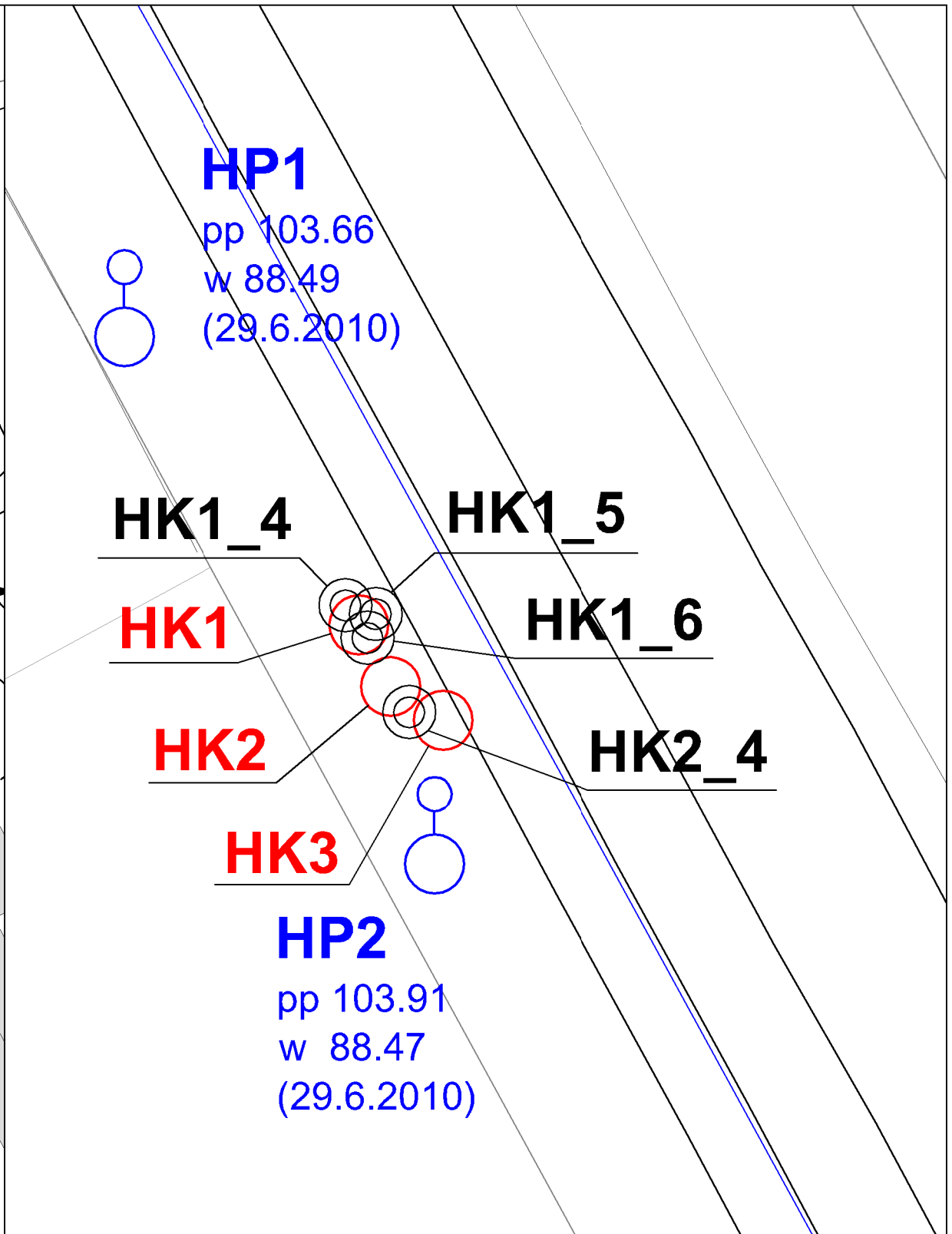
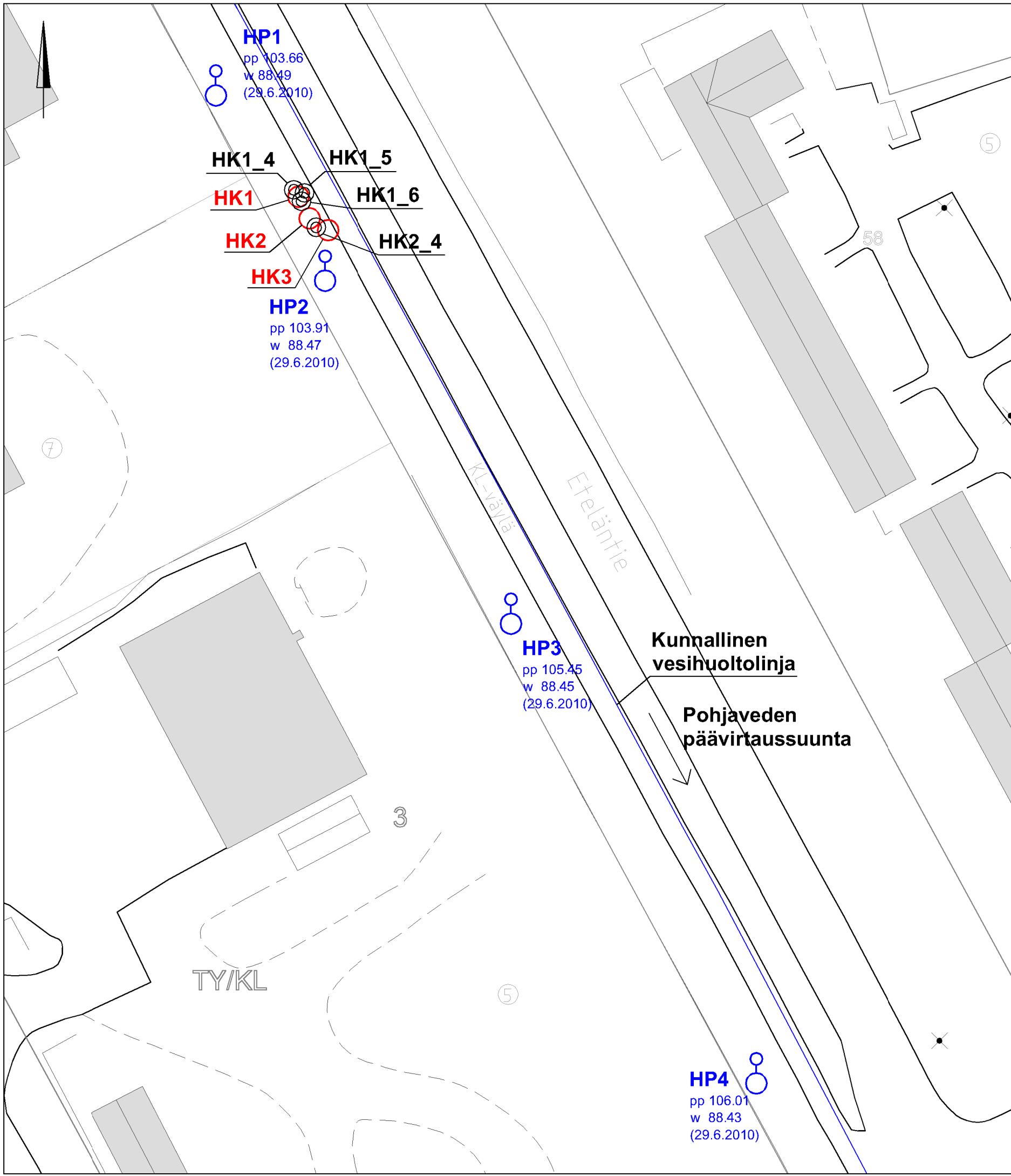
Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=385642&lan=FI>

Ympäristöministeriö. 2007. Maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi. Ympäristöhallinnon ohjeita 2/2007. Helsinki: Edita. [Viitattu 15.1.2013]

Saatavissa: <http://www.environment.fi/download.asp?contentid=68609&lan=fi>

Suomen ympäristökeskus. 2010. Pilaantuneen maa-alueen kunnostuksen yleissuunnitelma. Ympäristöopas. Helsinki: Edita. [Viitattu 10.1.2013]

Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=125562&lan=fi>



k.osa/ kylä	kortteli/ tila	Tontti/ Rn:o	Viranomaisen merkintöjä
Rakennustoimenpide	Pilaantuneen maaperän kunnostus		Piirustuslaji Juokseva nro
Rakennuskohteen nimi ja osoite	Säiliöauto-onnettomuuspaikka Eteläntie Iisalmi		Piirustuksen sisältö Asemapiirustus Kairausreiät Huokoskaasuputket Pohjavesiputket Mittakaava 1:500
Ramboll Kirjastokatu 4 70100 Kuopio puh. 020 755 7240 fax 020 755 7241	Suunn. ala	Työnro	Tiedosto
	YMP		
hyv. AKo	Piirustusno	Piirustuksia	Muutos
	JPTe	JPTe	pvm 19.3.2013

Tarjous

Laboratoriomittakaavan testaus

Iisalmen säiliöauto-onnettomuuspaikan kunnostusmahdollisuuksista

Tausta ja tavoitteet

Iisalmen Eteläntiellä 25.6.2010 sattuneessa säiliöauto-onnettomuudessa alueen maaperä saastui bensiinillä ja dieselillä. Kunnostusta on tehty 3 m:n syvyyteen ulottuvalla massanvaihdolla sekä noin vuoden ajan kestäneellä huokoskaasukäsittelyllä, jolla bensiinihiilivedyt on saatu poistettua lähes kokonaan. Maaperään on jäänyt noin 10 m² suuruisella, 3 metristä 8-9 metriin ulottuvalla alueella dieselhiilivetyjä arviolta noin 1000 kg. Alue on I luokan pohjavesialuetta, vedenottamo sijaitsee noin 1 km päässä onnettomuuspaikasta. Maaperän puhdistus dieselhiilivedyistä on suunniteltu tehtäväksi kemiallisen hapetuksen tai vaihtoehtoisesti biostimulaation avulla. Kemiallinen hapetus perustuu saasteyhdisteiden hajoamiseen hapettimena toimivan vetyperoksidin avulla ns. Fenton-reaktion kautta. Biostimulaatiossa maaperän mikrobiston hajotustehokkuutta pyritään lisäämään maahan lisättävien ravinteiden avulla. Laboratoriomittakaavan mallinnuskokeilla on tarkoitus selvittää näiden kahden menetelmän tehokkuus kyseisen maaperän puhdistumiseen sekä riskit saasteyhdisteiden tai metallien liukenemiselle pohjaveteen.

Suunnitelma laboratoriomallinnuksesta

Periaate

Mallinnukset toteutetaan halkaisijaltaan 4,5 cm ja pituudeltaan noin 30 cm PVC-muoviputkissa, joihin maata mahtuu noin 300-500 g/putki. Putket täytetään kohteesta otetulla maalla ja ravinteita tai vetyperoksidia sisältävää nestettä syötetään maahan. Syöttötiheys määräytyy maan suotonopeuden mukaan, joka testataan aluksi. Maasta ja läpi tulevasta vedestä analysoidaan hiilivetypitoisuudet (C₁₀-C₄₀, C₁₀-C₂₂ ja C₂₂-C₄₀) ostopalveluna.

- Alkutestaukset:
 - maan raekoko ja suotonopeus
 - maan rautapitoisuus ja kokonaishiilipitoisuus
 - kuiva-ainepitoisuus
 - pH

Kemiallinen hapetus

- 300-500 g maata PVC-putkessa (halk. 4,5 cm, pituus 30 cm)
- Käsittelyt
 - matala H₂O₂ (1 %) + 5°C
 - matala H₂O₂ (1 %) + 15°C
 - korkea H₂O₂ (10 %) + 5°C
 - korkea H₂O₂ (10 %) + 15°C
 - kontrolli (vesi)
- Kaikki käsittelyt tehdään kolmena rinnakkaisena, jolloin putkia on yhteensä 15, maan tarve tällöin 4,5 - 7,5 kg
- H₂O₂ -pitoista nestettä syötetään maan läpi, kerätään talteen ja syötetään sama neste uudestaan
- Ulostulevan nesteen H₂O₂ -pitoisuus mitataan ja säädetään alkupitoisuuteen ennen uutta syöttöä
- H₂O₂ -nesteen syöttötiheys 2-3 kertaa/viikko, neste valutetaan hitaasti maahan tai maa kyllästetään nesteellä ja annetaan seisoa tässä tietyn ajan
- kokeen kokonaiskesto noin 1 kk
- näytteenotot viikon ja neljän viikon jälkeen aloituksesta yhdellä näytteenottokerralla 15 maanäytettä ja 15 vesinäytettä, hinta-arvio öljyanalysille noin 50 € / näyte, yhteensä 1500 € / näytteenottokerta

Biostimulaatio

- 300-500 g maata PVC-putkessa (halk. 4,5 cm, pituus 30 cm)
- Käsittelyt
 - ravinteet (urea + fosfaattipuskuri + 0,5 % H₂O₂ tai CaO₂) + 5°C
 - ravinteet (urea + fosfaattipuskuri + 0,5 % H₂O₂ tai CaO₂) + 15°C
- Kaikki käsittelyt tehdään kolmena rinnakkaisena, jolloin putkia on yhteensä 6, maan tarve tällöin 1,8 - 3 kg
- Kierrätettävän nesteen typpipitoisuus 1:100 maan kokonaishiilimäärästä. Happipitoisuuden nostamiseen käytetään vetyperoksidia ravinnenesteessä syötettynä tai kalsiumperoksidirakeita maan pinnalle annosteltuna. Ravinnenesteet syötetään maan läpi kerätään, talteen ja syötetään sama neste uudestaan.
- Ulostulevasta nesteestä mitataan pH, ammonium- (NH₄⁺) ja nitraattipitoisuudet (NO₃⁻).
- Nesteen syöttötiheys 1 kertaa/viikko, hidas valutus.
- Kokeen kokonaiskesto noin 3 kk
- Näytteenotot 1 kk ja 3 kk jälkeen aloituksesta yhdellä näytteenottokerralla 6 maanäytettä ja 6 vesinäytettä, hinta-arvio öljyanalysille noin 50 € / näyte, yhteensä 600 € / näytteenottokerta

1.1 Iisalmi Putkikoe

tulokset (iisalmiputkikoetulokset.xlsx) ja (iisalmikoonti.xlsx)

maan tiiviys 300 g ~ 240 ml / 500 g ~ 400 ml

nesteen kierrätys

a) vetyperoksidi

1 % liuoksen valmistamiseen käytetään 35 % liuosta (10g/l)
vetyperoksidin tiheys 35 %-liuos 1 l = 1,135 kg

$$0,35x=10g$$

$$m=10g / 0,35 =28,57 g$$

tilavuus verrannosta
1ml/1,135 g = V / 28,571 g

→ V= 25,173 ml 35%-liuosta nestelitraa kohti

10% valmistamiseen vastaavasti

$$0,35x= 100g$$

$$m= 100g/0,35 = 285,7 g$$

tilavuus verrannosta

→ 251,731 ml 35% liuosta nestelitraa kohti

$$0,5\%$$

$$\frac{1}{2} * 25,173 \text{ ml} = \underline{12,587 \text{ ml } 35\% \text{ -liuosta nestelitraa kohti}}$$

peroksidin täyttökaava

$$1000\text{ml} / (V_n + x) \text{ ml} = V \text{ ml} / x \text{ ml}$$

jossa

n= kierrätettävän nesteen tilavuus ennen peroksidillisäystä

x=peroksidillisäys

V= haluttuun pitoisuuteen tarvittava määrä 35 % vetyperoksidiliuosta

a) urea

hiilen määrä arvioitu 0,5* heikutushäviö (orgaaninen aines) = 2,5 g/kg
hiili-typpeä suhde 1:100 jolloin typen tarve 25 mg/kg
alkumaanäytteessä ravinneanalyysissä typen määrä 16 mg/g ka

$$\text{typpillisäys } 25\text{g/kg} - 16 \text{ mg/kg} = 9 \text{ mg/kg}$$

ureasta 0,46 on typpeä

$$0,46x=0,009 g$$

$$x=0,019565 g$$

urean määrä lasketaan maamassan suhteen (0,5kg)

$$0,5 \text{ kg} * 0,019565 \text{ g} = \underline{0,009782 \text{ g}}$$

kierrätettävää nestettä 100ml

0,009782g/ 0,1 l = 0,09783 g/l

valmistetaan 100 x stokkiliuos jolloin urean määrä 9,783 g/l
annostelu 1:99 (ml)

c) fosfori

valmistetaan 5mM puskuriliuos ($K_2HPO_4 + NaH_2PO_4$)

massat kaavasta $m=nM= cVM$

K_2HPO_4

= $5E-3 \text{ mol/l} * 0,1 \text{ l} * (2*39,10+ 1,008+ 30,97+4*16,00) \text{ g/mol} = 0,087 \text{ g}$

NaH_2PO_4

käytetään kidevedellistä molekyyliä jonka moolimassa on 137,99 g/mol
jolloin $m= 5E-3 \text{ mol/l} * 0,1 \text{ l} * 137,99 \text{ g/mol} = 0,069 \text{ g}$

pitoisuudet

$0,087 \text{ g}/0,1 \text{ l} = 0,87 \text{ g/l}$

$0,069 \text{ g}/0,1 \text{ l} = 0,69 \text{ g/l}$

valmistetaan 1X10 stokki jolloin massat 8,7 g K_2HPO_4 ja 6,9 g NaH_2PO_4
annostelu 10:90 (ml)

liuokset

AA (10% H_2O_2)

25,173 ml 35%- H_2O_2 liuosta

peroksiidin lisäyskaava/kerroin (kts. sivu 1)

$x= 251,73n / 748,27 = 0,336 n$

AI (1% H_2O_2)

2,517 ml 35%- H_2O_2 liuosta

lisäyskaava/kerroin

$x=25,17n/974,8 = 0,026 n$

B (biostimulaatio: typpi, fosfori, 0,5% H_2O_2)

12,587 ml 35%- H_2O_2 liuosta

lisäyskaava/kerroin

$x=12,587n/987,413 = 0,013 n$

1ml urea-stokkia

10 ml 5mM ($K_2HPO_4 + 6,9 \text{ g } NaH_2PO_4$) -stokkia

O (vesi)

kaikissa täyttö 100 ml:aan

koe:

15 °C

AA1 (x-y-z)

AI1 (x-y-z)

B1 (x-y-z)

O1 (x-y-z)

5 °C

AA2 (x-y-z)

AI2 (x-y-z)

B2 (x-y-z)

O2 (x-y-z)

liuskatarkistukset

peroksidi :

AA 10% 100 g/l = 100 000 mg/l

AI 1% 10 g/l = 10 000 mg/l

B 0,5% = 5g/l= 5000 mg/l

typpi:

ammonium + nitraatti

urea hajoaa ammonifikaatiossa ammoniakiksi

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{ureaasi} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$

ammoniakki reagoi veden kanssa ja syntyy ammonium- ja hydroksyyli-ioneita

$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

nitrifikaatiossa ammonium muuttuu bakteeraalisen toiminnan kautta nitriitiksi ja eteenpäin nitraatiksi.

$2\text{NH}_4^+ + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{energiaa}$

$2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^-$

urea ainoa typenlähde, määrää voidaan arvioida yhdistettyjen reaktioyhtälöiden kertoimien perusteella ammonium- ja nitraatti-ionien ainemäärien puolikkaaksi

$n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 1/2 n[\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-]$

$n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 0,09783 \text{ g/l} \cdot 1 / (12,01 + 16,00 + 2 \cdot 14,01 + 4 \cdot 1,008) \text{ g/mol} = 1,52 \text{E-}3 \text{ mol}$

$n[\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-] = 0,00305718$

nitraattia $0,00305718 \text{ mol} \cdot (14,01 + 3 \cdot 16) \text{ g/mol} = 190 \text{ mg/l}$

(0...190 mg/l)

ammoniumia $0,00305718 \text{ mol} \cdot (14,01 + 4 \cdot 1,008) \text{ g/mol} =$

(55mg/l...0 mg/l)

ammoniumliuskan lukualue 10-400 mg/l

nitraattliuskan lukualue 10-500 mg/l

Kokeen kulku

12.9 Pystytys, 400 ml maata putkiin

19.9 Alkunäytteet, diesel, TOC; org.aine

24.9 nesteen kierrätyksen aloitus, virtaus 0,498 ml/min, 100 ml uutta nestettä, molemmat lämpötilat

27.9 vanhan nesteen kierrätys, molemmat lämpötilat

putkeen Aix2 100 ml uutta liuosta käsin pipetoituina ja nesteen kierrätys vrk myöhemmin. putkessa ollut tukos ja neste on vuotanut ohi.

B käsittelystä tarkistettu nitraatti-ioni, ammonium-ioni ja pH. kaikki lähellä ryhmää 0.

1.10 nesteen kierrätys, molemmat lämpötilat

ryhmän AA peroksidilisäys 2/3* 0,336* nesteen tilavuus

ryhmän AI peroksidilisäys 2/3* 0,026* nesteen tilavuus

putkessa AI1 lisäys 3/3 *0,026* nesteen tilavuus, pitoisuus 100 mg/l

ryhmä B kierrätys (peroksidia >100 mg/l)

tarkistettu nitraatti-ioni, ammonium-ioni ja pH. kaikki lähellä ryhmää 0.

2.10 1 vk näytteet ryhmistä AA1, AI1, 01, AA2, AI2 ja 02 diesel, TOC; org.aine

4.10 kierrätys, molemmat lämpötilat

ryhmissä AA1 ja AA2 lisättiin 2/3 alkuperäisestä peroksidipitoisuudesta, nestettä poistettiin tarvittaessa siten että lopullinen tilavuus oli maksimissaan 100 ml.

ryhmissä AI1 ja AI2 lisättiin 2/3 alkuperäisestä peroksidipitoisuudesta paitsi putkessa AI1 lisättiin 5/6

ryhmässä B1 lisättiin vetyperoksidia alkuperäinen pitoisuus (pitoisuus <100 mg/l), ryhmässä B2 pitoisuus >>100 mg/l, eli ei lisätty.

tarkistettu nitraatti-ioni, ammonium-ioni ja pH. kaikki lähellä ryhmää 0.

ryhmässä 0 kierrätys

9.10 kierrätys, molemmat lämpötilat

todettu tulkintavirhe peroksidipitoisuuksia mitatessa, tehty virhearvio peroksidipitoisuuksista eri ajanhetkillä (peroksidipitoisuudet.xlsx)

70 ml uutta nestettä, alkuperäisillä konsentraatioilla, paitsi urea laskettu maamäärää kohti.

11.10

kierrätys, molemmat lämpötilat

70 ml uutta nestettä, alkuperäisillä konsentraatioilla, paitsi urea laskettu maamäärää kohti.

16.10

näytteenotto, kaikki ryhmät öljyanalysit, TOC (epäonnistunut)

17.10

18.10

nesteenkierrätys, 100 ml uutta nestettä, jatkuvaa kierrätystä 4h nopeudella 5,008 ml/min (uudesta kierrätystavasta johtuen vanha virtausnopeus oli liian hidaskierrätys voittamaan gravitaation painehävikkisessä systeemissä), lämpötila 2 (17 pv) ja lämpötila 1 (18pv)

22.10 (2*7h)

kierrätys, virtausnopeus 0,498 ml/min, 100 ml, alkup. konsentraatiot, lämpötila 1, ryhmään B peroksidi-lisäys 1 pv:n jälkeen

24.10 (2*7h)

kierrätys, 100 ml, alkup. konsentraatiot, lämpötila 2, (huom. Aax2 ja Aix2 nesteet vaihtuneet, väärä peroksidipitoisuus)

29.10 (2*7h)

kierrätys, 100 ml. alkup konsentraatiot, lämpötila 1, ryhmään B peroksidi-lisäys 1 pv:jälkeen

31.11 (2*7h)

kierrätys, 100 ml. alkup konsentraatiot, lämpötila 2

7.11 (2*7h)

kierrätys, ryhmä 1, ei ureaa, fosforia alkup. Konsentraatio. peroksidin lisäys 1 vrk:n jälkeen

8.11 (2*7h)

kierrätys, ryhmä 2, ei ureaa, fosforia alkup. konsentraatio.

11.11 (2*7h)

kierrätys, ryhmä 1, ei ureaa, fosforia alkup. Konsentraatio. peroksidin lisäys 1 vrk:n jälkeen

13.11.12 (2*7h)

kierrätys, ryhmä 2, ei ureaa, fosforia alkup. konsentraatio.

22.11.12 (2*10h)

kierrätys, ryhmä 2, alkup. konsentraatiot

23.11.12 (2*10h)

kierrätys, ryhmä 1, alkup. konsentraatiot, peroksidin lisäys ryhmään B 1vrk:n jälkeen

27.11.12

näytteet, kaikki.

1.2 lisälmi kokeen toinen vaihe, pH:n alennus ja lämmön nosto

11.12.12

uuden vaiheen käynnistys
käsittelyt

11.

15 OC

AA1 (x-y-z)

AI1 (x-y-z)

B1 (x-y-z)

O1 (x-y-z)

30 oC

AA2 (x-y-z)

AI2 (x-y-z)

B2 (x-y-z)

O2 (x-y-z)

liuokset

AA (10% H₂O₂)

25,173 ml 35%- H₂O₂ liuosta

peroksiidin lisäyskaava/kerroin (kts. sivu 1)

$x = 251,73n / 748,27 = 0,336 n$

AI (10% H₂O₂) nesteenä käytetään 0,1M CH₃COOH + NaOH liuosta (pH =5)

25,173 ml 35%- H₂O₂ liuosta

peroksiidin lisäyskaava/kerroin (kts. sivu 1)

$x = 251,73n / 748,27 = 0,336 n$

B (biostimulaatio: typpi, fosfori, 0,5% H₂O₂)

12,587 ml 35%- H₂O₂ liuosta

lisäyskaava/kerroin

$x = 12,587n / 987,413 = 0,013 n$

1ml urea-stokkia

10 ml 5mM (K₂HPO₄ + 6,9 g NaH₂PO₄) -stokkia

0 (vesi)

kaikissa täyttö 100 ml:aan

11-12.12

uudet liuokset, kierrätys 2*10h, lämpötila 2

13-14.12

uudet liuokset, kierrätys 2*10h, lämpötila 1

18.12.

näytteet, ryhmät AA2, AI2 ja O2

18-19.12

uudet liuokset, kierrätys 2*7h, lämpötila 2

20-21.12

uudet liuokset, kierrätys 2*7h, lämpötila 1

2-3.1

kierrätys, lämpötila 1, 2*7h

uusi liuos

3-5.1

kierrätys, lämpötila 2, 2*7h

uusi liuos

7-8.1

kierrätys lämpötila 2, 2*7h

uusi liuos

9-10.1

kierrätys lämpötila 1, 2*7h

uusi liuos

10.1 näytteet, kaikki ryhmät

21.1

kierrätys uudet liuokset, ryhmä 2, pH:n säätö 0,1 M H₂SO₄+ 0,1 M NaOH seoksella, pH 5

22.1

kierrätys uudet liuokset, ryhmä 2 pH:n säätö 0,1 M H₂SO₄+ 0,1 M NaOH seoksella, pH 3, ryhmässä B ei typpeä tai fosforia

23.1

kierrätys uudet liuokset, ryhmä 2, pH:n säätö 0,1 M H₂SO₄+ 0,1 M NaOH seoksella, pH 5

24.1

kierrätys uudet liuokset, ryhmä 2, pH:n säätö 0,1 M H₂SO₄+ 0,1 M NaOH seoksella, pH 3, ryhmässä B ei typpeä tai fosforia

24.1

näytteet ryhmästä B1 fraktiota varten.

2.1 pH:n vaikutusta mittaava koe 25.10

10 putkea

kaksi rinnakkaista (a/b) per käsittely

pH 5 10% vetyperoksidi

pH 3 10 % vetyperoksidi

pH 5 1% vetyperoksidi

pH 3 1% vetyperoksidi

pH ~7 vesi

150 g maata, maan kyllästys puskuriliuoksella yön yli.

20 ml puskuriliuosta, 20 ml kierrätettävää peroksidilaimennusta. näytteenotto: 3 ja 6 kierrätyskertaa.

26. 10

peroksidin annostelu samalla nopeudella kuin alkuperäisessä kokeessa. 20 ml nestettä. vanhan nesteen valutus ennen peroksidilisäystä.

kierrätykset

26.10, 29.10, 30.10, 2.11 7.11, 8.11 (näytteet 31.10 ja 8.11)

pH:t

pH 3 liuos, 0,1 M (2,86 ml) CHOOH + 1,286 g (NaOH)

pH 5 liuos 0,1 M (5,72 ml) CH_3OOH + 24,494 g (CH_3OONa)

pH:t

nesteeet	3	5
	~ 2,91	~4,95

(10% H_2O_2)	(1% H_2O_2)	(10% H_2O_2)	(1% H_2O_2)
-------------------------------	------------------------------	-------------------------------	------------------------------

kierrätyksen jälkeen

8,02	3,53	4,84	5,04
------	------	------	------

2. kierrätyksen jälkeen

4,04	3,46	4,46	4,89
------	------	------	------

ennen peroksidilisyästä

3,40	3,40	5,00	5,00
------	------	------	------

maat

4,39/4,40	3,97/4,04	5,17/5,19	5,12/5,06	(0) 6,53/6,41
-----------	-----------	-----------	-----------	---------------