



KLOORATTUJEN ETEENIEN AN- AEROBINEN DEHALOGENAATIO

Yhteenveto Doranova Oy:n in situ -
kunnostusprojektista

Tuukka Tonteri

Opinnäytetyö
Toukokuu 2012
Environmental engineering

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Environmental Engineering

TONTERI, TUUKKA

Kloorattujen eteenien anaerobinen dehalogenointi
Yhteenveto Doranova Oy:n in situ-kunnostusprojektista
Opinnäytetyö 59 sivua, josta liitteitä 12 sivua
Toukokuu 2012

Klooratut eteenit ovat maailmanlaajuisesti laajalle levinneitä, ihmiselle ja ympäristölle vaarallisia yhdisteitä, joita on käytetty muun muassa teollisuudessa rasvanpesuun. Niiden poistaminen ympäristöstä on haasteellista yhdisteiden heikon biohajoavuuden takia. Perinteisillä pumppausmenetelmillä ei ole täysin kyetty poistamaan kloorattuja eteeniä haastavilla alueilla, kuten pohjavesialueilla joilla on rikkonainen kalliopinta. Puhdistuksen haasteellisuudesta johtuen on kehitetty vaihtoehtoisia menetelmiä kunnostaa ympäristöä. Yksi näistä vaihtoehtoista on anaerobinen dehalogenointi, jossa klooratut eteenit poistetaan niitä hajottavien bakteerien avulla hapettomassa tilassa.

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli käydä läpi Doranova Oy:n kolmevuotista pohjaveden in situ -kunnostusprojektia. Tutkimuksen tulokset sekä kohteen tarkat tiedot antavat kattavan kuvan projektin ja menetelmän onnistumisesta.

Tutkimus perustuu Doranova Oy:n saamiin tuloksiin kunnostusalueelta sekä alueen taustatietoihin. Kunnostusmenetelmänä käytettyä anaerobista dehalogenaatiota ja siihen liittyvää taustatietoa on selvennetty teoriaosuudessa. Tulokset ja niistä tehdyt päätelmät on käyty läpi Johtopäätökset-osiossa, jotta kunnostuksesta saataisiin kokonaisvaltainen kuva. Raportin tarkoituksena on kerätä yhteen kolmen vuoden kunnostukseen liittyvät tutkimukset ja tulokset.

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Environmental Engineering

TONTERI, TUUKKA

The Anaerobic Dehalogenation of Chlorified Ethenes:
A Summary of Doranova Ltd's In Situ Remediation Project

Bachelor's thesis. 59 pages, appendices 12 pages
May 2012

Chlorified ethenes are globally widely spread contaminants that are hazardous for humans and the environment. They have been used extensively in the industrial field for many purposes. Removing them from the environment is very challenging due to the low bio degrading rate. Traditional pump & treat methods have not always been successful which is why alternative methods have been created. One of these alternatives is the anaerobic dehalogenation in which anaerobic bacteria are used to break down chlorified ethenes.

The aim of this study was to gather all the information and laboratory analyses of Doranova Ltd's biological in situ remediation project for groundwater. The actual project has lasted for three years but the background information for it has been collected during several years of research. The project is the first ever conducted in Finland by using anaerobic dehalogenation as the remediation method. Theory, results and conclusions give a wide and inclusive picture of the project and its success.

Key words: chlorified ethenes, anaerobic, dehalogenation, in situ

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	7
2	TUTKIMUKSEN TAUSTA	8
2.1	Pilaantuneen pohjaveden in situ -kunnostus.....	8
2.2	Anaerobinen dehalogenaatio.....	10
2.2.1	<i>Dehalococcoides sp.</i>	11
2.2.2	Klooratut liuottimet.....	12
2.3	Monitorointi ja riskienhallinta	16
3	KOHDE JA MENETELMÄT	18
3.1	Organisaation kuvaus ja historia.....	18
3.2	Tutkimuskohteen kuvaus	18
3.2.1	Sijaintipaikan kuvaus	18
3.2.2	Maaperä.....	22
3.2.3	Pohjavesi	22
3.2.4	Tunnettu pilaantuminen	22
3.3	Projektin historia.....	23
3.3.1	Kohdeselvitykset.....	23
3.3.2	Pilot -vaiheen selvitykset	25
3.4	Kunnostuksen toteutus	26
3.4.1	Ylätehdas.....	26
3.4.2	PK3.....	27
3.4.3	Alatehdas.....	27
3.4.4	Ympäristölupa YS 799.....	28
4	TULOKSET JA TARKASTELU.....	29
4.1	Pilot -vaiheen tulosten yhteenveto	29
4.2	Kunnostusvaiheen tulosten yhteenveto.....	29
4.2.1	Koko Kunnostettavan alueen tulokset.....	29
4.2.2	Ylätehtaan tulokset.....	36
5	JOHTOPÄÄTÖKSET	43
	LÄHTEET.....	46
	LIITTEET	48
	Liite 1. Näytepiste 3B.....	48
	Liite 2. Näytepiste 4B.....	49
	Liite 3. Näytepiste 5A	50
	Liite 4. Näytepiste 7A	51
	Liite 5. Näytepiste 7B.....	52
	Liite 6. Näytepiste 8B.....	53

Liite 7. Näytepiste 9B.....	54
Liite 8. Näytepiste 1A	55
Liite 9. Näytepiste PK3.14	56
Liite 10. Näytepiste Mo1	57
Liite 11. Näytepiste PK3	58
Liite 12. Kohteen alkuperäiset kaivomerkinnot.....	59

ERITYISSANASTO

PCE	Tetrakloorieteeni
TCE	Trikloorieteeni
DCE	Dikloorieteeni
VC	Vinyylikloridi
In situ	Paikalla toteutettu (paikan päällä)
Bioremediaatio	Biologinen kunnostus
Anaerobinen	Hapettomassa tilassa tapahtuva
Dehalogenaatio	Reaktio, jossa orgaanisen yhdisteen halogeeniatomi korvautuu vetyatomilla
Reduktiivinen deklorinaatio	Anaerobinen prosessi, jossa kloorattuja eteeniä käytetään elektronin vastaanottajina
Orsivesi	Vettä läpäisemättömän, savikerroksen päällinen vesi
Fermentaatio	Energian tuottamista ilman ulkopuolista hapetinta
Pump&Treat	Metodi, jossa Vesi pumpataan maanpäälle ja käsitellään

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli käydä läpi Doranova Oy:n pohjaveden in situ -kunnostusprojektia. Kunnostukseen vaikuttavat tekijät käydään läpi teoriaosuudessa ja kunnostusvaiheet sekä -tavat ennen varsinaisia tuloksia. Tulokset ja niistä tehty analyysi antavat projektista ja sen onnistumisesta kokonaisvaltaisen kuvan.

Opinnäytetyön teoriaosuus keskittyy situ -kunnostukseen menetelmänä ja siinä hyväksikäytettävään anaerobiseen dehalogenaation. Aiheeseen liittyvät tutkimukset, Doranova Oy:n tulokset ja raportit sekä kirjallisuusosio tukevat opinnäytetyön etenemistä ja loppuun viemistä. Kirjallisuudella ja tutkimuksilla on tarkoitus tutkia kloorattujen eteenien anaerobista dehalogenaatiota menetelmänä sekä pohtia eri näkökantoja toteuttaa kyseistä menetelmää.

Tutkimuksessa käytetään Doranova Oy:n vuosien 2003-2012 tutkimustuloksia pohjaveden kunnostamisesta Philips Oy Valaisimien tehtaalla Mäntsälässä. Ympäristöluvut, sijainti ja ympäristötekijät käydään läpi, jotta kohteesta ja menetelmistä saadaan selkeä kuva. Tulokset ja niiden analysointi perustuvat laboratorioanalyysiin, mikä puolestaan mahdollistaa projektin objektiivisen tarkastelun.

Johtopäätöksissä pohditaan kloorattujen eteenien anaerobisen dehalogenaation toimivuutta kunnostusmenetelmänä. Päämääränä on tutkia menetelmän edut ja haitat, jotta lopuksi voidaan tehdä päätelmiä sen soveltuvuudesta laajempaan käyttöön.

Yhtenä kantavana tekijänä opinnäytetyössä on Doranova Oy:n omakohtainen kokemus ja saadut tulokset kloorattujen eteenien anaerobisessa dehalogoinnissa. Nämä tulokset ja kunnostusmenetelmän luonne auttamatta sysäävät työtä kvantitatiivisen tutkimuksen puolelle, vaikkakin siihen on sisällytetty myös kvalitatiivista pohdintaa menetelmän uutuuden vuoksi.

2 TUTKIMUKSEN TAUSTA

2.1 Pilaantuneen pohjaveden in situ -kunnostus

Pilaantuneen pohjaveden kunnostus voi tapahtua kolmella eri tavalla:

1. In situ (maata tai pohjavettä siirtämättä)
2. On site (paikan päällä)
3. Off site (maa tai pohjavesi siirretään muualle käsiteltäväksi)

Kunnostusmenetelmä on aina valittava kohteen maaperän ja haitta-aine pitoisuuksien mukaan. Kunnostukset perustuvat joko biologisiin, fysikaalisiin tai kemiallisiin reaktioihin. (Penttinen 2001, 8.)

Biologisessa kunnostuksessa maaperään, pohjaveteen, lietteeseen tai sedimenttiin kulkeutuneet haitta-aineet hajotetaan mikrobien avulla harmittomiksi yhdisteiksi, kuten hiilidioksidiksi, vedeksi, rasvahapoksi tai biomassaksi. Haitta-aineiden suuri määrä saattaa häiritä mikrobien toimintaa, joten prosessin edetessä täytyy varmistaa kyseisten haitta-aineiden täydellinen hajoaminen. Biologisiin kunnostuksiin on varattava runsaasti aikaa, jotta haitta-aineiden todellinen hajoaminen voidaan todentaa. Pitkää kunnostusaikaa kompensoi se, että menetelmä on melko varma ja edullinen tapa kunnostaa pilaantunut maaperä tai pohjavesi. (Lodolo, 2011.)

Fysikaalisessa ja kemiallisessa kunnostuksessa käytetään hyväksi haitta-aineen kemiallisia ja/tai fysikaalisia ominaisuuksia. Fysikaalisen kunnostuksen idea perustuu prosessissa tapahtuvaan haitta-aineiden faasimuutokseen, kun taas kemiallisessa prosessissa haitta-aineen rakenne muuttuu kemiallisten reaktioiden avulla vähemmän toksiseksi. Vaikka fysikaaliset ja kemialliset kunnostukset ovat edullisia ja nopeita biologiseen verrattuna, saattaa niiden toteutus osoittautua vaikeaksi joillakin maalajeilla kuten savel-la tai humuspitoisella maalla. Näiden maalajien koostumus saattaa aiheuttaa vaihteluita kunnostuskohteen tutkimustuloksissa (Lodolo, 2011.)

Biologisia, kemiallisia ja fysikaalisia menetelmiä on useita ja koska tässä opinnäytetyössä keskitytään lähinnä biologiseen kunnostamiseen, eritellään kaksi siihen liittyvää metodia.

Ensinnäkin luontaisessa biohajoamisessa maaperä puhdistetaan luontaisesti haitta-aineista hyväksyttävälle tasolle joko biologisten, fysikaalisten tai kemiallisten prosessien avulla. Menetelmä soveltuu esimerkiksi klooratuilla liottimilla pilaantuneen pohjaveden kunnostukseen. Kunnostuksen aikana on tärkeää havainnoida, toimiiko menetelmä kyllin hyvin poistaakseen haitta-aineet riittävän nopeasti. Pitoisuuksia tulee seurata ottamalla näytteitä, ja leviämisen ehkäisemisestä on huolehdittava. (Penttinen, 2001, 10, 11.)

Toisena menetelmänä mainittakoon tehostettu biologinen puhdistus, joka käyttää hyväkseen maaperän ja pohjaveden luonnollista mikrobikantaa tehostaen sitä joko hapella tai elektroniluovuttajalla. Mikro-organismit käyttävät myös ravinteita kuten fosforia ja typpiyhdisteitä. Käytännössä happi, elektroniluovuttaja ja ravinteet syötetään injektiokaivojen kautta maaperään tai pumpaamalla vesi maanpinnalle ja lisäämällä ravinteet ja elektroniluovuttaja ennen niiden syöttämistä takaisin maaperään. Tehostettua biologista puhdistusta käytettäessä tulee ottaa huomioon jokaisen yhdisteen erilaiset tarpeet. Tämä tarkoittaa esimerkiksi sitä, että PAH-yhdisteet hajoavat aerobisissa (happellisissa) ja klooratut hiilivedyt usein anaerobisissa (hapettomassa) ympäristöissä. Menetelmä soveltuu Suomen olosuhteisiin, mutta alhainen lämpötila saattaa hidastaa prosessia. (Penttinen 2001, 14, 15.)

Molemmat edellä mainitut ovat in situ -kunnostuksen eri metodeja. Koska perinteisillä puhdistusmenetelmillä ei ole pystytty tuottamaan vesistöissä terveys-standardien mukaisia tuloksia nopeasti, biologiseen in situ -kunnostukseen liittyvät tutkimukset ovat yleistyneet ja menetelmän on huomattu olevan lupaava tapa puhdistaa sekä pilaantuneita vesiä että pilaantuneita maita. Menetelmänä biologinen in situ -kunnostus on usein nopeaa, turvallista ja halpaa. Biologisessa kunnostuksessa käytetään hyödyksi mikro-organismeja, jotka hajottavat haitta-aineet paikan päällä. Perinteisiä menetelmiä käytettäessä vesi pitää pumpata pump& treat tekniikalla maan pinnalle jatkopuhdistettavaksi tai hävitettäväksi. (When does it work? 1993, 12,13.)

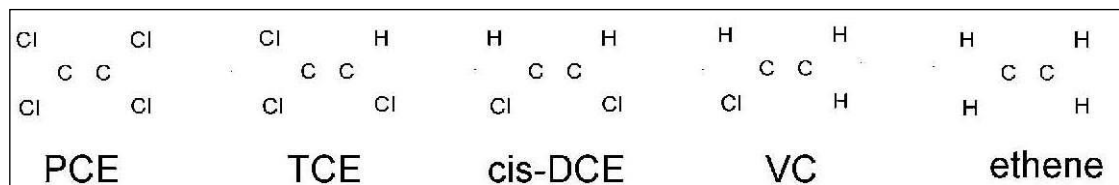
2.2 Anaerobinen dehalogenaatio

Biologista kunnostusta käytetään jaksollisen järjestelmän ryhmän 7B-alkuaineille, eli halogeeneille. Ne ovat epämetalleja, jotka ovat alkuaineina myrkyllisiä ja aktiivisia eivätkä esiinny vapaana luonnossa (Arvonen&Levonen 2005, 138). Dehalogenaatio on katalyyttien avulla tapahtuva reaktio, jossa orgaanisen yhdisteen halogeeniatomi korvautuu vetyatomilla (When does it work? 1993, 20). Anaerobisella puolestaan tarkoitetaan prosessia, jossa mikro-organismit käyttävät hapen sijasta jotakin vaihtoehtoista elektronin vastaanottajaa (U.S. Department of the interior 2011).

Kahdesta viimeksi mainitusta käsitteestä muodostuu yhdessä anaerobinen dehalogenaatio, joka siis tarkoittaa halogeenien hajoamista hapettomassa tilassa. Anaerobisen dehalogenaation on osoitettu hajottavan tetra- ja trikloorieteenin dikloorieteeniksi (DCE), siitä vinyylikloridiksi (VC) ja lopulta vähemmän vaaralliseksi eteeniksi tai etaaniksi. Eteeni ja etaani puolestaan haihtuvat aerobisissa eli hapellisissa olosuhteissa. (De Kreuk J.F. 2004.) Hajoamisprosessi on esitetty kuviossa 1.

Tutkimukset ovat osoittaneet kolme biologista hajoamisprosessia klooratuille eteeneille: Reduktiivinen deklorinaatio, Yhteismetabolistinen toiminta ja suora hapettuminen. Näistä reduktiivinen deklorinaatio on anaerobinen prosessi, jossa kloorattuja eteenejä käytetään elektronin vastaanottajina. On todistettu, että TCE käy läpi täydellisen reduktiivisen deklorinaation, josta syntyvät yhdisteet ovat etaani tai eteeni. Klooriatomi korvautuu vetyatomilla jokaisessa reaktiossa, ja monista välituotteista ovat esimerkkeinä dikloorieteenit sekä vinyylikloridi. Deklorisoinnissa tulee ottaa huomioon myös prosessissa tarvittava ylimääräinen elektroniluovuttaja, joka toimii osaltaan energialähteenä. (Pant & Pant, 2009, 118)

Anaerobisessa dehalogenoinnissa ja reduktiivisessa deklorisoinnissa on otettava huomioon myös ulkoiset tekijät kuten elektroniluovuttajat. Useissa kohteissa tarvitaan ulkoisen elektroniluovuttajan lisäämistä kohteen oligotrofisen eli niukkaravinteisen luonteen takia. Deklorisoinnin onnistuminen on joissakin tapauksissa jopa mahdotonta ilman elektroniluovuttajaa. Eri kohteille on useimmiten myös suunniteltava omat elektroniluovuttajat, sillä jokainen kohde eroaa toisesta ympäristönsä takia (Holliger 1995, 348, 349)., muun muassa kohteen maalajeiltaan tai happipitoisuudeltaan.



KUVIO 1. PCE:n hajoamiskaava (Kreuk, 2004).

2.2.1 *Dehalococcoides sp.*

Kloorattujen eteenien hajoamisen aiheuttavat vedessä elävät anaerobiset bakteerit. Niin kutsutut *dehalococcoides sp.*-bakteerit ovat ainoa mikrobisuku bakteereita, joiden tiedetään pystyvän hajottamaan tetra- ja trikloorieteenia. Bakteerit käyttävät jotakin muuta kuin happea elektronin vastaanottajana. (Pant & Pant, 2009,120)

Dehalococcoides ethenogenes kanta 195 pystyy todistetusti hajottamaan trikloorieteenin etaaniksi(Pant & Pant, 2009, 119.) *Dehalococcoides sp.* suvusta on pystytty löytämään monta eri kantaa, joista mikään muu kuin *Dehalococcoides ethenogenes* ei ole kuitenkaan pystynyt hajottamaan PCE:tä etaaniksi (Hagglom ym. 2003, 76.) Muiden samankaltaisten bakteerien, kuten *Dehalospirillum multivorans* on todettu hajottavan trikloorieteenin ainoastaan esimerkiksi cis-dikloorieteeniksi eikä etaaniksi tai eteeniksi. Cis-dikloorieteenin ja VC:n korkeita pitoisuuksia on havaittu monissa kohteissa, joissa on käytetty hyödyksi alueen alkuperäisiä mikro-organismeja. Tämä saattaa johtua mikrobin heikosta kyvystä pelkistää trikloorieteeni eteeniksi tai etaaniksi pelkistämisen avulla. Useat tutkimukset ovat osoittaneet klooratuilla eteeneillä pilaantuneen kohteen täydellisen puhdistumisen *Dehalococcoides* -bakteerien ollessa mukana anaerobisessa kunnostuksessa. (Pant & Pant, 2009, 119)

Halogenoidut yhdisteet voivat toimia kolmella eri tavalla anaerobisille bakteereille:

- 1) hiilen tai energian lähteenä tai molempina
- 2) kasvulastana yhteismetaboliselle toiminnalle
- 3) viimeisenä elektroniakseptorina anaerobisessa hapettumisessa.

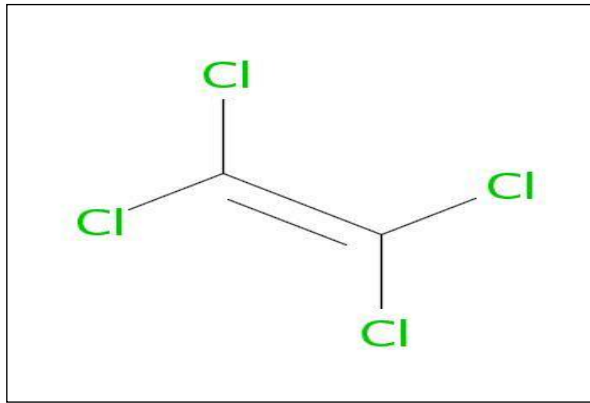
(Hägglom & Bossert, 2003, 116)

2.2.2 Klooratut liuottimet

Klooratut eteenit (klooratut liuottimet) ovat toksisia yhdisteitä, jotka voivat levitä muun muassa pohjaveteen. Tetra (PCE)- ja trikloorieteeni (TCE) ovat kloorattuja eteeniä, jotka ovat maailmanlaajuisesti laajalle levinneitä, ihmiselle ja ympäristölle vaarallisia yhdisteitä. Niiden poistaminen ympäristöstä on ollut, ja on edelleen erittäin haasteellinen tehtävä. (De Kreuk J.F. 2004.) Ne klooratut liuottimet, joita käsitellään tässä tutkimuksessa, eritellään ominaisuuksineen taulukossa 1.

Tetrakloorieteeni (PCE) on tämän tutkimuksen eniten klooriatomeja sisältävä yhdiste. Se on väritön ja kirkas neste, jolla on miesto kloroformin kaltainen haju. PCE:n höyry on raskaampaa kuin ilma ja se on syöpäsairauden vaaraa aiheuttava aine, mutta vailla riittäviä tutkimustuloksia eksaktin arvion tekemiseksi. Pitkäaikainen (useita tunteja kestävä) altistuminen 700–1400 mg/m³:n PCE-pitoisuudelle voi aiheuttaa keskushermosto-oireita. Altistuminen 1 400 mg/m³:n PCE-pitoisuudelle ärsyttää nenää, silmiä ja kurkua. Yli 1400mg/m³ pitoisuudelle altistuminen aiheuttaa keskushermosto-oireita nopeammin ja yli 14 000 mg/m³:n pitoisuudelle altistuminen voi aiheuttaa tajunnan menetyksen muutamassa minuutissa. Hyvin suuret PCE-pitoisuudet voivat aiheuttaa kuoleman. (OVA-ohjeet 2011, De Kreuk J.F. 2004.) Kuviossa 2 on kuvattu tetrakloorieteenin kemiallinen rakenne.

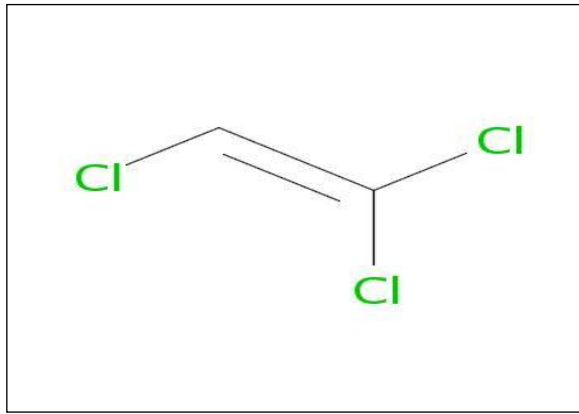
PCE:n on havaittu hajoavan hitaasti aerobisissa olosuhteissa, kun taas anaerobisissa olosuhteissa hajoaminen saattaa olla nopeampaa. Suurina määrinä PCE on vettä raskaampaa ja pyrkii painumaan pohjaan. Sen hajoamistuotteita ovat trikloorieteeni, dikloorieteeni, vinyylidikloridi, eteeni ja etaani. Huonon hajoavuutensa ja vesiliöille haitallisuutensa takia aine on luokiteltu ympäristölle vaaralliseksi. (OVA-ohjeet 2011.)



KUVIO 2. Tetrakloorieteenin kemiallinen rakenne (ECHA)

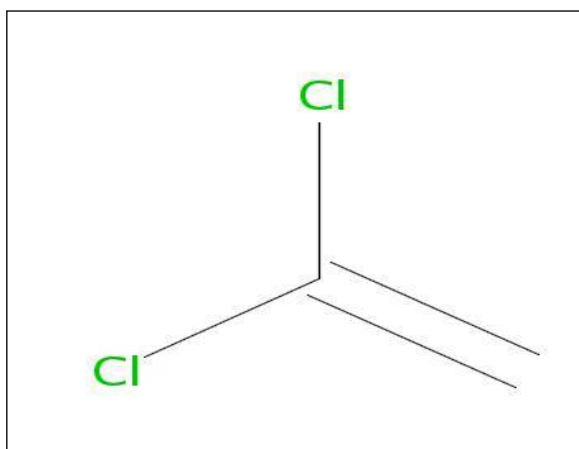
Trikloorieteeni (TCE) ja sen hajoamisesta seuraavat yhdisteet dikloorieteeni ja vinyylkloridi sisältävät kaikki kaksoissidoksen hiiliatomien välillä. TCE koostuu kahdesta hiilestä, jotka ovat yhteydessä kaksoissiteellä. Näillä kahdella hiilellä on yhteensä kaksi vetyatomia ja kolme klooriatomia (Pant & Pant, 2009, 118.) Se on väritön, kirkas neste jolla on makeahko kloroformin kaltainen haju ja joka saattaa aiheuttaa syöpää. TCE:n höyry on raskaampaa kuin ilma, ja se ärsyttää nenää ja kurkkua. Kun altistus on $550\text{mg}/\text{m}^3$ voi ilmetä keskushermosto-oireita, pahoinvointia, huimausta ja uneliaisuutta. Oireet vahvistuvat nopeasti yli $550\text{ mg}/\text{m}^3$:n altistumisesta ja yli $1\ 100\text{ mg}/\text{m}^3$:n altistumisesta voi seurata tajunnan menetys. (OVA-ohjeet 2011.) Kuviossa 3 on esitetty trikloorieteenin kemiallinen rakenne.

Trikloorieteeni hajoaa maaperässä hitaasti sekä aerobisissa että anaerobisissa olosuhteissa. Vedessä aerobinen hajoaminen on hidasta, mutta jos ympäristössä on tarvittavat hajottajabakteerit, saattaa anaerobinen hajoaminen kiihtyä. Suurina määrinä trikloorieteeni on vettä raskaampaa ja pyrkii painumaan pohjaan. TCE:n ei ole todettu kertyvän ravintoverkkoon, mutta huonon hajoavuutensa ja vesiliöille haitallisuutensa takia aine on luokiteltu ympäristölle vaaralliseksi. (OVA-ohjeet 2011.)



KUVIO 3. Trikloorieteenin kemiallinen rakenne (ECHA)

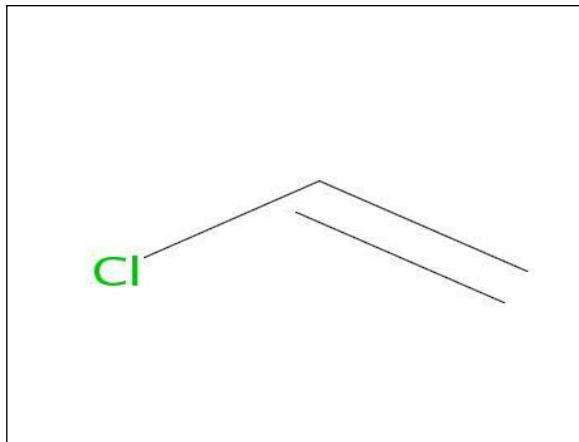
TCE:n hajoamistuotteena syntyviä dikloorieteeniä (DCE) on kolme erilaista: cis-1,2-dikloorieteeni (cis-DCE), trans-1,2-dikloorieteeni (trans-DCE) ja 1,1-dikloorieteeni (1,1-DCE). Näistä kolmesta cis-DCE on yleisin trikloorieteenistä seuraava hajoamistuote reduktiivisessa deklorinaatiossa (Pant & Pant, 2009, 118). Sen hajoaminen vinyylidikloridiksi ja siitä edelleen eteeniksi voi kestää huomattavasti pidemmän aikaa kuin PCE:stä TCE:ksi tai TCE:stä DCE:ksi. Osa klooratuista yhdisteistä ei reagoi aerobisissa (hapellisissa) olosuhteissa, mutta hajoavat anaerobisissa (hapettomissa) olosuhteissa, jolloin hajoamisessa saattaa muodostua vaarallisempia yhdisteitä kuin alkuperäinen yhdistelmä, esimerkiksi TCE:stä muodostuu DCE:n kautta vinyylidikloridia. Dikloorieteeni on vettä raskaampaa. Kuviossa 4 on esitetty 1,1-dikloorieteenin kemiallinen rakenne.



KUVIO 4. 1,1 Dikloorieteenin kemiallinen rakenne (ECHA)

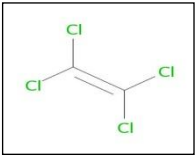
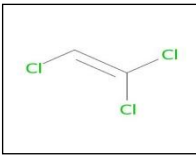
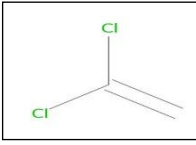
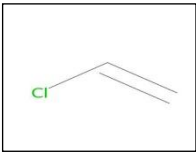
Vinyylikloridi (VC) on helposti haihtuva ja erittäin toksinen yhdiste, jolla tiedetään olevan karsinogeenisiä vaikutuksia, eli sen tiedetään aiheuttavan syöpää (Zum Dahl 2009, 12). Se on väritön ja kirkas neste, jolla on makeahko kloroformin kaltainen haju. Aineen höyry on raskaampaa kuin ilma ja se ärsyttää nenää ja kurkkua. VC voi aiheuttaa muitakin oireita kuin syöpää. Sen tyypillisiä haittavaikutuksia yli 550 mg/m³:n altistumisella ovat keskushermosto-oireet, pahoinvointi, huimaus ja uneliaisuus. Oireet vahvistuvat nopeasti altistumisesta ja yli 1 100 mg/m³:n altistumisesta voi seurata tajunnan menetys. (OVA-ohjeet 2011.)

VC on osittain dehalogenoitunutta tetrakloorieteeniä (PCE). Sitä syntyy, kun PCE hajoaa anaerobisissa olosuhteissa TCE:n ja DCE:n kautta VC:ksi. (Hägglom ym. 2003, 42). VC koostuu kahdesta hiilestä, jotka ovat yhteydessä kaksoissiteellä. Näillä kahdella hiilellä on yhteensä kolme vetyatomia ja yksi klooriatomi (Zum Dahl 2009, 12.) Tämä kemiallinen rakenne on esitetty kuviossa 5.



KUVIO 5. Vinyylikloridin kemiallinen rakenne (ECHA)

Taulukko 1. Kloorattujen liuottimien ominaisuuksia

	Molekyylikaava	Tunnusmerkit	Moolimassa	Liukoisuus	Tiheys
Tetrakloorieteeni	C ₂ Cl ₄ 	Väritön, kir- kas neste. Mieto kloro- formin kalta- nen haju.	165,83 g/mol	149 mg/l	vesi 20°C= 1,6 (ve- si=1)
Trikloorieteeni	C ₂ HCl ₃ 	Väritön, kir- kas neste. makeahko kloroformin kaltainen haju.	131,39 g/mol	1,1 g/l	vesi 20°C= 1,5 (ve- si=1)
Dikloorieteeni	C ₂ H ₂ Cl ₂ 	Väritön nes- te(1,2 DCE)	96,95 g/mol	huono	1,28 (1,2 DCE) (vesi=1)
Vinyylikloridi	C ₂ H ₃ Cl 	Väritön kaasu, makea haju. Väritöntä kaa- sua alle - 14°C.	62,5 g/mol	1,1 g/l	vesi 20°C=0,9 1(vesi=1)

2.3 Monitorointi ja riskienhallinta

Detoksifikaatio eli haitta-aineiden hajoaminen täytyy pystyä todistamaan, jotta voidaan olla varmoja biologisen kunnostuksen toimivuudesta. Ennen kuin käytetty teknologia on testattu ja todistettu, on huolellinen biologisen kunnostuksen monitorointi tärkeää. Seuraavat ovat esimerkkejä onnistuneen monitoroinnin ja riskienhallinnan vaiheista: dokumentoitu haitta-aineen häviäminen, laboratorioanalyysit, jotka osoittavat mikro-

organismien potentiaalin hajottaa haitta-ainetta kohteen olosuhteissa sekä todisteet itse biohajoamisesta kohteessa. (Laitinen 2006, 64, 65.)

Kohteessa on tehtävä jatkuvaa näytteidenottoa, jotta empiiriset tulokset olisivat luotettavia. Näytteet tulisi analysoida joko kansainväliset tai kansalliset standardit täyttävässä laboratorioissa. (Laitinen 2006, 65.)

Biologisessa kunnostuksessa otetaan liian usein huomioon ainoastaan säännöllisten näytteenottojen tulokset. Tuloksilla voidaan seurata sen hetkistä tilannetta ja ne antavat suuntaa kunnostuksen etenemisestä. Kohteen biologinen soveltuvuus kunnostukseen on kuitenkin tärkeää kartoittaa. Käytännössä silloin laboratorio-olosuhteet muutetaan samankaltaisiksi kuin alkuperäisessä kohteessa, minkä jälkeen seurataan esimerkiksi hapen ja hiilidioksidin suhdetta toisiinsa. Näin selvitetään mikrobien potentiaalia kunnostettavan kohteen ympäristössä, minkä jälkeen voidaan suorittaa kemialliset ja biokemialliset analyysit.

Lisätutkimukset ovat analyysienkin jälkeen tärkeitä, jotta biologisen hajoamisen potentiaali todellisuudessa voitaisiin selvittää mahdollisimman tarkasti. Lisätutkimusmenetelmänä voidaan käyttää idealtaan yksinkertaista bakteeripopulaation laskemista, sekä mallintamista, jossa laskettuja arvioita verrataan lopulta oikeisiin tuloksiin. (Laitinen 2006, 66,67.)

Nopeilla kenttämittauksillakin voidaan saada suuntaa antavaa informaatiota biohajoamispotentiaalista. Parhaiten meneillään olevasta kunnostuksesta tietoa antavat orp- (oxidation reduction potential) ja happipitoisuuslukemat. Tästä esimerkkinä positiivinen redox-lukema, joka indikoi aerobista toimintaa, kun taas negatiivinen lukema usein indikoi mikro-organismien käyttävän hyväkseen fermentaatiota eli tuottavan energiaa ilman ulkopuolista hapetinta. Hapen lukemat kertovat, onko kohteessa tarpeeksi happea aerobiselle tai toisaalta liikaa happea anaerobiselle toiminnalle. (Laitinen 2006, 67, 68.)

Monitoroinnin ja riskienhallinnan sekä sitä kautta laadullisen tarkkailun ideana on kontrolloida kunnostuksen onnistumista ja puuttua kenties ongelmallisiin seikkoihin ajoissa ja näin ehkäistä suurien vahinkojen syntymistä. Onnistuneen biologisen kunnostuksen tärkeimmät tekijät ovat suunnittelu, osaava henkilökunta ja toimiva verkosto. (Laitinen 2006, 68.)

3 KOHDE JA MENETELMÄT

3.1 Organisaation kuvaus ja historia

Kohteessa aloitettiin teollinen toiminta vuonna 1962. Metallivalmiste Oy käynnisti tuotantonsa niin kutsutulla vanhalla tehtaalla (alatehdas), joka kunnostettiin vanhasta navetasta teollista toimintaa varten (KUVIO 2). Vuonna 1964 Mäntsälän Metalli Oy (MMO) jatkoi toimintaa kyseisessä kiinteistössä. Vuonna 1966 MMO rakensi nykyiselle kiinteistölle valimon ja varastotilaa (KUVIO 2). Vuonna 1968 valmistui osa harjakattoisista tuotantolinjoista ja vuonna 1970 toimistotorni. Vuosina 1974-75 rakennettiin alueelle niin kutsuttu ”uusi tehdas”, joka sijaitsee koulun ja vuonna 1966 valmistuneen tehtaan välissä (KUVIO2). Yrityskauppojen myötä vuonna 1990 kiinteistöillä toimivan yrityksen nimeksi muodostui Idman Oy. Opinnäytetyössä tarkasteltavassa kohteessa kunnostuksen tilaajana toimii Philips Oy Valaisimet. Yhtiö on kohteen viimeisin omistaja ostettuaan Idman Oy:n liiketoiminnan vuonna 1994.

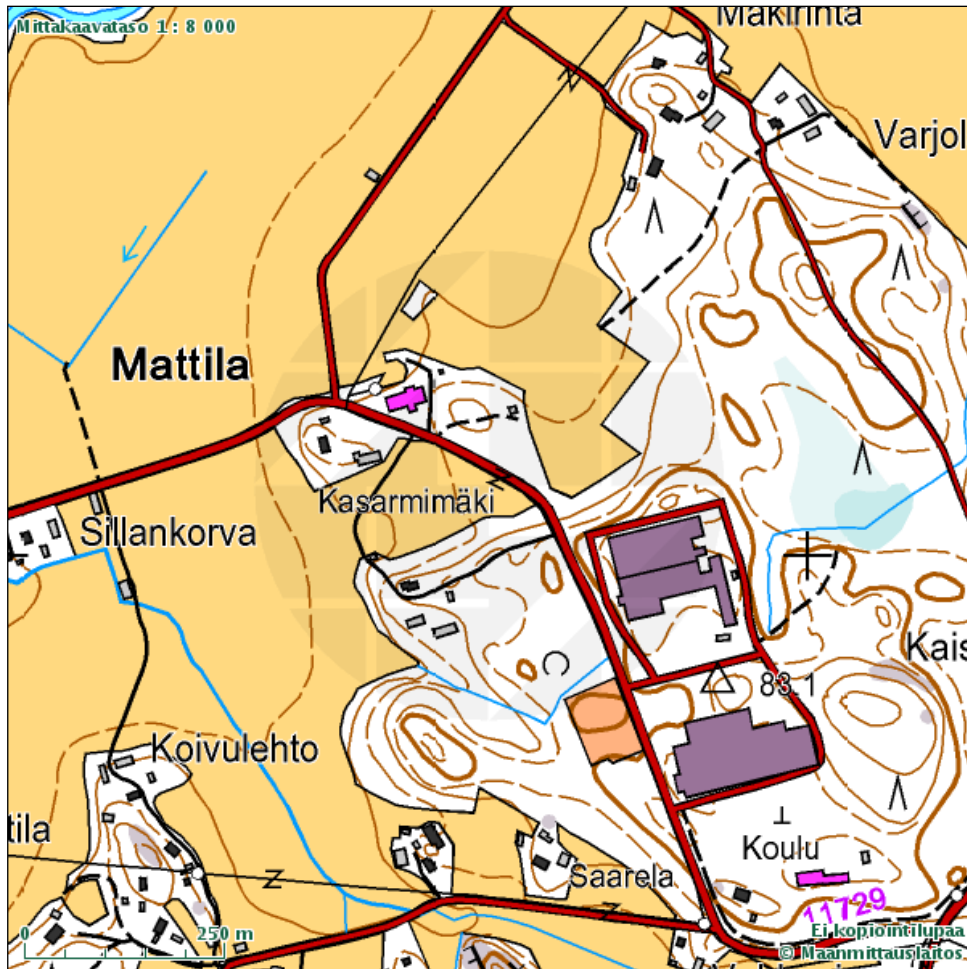
Urakoitsijana kunnostusprojektissa toimii Doranova Oy, joka aloitti ensin pohjaveden kunnostuksen pump&treat -tekniikalla vuonna 2002, anaerobisen dehalogenaation pilot-vaiheen alueella vuonna 2005 ja lopulta biologisen in situ kunnostuksen vuonna 2009. Doranova Oy on ympäristötekniikan asiantuntijayritys, joka toimii pilaantuneen ympäristön kunnostamisen, vesihuollon ja uusiutuvan energian suunnittelu-, urakointi- ja projektinjohtotehtävissä. Vuonna 1995 perustettu Doranova Oy toimii Suomessa, Baltiassa ja Länsi-Euroopassa (Doranova Oy, 2012.)

3.2 Tutkimuskohteen kuvaus

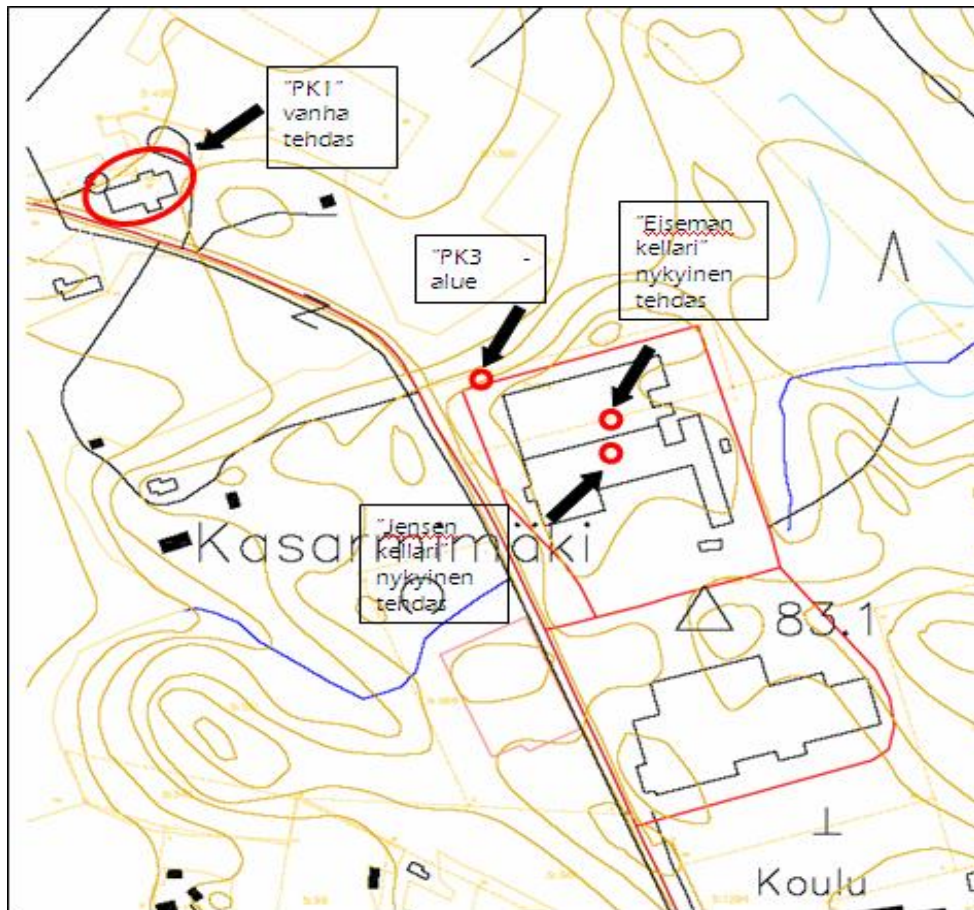
3.2.1 Sijaintipaikan kuvaus

Philips Oy Valaisimien tehdas sijaitsee Mäntsälässä, Mattilan kylässä (Mattilantie 75). Niin kutsutun ylätehtaan kiinteistötunnukset ovat RN:o 50540900050519 ja 5054090005568. Alueen ympäristö koostuu pelto- ja metsäalueista sekä asuinkiinteistöistä. Kunnostettavan alueen (tehdasalue) rajojen ulkopuolella sijaitsee talousvesikäytössä olevia maa- ja kalliovesikaivoja, joista yksi on asetettu käyttökieltoon. Lähimmät

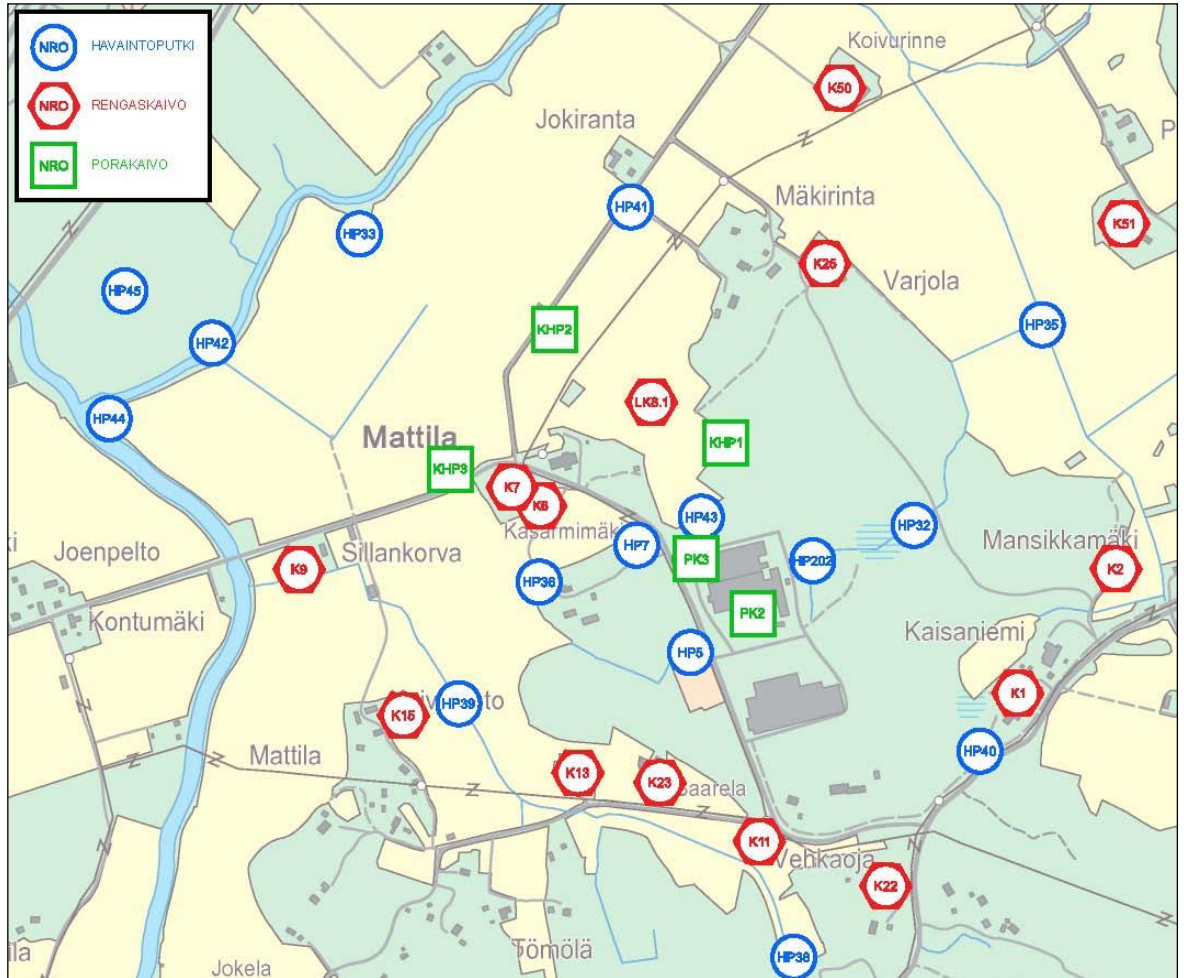
asuinrakennukset ovat noin 200-300 metrin etäisyydellä tehdaskiinteistön eteläpuolella. Alueen läheisyydessä (eteläisellä puolella) sijaitsee Mattilan koulu, jonka käyttövesi johdetaan kunnallisesta vesijohtolinjasta. (Ympäristölupa YS 799, 2008, 3.) Kuviossa 6 on esitetty kunnostettavan alueen kartta. Kuviossa 7 on selvennetty kartan avulla missä kunnostuskohteen kannalta tärkeät pisteet sijaitsevat. Kuviossa 3 on kuvattu kaikki alueen näytipisteet kaivotyypeineen. Näytipisteet löytyvät virallisine kaivomerkintöineen liitteestä(LIITE).



KUVIO 6. Kunnostettavan alueen kartta, Mattilantie 75 (Maanmittauslaitos 2012)



KUVIO 7. Kunnostuskohteen asemapiirros (Doranova Oy, 2012)



KUVIO 8. Koko alueen näytpisteet (ilman tehdasalueutta).

3.2.2 Maaperä

Ylätehtaan alueen maaperä on pääosin kallioista moreenin ja karkearakeisten maalajien aluetta. Kalliopinnan syvyys vaihtelee 10 metrin painanteista aina avokallioon. Alueella on runsaasti täyttörakenteina käytettyä louhetta. Louhinta on aikoinaan tapahtunut kyseisellä alueella, mistä johtuen kalliovyöhyke on paikka paikoin erittäin rikkonainen ja rakoillut. Kalliopainanteissa on todettu esiintyvän silttiä, savea ja lajittumatonta siltti-moreenia (Ympäristölupa YS 799, 2008)

Paksuimmat siltti- ja savikerrokset löytyvät tehdasalueen ulkopuolisilta pelloilta, jossa kyseiset maalajit ulottuvat jopa 20 metriin saakka. (Ympäristölupa YS980, 2006)

3.2.3 Pohjavesi

Kunnostuksen alaiselle alueelle (n. 2ha) on laskettu vuosittainen 5 000m³ teoreettinen pohjavedenmuodostuminen. Arvio todellisesta pohjaveden muodostumisesta arvioidaan jäävän kuitenkin alle 1 000m³ vuosittain. Tämä johtuu pääosin alueen rakennuksien ja asfalttipinnoitteen laajasta pinta-alasta. Kalliopohjaveden ja maaperän pohjaveden pääasiallinen virtaussuunta on luode, mutta osa pohjavedestä virtaa itä-, länsi- ja pohjoissuuntiin.

Pohjaveden virtausnopeuden tarkka määrittäminen on vaikeaa, sillä se vaihtelee paljon kun kyseessä on yhdistetty maa- ja kalliopohjavesi. Veden virtaama voi yltää jopa yhteen metriin vuorokaudessa kallioruhjeissa ja kallion pinnalla. Monin paikoin runsas salaojitus ja pohjaveden vähäinen muodostuminen kuitenkin rajoittavat pohjaveden virtausnopeutta. (Ympäristölupa YS 799, 2008)

3.2.4 Tunnettu pilaantuminen

Kunnostettavan alueen Eiseman- ja Jensen -kellareissa (KUVIO 7) on käytetty trikloorieteeniä sisältäviä liuottimia metallien rasvanpoistossa. Tämä on johtanut alueen pilaantumiseen klooratuilla hiilivedyillä. Pohjavesi sekä maa- ja kallioperä ovat pilaantuneet lähinnä trikloorieteenillä (TCE), mutta myös sen hajoamistuotteita on havaittu alueelta. Jensen –kellarissa on metallien pesuun käytetty TCE:tä sisältäviä liuottimia vuosina 1960-75 ja Eiseman –kellarissa vuosina 1973-84. Kellareissa käytettyjen liuottimi-

en tarkasta määrästä ei ole tietoa, mutta ilmeisesti joinakin vuosina määrä on ylittänyt $100\text{m}^3/\text{v}$. Vaikka tarkkoja määriä ei tiedetä, suuret pitoisuudet laajalla alueella indikoivat kloorattujen hiilivetyjen runsasta käyttöä. (Laitinen, A. 2007.)

TCE:tä havaittiin ensimmäisen kerran pohjavedessä sekä maalaamokellareissa (Eiseman- ja Jensen-kellari) vuosina 1994-1995 jolloin Philips teki kauppoja kiinteistöstä. Talousveden sallitut raja-arvot ovat TCE:lle $10\mu\text{g}/\text{l}$ ja vinyylikloridille (VC) $0,5\mu\text{g}/\text{l}$. Maalaamokellareiden pitoisuudet ylittävät nämä arvot huomattavasti ja niissä TCE:n pitoisuus on ollut jopa $230\,000\mu\text{g}/\text{l}$ (näytepiste 4B 5.9.2006). Myös läheisistä havaintopisteistä on löydetty suuria pitoisuuksia ja jopa kahdesta talousvesikaivosta on todistettusti havaittu talousvesiarvon määrittäjärajaa ylittävä pitoisuus. (Laitinen, A. 2007.)

3.3 Projektin historia

3.3.1 Kohdeselvitykset

Vuosina 2000–2003 Suunnittelukeskus Oy (Nykyinen FCG Finnish Consulting Group) on tehnyt tutkimuksia liittyen alueen pohjaveden tilaan, jonka jälkeen Doranova Oy on jatkanut tutkimusten suorittamista (Kunnostussuunnitelma 14.12.2007). Vuonna 2002 myönnettyssä ympäristöluvassa YS 721 on käyty läpi pohjaveden kunnostuksen aloittaminen ja siihen liittyvät yksityiskohdat. Suunnittelukeskus Oy:n tekemiä tutkimuksia on käytetty viitteenä indikoimaan alueen saastumisen astetta. Tehdasalueilta ja niiden ympäristöstä havaittiin merkittäviä pitoisuuksia tetra- ja trikloorieteeniä. Ylätehtaan niin kutsutusta Eiseman-kellarista pumpattiin pohjavettä, joka käsiteltiin yksivaiheisella aktiivihiilisuodatuksella. Käsitelty, talousvesiarvot saavuttanut vesi, johdettiin viemäriverkostoon.

Uudenmaan ympäristökeskuksen päätöksissä YS 55 ja YS 34 vuonna 2003 on käyty läpi muun muassa havaintoputkien asentamista. Päätökset laadittiin lisätutkimusten perusteella ja näin ollen ne tarkentavat vuonna 2002 myönnettyä lupaa YS 721. Vuonna 2004 päätös No YS 277 käsitteli pohjaveden tarkkailun (eli näytteidenoton) aikaväliä ja siihen haettuja muutosehdotuksia. Kyseisiä muutoksia haettiin Idman Oy:lle Suunnittelukeskus Oy:n laatiman raportin mukaisesti.

Vuonna 2006 Idman Oy haki lupaa aloittaa koeluontoinen anaerobinen in situ-kunnostus ylätehtaalla, jossa Doranova Oy toimi urakoitsijana. Anaerobisessa in situ-kunnostuksessa pohjaveteen syötetään elektroniluovuttajia sisältävää ravinneliuosta, joka tehostaa bakteerien luontaista kykyä hajottaa kloorattuja liottimia. Hakemukselle myönnettiin lupa No YS 358, jonka perusteella niin kutsuttu pilottivaihe voitiin aloittaa. Vuonna 2006 Uudenmaan ympäristökeskus myönsi vielä kaksi päätöstä: No YS 980 ja No YS 1128, jotka käsittelevät suojapumppauksen lopettamista alatehtaalla ja näytteenottoaikataulun uudelleen järjestämistä. Uusin ympäristölupa No YS 799 (Dnro UUS-2005-Y-673-114) on vuodelta 2008 ja siinä myönnetään lupa hapettomassa tilassa tapahtuvaan in situ-kunnostukseen. Lupa on voimassa toistaiseksi. Kyseistä ympäristölupaa käydään tarkemmin läpi kohdassa 3.5. Myönnetty ympäristöluvat ja niiden sisältö on esitetty taulukossa 2. Doranova Oy on vuosien aikana suorittanut useita tutkimuksia ja kunnostuksia alueella. Maaperätutkimukset sekä massanvaihdot ja ilmanäytteet ovat näistä esimerkkejä.

Taulukko 2. Kunnostuskohteelle myönnetty ympäristöluvat

Päivämäärä	Myönnetty Ympäristöluvat ja niiden sisältö
5.7.2002	No YS 721, joka koski klooratuilla liuottimilla pilaantuneen pohjaveden suojapumppausta ja haitta-ainepitoisuuksien tarkkailua.
9.1.2003	No YS 34, joka koski klooratuilla liuottimilla pilaantuneen pohjavesialueen vesitarkkailua.
15.3.2004	No YS 277, joka koski klooratuilla liuottimilla pilaantuneen pohjavesialueen vesitarkkailua.
14.3.2006	No YS 358, joka koski klooratuilla liuottimilla pilaantuneen pohjaveden puhdistamista anaerobisella In Situ-käsittelyllä . Määräaikainen päätös, joka on ollut voimassa 31.12.2006 asti.
7.7.2006	No YS 980, joka koski klooratuilla liuottimilla pilaantuneen pohjavesialueen vesitarkkailua.
29.5.2008	Vaasan hallinto-oikeuden päivätty päätös 08/162/1, joka koski talousvesikäytössä olevien kaivojen uusintänäytteenoton kynnyspitoisuutta.
16.8.2008	No YS 799, joka koskee klooratuilla liuottimilla pilaantuneen pohjaveden puhdistamista biologisella in situ-käsittelyllä.

3.3.2 Pilot -vaiheen selvitykset

Doranova Oy ja sen hollantilainen yhteistyökumppani BioSoil R&D B.V. tutkivat yhteistyössä pilot -vaiheen edeltävissä tutkimuksissa kohteen maaperää ja siinä elävien mikro-organismien kykyä hajottaa halogeeneja. Tutkimuksia seurattiin tasaisin väliajoin laboratorio-olosuhteissa. Seuraamalla PCE:n, TCE:n, DCE:n ja VC:n pitoisuuksia voidaan todentaa, toimiiko anaerobinen dehalogenaatio vai vaatiiko prosessi onnistuakseen jonkin tietyn substanssin lisäämistä. Pohjaveden mikrobit hajottavat halogeeneja hapetomassa tilassa. BioSoilin saamat tulokset alueen soveltuvuudesta biologiseen in situ-kunnostukseen olivat positiivisia. Alueen pohjavedessä elää halogeeneja hajottavia mikrobeja, jotka reagoivat hyvin ylimääräiseen elektroninluovuttajaliuokseen. Mikrobin toiminta (halogeenien hajottaminen) kiihtyy elektroninluovuttajaliuoksen ansiosta.

20.12.2005 Doranova Oy jatkoi ympäristöluvassa No YS 721 mainitulla tavalla pohjaveden suojapumppausta Pump&Treat -menetelmällä 1.6.2006 asti (menetelmä toimii edelleen osana kunnostusprosessia). In situ -kunnostuksen pilot-vaihe aloitettiin heinäkuun 2006 alussa. Käytännössä pohjavettä pumpattiin Eiseman-kellarista 1m³:n kokoiseen säiliöön, jonka jälkeen siihen lisättiin elektroninluovuttajaliuosta ennen takaisin imeyttämistä. Liuosta sisältävä vesi imeytettiin takaisin pohjaveteen Eiseman-kellarin betonipohjaan tehtyjen injektio pisteiden kautta. In situ-kunnostuksen lisäksi osa vedestä johdettiin viemäriin kolmivaiheisen puhdistuksen jälkeen. Eiseman-kellarin jo aiemmassa käytössä olleet ultraviolettivalo, vetyperoksidiannostelija sekä kolme aktiivihiihliuodattinta varmistivat verkostoon päätyvän veden puhtauden. Vesi syötettiin ensin yhden aktiivihiihliuodattimen läpi, jonka jälkeen se altistettiin ultraviolettivalolle ja vetyperoksidille ja lopulta vielä johdettiin kahden sarjaan kytketyn aktiivihiihliuodattimen läpi ennen viemäriin päättymistä.

Syyskuussa 2006 pumpattavan veden havaittiin värjäytyneen mustaksi, joka johtui elektroninluovuttajan konsentroitumisesta. Konsentroitumisen aiheutti Eiseman-kellarin alapuolisen pohja- ja orsiveden paikallisuus ja hidas vaihtuvuus. Pilot -vaihetta monitoritiin säännöllisillä näytteenottotuloksilla ja laitteita seuraamalla. Tämä käy ilmi esimerkiksi kohteeseen tehdyn pilot -vaiheen loppuraportista. Monitorointi ja riskienhallinta ovat in situ -kunnostuksen yksi tärkeimmistä vaiheista. Niiden avulla voidaan todeta, onko kunnostus onnistunut tai kehittymässä oikeaan suuntaan sekä mahdollisesti ehkäisemään virheiden syntymistä lopullisissa tuloksissa.

3.4 Kunnostuksen toteutus

3.4.1 Ylätehdas

Doranova Oy aloitti täysimittaisen biologisen in situ-kunnostuksen Philips Oy Valaisimien tehdaskiinteistöllä helmikuussa 2009. Kunnostus toteutettiin ylätehtaalla, Eiseman- ja Jensen-kellareissa (Kuvio 7). Kyseinen ylätehdas sijaitsee osoitteessa Mattilantie 75 ja on kahdesta tehdasrakennuksesta vanhempi sekä lähempänä niin kutsuttua alatehdasta (Mattilantie 107), josta liiketoiminta on alun perin lähtöisin.

Kunnostus päätettiin tehdä anaerobisesti eli hapettomassa tilassa tapahtuvaksi, joka osaltaan vaikutti kunnostusmetodin valintaan. Tutkimuksissa selvisi, että kohteen mikro-organismit tarvitsevat ylimääräistä elektroniluovuttajaa tehostaakseen toimintaansa pohjavedessä. Tästä johtuen molemmista kellareista pumpataan vettä niissä sijaitsevien kaivojen kautta 1m³ kokoiseen säiliöön, jonka jälkeen veteen lisätään jakotukilla annostelupumpun avulla elektroniluovuttajaliuosta ennen sen takaisin imeyttämistä. Säiliöstä elektroniluovuttajaa sisältävä vesi johdetaan jakotukin kautta Eiseman- ja Jensen -kellareihin ja imeytetään takaisin pohjaveteen injektioputkien kautta. Putkien päät on sijoitettu kellareiden betonipohjan alle, jotta elektroniluovuttajaa sisältävä vesi pääsisi sekoittumaan normaaliin pohjaveteen.

Kaikki pumpattu vesi ei päädy takaisin pohjaveden sekaan, vaan osa johdetaan Mäntsälän veden ylläpitämään viemäriverkostoon. Tätä ennen vesi käy läpi kolmivaiheisen puhdistuksen. Ultravioletivalo, vetyperoksidiannostelija sekä kolme aktiivihii-lisuodattinta ovat asennettu Eiseman -kellariin varmistamaan verkostoon päätyvän veden puhtaus. Vesi syötetään ensin yhden aktiivihii-lisuodattimen läpi, jonka jälkeen se altistetaan ultravioletivalolle ja vetyperoksidille ja lopulta vielä johdetaan kahden aktiivihii-lisuodattimen läpi ennen viemäriin päätymistä. Tämän kaltainen pump&tre-atmenetelmä ei yksistään sovellu kohteeseen pitkällä aikavälillä. Pump&tre-atilla ei päästä käsiksi esimerkiksi kallioruhjeisiin ja haitta-ainetta saattaa levitä pitkänkin ajan jälkeen pohjaveden liikkua. Menetelmää voi kuitenkin käyttää varatoimenpiteenä, jos esimerkiksi kellarit tulvivat.

3.4.2 PK3

PK3 on tehdasalueella sijaitseva tutkimuspiste, jonka yhteyteen rakennetusta kontista voi säädellä muun muassa porakaivoon asennettua pumppua. PK3 toimii tällä hetkellä ainoastaan yhtenä tutkimuspisteistä, josta tutkitaan kuukausittain muun muassa kloorattujen eteenien pitoisuuksia. Tutkimuspisteen PK3 (esitetty kuviossa 3) haluttu tarkoitus olisi estää kloorattujen liuottimien leviäminen tehdasaluetta ympäröivälle alueelle. Tämä tapahtuisi niin kutsutun reaktiivisen seinämän avulla (Biowall). Tavoitteena on saada alueelle biologisesti aktiivinen vyöhyke (Bioplanket- ja wall). PK3 sijaitsee tehdasalueen (ylätehdas) luoteiskulmassa ja sen lähimmät tehdasalueen ulkopuoliset tutkimuspisteet ovat HP7 ja HP43. Kaikissa kolmessa pisteessä (PK3, HP7 ja HP43) on todettu suuria kloorattujen hiilivetyjen pitoisuuksia (taulukot 3-6).

Korkeiden pitoisuuksien ja sijainnin vuoksi näytepisteelle PK3 on rakennettu valmiiksi reaktiivinen seinämä, jolle ei vielä ole myönnetty toimintalupaa. Seinämä toimisi samalla periaatteella kuin Eiseman- ja Jensen-kellareissa toteutettu biologinen in situ -kunnostus (enemmän kohdassa 3.4.1). Näytepiste sijaitsee mäen päällä ja sen viereen on asennettu yhteensä 15 injektio pistettä itä-länsi sekä etelä-pohjoinen suunnissa. Injektio putkien kautta maaperään syötettäisiin elektroninluovuttajaliuosta, joka kiihdyttäisi mikrobien toimintaa ja siten edesauttaisi anaerobisten olosuhteiden muodostumista. PK3:n sijainnin takia se ehkäisisi haitta-aineiden leviämisen laajemmalle alueelle. Pohjaveden on todettu virtaavan pohjoiseen ja luoteeseen. Päästölähteiden (Eiseman – ja Jensen kellarit) alla virtaava pohjavesi kuljettaa kaikella todennäköisyydellä haitta-aineita PK3:n kautta aina eteenpäin laajemmalle alueelle. Pisteen PK3 tarkoituksena olisi tukea anaerobisia olosuhteita pohjavedessä. Anaerobiset bakteerit puolestaan hajottaisivat trikloorieteenin eteeniksi tai etaaniksi (anaerobinen dehalogenaatio).

3.4.3 Alatehdas

Niin kutsutulle alatehtaalle (Mattilantie 107) on haettu ympäristölupaa biologisen in situ -kunnostuksen laajentamiseksi. Alatehtaalla sijaitsee näytepisteinä käytetty porakaivo PK1. Lausunto pohjaveden puhdistamista koskevasta ympäristölupahakemuksesta on kirjattu 8.10.2010. Pisteelle PK1 eli niin kutsutulle alatehtaalle kaavaillaan pisteen PK3 kaltaista biologisesti aktiivista vyöhykettä (Bioplanket- ja wall). Vyöhykkeen tarkoituk-

sena olisi ehkäistä kloorattujen eteenien leviäminen ja hajottaa trikloorieteeni eteeniksi anaerobisen dehalogenaation kautta. Kunnostus toimisi ylätehtaan (Mattilantie 75) tavoin biologisena in situ -menetelmänä. Aluehallintovirasto sekä elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus ovat antaneet lausuntonsa (UUEDELY/1414/07.00/2010) ympäristölupahakemukseen. Lausunnoissa mainitaan, etteivät ylätehtaalla suoritettujen biologisen in situ-kunnostuksen tulokset osoita riittäviä pitoisuuksia trikloorieteenin hajoamistuotteista kuten dikloorieteenistä ja vinyylikloridista. Lausunnoissa todetaan, että trikloorieteenin täydellisestä biologisesta hajoamisesta täytyisi olla varmempaa tietoa. Trikloorieteenin välituote, vinyylikloridi, on klooratuista eteeneistä toksisin, ja sen ei haluta leviävän ympäristöön. Alatehtaan ympäristölupahakemukseen ei ole tullut päätöstä 15.5.2012 mennessä.

3.4.4 Ympäristölupa YS 799

Projektille on myönnetty ympäristölupia ja niihin muutoksia vuodesta 2002 lähtien. Viimeisin voimassaoleva ympäristölupa No YS 799 (LIITE) on päivätty 16.6.2008, ja siinä on mainittu, että toiminnan (biologisen in situ -kunnostuksen) suunniteltu ajankohdasta on vuosien 2008–2012 (s.11) aikana. Lupa on voimassa toistaiseksi (kohta 11)

Ympäristöluvassa käsitellään klooratuilla liuottimilla pilaantuneen pohjaveden puhdistamista anaerobisella, biologisella in-situ -käsittelyllä ja varmentamalla sitä pumppausmenetelmin. Lupa koskee ylätehdasta (Mattilantie 75). Luvassa käsitellään aiempia ympäristölupia sekä muun muassa alueen pohjaveden tilaa. Ympäristöluvassa on käyty tarkasti läpi pistekohtaiset haitta-ainepitoisuudet.

Ympäristöluvassa YS 799 ehdotetaan biologista in situ-kunnostusta jatkettavaksi kolmen vuoden ajan pumppausmenetelmin varmennettuna. Luvassa on käyty läpi miten elektroninluovuttajalla tehostettu anaerobinen dehalogointi antaa mahdollisuuden kunnostaa kohteita, joissa tarkkoja pohjaveden kulkeutumisreittejä ei tiedetä. Näytetäistä saatuja laboratoriotuloksia tulee tarkkailla ja niistä näkyvissä olevat muutokset on välittömästi ilmoitettava asianomaisille.

4 TULOKSET JA TARKASTELU

4.1 Pilot -vaiheen tulosten yhteenveto

Pilot-vaihe toteutettiin vuoden 2006 heinäkuun ja joulukuun välisenä aikana. In situ -käsittelyä varten pohjavettä pumpattiin 41 m^3 ja imeytettiin 40 m^3 . Elektroninluovuttajaliuosta käytettiin tähän vesimäärään 72 l. Koetoiminnan loppuraportin mukaan haitta-aineiden pitoisuudet vaihtelivat suuresti riippuen näytepisteestä, mutta Eiseman-kellarin pohjavesiputkista otetuissa näytteissä oli havaittavissa pitoisuuksien nousua trikloorieteenin (TCE) hajoamistuotteissa. Jensen-kellarin tuloksissa vaikutukset olivat pienempiä ja näkyivät viiveellä. Loppuraportissa esitettiin, että hankkeen aikana pohjavedestä olisi poistettu 14 kg trikloorieteeniä. Tämä täsmäisi asiantuntijan arvioon, jonka mukaan trikloorieteeniä olisi poistettu 10–20 kg.

4.2 Kunnostusvaiheen tulosten yhteenveto

4.2.1 Koko Kunnostettavan alueen tulokset

Taulukossa 3. on kuvattu tutkittavan alueen jokaisen näytepisteen (tehdasalue yhtenä kokonaisuutena) kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo (sisältäen VC:n) sekä vinyylidikloridin (VC) keskiarvo ennen helmikuuta 2009. Kaikki luvut ovat keskiarvoja ajalta 2006 – 31.1.2009, ennen varsinaisen biologisen in situ -kunnostuksen aloittamista. Doranova Oy aloitti kohteessa biologisen in situ -kunnostuksen anaerobista dehalogenaatiota hyväksikäyttäen helmikuussa 2009. Taulukossa 3. ”<1,1” tarkoittaa arvoa joka on alle laboratorion määrittämissä raja-arvoissa.

Taulukossa 4. on kuvattu tutkittavan alueen jokaisen näytepisteen (tehdasalue yhtenä kokonaisuutena) kolmen viimeisimmän laboratorioanalyysin perusteella kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo (sisältäen VC:n) sekä VC:n keskiarvo. Taulukoita 3 ja 4 vertailemalla saadaan kuva koko alueella tapahtuneesta muutoksesta kloorattujen hiilivetyjen pitoisuuksissa. Taulukossa ”<1,1” tarkoittaa arvoa joka on alle laboratorion määrittämissä raja-arvoissa.

Pisteet HP 35, HP38, HP 39, HP 41, HP 44 ja HP 45 ovat kaikki havaintoputkia. Niissä jokaisessa on saatu laboratorioanalyysien perusteella kloorattujen hiilivetyjen ja vinyylidikloridin arvoksi $<1,1 \mu\text{g/l}$ kun laskettiin keskiarvo ennen varsinaista in situ -kunnostuksen aloittamista sekä jokaisen pisteen kolmen viimeisimmän tuloksen keskiarvo.

Pisteet K1, K2, K6, K7, K11, K13, K15, K22, K23, 25, K50 ja K51 ovat kaikki talousvesikaivoja. Niissä jokaisessa on saatu laboratorioanalyysien perusteella kloorattujen hiilivetyjen ja vinyylidikloridin (VC) arvoksi $<1,1 \mu\text{g/l}$, kun laskettiin keskiarvo ennen varsinaista in situ -kunnostuksen aloittamista sekä jokaisen pisteen kolmen viimeisimmän tuloksen keskiarvo.

Pisteessä HP5 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli $7,7\mu\text{g/l}$ ennen in situ -kunnostuksen aloittamista ja $3,7 \mu\text{g/l}$ kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratorioiden määrittämissä tuloksissa.

Pisteessä HP43 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli $18\ 882,0 \mu\text{g/l}$ ja VC:n $7,0 \mu\text{g/l}$ ennen in situ -kunnostuksen aloittamista. Kolmen vuoden jälkeen kloorattujen hiilivetyjen pitoisuus oli $12\ 170,0 \mu\text{g/l}$ ja VC:n $36,7 \mu\text{g/l}$. VC:n pitoisuuden kasvulla voidaan päätellä trikloorieteenin (TCE) hajoamista kunnostuksen aikana. VC on TCE:n hajoamistuote.

Pisteessä HP7 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli $12051,0 \mu\text{g/l}$ ja VC:n $9,0 \mu\text{g/l}$ ennen in situ -kunnostuksen aloittamista. Kolmen vuoden jälkeen kloorattujen hiilivetyjen pitoisuus oli $11237,3 \mu\text{g/l}$ ja VC:n $37,3 \mu\text{g/l}$. VC:n pitoisuuden kasvulla voidaan päätellä trikloorieteenin (TCE) hajoamista kunnostuksen aikana.

Pisteessä HP32 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli $208,0 \mu\text{g/l}$ ennen in situ -kunnostuksen aloittamista ja $123,9 \mu\text{g/l}$ kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratorioiden määrittämissä tuloksissa.

Pisteessä HP33 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli $5,0 \mu\text{g/l}$ ennen in situ -kunnostuksen aloittamista ja $4,0 \mu\text{g/l}$ kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratorioiden määrittämissä tuloksissa.

Pisteessä HP40 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 2,9 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista ja 2,9 µg/l kolmen vuoden jälkeen. Pisteessä HP40 ei ole havaittavissa muutosta kloorattujen hiilivetyjen keskiarvossa. VC:n pitoisuudet alittivat laboratoriodien määrittäysrajan molemmissa tuloksissa.

Pisteessä Itäpuoli (avo-oja) kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 3,3 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista ja 1,3 µg/l kolmen vuoden jälkeen. Pisteessä Itäpuoli ei ole havaittavissa muutosta kloorattujen hiilivetyjen keskiarvossa. VC:n pitoisuudet alittivat laboratoriodien määrittäysrajan molemmissa tuloksissa.

Pisteissä HP202, HP36, KHP1, Länsipuoli (avo-oja), Länsipuolen kokoojakaivo (viemäriputki), K9, LK8.1 ja HP42 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvot nousivat kunnostuksen aikana.

Pisteessä HP202 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 62,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista ja 80,2 µg/l kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratoriodien määrittäysrajan molemmissa tuloksissa.

Pisteessä HP36 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 38,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista ja 79,0 µg/l kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratoriodien määrittäysrajan molemmissa tuloksissa.

Pisteessä KHP1 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 13,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista ja 16,0 µg/l kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratoriodien määrittäysrajan molemmissa tuloksissa.

Pisteessä Länsipuoli kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 3,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista ja 3,3 µg/l kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratoriodien määrittäysrajan molemmissa tuloksissa.

Pisteessä Länsipuolen kokoojakaivo kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 13,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista ja 13,6 µg/l kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratoriodien määrittäysrajan molemmissa tuloksissa.

Pisteessä K9 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 41,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista ja 45,3 µg/l kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratoriodien määrittäysrajan molemmissa tuloksissa.

Pisteessä LK8.1 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 25,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista ja 50,8 µg/l kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratorioden määrittäysrajan molemmissa tuloksissa.

Pisteessä HP42 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 95,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista ja 140,0 µg/l kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratorioden määrittäysrajan molemmissa tuloksissa. Pisteestä HP42 on otettu vain kolme näytettä koko kunnostuksen aikana, joka vaikuttaa osaltaan tulokseen. Pisteestä on otettu vain yksi näyte helmikuun 2009 jälkeen.

Pisteistä KHP2 ja KHP3 ei ole tuloksia vuoden 2006 jälkeen. Pisteestä PK1 ei ole tuloksia vuoden 2007 jälkeen. Pisteessä KHP2 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 7,6 µg/l ennen in situ-kunnostuksen aloittamista. Pisteessä KHP3 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 6,3 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista. VC:n pitoisuudet alittivat laboratorioden määrittäysrajan molemmissa tuloksissa. Pisteessä PK1 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 2923,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista.

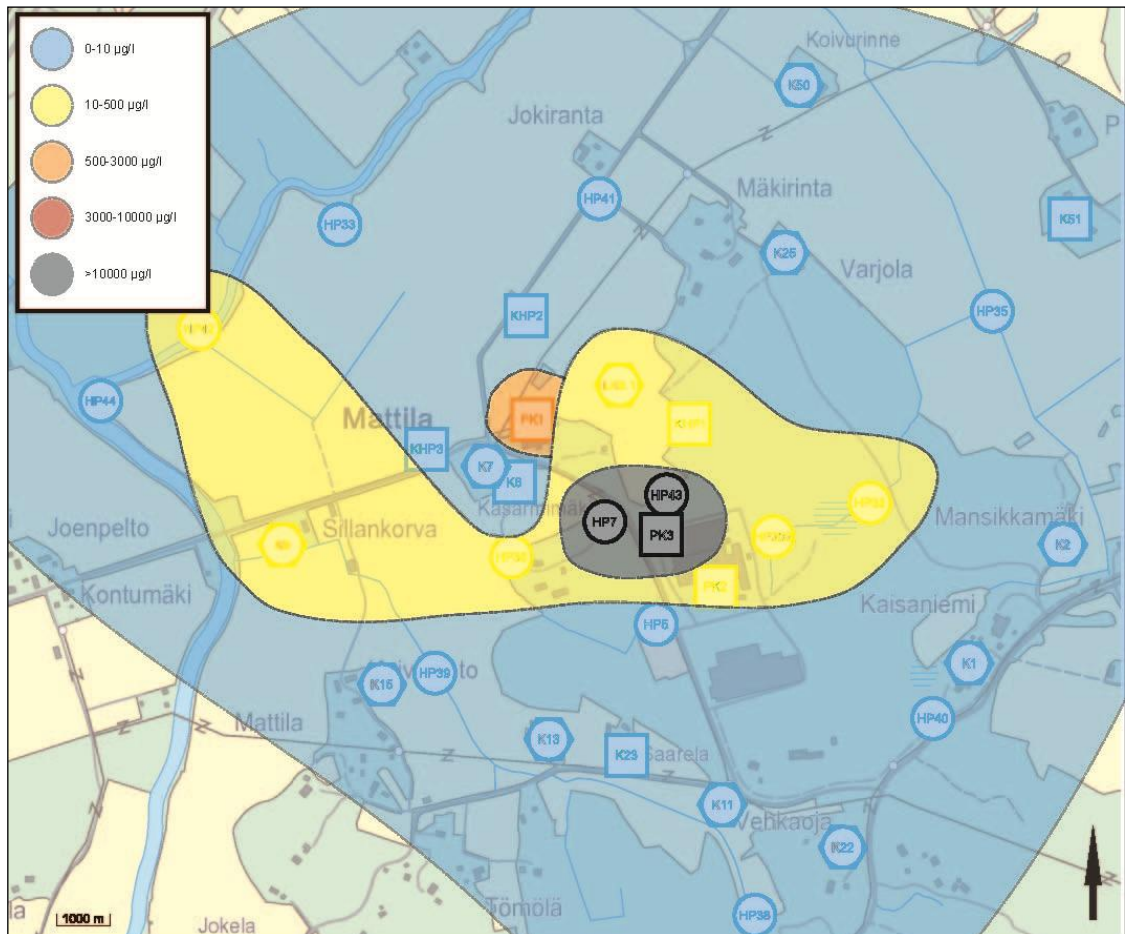
Taulukko 3. Koko tutkimusalueen kloorattujen hiilivetyjen sekä vinyylkloridin keskiarvo ($\mu\text{g/l}$) 2006 - 31.1.2009

Näytepiste	Kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo $\mu\text{g/l}$	Vinyylkloridin (VC) keskiarvo $\mu\text{g/l}$
Tehdasalue	27131,0	1505,0
HP5	7,7	<1,1
HP43	18882,0	7,0
HP202	62,0	<1,1
HP7	12051,0	9,0
HP32	208,0	<1,1
HP33	5,0	<1,1
HP35	<1,1	<1,1
HP36	38,0	<1,1
HP38	<1,1	<1,1
HP39	<1,1	<1,1
HP40	2,9	<1,1
HP41	<1,1	<1,1
HP42	95,0	<1,1
HP44	<1,1	<1,1
HP45	<1,1	<1,1
KHP1	13,0	<1,1
Itäpuoli	3,3	<1,1
Länsipuoli	3,0	<1,1
Länsipuolen kokoojakaivo	13,0	<1,1
K1	<1,1	<1,1
K2	<1,1	<1,1
K6	<1,1	<1,1
K7	<1,1	<1,1
K9	41,0	<1,1
K11	<1,1	<1,1
K13	<1,1	<1,1
K15	<1,1	<1,1
K22	<1,1	<1,1
K23	<1,1	<1,1
K25	<1,1	<1,1
K50	<1,1	<1,1
K51	<1,1	<1,1
Philips ruokala	1,9	<1,1
Koulu keittiö	2,0	<1,1
Ratia	1,6	<1,1
LK8.1	25,0	<1,1
KHP2	7,6	<1,1
KHP3	6,3	<1,1
PK1	2923,0	2,0

Taulukko 4. Koko tutkimusalueen kloorattujen hiilivetyjen sekä vinyylikloridin keskiarvo ($\mu\text{g/l}$) kolmesta viimeisestä näytteenotokerrasta.

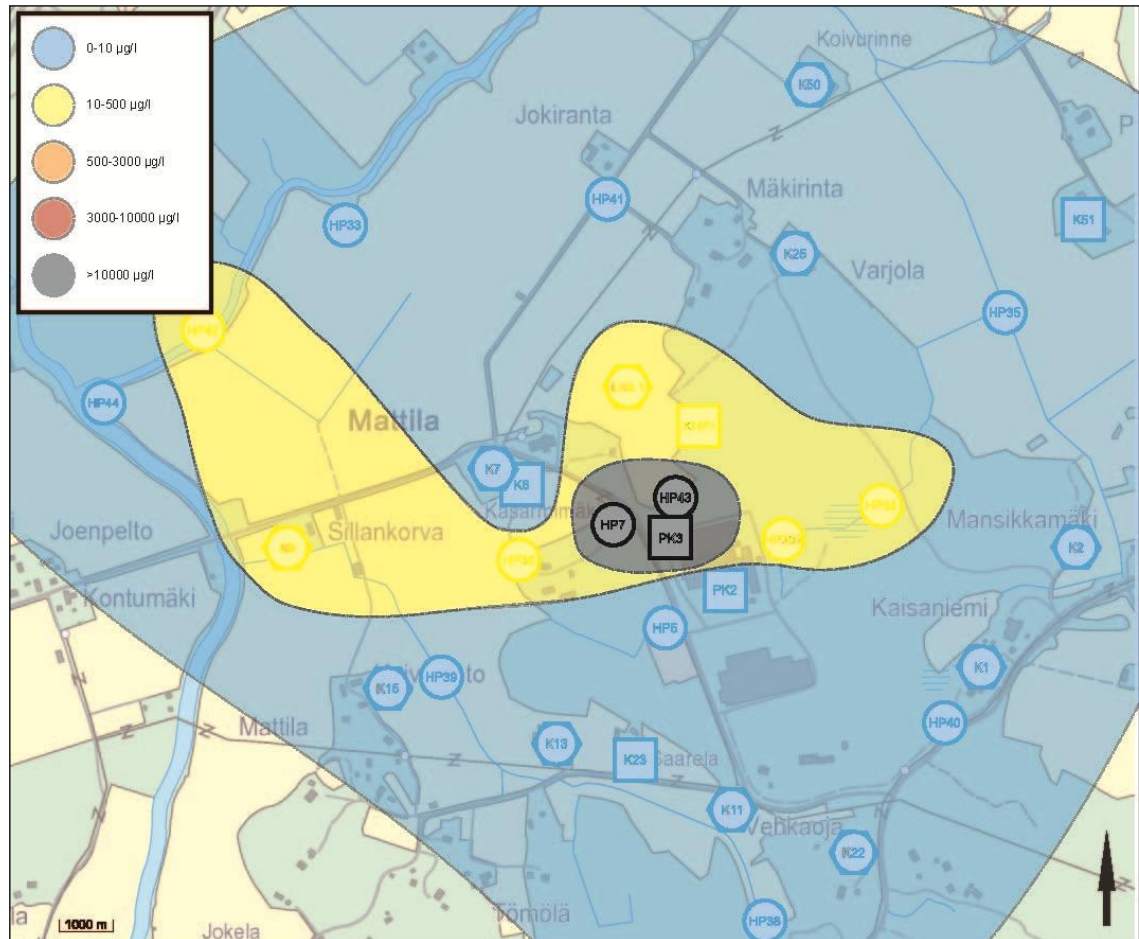
Näytepiste	Kloorattujen Hiilivetyjen keskiarvo $\mu\text{g/l}$	Vinyylikloridin (VC) keskiarvo $\mu\text{g/l}$
Tehdasalue	12518,75	6614,74
HP5	3,7	<1,1
HP43	12170	36,7
HP202	80,2	<1,1
HP7	11237,3	37,3
HP32	123,9	<1,1
HP33	4	<1,1
HP35	<1,1	<1,1
HP36	79	<1,1
HP38	<1,1	<1,1
HP39	<1,1	<1,1
HP40	2,9	<1,1
HP41	<1,1	<1,1
HP42	109,9	<1,1
HP44	<1,1	<1,1
HP45	<1,1	<1,1
KHP1	16	<1,1
Itäpuoli	1,3	<1,1
Länsipuoli	3,3	<1,1
Länsipuolen kokoojakaivo	13,6	<1,1
K1	<1,1	<1,1
K2	<1,1	<1,1
K6	<1,1	<1,1
K7	<1,1	<1,1
K9	45,3	<1,1
K11	<1,1	<1,1
K13	<1,1	<1,1
K15	<1,1	<1,1
K22	<1,1	<1,1
K23	<1,1	<1,1
K25	<1,1	<1,1
K50	<1,1	<1,1
K51	<1,1	<1,1
Philips ruokala	1,9	<1,1
Koulu keittiö	2,4	<1,1
Ratia	<1,1	<1,1
LK8.1	50,8	<1,1

Taulukon 3 tulokset on havainnollistettu kuviossa 9. Vyöhykekartta kuvaa kunnostettavan alueen kloorattujen hiilivetyjen keskiarvoja pistekohtaisesti ennen varsinaisen kunnostuksen alkua. Sinisellä värillä on kuvattu keskiarvoja 0-10 µg/l, keltaisella 10–500 µg/l, oranssilla 500-3 000 µg/l, punaisella 3 000-10 000 µg/l ja mustalla >10 000 µg/l.



KUVIO 9. Vyöhykekartta alueesta ennen varsinaisen kunnostuksen alkua

Taulukon 4 tulokset on havainnollistettu kuviossa 10. Vyöhykekartta kuvaa kunnostettavan alueen kloorattujen hiilivetyjen keskiarvoja pistekohtaisesti kolmen vuoden kunnostuksen jälkeen. Sinisellä värillä on kuvattu keskiarvoja 0-10 µg/l, keltaisella 10–500 µg/l, oranssilla 500–3 000 µg/l, punaisella 3 000–10 000 µg/l ja mustalla >10 000 µg/l.



KUVIO 10. Vyöhykekartta alueesta kolmen vuoden kunnostuksen jälkeen.

4.2.2 Ylätehtaan tulokset

Taulukossa 5 on kuvattu tehdasalueen (ylätehdas) jokaisen näytepisteen kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo (sisältäen VC:n) sekä vinyylidikloridin (VC) keskiarvo ennen helmikuuta 2009. Kaikki luvut ovat keskiarvoja ajalta 2006–31.1.2009, ennen varsinaisen biologisen in-situ kunnostuksen aloittamista. Taulukossa ”<1,1” tarkoittaa arvoa, joka on alle laboratorion määrittämissä rajoissa.

Taulukossa 6. on kuvattu tehdasalueen (ylätehdas) jokaisen näytepisteen kolmen viimeisimmän laboratorioanalyysin perusteella kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo sekä

vinyylidikloridin (VC) keskiarvo. Taulukkoja 5 ja 6 vertailemalla saadaan kuva tehdas-alueella tapahtuneesta muutoksesta kloorattujen hiilivetyjen pitoisuuksissa. Taulukossa <1,1 tarkoittaa arvoa joka on alle laboratorion määrittämissä.

Pisteessä 3B kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 7066,0 µg/l ja VC:n 566,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista. Kolmen vuoden jälkeen kloorattujen hiilivetyjen pitoisuus oli 127,7 µg/l ja VC:n 117,2 µg/l.

Pisteessä 4B kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 16 8647,0 µg/l ja VC:n 9 647,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista. Kolmen vuoden jälkeen kloorattujen hiilivetyjen pitoisuus oli 70 243,0 µg/l ja VC:n 37 000,0 µg/l.

Pisteessä 5A kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 25 760,0 µg/l ja VC:n 9 053,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista. Kolmen vuoden jälkeen kloorattujen hiilivetyjen pitoisuus oli 57 271,7 µg/l ja VC:n 39 636,7 µg/l.

Pisteessä 7A kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 47 15,0 µg/l ja VC:n 75,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista. Kolmen vuoden jälkeen kloorattujen hiilivetyjen pitoisuus oli 442,4 µg/l ja VC:n 10,7 µg/l.

Pisteessä 7B kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 49 074,0 µg/l ja VC:n 47,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista. Kolmen vuoden jälkeen kloorattujen hiilivetyjen pitoisuus oli 22 963,0 µg/l ja VC:n 1 510,0 µg/l.

Pisteessä 8B kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 14 346,0 µg/l ja VC:n 106,0 µg/l ennen in situ -kunnostuksen aloittamista. Kolmen vuoden jälkeen kloorattujen hiilivetyjen pitoisuus oli 758,0 µg/l ja VC:n 484,7 µg/l.

Pisteessä 9B kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 7,2 µg/l ennen in situ-kunnostuksen aloittamista ja <1,1 µg/l kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratorion määrittämissä molemmissa tuloksissa.

Pisteessä PK3 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 83 010,0 µg/l ja VC:n 10,0 µg/l ennen in situ-kunnostuksen aloittamista. Kolmen vuoden jälkeen kloorattujen hiilivetyjen pitoisuus oli 31 473,3 µg/l ja VC:n 3,3 µg/l.

Pisteessä Mo1 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 1,5 µg/l ennen in situ-kunnostuksen aloittamista ja <1,1 µg/l kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratorioden määrittäysrajan molemmissa tuloksissa.

Pisteissä PK3.14 ja 1A alitti laboratorion määrittäysrajan (<1,1) kaikissa tuloksissa.

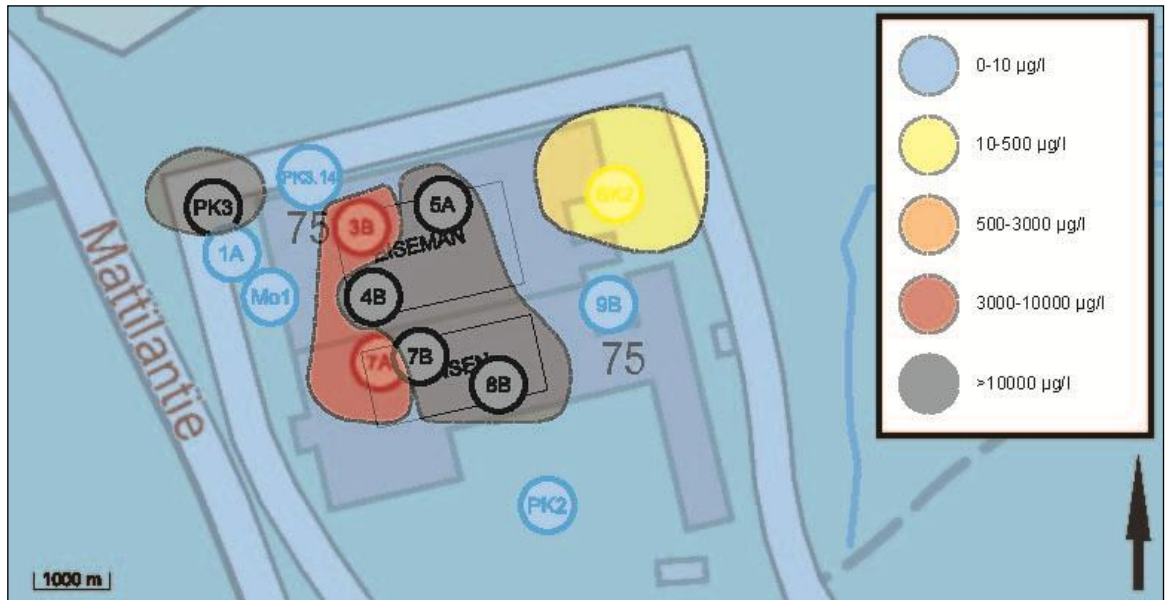
Pisteessä PK2 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 1,4 µg/l ennen in situ-kunnostuksen aloittamista ja <1,1 µg/l kolmen vuoden jälkeen. VC:n pitoisuudet alittivat laboratorioden määrittäysrajan molemmissa tuloksissa.

Pisteessä SK2 kloorattujen hiilivetyjen keskiarvo oli 77,7 µg/l ja VC:n 35,7 µg/l ennen in situ-kunnostuksen aloittamista. Kolmen vuoden jälkeen kloorattujen hiilivetyjen pitoisuus oli 124,8 µg/l ja VC:n 20,7 µg/l.

Taulukko 5. Tehdasalueen haitta-aineiden pitoisuudet ennen varsinaisen kunnostuksen aloittamista ja kolmen vuoden kunnostuksen jälkeen.

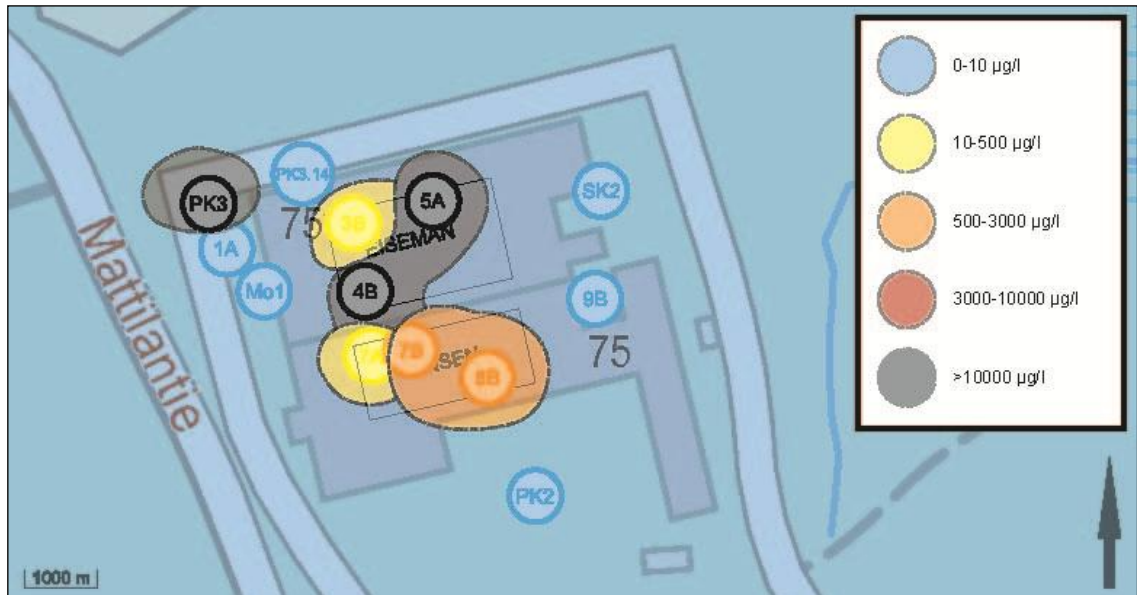
Näytepiste	TVOC (µg/L)		TCE (µg/L)		DCE (µg/L)		VC (µg/L)		Eteeni (µg/L)		Kloridi (µg/L)		TCE reduktio %
	ennen	jälkeen	ennen	jälkeen	ennen	jälkeen	ennen	jälkeen	ennen	jälkeen	ennen	jälkeen	
3B	7066	127,7	4974	<1,1	1452	10,2	566	117,2	58	1182,3	265	145,8	~100
4B	168647	70243	119800	3,3	40587,5	33243,3	9647	37000	1706	22700	305	337,3	~100
5A	25759,5	57271,7	7746,8	143,2	8895	17501,7	9052,8	39636,7	29	8593,3	24	121	~98,2
7A	4715	442,4	3700	361,3	914	69,8	75	10,7	3,6	0,3	31	91,4	~90,2
7B	49074	2296,3	45428,6	79,5	3200	706,3	74	1510	19,5	1124	20,7	48,2	~99,8
8B	14346	758,7	12820	2,1	1106	12	106	484,7	3,3	6656,7	12	100,3	~100
9B	7,2	<1,1	7	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	2	<1,1	5	8,4	~100
PK3	83010	31473,3	83000	28303,3	172	3102,7	10	3,3	51	94,3	7,3	41,4	~66,0
Mo1	1,5	<1,1	1,3	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	16	8,5	~100
PK3.14	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	5	3,5	~100
1A	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	1,6	7,3	5,9	~100
PK2	1,4	<1,1	1,3	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	-	-	-	-	~100
SK2	77,7	2,7	8,9	<1,1	31,8	<1,1	35,7	<1,1	-	-	-	-	~100

Taulukon 5 tulokset ennen varsinaisen kunnostuksen aloittamista on havainnollistettu kuviossa 11. Vyöhykekartta kuvaa tehdasalueen (ylätehdas) kloorattujen hiilivetyjen keskiarvoja pistekohtaisesti ennen varsinaisen kunnostuksen alkua. Sinisellä värillä on kuvattu keskiarvoja 0-10 µg/l, keltaisella 10–500 µg/l, oranssilla 500–3 000 µg/l, punaisella 3 000–10 000 µg/l ja mustalla >10 000 µg/l.



KUVIO 11. Vyöhykekartta tehdasalueesta ennen varsinaisen kunnostuksen aloittamista.

Taulukon 5 tulokset kolmen vuoden kunnostuksen jälkeen on havainnollistettu kuviossa 12. Vyöhykekartta kuvaa tehdasalueen (ylätehdas) kloorattujen hiilivetyjen keskiarvoja pistekohtaisesti kolmen vuoden kunnostuksen jälkeen. Sinisellä värillä on kuvattu keskiarvoja 0-10 µg/l, keltaisella 10–500 µg/l, oranssilla 500–3 000 µg/l, punaisella 3 000–10 000 µg/l ja mustalla >10 000 µg/l.



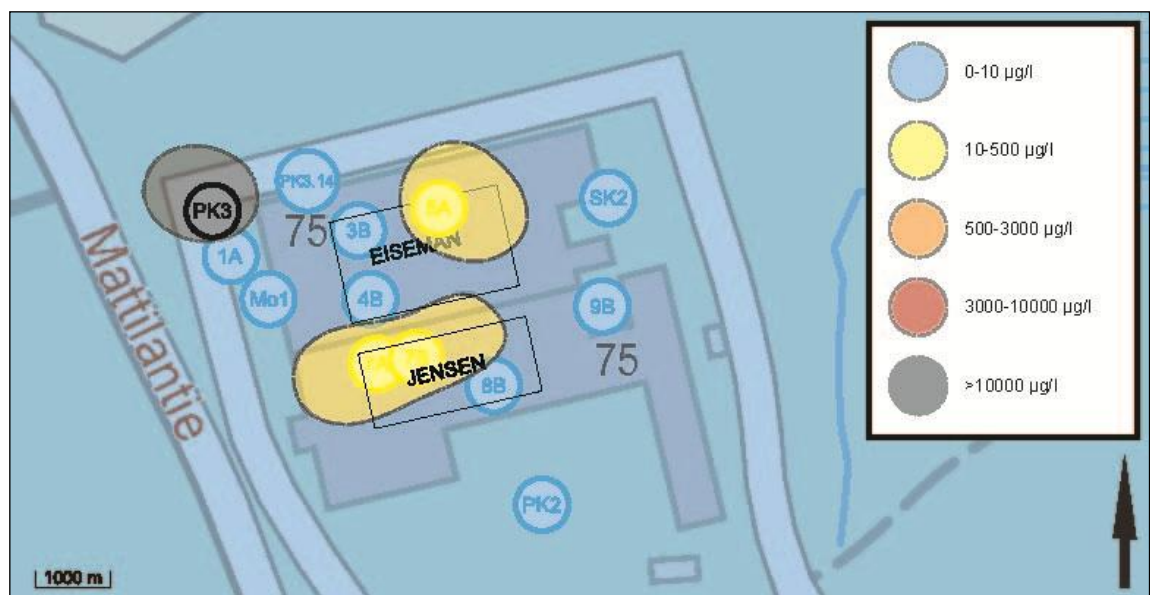
KUVIO 12. Vyöhykekartta tehdasalueesta kolmen vuoden kunnostuksen jälkeen.

Kuviossa 13 on kuvattu tehdasalueen TCE:n pitoisuudet ennen varsinaisen kunnostuksen aloittamista. TCE on alueen pääasiallinen lähtötuote, jonka halutaan häviävän. Sinisellä värillä on kuvattu keskiarvoja 0–10 µg/l, keltaisella 10–500 µg/l, oranssilla 500–3 000 µg/l, punaisella 3 000–10 000 µg/l ja mustalla >10 000 µg/l.



KUVIO 13. Tehdasalueen TCE pitoisuudet ennen varsinaisen kunnostuksen aloittamista.

Kuviossa 14 on kuvattu tehdasalueen TCE:n pitoisuudet kolmen vuoden kunnostuksen jälkeen. Sinisellä värillä on kuvattu keskiarvoja 0–10 µg/l, keltaisella 10–500 µg/l, oranssilla 500–3 000 µg/l, punaisella 3 000–10 000 µg/l ja mustalla >10 000 µg/l.

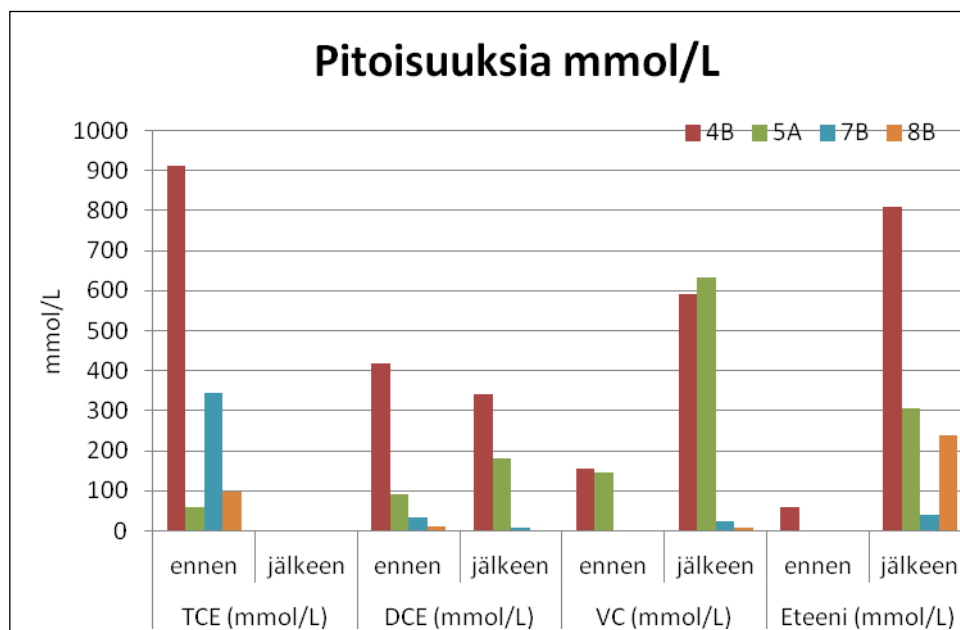


KUVIO 14. Tehdasalueen TCE pitoisuudet kolmen vuoden kunnostuksen jälkeen.

Taulukko 6. Tehdasalueen tutkimuspisteiden haitta-aineiden pitoisuudet moolimassoina.

Näytepiste	TCE (mmol/L)		DCE (mmol/L)		VC (mmol/L)		Eteeni (mmol/L)		Kloridi (mmol/L)	
	ennen	jälkeen	ennen	jälkeen	ennen	jälkeen	ennen	jälkeen	ennen	jälkeen
3B	37,86	0,01	14,98	0,11	9,06	1,88	2,07	42,15	7,48	4,11
4B	911,79	0,03	418,64	342,89	154,36	592,02	60,82	809,27	8,60	9,51
5A	58,96	1,09	91,75	180,52	144,85	634,21	1,03	306,36	0,68	3,41
7A	28,16	2,75	9,43	0,72	1,20	0,17	0,13	0,01	0,87	2,58
7B	345,75	0,61	33,01	7,29	1,18	24,16	0,70	40,07	0,58	1,36
8B	97,57	0,02	11,41	0,12	1,70	7,76	0,12	237,32	0,34	2,83
9B	0,05						0,07		0,14	0,24
PK3	631,71	215,41	1,77	32,00	0,16	0,05	1,82	3,36	0,21	1,17
Mol	0,01								0,45	0,24
PK3.14									0,14	0,10
1A								0,06	0,21	0,17
PK2	0,01									
SK2	0,07		0,33		0,57					

Taulukon 6 tulokset sekä ennen että jälkeen kunnostuksen on havainnollistettu kuviossa 15. Kuviossa oleva kaavio kuvaa neljän näytepisteen moolimassoja.



KUVIO 15. Näytepisteiden moolimassoja

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkimus pohjautuu Doranova Oy:n kunnostusprojektiin Philips Oy Valaisimien tehtaalla Mäntsälässä. Vuosia jatkunut tutkimus sekä kunnostus antoivat luotettavan pohjan johtopäätöksille. Ylätehtaan Eiseman- ja Jensen-kellari ovat kohteen määrällisesti suurimpia päästölähteitä. Kellareista pohjaveden mukana levinneet haitta-aineet ja kalliopinnan rikkonaisuus ovat vaikeuttaneet kunnostusta sekä poissulkeneet monia mahdollisia kunnostusmenetelmiä. Kalliopinnan rosoisuuden vuoksi haitta-aineet saattavat jäädä pitkiksikin ajoiksi kallioruhjeisiin, kunnes esimerkiksi pohjaveden pinta nousee ja haitta-aineet lähtevät liikkeelle.

Kunnostusta suunniteltaessa kokeiltiin pump & treat -menetelmää, jossa vesi pumpataan maanpinnalle jatkokäsittelyä varten. Menetelmän huomattiin soveltuvan vain osittain kohteen kunnostukseen, sillä haitta-aineita oli levinnyt laajalle alueelle ja hankaliin paikkoihin kalliopinnan rosoisuuden takia. Pohjaveden pumppaamisella ei päästä käsiksi kalliopinnan ruhjeissa oleviin haitta-aineisiin. Doranova Oy suoritti lukuisia tutkimuksia alueella ja se löysi hollantilaisen yhteistyökumppaninsa kanssa mikrobikannan, joka pystyy hajottamaan kloorattuja eteeniä anaerobisissa olosuhteissa. Elektroninluovuttajan avulla kohteessa suoritettiin pilot-vaiheen tutkimuksia vuonna 2006. Pohjaveteen syötettiin injektioputkien kautta elektroninluovuttajaa, joka kiihdyttää mikrobien toimintaa. Pump & treat -menetelmää käytettiin riskienhallinnassa apuvälineenä.

Helmikuussa 2009 Doranova Oy aloitti kohteen täysimittaisen biologisen in situ -kunnostuksen. Varsinainen kunnostus toteutettiin samalla periaatteella kuin pilot-vaihe. Injektioputkien kautta pohjaveteen syötetty elektroninluovuttaja kiihdytti mikrobien toimintaa, mikä puolestaan edisti pohjaveden anaerobisten olosuhteiden saavuttamista. Opinnäytetyössä on vertailtu tuloksia ennen kunnostuksen varsinaista aloitusta (2006-31.1.2009) sekä kolmen vuoden jälkeen saatuja tuloksia.

Tarkasteltaessa näytepisteitä, jotka sijaitsevat kaukana tehdasalueesta, voidaan todeta, ettei kloorattujen eteenien pitoisuuksissa ole tapahtunut kovin suuria muutoksia. Se johtuu siitä, ettei näissä pisteissä ole ennen kunnostustakaan havaittu suuria pitoisuuksia. Biologisen in situ -kunnostuksen vaikutukset näkyvät laajalla alueella viiveellä. Mitä kauemmas mennään päästölähteistä, sitä pienempiä ovat kloorattujen eteenien pitoisuudet olleet sekä ennen että jälkeen varsinaisen kunnostuksen. Tutkimuspiste HP 42 on ainoa näytepisteistä, jossa on havaittavissa muutoksia esimerkiksi vyöhykekarttakuvav-

sa ja joka ei sijaitse tehdasalueen välittömässä läheisyydessä. Kyseisestä pisteestä on otettu vain yksi näyte vuoden 2009 jälkeen. Näin ollen pisteen tulokset ovat tulkinnanvaraisia. Pelkästään jo sateinen vuodenaika saattaa muunnella tulosta. Pitoisuuksien muutos ei ole huomattava.

Tehdasalueen näytepisteissä on huomattavissa suuria eroja. Ennen 31.1.2009 Tehdasalueen viidessä pisteessä mitattiin yli 10 000 $\mu\text{g}/\text{l}$:n pitoisuuksia. Kolmen vuoden jälkeen enää kolmessa pisteessä havaittiin yli 10 000 $\mu\text{g}/\text{l}$:n pitoisuuksia. Tämä on merkittävää, sillä juuri tehdasaluetta ja siellä sijaitsevia Eiseman- ja Jensen-kellareita pidetään pohjaveden pilaantumisen päästölähteenä. Tehdasalueella pisteissä 5A ja SK2 kloorattujen hiilivetyjen pitoisuudet olivat nousseet kolmen vuoden aikana. Pisteessä SK2 nousu oli 47,7 $\mu\text{g}/\text{l}$ ja pisteessä 5A nousu oli 31 512,2 $\mu\text{g}/\text{l}$. Pisteessä 5A kohdalla pitoisuuksien nousu oli suuri. Kyseisessä pisteessä on kuitenkin kolmen vuoden aikana käynyt samantlaisia ”piikkejä” aikaisemminkin. Tämä saattaa johtua pisteen suuresta pohjaveden antoisuusasteesta.

Tehdasalueelta saaduista tuloksista oli tärkeää nostaa esille TCE-pitoisuuksien muuttuminen. TCE on alueen pääasiallinen lähtötuote, jonka pitoisuudet haluttiin vähenemään. Ennen varsinaisen kunnostuksen aloittamista TCE:n ja muiden kloorattujen hiilivetyjen suurimmat pitoisuudet saatiin tehdasalueelta. TCE:n pitoisuuksien prosentuaalisesta muuttumisesta laadittiin oma sarakkeensa taulukkoon 5. Tutkimuspisteet, joissa TCE:n pitoisuudet olivat korkeat ennen kunnostuksen varsinaista aloittamista, olivat laskeneet vähimmilläänkin yli 90 %. Ainoa poikkeus tästä on tutkimuspiste PK3, joka sijaitsee tehdasalueen luoteisrajalla. Siellä TCE:n pitoisuus oli laskenut 60 %. Tämä osoittaa, että piste, joka sijaitsee hieman kauempana kunnostusalueen ytimeistä, alkaa reagoida biologiseen in situ -kunnostukseen. Pisteessä PK3 TCE:n pitoisuudet saattaisivat olla jopa alhaisempia, jos niin kutsuttu reaktiivinen seinämä olisi ollut käytössä. Sen avulla olisi tehostettu anaerobisia olosuhteita sekä mikrobien tehokkuutta kyseisessä tutkimuspisteessä. PK3-näytepisteen ja kahden päästölähteenä pidetyn kellarin välillä on geohydrologinen yhteys.

Alatehtaalle (PK1) suunniteltu biologisesti aktiivinen vyöhyke toimisi PK3:n kaltaisesti. PK3 toimisi maantieteellisen sijaintinsa vuoksi vertikaalisesti (biowall) ja PK1 horisontaalisesti (bioblanket). Molemmat biologisesti aktiiviset vyöhykkeet pysäyttäisivät päästölähteistä levinneiden kloorattujen liuottimien etenemisen alueelle, jossa sijaitsee talousvesikaivoja. Kolme biologisesti aktiivista vyöhykettä (Kellarit, PK3 ja PK1) kiihdyttäisivät ja tehostaisivat kloorattujen eteenien hajoamista kohteessa.

Moolimassoja tarkasteltaessa voidaan todeta, että lähtötuote TCE on esimerkiksi näytepisteessä 4B hävinnyt lähes kokonaan. Lopputuotetta eli eteeniä on samassa näytepisteessä paljon. Tämä indikoi TCE:n täydellistä dehalogenoitumista. Näytepiste 4B on hyvä esimerkki siitä, mitä koko alueen kunnostuksella tavoitellaan.

Tehdasalueen kloorattujen eteenien pitoisuudet olivat ennen kunnostusta suuria. Erityisesti lähtötuote TCE:n pitoisuuksien haluttiin vähenevän. Tarkasteltaessa tehdasaluetta ennen ja jälkeen kunnostuksen, voidaan todeta, että biologinen in situ -kunnostus on onnistunut ensimmäisten kolmen vuoden aikana. Lähes kaikissa näytepisteissä on havaittu TCE:n pitoisuuksien selvää vähenemistä ja lopputuotteiden kuten eteenin kasvua. Biologista in situ -kunnostusta jatkamalla ja laajentamalla pisteisiin PK3 ja PK1 mahdollistettaisiin kloorattujen eteenien väheneminen sekä ehkäistäisiin niiden leviäminen laajemmalle alueelle.

LÄHTEET

Arvonen, A. & Levonen, H. 2005. Ammattikorkeakoulun kemia. Helsinki: Otava.

De Kreuk J.F. 2005. Report. Risk Assessment of TCE contamination at the Idman site at Mäntsälä.

European Chemical Agency, 2012. Luettu 30.1.2012 <http://www.echa.europa.eu/>.

Holliger, C. 1995. The anaerobic microbiology and biotreatment of chlorinated ethenes. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG). Current Opinion in Biotechnology 1995, 6:347-351.

Häggbloom, M. & Bossert, I. 2003. Dehalogenation Microbial Processes and Environmental Applications. Secaucus: Kluwer Academic Publishers.

In Situ Bioremediation: When does it work?. 1993. National Research Council Staff. Washington DC.

Kansainväliset kemikaalikortit. Päivitetty 14.6.2011. Luettu 17.2.2012. <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0250.htm>.

Laitinen, A. (DI) 2007. Kunnostussuunnitelma 14.12.2007 Täydennetty versio. Pirkkala.

Laitinen, J. 2006. In-Situ Soil and Groundwater Bioremediation Techniques and Applications. Final thesis. Luettu 10.1.2012. <https://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/8455/TMP.objres.427.pdf?sequence=1>.

Lodolo, A. Further description-In Situ treatment technologies. Luettu 22.12.2011. <http://www.eugris.info/FurtherDescription.asp?Ca=2&Cy=0&T=In%20situ%20treatment%20technologies&e=26&Printable=True>.

Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet –turvallisuusohjeet (OVA-ohjeet), 2011. Luettu 30.1.2012. <http://www.ttl.fi/ova/index.html>.

Pant, P. & Pant, S. 2009. A review: Advantages in microbial remediation of trichloroethylene (TCE). Journal of Environmental Sciences 2010, 22(1), 116-126.

Penttinen, R. 2001. Maaperän ja pohjaveden kunnostus. Yleisimpien menetelmien esittely. Luettu 23.12.2011. <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=12461&lan=fi>.

U.S. Department of labor. Occupational Safety & Health Administration. Luettu 17.2.2012. http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/1_2-dichloroethylene/recognition.html.

U.S. Department of the interior 2011. Toxic Substances Hydrology Program. Luettu 22.01.2012. <http://toxics.usgs.gov/definitions/anaerobic.html>.

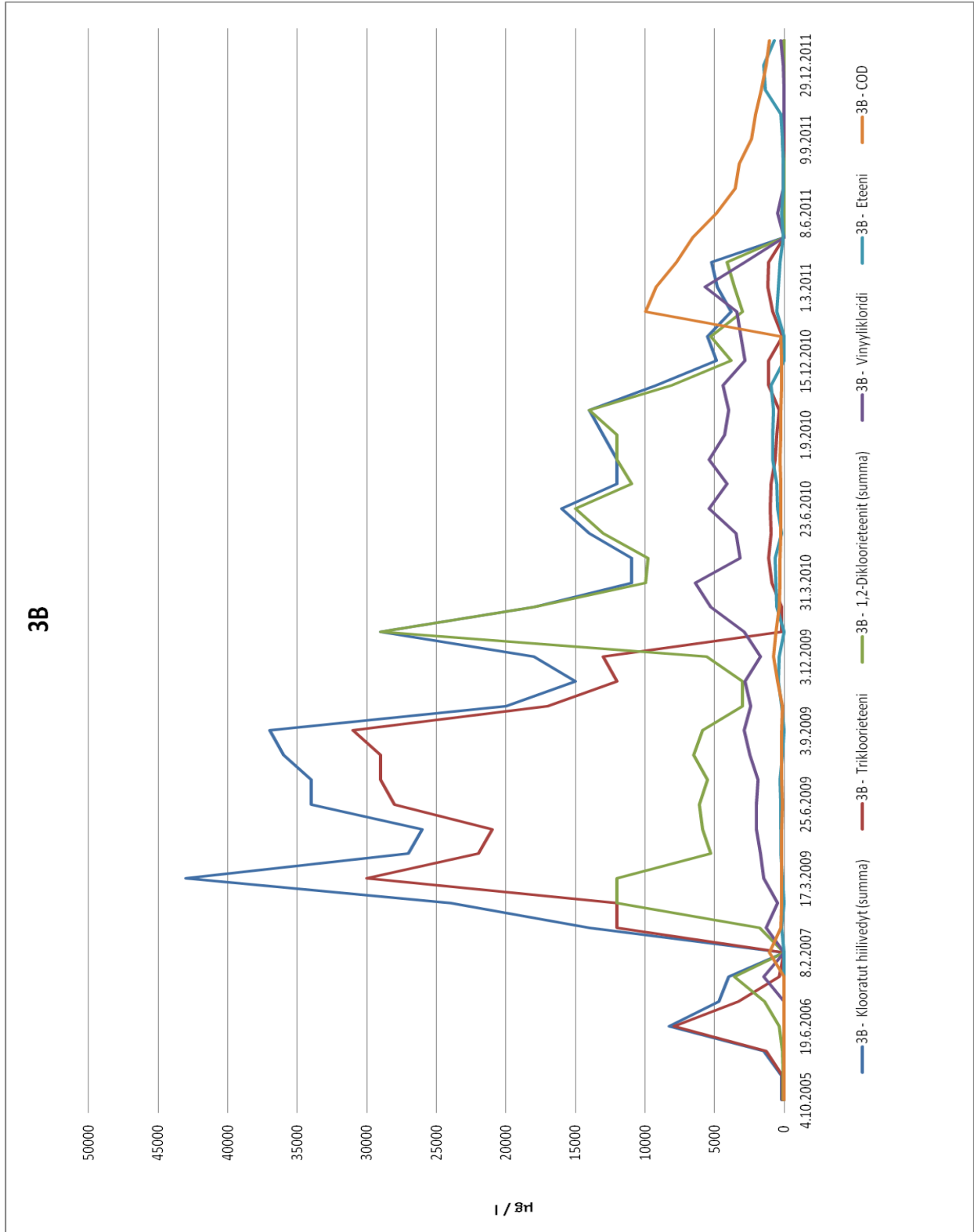
Uudenmaan ympäristökeskus. Ympäristölupapäätös No YS 799 Dnro UUS-2005-Y-673-114. Helsinki 16.6.2008. Luettu 15.1.2012.
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=87326&lan=fi>.

Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 2007.

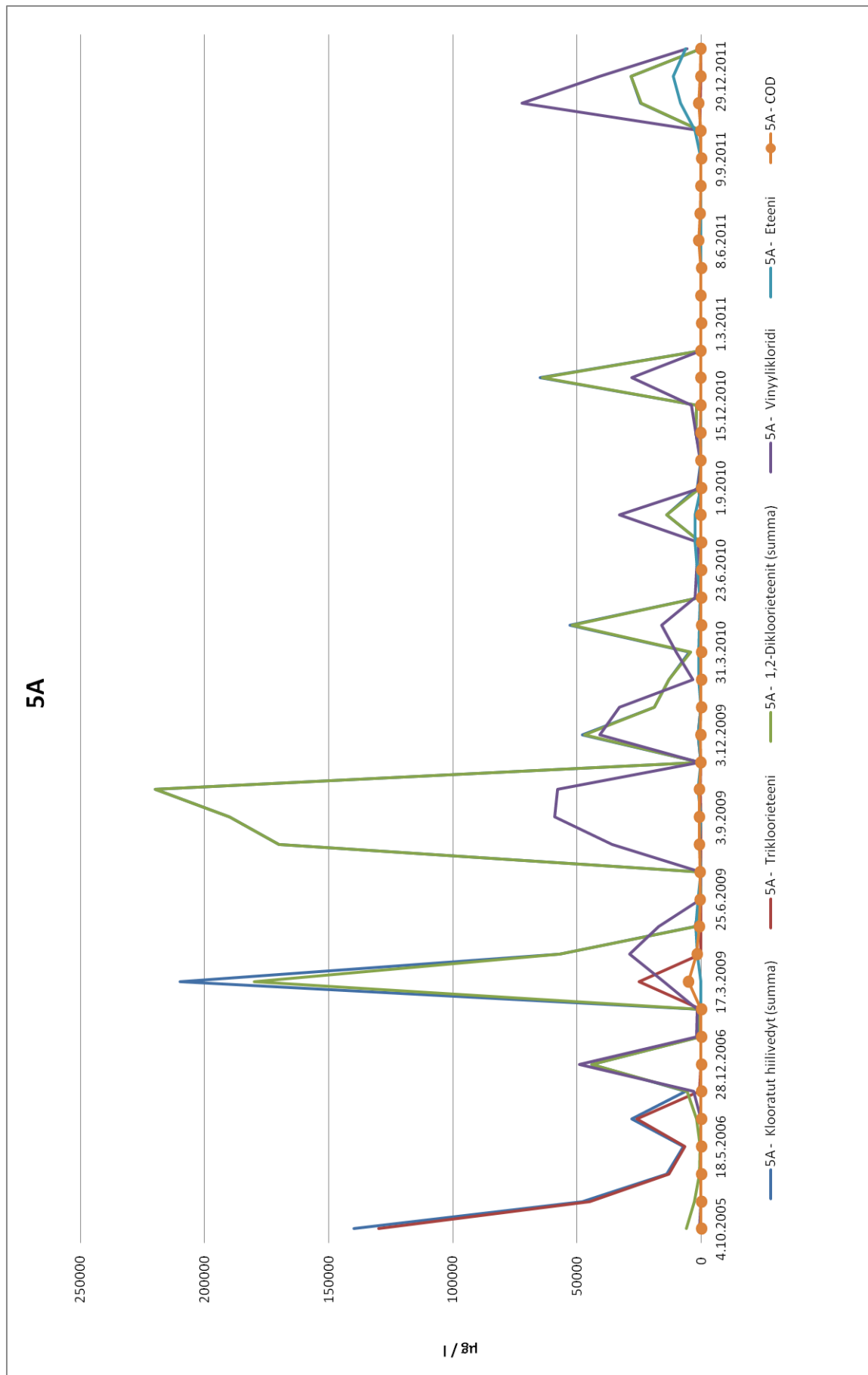
Zumdahl, S. 2009. Chemical Principles. Sixth edition. Boston: Houghton Mifflin Company.

LIITTEET

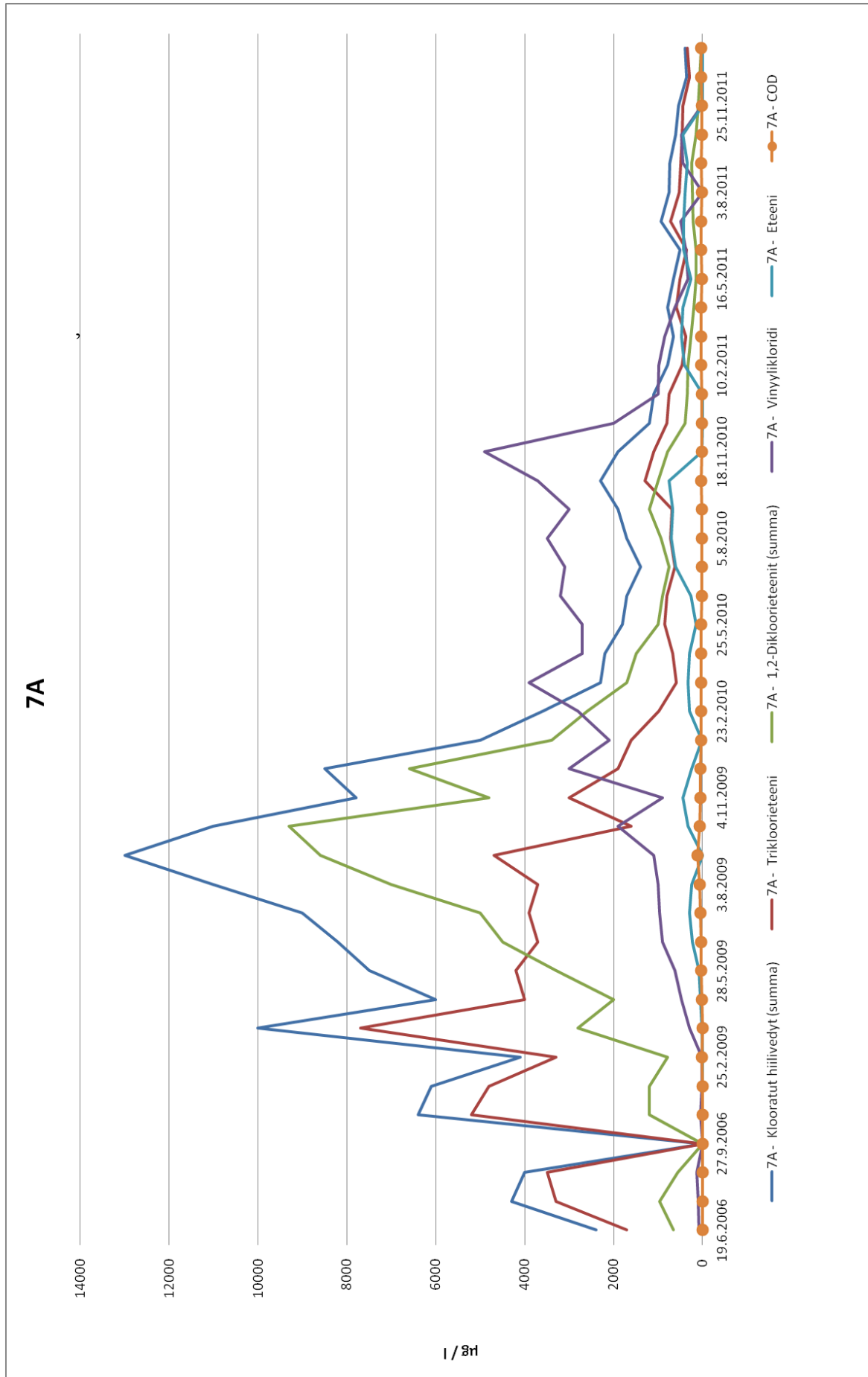
Liite1. Näytepiste 3B



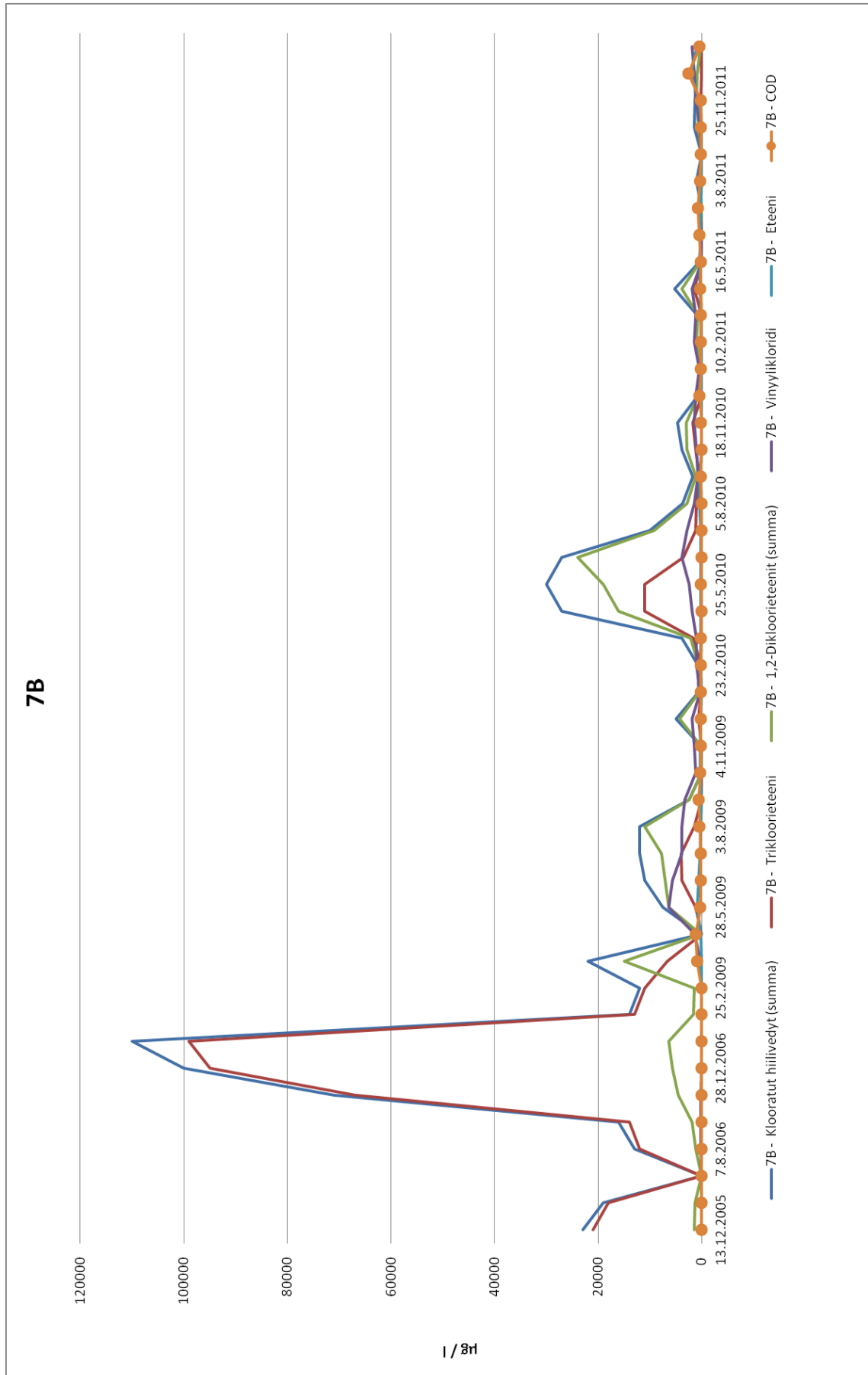
Liite 3. Näytepiste 5A



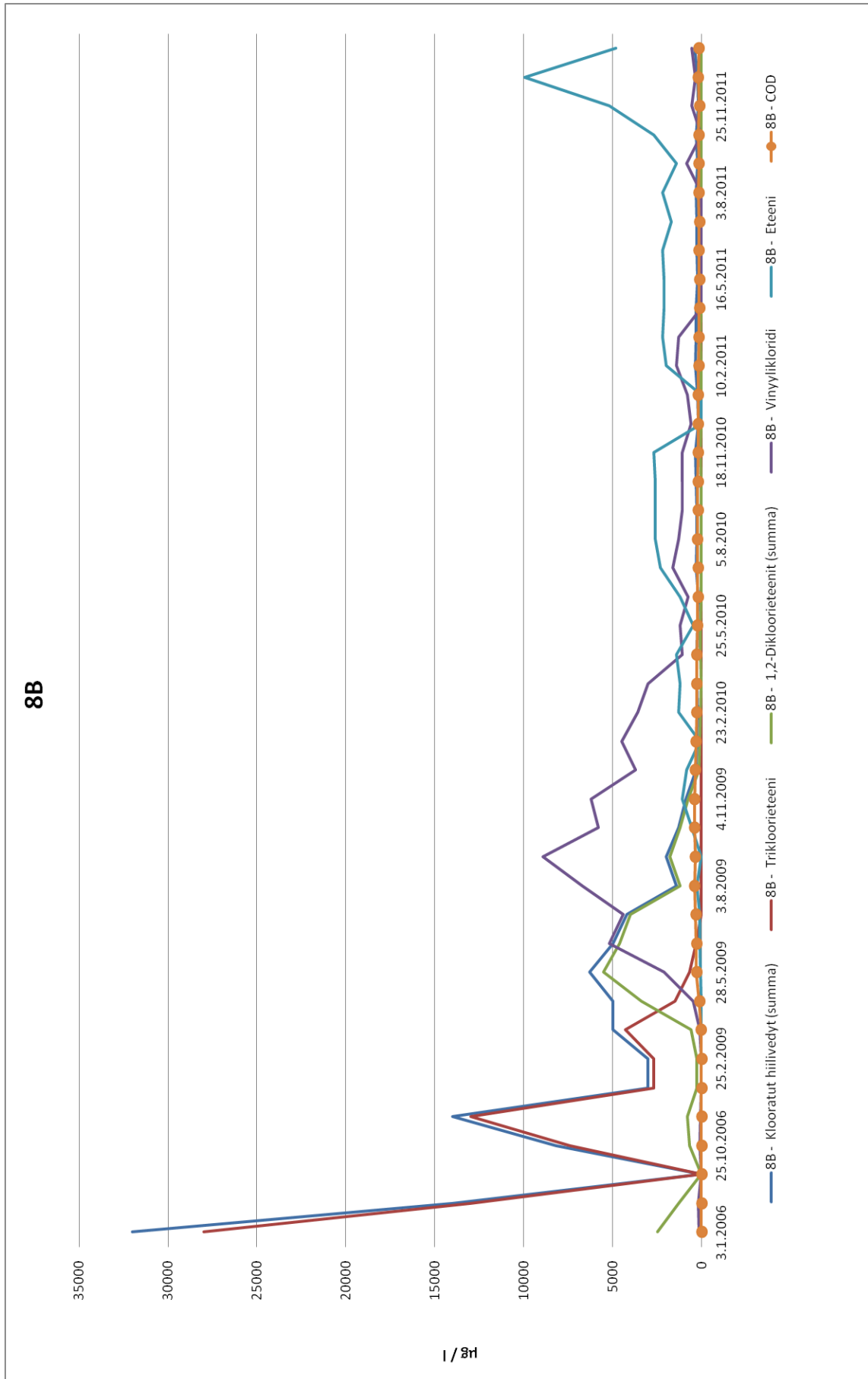
Liite 4. Näytepiste 7A



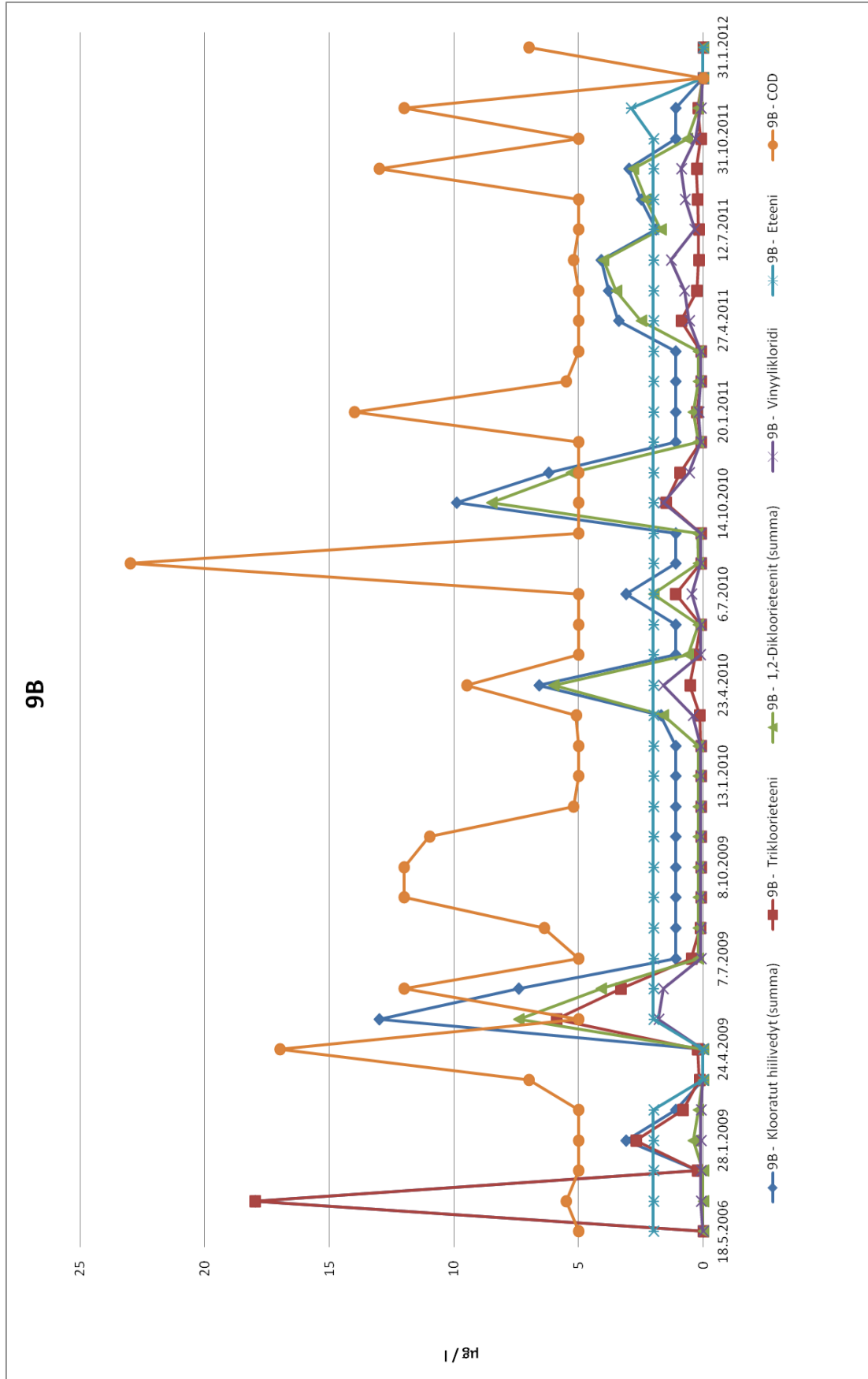
Liite 5. Näytepiste 7B



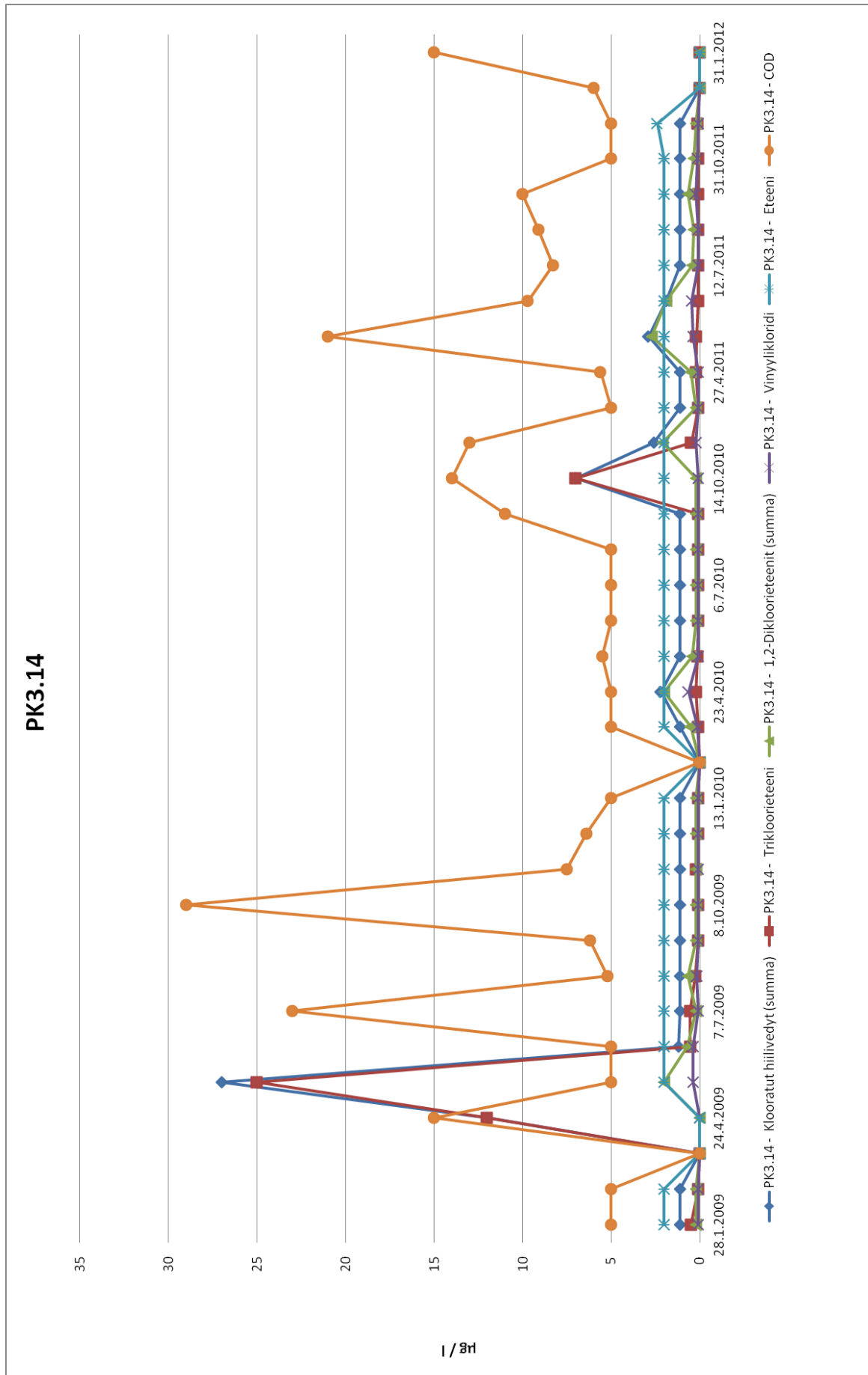
Liite 6. Näytepiste 8B



Liite 7. Näytepiste 9B



Liite 9. Näytepiste PK3.14



Liite 10. Näytepiste Mo1



