

Tuomas Salonen

Kosteikkokasvien käyttö vedenlaadun parantamisessa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikka

Insinöörityö

2.5.2016

Tekijä(t) Otsikko	Tuomas Salonen Kosteikkokasvien käyttö vedenlaadun parantamisessa
Sivumäärä Aika	24 sivua + 3 liitettä 2.5.2016
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Ympäristötekniikka
Ohjaaja	Lehtori Kaj Lindedahl
<p>Tämän opinnäytetyö käsittelee kosteikkokasvien käyttöä vedenlaadun parantamisessa. Työssä käytettiin pienennettyä ja yksinkertaistettua versiota kosteikosta. Työssä seurattiin kahden eri jäteveden käyttäytymistä tässä kosteikossa. Jätevedet joita käytettiin, olivat synteettisesti valmistettu jätevesi, sekä Suomessa sijaitsevan suuren kokoluokan panimon jätevetä, josta näyte on otettu tasausaltaan jälkeen. Seurannat sekä tuloksien analysointi suoritettiin Metropolia Ammattikorkeakoulussa.</p> <p>Jätevesistä analysoitiin fosfaatti- ja nitraattipitoisuudet, sekä synteettisen jäteveden seurannassa tutkittiin myös kuparin käyttäytymistä tässä liuoksessa. Nitraatti- ja fosfaattipitoisuuksien analysointi tapahtui fotometrisillä testeillä. Kuparipitoisuudet analysoitiin käyttäen MP-AES–menetelmää. Molempien jätevesiseurantojen jälkeen analysoitiin jätevesien kanssa kosketuksessa olleiden kasvien viherosat, juuriosat sekä maa-aines käyttäen XRF–menetelmää, jolla saatiin näihin imeytyneen fosforin sekä kuparin määrät ppm – yksikössä. Panimolta saadun jäteveden seurannan kasvien viherosat sekä juuriosat tuhkatettiin tarkemman tuloksen aikaansaamiseksi.</p> <p>Näiden seurantojen tarkastelujaksojen pituudet olivat 11 vuorokautta ja 10 vuorokautta. Molempien tarkastelujaksojen tulokset olivat melko johdonmukaisia. Kosteikkokasvit onnistuivat kuluttamaan ensimmäisen 4 vuorokauden aikana vedestä fosfaattia suurissa määrissä, jonka jälkeen fosfaattipitoisuudet nousivat todella paljon. Synteettisen jäteveden seurannassa analysoitiin myös kuparin käyttäytymistä jätevedessä, joka joutuu kosketuksiin kosteikkokasvien kanssa. Nämä kosteikkokasvit onnistuivat sitomaan itseensä 96 % käytetystä kuparista.</p>	
Avainsanat	Kosteikkokasvit, fosfaatti, kupari, nitraatti, jätevesi

Author(s) Title Number of Pages Date	Tuomas Salonen Use of Wetland Plants as a Method to Improve the Quality of Water 24 pages + 3 appendices 2 May 2016
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	Environmental Engineering
Instructor	Kaj Lindedahl, Senior Lecturer
<p>The objective of this Bachelor's thesis was to study the effects of using wetland plants as a method of improving the quality of water. The wetland used in this study was man-made and a simplified version of an actual wetland. To conduct the experiment it was decided to use two different kinds of wastewater to mimic the extreme case of contamination in wetlands. The first batch of wastewater was artificially made and simulates the wastewater from areas of dispersed settlements. The second batch of wastewater was received from a major brewery in Finland. This batch of wastewater simulates the effects of industrial wastewater.</p> <p>Both batches of wastewater were analyzed for the amounts of phosphate and nitrate they held. The man-made wastewater batch was also analyzed for the concentration of copper, which was added in the form of copper sulfate. These analysis periods spanned over 10 and 11 days. The phosphate and nitrate concentrations were analyzed with photometric instruments and the copper concentration was analyzed using the MP-AES method. When the analysis periods were over, the leaves and roots of the wetland plants were analyzed with a XRF-instrument.</p> <p>The results obtained from these experiments were consistent although, they were not optimal. Within the first four days of both experiments the phosphate levels of the wastewaters plummeted and then started to grow exponentially. The copper content in the first batch of wastewater was reduced by 68 %. By the end of the experiment, however, the copper levels were reduced by 96 %.</p>	
Keywords	Wetland plants, phosphate, copper, nitrate, wastewater

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	3
2	Kosteikko, kosteikkokasvit ja ravinteet	4
2.1	Kosteikko	4
2.2	Ravinteet	5
2.2.1	Fosfaattifosfori	5
2.2.2	Nitraattityppi	7
3	Työn tarkoitus, tutkimustehtävät ja suoritus	8
3.1	Tarkoitus	8
3.2	Tutkimustehtävät	9
3.3	Työn suoritus	9
3.3.1	Ensimmäinen seurantajakso	10
3.3.2	Toinen seurantajakso	10
3.3.3	Analyysimenetelmät	11
4	Tulosten tarkastelu	12
4.1	Synteettisen jäteveden nitraatti- ja fosfaattipitoisuudet ja pH	12
4.2	Panimolta saadun jäteveden nitraatti- ja fosfaattipitoisuudet ja pH	14
4.3	Ensimmäisen seurannan kuparipitoisuus	15
4.4	XRF-mittaukset	17
5	Yhteenveto	20
	Lähteet	23
	Liite 1. Atomiemissiokäyrät	

Lyhenteet

Minimiravinne	Kiihdyttää vesistökasvien kasvua kun ravinteita on ylimäärin.
Valuma-alue	Alue, josta vesistö saa vetensä. Esimerkiksi joet → meret
Sedimentti	Kerrostuva maa-aines, joka on siirtynyt paikalleen vallitsevien olosuhteiden vaikutuksesta.
XRF	X-ray fluorescence, röntgenfluoresenssispektrometria
MP-AES	Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer, Mikroaalto plasma-atomi emissio spektrometri

1 Johdanto

Kosteikkojen puhdistava vaikutus veden laatuun on ollut ihmisillä jo pidemmän aikaa tiedossa. Suomessa ihminen tuottaa fosforia keskimäärin 2,2 grammaa vuorokaudessa ja typpeä noin 14 grammaa vuorokaudessa. Lisäksi keskimäärin ihminen kuluttaa noin 150 litraa vettä vuorokaudessa. Tästä saadaan lasketuksi ihmisen tuottaman kokonaisfosforin pitoisuudeksi noin 15 mg/l/d. Suomenlahden jäteveden puhdistamolle on asetettu tavoitteeksi pienentää fosforipäästöt pitoisuuteen alle 0,35 mg/l sekä 70 % typenpoiston tehokkuuteen. (1; 2.) Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on tutkia, kuinka hyvin kosteikkokasvit kykenevät yksinkertaistetussa kosteikossa parantamaan kosteikon läpi liikkuvan veden laatua. Kosteikot ovat parhaimmillaan monimuotoisia ekosysteemeitä, joissa elää monta eri eliölajia.

Monivaikutteisen kosteikon olisi hyvä sisältää paljon erilaisia ominaisuuksia, kuten syvänteitä, matalikkoja, saarekkeita, pohjan monimuotoisuutta sekä tietysti kasvillisuutta. Kosteikkoja voi ilmetä monessa eri muodossa, esimerkiksi järvet voivat olla kosteikkoja. Keinotekoisien kosteikkojen rakentaminen on myös mahdollista. Ihmiset ovat rakentaneet esimerkiksi kesäasunnoilleen kosteikkoja, joilla on saatu parannettua veden laatua. Nämä keinotekoiset kosteikot saadaan aikaiseksi esimerkiksi patoamalla. (3.)

Työssä tullaan käymään läpi, kuinka kosteikko toimii veden laadun parantamisessa, kosteikkokasvien ominaisuuksia sekä tietysti itse opinnäytetyön aiheen mukaisesti kosteikkokasvien käyttöä veden laadun parantamisessa. Tästä syystä pyrittiin työssä poistamaan muut tekijät, jotka vaikuttavat kosteikon puhdistavaan toimintaan.

2 Kosteikko, kosteikkokasvit ja ravinteet

2.1 Kosteikko

Kosteikot ovat maa-alueita, jotka ovat suurimman osan vuodesta veden peittämiä. Ne ovat avovesialueita, ja niitä esiintyy luonnollisesti soiden, rämeiden, lampien, allikoiden ja joidenkin järvien muodossa. Kosteikot voivat esiintyä myös keinotekoisina ihmisen rakentamina, kuten patoamalla aikaan saadut kosteikot esimerkiksi notkoihin. Kosteikot pääsevät parhaiten oikeuksiinsa maatalouden yhteen rakennettuna, mahdollisimman monipuolisina kokonaisuuksina. Toki on myös mahdollista rakentaa kosteikkoja haja-asutusalueille, jotka sijaitsevat lähellä vesistöjä. (4.)

Vaikka kosteikot muodostavat ja monipuolistavat isoja osia ekosysteemeistä ja ovat itsessäänkin suuria ekosysteemeitä, on kosteikkojen tärkein tehtävä veden laadun parantaminen. Toimintaperiaatteena on, että kosteikko pyrkii hidastamaan ja puhdistamaan valuma-alueelta saapuvaa vettä. Kosteikon pinta-alan olisikin hyvä olla vähintään 0,5 % valuma-alueen koosta tyydyttävän tuloksen aikaansaamiseksi, ja kosteikon toiminta kasvaa veden laadun parantamisessa lineaarisesti sen koon kasvaessa. (3; 4.)

Kosteikoilla pyritään lisäämään veden viipymää, minimoimaan ravinteiden huuhtoutumista pelloilta vesistöihin, sekä suojaamaan maaperää eroosiolta, ja ne ovatkin yksi kustannustehokkaimmista tavoista edistää maatalouden vesiensuojelua peltojen ulkopuolella. Kosteikon veden laatua parantava toiminta perustuu monipuolisiin seikkoihin, mutta suuressa roolissa ovat kosteikkokasvit. Nämä kasvit kuluttavat veden ravinteita, fosforia ja typpeä, ja muuttavat ne ravinteiksi muille eliöille. Lisäksi osa ravinteista sedimentoituu kosteikon pohjaan, jossa mikrobit kuluttavat happea ja sedimentin typpeä muodostaen typpikaasua. (4; 5.)

Kosteikko- tai vesikasvit ovat lajeja, jotka ovat sopeutuneet kasvamaan vetisissä olosuhteissa, esimerkiksi soissa tai rannoilla. Tällaisten kasvien on mahdollista kasvaa veden alla upoksissa tai niin, että pinnalla on kasvin osia, esimerkiksi lehtiä tai kukinto.

Vesikasvit voidaan luokitella kahden eri kasvutavan mukaan juurellisiin vesikasveihin, ja irrallaan kasvaviin vesikasveihin. Esimerkkejä näistä ovat erilaiset ilmaversoiset kas-

vit kuten osmankäämi, tai erilaiset sammaleet, kuten rahkasammaleet. Edellä mainitut vesikasvien luokat voidaan edelleen jakaa 7 eri luokkaan (6.):

- ilmaversoisiin
- uposlehtisiin
- kelluslehtisiin
- pohjaversoisiin
- irtokellujiin
- irtokeijujiin
- vesisammaliin.

Kosteikkokasvien kykyä parantaa veden laatua on tutkittu, ja on saatu selville, että kosteikkokasvit kuluttavat vedestä erittäin tehokkaasti ravinteita, kuten fosforia ja typpeä, ja lisäksi kosteikkokasvit sitovat todella tehokkaasti vedessä normaalisti harvinaisia yhdisteitä. Esimerkiksi Universidade de Évora yliopistossa on tutkittu keinotekoisen kosteikon kykyä poistaa ibuprofeenia vedestä. Edellä mainitussa tutkimuksessa siinä käytetyt kosteikkokasvit poistivat melkein 60 % vedessä olleesta ibuprofeenista ensimmäisen vuorokauden aikana, ja yhteensä seurannan aikana kosteikkokasvit poistivat vedestä noin 99 % ibuprofeenista. (7.)

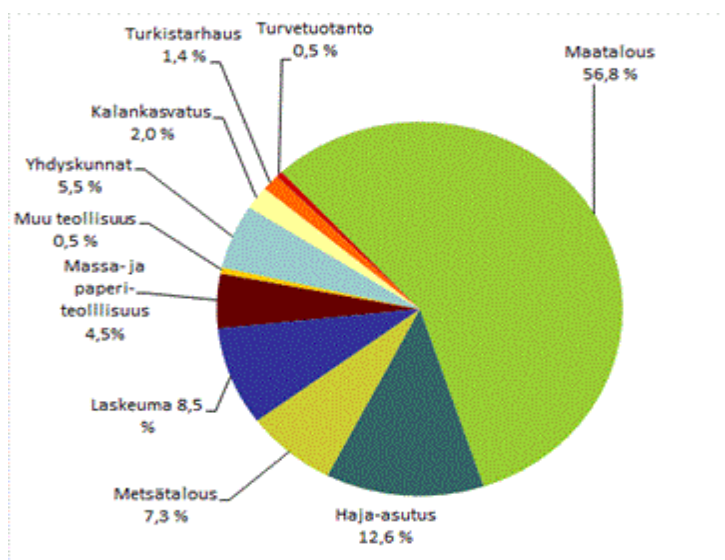
2.2 Ravinteet

2.2.1 Fosfaattifosfori

Fosfaattifosfori $\text{PO}_4\text{-P}$ on pääasiassa veteen liennuttu epäorgaanista fosforia, joka on tärkeä kasviravinne jota kasviplankton ja vesikasvit käyttävät ravinteena. Fosfaattifosfori on yleensä myös minimiravinteena järvissä sekä rannikkovesissä. Liiallinen fosfaatti vesistöissä aiheuttaa niiden rehevöitymistä. Fosfaattifosfori esiintyy vesistöissä omana yhdisteenään, mutta se voi myös muodostaa sidoksia raudan, alumiinin, kalsiumin se-

kä orgaanisten fosforyyhdisteiden kanssa. Esimerkkinä em. yhdisteistä voidaan mainita ferrifosfaatti, ferrihydroksidi-fosfaattikompleksi sekä erilaiset ortofosfaatit, kuten PO_4^{3-} . Nämä yhdisteet edesauttavat fosfaatin kulkeutumista sedimenttiin. (5, s. 13.)

Fosforia vapautuu vesistöihin sekä luonnollisesti että ihmisen toiminnan vuoksi. Luonnollisesti fosfaatti ei lisäännä vesistöissä, vaan se vapautuu hiljalleen maaperästä sedimentoitumisen ja rapautumisen vuoksi, sekä myös laskeuman kautta ilmasta ja valumisen vuoksi valuma-alueilta. Poikkeuksena on järvien sisäinen kuormitus, joka tapahtuu, kun rehevöityneessä järvestä vesikasvit alkavat kuluttamaan lähellä pohjaa sijaitsevaa happea, mikä johtaa hapettomiin oloihin pohjassa. Näin ollen fosforia alkaa vapautumaan sedimentistä järveen, mutta vain jos sedimentti ei ole kyllästynyt fosforista. Sisäisen kuormituksen taso määräytyy sedimentin kyvystä sitoa ja vapauttaa fosforia. (5, s. 13–14.)



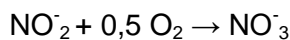
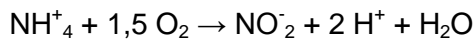
Kuva 1. Fosforin päästölähteet Suomessa vuonna 2014. (8.)

Eläimet kierrättävät fosforia tuottajista kuluttajiin ja aina edelleen hajottajiin. Ihmisen toiminta kaivosalalla edesauttaa rapautumista. Ja näin ollen nopeuttaa fosforin huuhtoutumista vesistöihin. Maanviljelyksessä lannoitteiden käyttö lisää fosforin sekä muiden ravinteiden huuhtoutumista vesistöihin, tosin on mahdollista vähentää huuhtoutuvien ravinteiden määrää. Keinoja tähän ovat esimerkiksi kompostin ja kosteikkoalueen käyttö, suunniteltu viljelykierto sekä maan vähäinen muokkaus. (9.)

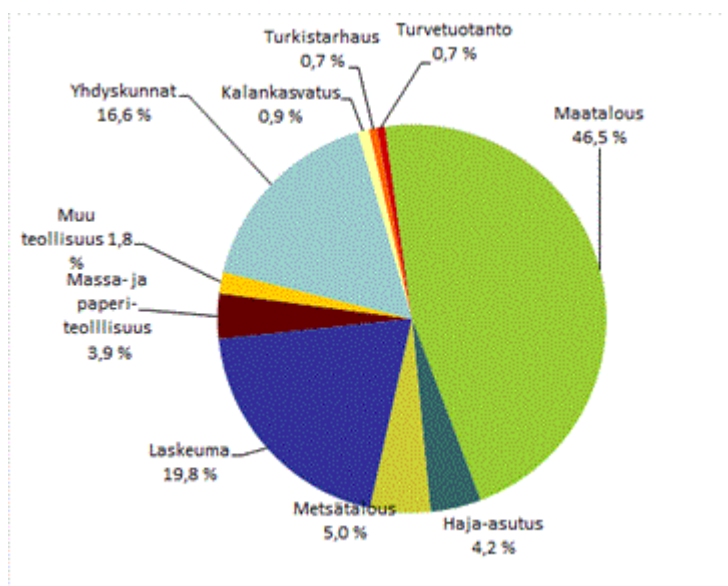
Haja-asutusalueilta vapautuu ympäristöön fosforia, joka edelleen kulkeutuu vesistöihin. Fosforin vapautuminen vesistöihin haja-asutusalueilta pesuaineiden muodossa oli suuri ongelma, kunnes päästöjä ryhdyttiin valvomaan. 1970-luvulta lähtien yhdyskuntajätevesien fosforikuormitus on vähentynyt viemäroinnin sekä puhdistamoiden rakentamisen vaikutuksesta, puhdistamoiden fosforin puhdistustehon ollessa 95 %. Haja-asutusalueiden fosforipäästöjä on 1990-luvulta asti pystytty vähentämään vain noin 15 %. Kuvasta 1 nähdään, että maatalous on nykyisin suurin fosforinpäästölähde. Maatalous aiheuttaa noin 60 % kokonaisfosforin kuormituksesta vesistöille. (5, s. 14–16; 8; 10.)

2.2.2 Nitraattityppi

Nitraattityppi NO_3^- on ammoniumtypen, nitriittityppeä NO_2^- -N yleisempi, hapettunut muoto vesistöissä. Samoin kuin fosfaatti, nitraatti on vesistökasveille tärkeä ravinnonlähde, joka kuluttaa vedessä olevaa happea ja liiallisissa määrissä aiheuttaa vesistöjen hapettomuutta, mikä näin ollen edesauttaa vesistöjen rehevöitymistä. Hapellisissa olosuhteissa ammoniumtyppi $\text{NH}_3\text{-N}$ hapettuu nitraattitypeksi, mutta hapettomissa olosuhteissa ammoniumtyppi muodostaa nitriittityppeä. Ammoniumtypen hapettumista nitraattitypeksi kutsutaan nitrifikaatioksi (5, s. 17–19.):



Edellä mainituissa yksinkertaistetuissa reaktioissa nitrifioivat bakteerisuvut ovat *Nitrosomonas* sekä *Nitrobacter*. (5, s. 18; 11.)



Kuva 2. Typen päästölähteet suomessa vuonna 2014. (8.)

Jätevesissä ei juuri ole nitraatteja sellaisenaan, vaan sitä muodostuu ammoniumtypen hapettua nitraatiksi nitrifikaatiossa ja edelleen nitriitiksi denitrifikaatiossa. Erilaiset bakteerit kuluttavat muodostunutta nitriittiä ja nitraattia muodostaen typpikaasua N_2 joka haihtuu ilmakehään. Suuret määrät ravinteita vesistöissä aiheuttavat rehevöitymistä, joka muun muassa samentaa vettä, edesauttaa leväkukintojen syntymistä, on syytä happikatoon sekä mahdollisesti myös muuttaa ekosysteemin eliöitä. Kuvasta 2 nähdään, että typen suurin yksittäinen päästölähde on maatalous.

3 Työn tarkoitus, tutkimustehtävät ja suoritus

3.1 Tarkoitus

Veden laadun parantaminen kosteikkokasveja käyttäen ei ole uusi keksintö, mutta se ei ole laajasti käytetty menetelmä, ja kosteikot ovatkin melko unohdettu tapa parantaa veden laatua. Tosin tämä menetelmä on viime vuosien aikana yleistynyt, ja kosteikkoja rakennetaan taas kasvavissa määrin. Opinnäytetyön teoriaosuuden tarkoitus on esittää kosteikkojen toimintaa, kosteikkokasveja ja niiden toimintaa.

3.2 Tutkimustehtävät

Opinnäytetyön tutkimustehtävät liittyvät kosteikkokasvien käyttämiseen veden laadun parantamisessa keskittyen fosfaatin PO_4^{3-} , nitraatin NO_3^- sekä kuparin Cu^{2+} käyttäytymiseen jätevedessä. Työ oli pelkistetty ja pienennetty versio luonnossa esiintyvistä rakennetuista tai luonnollisista kosteikoista. Työssä käytetty kosteikkokasvi, röyhyvihvilä (*Juncus effusus*), valittiin sen saatavuuden, yleisen esiintymisen Etelä-Suomessa ja sen käsiteltävyyden vuoksi. Opinnäytetyössä tutkimuksen kohteena oli kaksi eri jäteveden tyyppiä:

- Synteettinen jätevesi, joka tuotettiin itse.
- Suomessa sijaitsevan suuren kokoluokan panimon luovuttama jätevesi.

Työ toteutettiin kahdessa seurantajaksossa, joiden pituudet olivat 11 vrk ja 10 vrk. Nämä seurantajaksot olivat ajalta 22.2.–4.3.2016 ja 14.3.–24.3.2016.

3.3 Työn suoritus

Työ aloitettiin arvioimalla eri kosteikkokasvien esiintyvyyttä, saatavuutta talvisaikaan sekä kasvin helppoa käsiteltävyyttä. Työssä päädyttiin käyttämään röyhyvihvilää, joka täyttää edellä mainitut kriteerit. Kahden seurantajakson aikana käytettiin yhteensä 10 kappaletta kasveja, 5 kappaletta kumpaakin jaksoa kohden. Kasvien juuriosat puhdistettiin mullasta sekä mahdollisista ravinteista. Kasvit istutettiin astiaan, ja maa-aineena käytettiin karkeaa hiekkaa, jota oli noin 10 cm:n kerros. Astian ulottuvuudet olivat

- leveys 51 cm
- pituus 36 cm
- syvyys 34 cm

Näistä saadaan astian kokonaistilavuudeksi 62,4 dm³:ä. Molempien jaksojen aikana huoneenlämpötila, jossa koe suoritettiin, oli noin 20 °C. Työssä ei päädytty kierrättämään jätevettä, vaan jäteveden käyttäytymistä seurattiin sen ollessa seisovana.

3.3.1 Ensimmäinen seurantajakso

Ensimmäinen seurantajakso aloitettiin 22.2.2016, jolloin astiaan lisättiin 10 dm³ synteettistä jätevettä. Alkuperäisestä reseptistä poiketen tähän synteettiseen jätevesierään lisättiin kuparisulfaattia niin, että kuparin pitoisuus oli 11,2 mg/l. Liuoksen pintaa ei enää tämän jälkeen hallittu. Seuranta jatkettiin noin kahden viikon ajan, 4.3.2016 asti.

Synteettisestä jätevedestä otettiin analyysit kahden tai kolmen päivän välein, yhteensä 6 kertaa. Nämä analyysit olivat pH, nitraatti-, fosfaatti- sekä kuparipitoisuudet. Analyysijä varten tarvittu näytemäärä oli 20 ml, ja tämä määrä otettiin satunnaisesti määrityistä paikoista automaattipipetillä, jonka tilavuus oli 4 ml. Näin yhtä analyysiä kohden näytettä otettiin viidestä eri paikasta.

Varsinaisen seurannan jälkeen määritettiin kasvien lehtiosasta ja juurista sekä maa-aineesta niiden fosfaatti- ja kuparipitoisuudet. Tätä varten näytteet valittiin satunnaisesti kaikista kasveista sekä useammasta kohdasta maa-ainesta, ja niitä kuivatettiin uunissa 100 °C:ssa noin 20 tuntia. Kuivatut näytteet hajotettiin morttelilla ja survimella hienoksi.

3.3.2 Toinen seurantajakso

Toinen seurantajakso suoritettiin aikavälillä 14.3.–24.3.2016. Tässä seurannassa tutkittiin, kuinka kosteikkokasvit reagoivat Suomessa sijaitsevasta suuren kokoluokan panimosta saadun jäteveden kanssa. Jätevettä oli noin 20 dm³, ja se on tasausaltaan jälkeen otettu. Näytteitä jätevedestä otettiin tässä seurannassa yhteensä 5 kappaletta, joista yksi voidaan hylätä epäluotettavana.

Tähän jäteveeseen ei lisätty näytteenoton jälkeen mitään, joten kuparia ei analysoitu. Myös tässä kokeessa vedestä otetut näytemäärät, näiden näytemäärien analysointi, jäteveden määrä astiassa, käytetyt menetelmät sekä olosuhteet olivat samanlaiset ensimmäiseen seurantaan nähden.

3.3.3 Analyysimenetelmät

Työssä käytetyt analyysimenetelmät perustuvat kolmeen eri periaatteeseen. Menetelmät voidaan jakaa seuraavasti:

- atomien viritystilän purkautumisen aiheuttaman säteilyn aallonpituuden mittaamiseen
- fotometrisiin testeihin
- röntgensäteilyyn perustuva röntgenfluoresenssitekniikkaan

Kaikki nämä analyysit suoritettiin Metropolia Ammattikorkeakoulun laboratoriotiloissa.

3.3.3.1 MP – AES

MP-AES:llä (Microwave Plasma – Atomic Emission Spectrometer), tehtävät mittaukset perustuvat atomien viritystilän purkautumiseen. Laitteessa oleva soihtu sytytetään esimerkiksi typpikaasulla, tämä soihtu luo lämpötilan joka voi yltää jopa 5000 K. Tämä soihtu sytyttää plasman, joka virittää mitattavien alkuaineiden atomien viritystilat korkeammalle tasolle, ja viritystilojen purkautuessa laite mittaa alkuaineista lähtevän säteilyn aallonpituuden. (12.)

Jokaiselle alkuaineelle on olemassa oma aallonpituus, jota ne viritystilojen purkautuessa lähettävät. Tässä työssä määritetyn kuparin aallonpituus on 324,754 nm. Aineen pitoisuuden mittaamisen avuksi tarvitaan myös standardisuora. Mitattavan aineen pitoisuuden on osuttava tämän standardisuoran rajojen sisälle luotettavan tuloksen saamiseksi.

3.3.3.2 Fotometriset testit

Fosfaatti-ionit reagoivat happamassa liuoksessa olevien molybdaatti- ja antimoni-ionien kanssa muodostaen kompleksin. Tämä edelleen reagoi askorbiinihapon kanssa, ja lopputuloksena on molybdeenin sininen liuos, jonka tummuus määräytyy fosfaatin määrän mukaan.

Kun reagenssikyvetti johon näytettä on lisätty, on valmis mitattavaksi, asetetaan se kyvetille tarkoitettuun asemaan, josta spektrofotometri määrittää fosfaattipitoisuuden. Työssä käytetty VIS-spektrofotometri mittaa näytteen aallonpituutta näkyvän valon alueilla. (13.)

3.3.3.3 Röntgenfluoresenssispektrometria

Röntgenfluoresenssi-, eli XRF-tekniikka hyödyntää röntgensäteilyä. Röntgensäteily vapauttaa elektroneja atomin sisemmiltä kuorilta. Ylemmiltä kuorilta siirtyy elektroni tyhjälle paikalle, jolloin syntyy röntgenfluoresenssisäteilyä. Jokaisella alkuaineella on oma energiaspektri. XRF-tekniikka on kehittynyt kahteen eri toimintaperiaatteen suuntaan, energianhajotus–XRF(EDXRF) ja aallonpituus–XRF (WDXRF). Yleisimmin käytetty energianhajotus-XRF toimintaperiaate oli käytössä myös tässä työssä. Tämän tekniikan etuja ovat muun muassa sen helppo käyttö, sillä voidaan analysoida iso osa alkuaineista, sekä eri olomuodoissa olevia näytteitä. (14.)

4 Tulosten tarkastelu

4.1 Synteettisen jäteveden nitraatti- ja fosfaattipitoisuudet ja pH

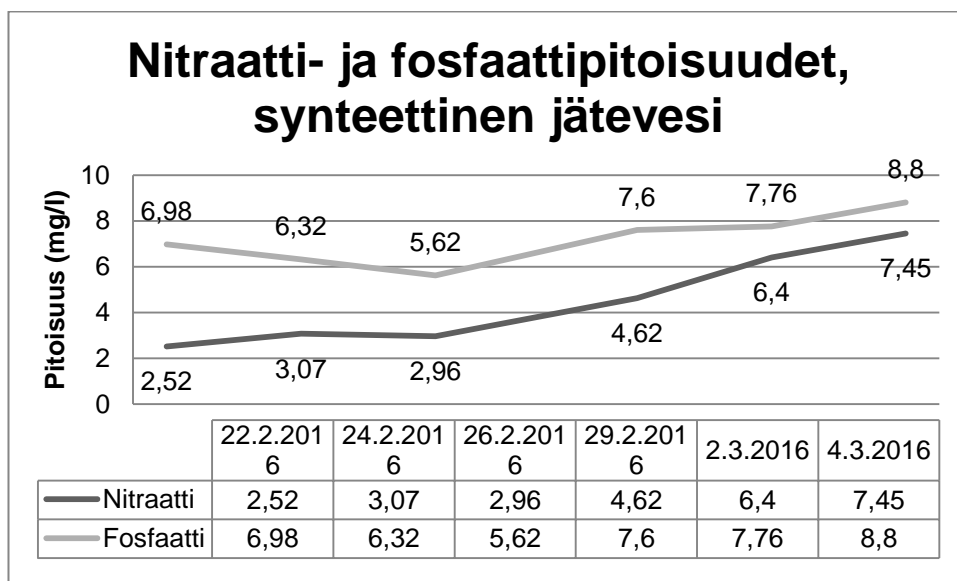
Käytetyn synteettisen jäteveden resepti on kuvattu taulukossa 1:

Taulukko 1. Synteettisen jäteveden resepti. (15.)

Raaka-aine	Resepti (g)	Punnittu määrä (g)
Peptoni	3,2	3,202
Lihauute	2,2	2,19
Urea	0,6	0,598
Natriumkloridi	0,14	0,139
Kalsiumkloridi	0,08	0,082
Magnesiumsulfaatti	0,04	0,043
Dikaliumpyrofosfaatti	0,56	0,558
Pinta-aktiivinen aine	0,2-0,22	0,208

Tähän reseptiin lisättiin vielä kuparisulfaattia niin, että liuoksen kuparipitoisuus oli 11,2 mg/l.

Synteettisen jätevesiliuoksen nitraatti- ja fosfaattipitoisuuksien mittaamisessa käytettiin fotometriä testejä. Ensimmäisen seurannan nitraatti- ja fosfaattipitoisuudet olivat 4 vuorokauden ajalta sellaiset, kuin niiden oletettiin olevan (Kuva 3). Vaikka nitraattipitoisuus hieman nousikin tänä aikana, tämä luultavasti johtui mittausvirheestä. Luultavasti todellisuudessa mitattu pitoisuus oli pienempi, kuin tulokset antavat ymmärtää. Fosfaattipitoisuus laski 4 vuorokauden aikana yhteensä 20 %.



Kuva 3. Nitraatti- ja fosfaattipitoisuudet 22.2–4.3.2016

Tämän jälkeen nitraatti- ja fosfaattipitoisuudet kasvoivat, todennäköisesti veden kiertämisen puutteen, koeastian pienuuden sekä veden haihtumisen takia. Yhteensä liuoksesta haihtui 11 vuorokauden aikana noin 2,6 dm³ vettä, 26 % alkuperäisestä kokonaismäärästä. Tämä aiheutti pitoisuuksien väkevöitymiseen ja näin ollen vaikutti tulokseen.

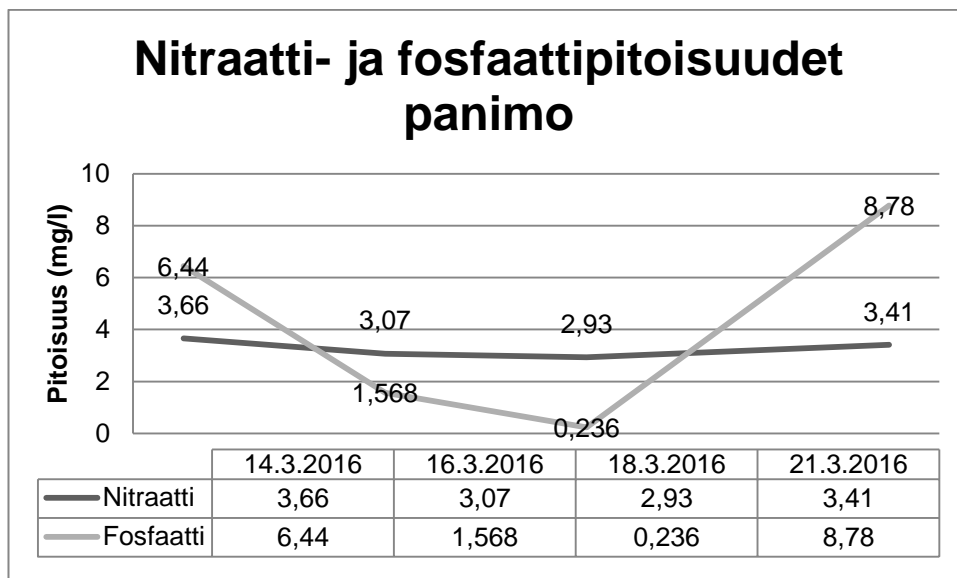
Taulukko 2. Ensimmäisen seurannan pH-arvot.

Päivämäärä	pH
22.2.2016	7,48
24.2.2016	7,65
26.2.2016	7,42
29.2.2016	7,57
2.3.2016	7,46
3.3.2016	7,29

Taulukko 2:sta voidaan nähdä, että ensimmäisessä seurannassa näyteliuoksen pH ei juuri muuttunut. Nitraatin ja fosfaatin määritykset suoritettiin fotometristä menetelmää käyttäen.

4.2 Panimolta saadun jäteveden nitraatti- ja fosfaattipitoisuudet ja pH

Panimolta saadun jäteveden seuranta sekä sille tehtyt analyysit suoritettiin samoissa olosuhteissa ja samalla tavalla kuin synteettiselle jätevedelle tehtyt analyysit. Poikkeuksena on, että kuparia ei tähän näyte-erään lisätty.



Kuva 4. Nitraatti- ja fosfaattipitoisuudet panimon jätevedessä 14.3–21.3.2016

Kuvasta 4 huomataan, että fosfaatti- ja nitraattipitoisuudet käyttäytyvät hyvin identtisesti kuvaan 3 verrattuna. Fosfaattipitoisuus pienenee liuoksessa hyvin nopeasti, ja

nitraattipitoisuus pysyy samassa kokoluokassa, tosin se pienenee hieman. On huomattava, että toisin kuin ensimmäisen kokeen aikana, näytteen fosfaattipitoisuuden väheneminen oli todella suurta. Näytteen fosfaattifosforista kasvit kuluttivat noin 96 % 4 vuorokauden aikana. Tästä ei pidä päätellä, että kokonaisfosfori olisi vähentynyt.

Vettä tästä näytteestä ei haihtunut yhtä paljon kuin ensimmäisen kokeen aikana. Tämän kokeen aikana vettä haihtui noin $0,90 \text{ dm}^3$. Tosin tarkasteluväli ei ollut yhtä pitkä kuin ensimmäisessä seurannassa.

Taulukko 3. Toisen seurannan pH-arvot.

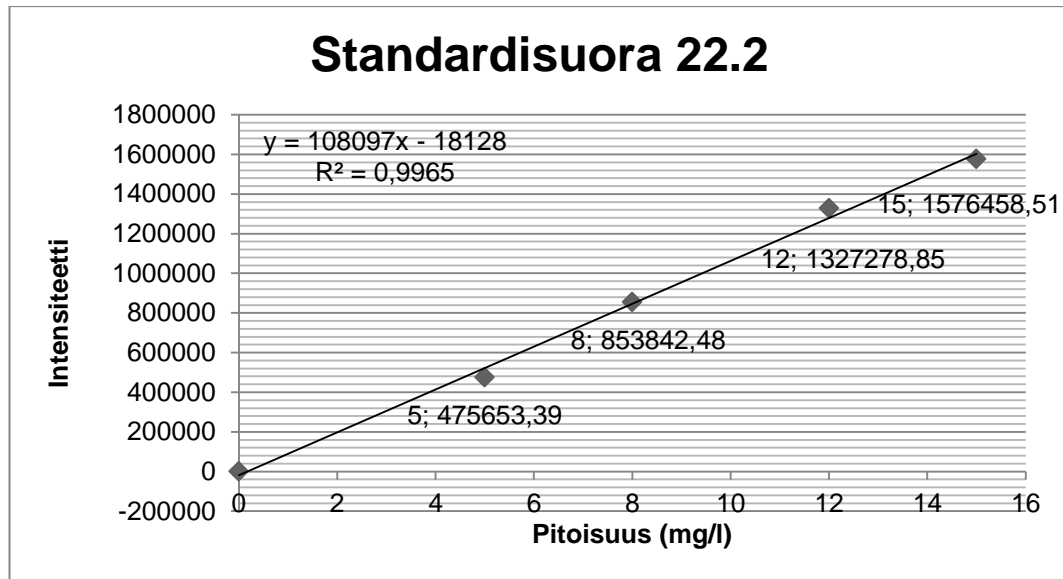
Päivämäärä	pH
14.3.2016	7,12
16.3.2016	7,17
18.3.2016	7,26
21.3.2016	7,35

Oletetusti myöskään toisen seurantajakson aikana jäteveden pH-arvot eivät muuttuneet merkittävästi.

4.3 Ensimmäisen seurannan kuparipitoisuus

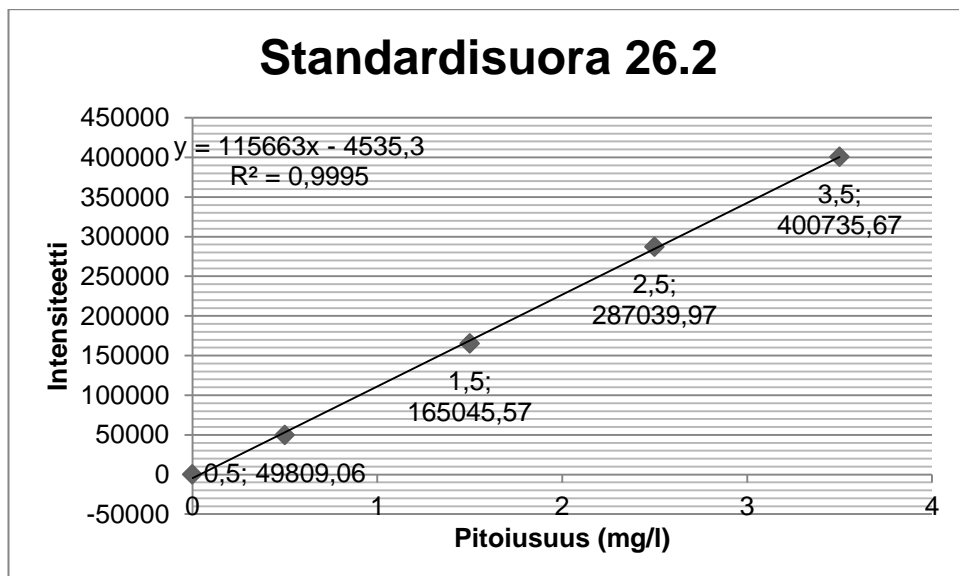
Synteettisen jäteveden reseptiin ei alun perin kuulunut kuparia, eikä jätevedessä yleensä ole suuria määriä raskasmetalleja. Tästä huolimatta päätettiin kokeilla kuinka hyvin kosteikkokasvit puhdistavat jätevedestä kuparia. Liuokseen pyrittiin lisäämään kuparisulfaattia CuSO_4 niin, että liuoksen kuparipitoisuus asettuisi arvoon 11 mg/l.

Lopulta kuparin pitoisuus ensimmäisen mittauksen jälkeen asettui arvoon 11,2 mg/l. Kupari analysoitiin käyttäen MP-AES-menetelmää. Jotta saatu mittausarvo olisi mahdollisimman tarkka ja luotettava, tehtiin standardiliuoksia 4 kappaletta kuvan 5 mukaisesti, josta saatiin ensimmäinen standardisuora.



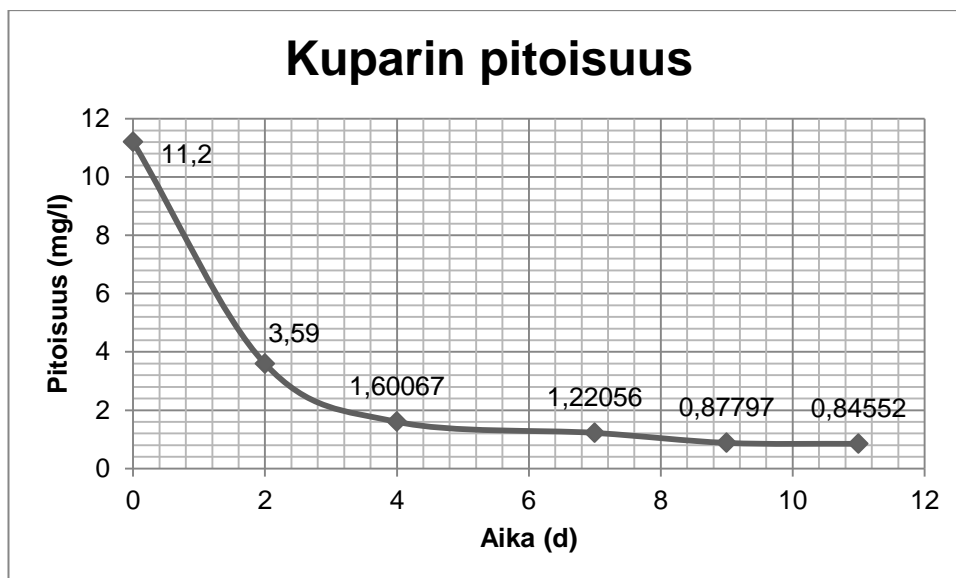
Kuva 5. Ensimmäinen standardisuora.

Standardisuoria tehtiin yhteensä kaksi kappaletta, toinen standardisuora tehtiin kuparin pitoisuuden käydessä liian matalaksi alkuperäiselle standardisuoralle (Kuva 6).



Kuva 6. Toinen standardisuora.

Liukset tehtiin Cu^{2+} -liuoksesta, jonka pitoisuus oli 1 mol/l. Standardiliuoksien pitoisuudet määritettiin niin, että analysoitavan näytteen pitoisuuden tiedettiin jäävän standardisuoralle. Jokaisesta mittauksesta saatiin määritettyä kuparille pitoisuus. (Liite 1)



Kuva 7. Kuparin pitoisuus ajan suhteen.

Kuvasta 7 nähdään, että kuparin pitoisuus pieneni arvosta 11,2 mg/l noin arvoon 0,85 mg/l 11 vuorokauden aikana. Ensimmäisen kahden vuorokauden aikana nähtiin suurin romahdus kuparin pitoisuudessa liuoksessa, se väheni peräti 68 %. Tästä voidaan päätellä, että kosteikkokasvit kykenevät sitomaan itseensä vedestä paljon raskasmetalleja.

4.4 XRF-mittaukset

Ennen varsinaisten XRF-mittausten aloittamista näytteet kuivattiin uunissa ja niistä laskettiin kosteusprosentti. Kosteusprosentti saadaan laskettua kaavan 1 avulla.

$$\text{Kosteus} - \% = \left(1 - \frac{m_1}{m_2} \right) * 100 \% \quad , \text{ jossa} \quad (\text{Kaava 1})$$

m_1 = kuivatun näytteen massa

m_2 = näytteen massa ennen kuivausta

Taulukko 4. Näytteen kosteusprosentit ennen XRF-mittauksia.

Ensimmäisen seurannan kosteus - %		
	Kosteus - %	Kuiva-aine - %
Viherosa	66,52	33,48
Juuriosa	80,86	19,14
Maa-aines	23,23	76,77

XRF-mittauksista saatiin selville, että suurin osa kasvien sitomasta fosfaatista ja kuparista sijaitsi kasvin juuriosassa. XRF-laitteella ei voi mitata typpeä. Mittaus suoritettiin niin, että jokainen näyte mitattiin kolmeen kertaan ja näin saatiin määritettyä keskiarvo kullekin alkuaineelle. Kyseisellä XRF-laitteella ei mitattu yhdisteitä, vaan alkuaineiden pitoisuuksia näytteessä. Jotkin mittaukset antoivat tulokseksi <LOD, joka tarkoittaa, että mittaus epäonnistui tai että näytteessä oli liian vähän kyseistä alkuainetta mitattavaksi.

Taulukosta 5 voidaan nähdä, että suurin osa sekä kuparista että fosforista oli sitoutunut kasvien juuriin. Maa-ainekseen sitoutuneet fosforin ja kuparin määrät olivat todella matalat suhteessa itse kasvien vastaavien osien pitoisuuksiin nähden eivätkä eroa juuriin maaperässä olevasta kuparista. Kuparipitoisuus Suomen maaperässä on huomattavasti matalampi, kuin tässä kokeessa saadut tulokset. Tosin koko planeetan kuorissa esiintyvään kupariin verrattuna tämän kokeen maaperän kuparipitoisuudet olivat matalammat. (16.)

Taulukko 5. Ensimmäisen XRF-kokeen tulokset.

	Fosfori (ppm)	Kupari (ppm)
Viherosa	5256	136
	3950	108
	3116	111
Keskiarvo	4107,333	118,3333
Juuriosa	17785	2119
	<LOD	2529
	11038	534
Keskiarvo	14411,5	1727,333
Maa- aines	<LOD	43
	<LOD	37
	<LOD	48
Keskiarvo	0	42,67

Mittauksista saadut tulokset ovat suurimmaksi osaksi samassa kokoluokassa, lukuun ottamatta kuparin pitoisuutta kolmannessa mittauksessa juuresta. Tästä syystä saatuja tuloksia voidaan pitää melko johdonmukaisina.

Taulukko 6. Toisen seurannan näytteiden kosteusprosentit ennen XRF-mittauksia.

Toisen seurannan kosteus - %		
	Kosteus- %	Kuiva-aine - %
Viherosa	60,54	39,46
Juuriosa	58,45	41,55

Myös toisessa kokeessa käytettyjä kosteikkokasveja tutkittiin XRF:llä. Erona ensimmäiseen kokeeseen on se, että nämä näytteet tuhkattiin uunissa tarkempien tuloksien saamiseksi. Lisäksi näytteitä jäähdytettiin eksikkaattorissa noin 20 tunnin ajan. Myös tässä kokeessa maa-aineksen fosforipitoisuudet olivat liian matalat analysoitavaksi. Toisen XRF-kokeen mittauksessa ei huomioitu kuparia sen matalan pitoisuuden vuoksi.

Taulukko 7. Toisen XRF – kokeen tulokset.

	Fosfori (ppm)
Viherosa	9827
	18219
	22905
Keskiarvo	16983,67
Juuriosa	167274
	138471
	162129
Keskiarvo	155958

Juuriosan analysoinnista saadut tulokset ovat 10-kertaiset verrattuna ensimmäisestä kokeesta saaduista tuloksista. Uskon, että tämä selittyy sillä, että kasvit eivät olleet kerinneet kuluttaa fosforia yhtä tehokkaasti verrattuna ensimmäiseen kokeeseen. Tässä XRF-mittauksessa käytetyistä näytteistä oli haastavaa saada tuloksia näytteiden tuhkaamisen takia. Tuhkaamisella saadaan tarkempia tuloksia, kuin näytteen hienontamisella, mutta tuhkan hienouden takia näytettä oli tilavuuden suhteen vähemmän kuin ensimmäisessä kokeessa. Tämä vaikeuttaa näytteen mittaamista.

5 Yhteenveto

Tämän työn tarkoitus oli selvittää, kuinka hyvin kosteikkokasvit soveltuvat veden laadun parantamiseen. Tämä tehtiin kahdessa osassa. Ensimmäisessä kokeessa keskityttiin fosfaatti-, nitraatti- sekä kuparipitoisuuksien seurantaan. Toisessa kokeessa seurattiin fosfaatti- ja nitraattipitoisuuksia. Ensimmäisessä kokeessa käytetyn synteettisen jäteveden reseptiin ei kuulunut kuparia, mutta sitä lisättiin kuparisulfaatin muodossa, niin että liuoksen kuparipitoisuus oli 11,2 mg/l.

Ensimmäisessä kokeessa seurattiin synteettisen jäteveden käyttäytymistä noin 62,4 dm³:n astiassa, johon oli istutettu 5 kappaletta kosteikkokasvia röyhyvihvilää (*Juncus effusus*). Synteettistä jätevettä lisättiin noin 10 dm³ erä astiaan, jossa kasvit olivat. Tämä kasvi valittiin sen ominaisuuksien ansiosta. Se ei ole harvinainen kasvi Etelä-Suomessa, sitä on helppo käsitellä verrattuna muihin kosteikkokasveihin (vrt. Osman-

käämi), sen saatavuus on hyvä. Maa-aineena päädyttiin käyttämään karkeaa hiekkaa. Edellä luetellut olosuhteet olivat identtiset myös toisessa kokeessa, jossa jätevesi saatiin suuresta panimosta Suomessa. Noin 20 dm³:n jätevesi-erä otettiin tasausaltaan jälkeen. Kummankaan kokeen aloittamisen jälkeen altaaseen ei lisätty mitään. Koe oli näin pienennetty versio rakennetuista ja luonnossa esiintyvistä kosteikkoalueista.

Analyysit suoritettiin kolmella eri menetelmällä. Nitraatti- ja fosfaattipitoisuudet mitattiin fotometrisillä testeillä, joissa tarvittavat reagenssit olivat valmiiksi reagenssikyvetyssä, tai pakkauksen mukana. Nämä reagenssikyvetyt analysoitiin VIS-tekniikkaan perustuvalla spektrofotometrillä. Ensimmäisessä kokeessa seuratun kuparin pitoisuutta mitattiin MP–AES spektrofotometrillä, joka vaati standardiliuoksien tekemisen luotettavamman tuloksen saamiseksi. Kuparin käyttäytymisen takia tarkastelujakson aikana päädyttiin tekemään kaksi erää standardiliuoksia 1 mol/l Cu²⁺ - liuoksesta. Aivan lopuksi molempien kokeiden jälkeen mitattiin kasvien viherosien, juuriosien sekä maa-aineksen fosfaatti- ja kuparipitoisuudet XRF–menetelmällä, eli röntgenfluoresenssispektrometrillä. Kuparipitoisuus huomioitiin vain ensimmäisessä kokeessa, koska panimolta saadussa jätevedessä kuparia ei ollut siinä määrin, että se olisi voitu havaita.

Saatuihin tuloksiin täytyy suhtautua hieman kriittisesti. Molempien kokeiden alussa tapahtui jyrkkä pudotus fosfaatin pitoisuudessa, eli kasvit kuluttivat fosfaattia energianlähteenään, kunnes olosuhteet olivat otolliset ravinteiden äärimmäiselle kasvulle. Tämä on suurin syy siihen, miksi toisen kokeen tarkasteluväli on lyhyempi, kuin ensimmäisen kokeen. Jos rajataan tarkasteluväli molemmissa kokeissa ensimmäiseen 4 vuorokauteen, nähdään, että tulokset nitraatti- ja fosfaattipitoisuuksien sekä pH:n suhteen ovat melko johdonmukaisia. Mikäli kokeissa olisi ollut sekä veden kierto että näytteen haihtuminen olisi otettu huomioon, tulokset olisivat mitä luultavimmin olleet johdonmukaisempia. Tosin voidaan sanoa, että fosfaatin käyttäytyminen näytteessä tukee fosfaatin käyttäytymistä minimiravinteena vesistöille.

Haja-asutuksien jätevesissä ei tyypillisesti ole suurissa määrissä raskasmetalleja. Opinnäytetyössä päätettiin tutkia myös sitä, miten kosteikkokasvit käyttäytyvät, kun ne ovat kosketuksissa raskasmetallia sisältävän jäteveden kanssa. Tuloksia tarkastellessa on mielenkiintoista nähdä, kuinka kupari käyttäytyi ensimmäisen kokeen aikana. Läpi tarkastelujakson kuparin pitoisuus pieneni. Suurin muutos nähtiin heti tarkastelujakson alussa, kun kuparin pitoisuus aleni synteettisessä jätevedessä pitoisuudesta 11,2 mg/l pitoisuuteen 3,59 mg/l. Erotus on 7,61 mg/l, joka on noin 68 % alkuperäises-

tä arvosta. Yhteensä kuparin pitoisuus pieneni noin arvoon 0,85 mg/l, joka on noin 92,4 % väheneminen alkuperäisestä. Käsitykseni mukaan kasvit eivät kuitenkaan kuparia kuluttaneet millään tavoin, vaan ne sitoutuivat kasveihin, ja eniten sitä sitoutui kasvien juuriin.

Tämä ilmeni XRF-kokeista, joissa huomattiin, että kuparia ja fosforia imeytyi kasvien juuriin moninkertaisesti verrattuna kasvien viherosiin. Olisi ollut mielenkiintoista tutkia myös sitä, miten kasvit olisivat käyttäytyneet, jos ne olisivat olleet altistettuna raskasmetalleille pidemmän aikaa.

Kokonaisuutena voidaan sanoa, että opinnäytetyön tutkimuskohteet sekä onnistuivat, että epäonnistuivat. Työstä saatiin dataa, joka tukee jo ilmestyneitä tutkimuksia ja raportteja. Kokeissa jätettiin huomioimatta seikkoja jotka todennäköisesti vaikuttivat tarkastelujaksojen luotettavuuteen. Nämä seikat jätettiin huomioimatta, joko tarkoituksella tulosten, jotka eivät olleet riittävän edustavia, tai työn suunnitteluvaiheessa tapahtuneen riittävän ennakkotiedon puutteen tai käyttämättömyyden vuoksi, esimerkkinä veden haihtumisen hallinta. Näistä syistä sanoisin, että tämän opinnäytetyön tuloksia pitäisi tarkastella kriittisesti, vaikka tuloksista saa suuntaa antavaa informaatiota.

.

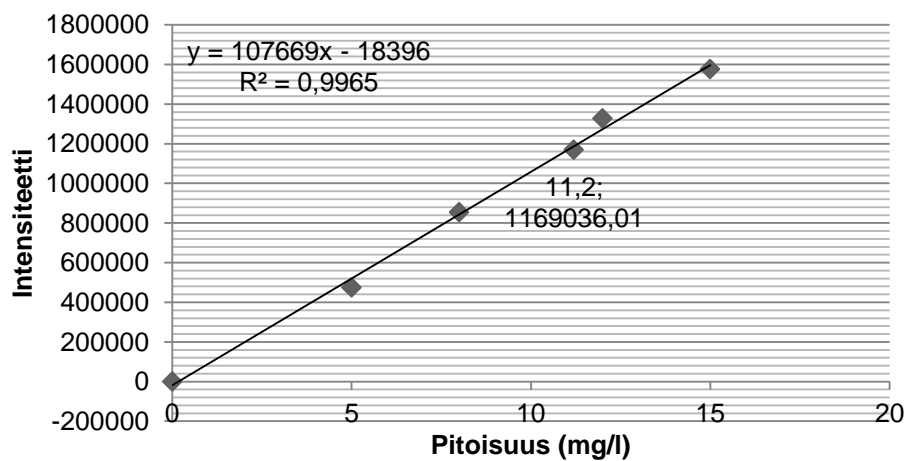
Lähteet

1. Suomenojan jätevedenpuhdistamon ympäristölupahakemus. 2013. Verkkodokumentti. HSY.
<<https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/jatevedenpuhdistus/suomenoja/Sivut/default.aspx> 2013>. Luettu 27.4.2016.
2. Manninen, Kaisa. 2008. Haja-asutusalueiden jätevesihuollon kehittyminen vuosina 1960-2014. Kandidaatintyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.
3. Monivaikutteiset kosteikot. 2014. Verkkodokumentti. Ympäristöhallinto.
<http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesien_kaytto/Maankuivatus_ja_ojitus/Luonnonmukainen_peruskuivatus/Monivaikutteiset_kosteikot>. Päivitetty 31.12.2015. Luettu 28.4.2016.
4. Kosteikot vesiensuojelun apuvälineenä. 2010. Verkkodokumentti. WWF-Suomi.
<<http://wwf.fi/alueet/itameri/kosteikot/>>. Luettu 1.5.2016.
5. Juhani Niinimäki & Kari Penttinen. 2014. Vesienhoidon ekologiaa. Ravintoverkkokunnostus. Helsinki. s. 13-19.
6. Vesikasvikurssi. 2003. Verkkodokumentti. Hämeen ympäristökeskus. <<http://ysy-fi-bin.directo.fi/@Bin/cd0d0cdb49c16dd70856aa132c8ac1e4/1462200592/application/pdf/149444/Vesikasvit.pdf>>. Täydennetty 2005. Luettu 30.4.2016.
7. Dorido Ana, Ferro Raquel, Teixeira Dora, Palace Alfredo J. Palace, Pinto, Ana P. & Dias Cristina M.B. 2011. Verkkodokumentti. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. Study on the use of *Typha* spp. for the phytotreatment of water contaminated with ibuprofen.
<<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03067311003782708>>. Luettu 28.4.2016.
8. Vesistöjen ravinnekuormitus ja luonnonhuuhtouma. 2013. Verkkodokumentti. Ympäristöhallinto. <http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kartat_ja_tilastot/Vesistojen_ravinnekuormitus_ja_luonnon_huuhtouma>. Luettu 29.4.2016.

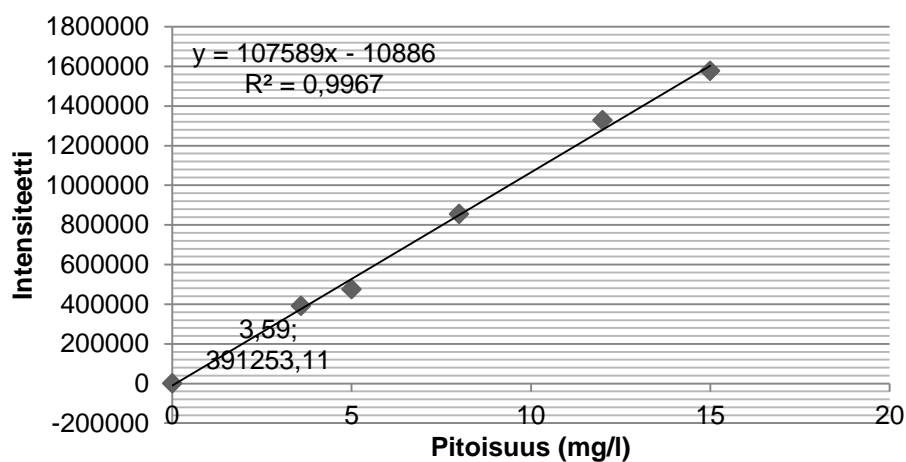
9. Typen ja fosforin huuhtoutuminen luonnonmukaisessa viljelyssä. 1995. Verkkodokumentti. Luonnonvarakeskus.
<https://portal.mtt.fi/portal/page/portal/mtt/tutkimus/Hankehaku/Hankkeentiedot?p_kielikoodi=FI&p_hanke_seqno=189436>. Luettu 27.4.2016.
10. SV1 Fosforikuormitus. 2014. Verkkodokumentti. Luonnontila.
<<http://www.luonnontila.fi/fi/elinymparistot/sisavedet/sv1-fosforikuormitus>>. Luettu 27.4.2016.
11. Merjankari Jenni. 2013. Jäteveden puhdistus. Diaesitys. Metropolia ammattikorkeakoulu.
12. 4100 MP-AES Demo. 2016. Verkkodokumentti. Agilent Technologies.
<<https://www.youtube.com/watch?v=jwB8L616FgA>>. Luettu 29.4.2016
13. LCK 349. 2013. Fotometrisen testin käyttö-ohje. Hach-Lange.
14. Ruotsalainen, Inka. 2006. Maanäytteen kosteuden vaikutus XRF-kenttälaitteen tuloksiin. Esimerkkitapauksena Hälvälän ampumarata. Opinnäytetyö. Lahden ammattikorkeakoulu.
15. Lindedahl, Kaj 2015. Synteettisen jäteveden resepti. Opetusmateriaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
16. Raskasmetalli- ja typpilaskeuma Suomessa. 2013. Verkkodokumentti. Luonnonvarakeskus. <<http://www.metla.fi/metinfo/metsienterveys/raskasmetalli/kartta-kupari.htm>>. Luettu 30.4.2016.

Atomiemissiokäyrät

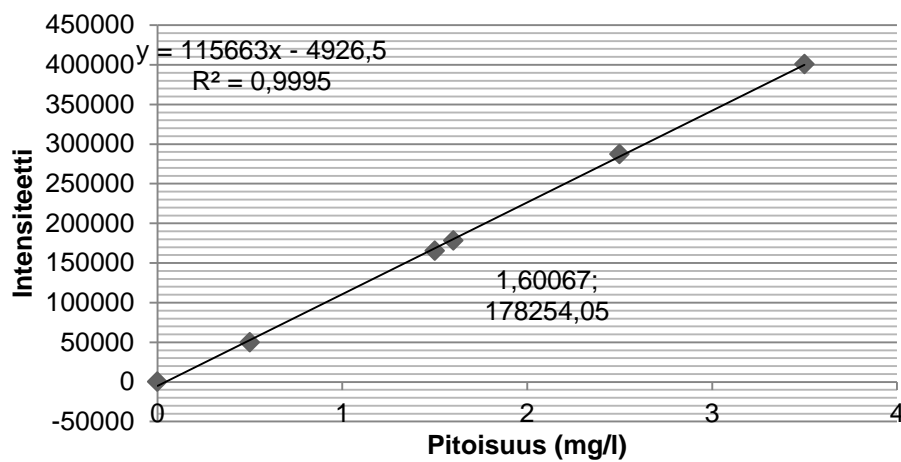
Atomiemissiokäyrä 22.2



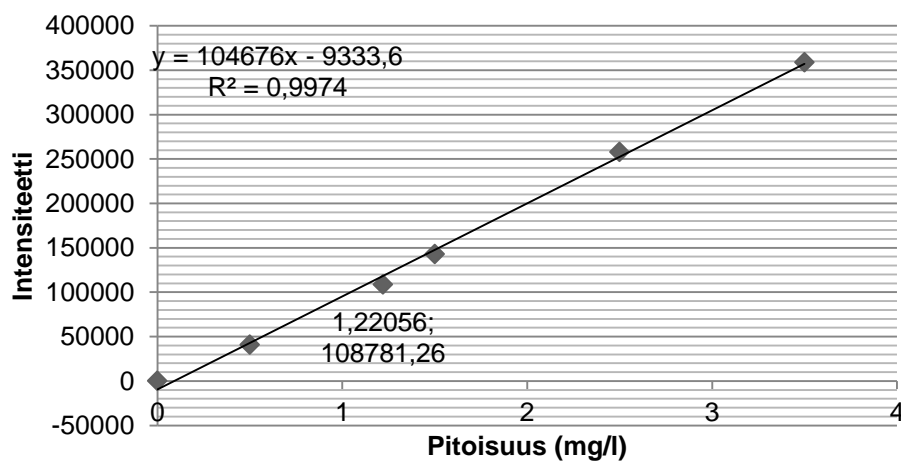
Atomiemissiokäyrä 24.2



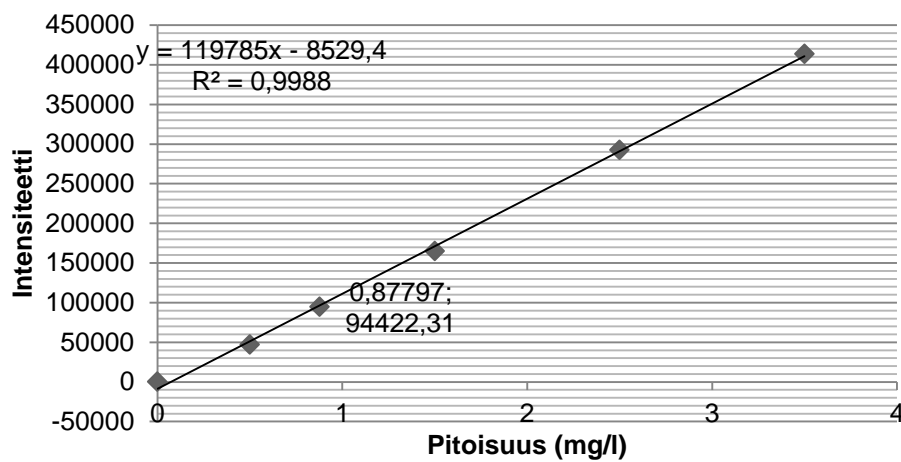
Atomiemissiokäyrä 26.2



Atomiemissiokäyrä 29.2



Atomiemissiokäyrä 2.3



Atomiemissiokäyrä 4.3

