

KREOSOOTILLA PILAANTUNEEN MAAN
BIOLOGINEN PUHDISTAMINEN
ELEKTROKINETIIKALLA TEHOSTETTUNA

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU
Ympäristötekniikan koulutusohjelma
Ympäristöbiotekniikan suuntautumisvaihtoehto
Opinnäytetyö
Kevät 2006
Essi Malinen

KIITOKSET

Suuret kiitokset työn ohjauksesta Sonja Sunille ja Martin Romantschukille Helsingin yliopiston ympäristöekologian laitokselta sekä Silja Kostialle Lahden ammattikorkeakoulusta. Kiitokset yhteistyöstä Hannu Silvennoiselle ja Jarmo Kososelle Nordic Envicon Oy:stä. Lisäksi kiitos Mervi Pulkkiselle Lahden ammattikorkeakoulusta kaasukromatografian käyttöön liittyneistä ohjeista ja avusta.

Lahden ammattikorkeakoulu
Tekniikan laitos
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

MALINEN, ESSI: Kreosootilla pilaantuneen maan biologinen kunnostus
elektrokinetiikalla tehostettuna

Ympäristöbiotekniikan opinnäytetyö, 53 sivua, 20 liitesivua

Kevät 2006

Ohjaajat: Sonja Suni & Martin Romantschuk Helsingin yliopiston
ympäristöekologian laitos, Silja Kostia Lahden ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Tämä opinnäytetyö käsittelee kreosootilla pilaantuneen maan biologista kunnostusta, jota tehostettiin elektrokinetiikan avulla. Tutkittava maa oli peräisin entisen kyllästämön pilaamalta alueelta, jonka kunnostamiseksi etsittiin sopivia vaihtoehtoja. Maanäytteen edustivat maata kyllästämörakennuksen vierestä sekä läheiseltä suoalueelta. PAH-yhdisteiden pitoisuus tutkittavissa maanäytteissä oli noin 60–1000 mg/kg ja öljypitoisuus noin 100–1600 mg/kg.

Laboratoriomallinnus tehtiin Helsingin yliopiston ympäristöekologian laitoksella. Tarkoituksena oli saada hyödynnettävää tietoa pilaantuneen alueen koekunnostusta varten. Laboratoriokokeissa tutkittiin elektrokineettisen menetelmän soveltuvuutta tutkittavassa maassa ja kohteesta rikastetun mikrobikannan sekä ravinteiden ja hapen vaikutusta maan puhdistautumiseen. Pilot-mittakaavan kenttäkokeessa seurattiin menetelmän toimivuutta käytännössä. Kiinnostuksen kohteena olivat maan ja pohjaveden puhdistuminen sekä sähkövirran aiheuttama maan lämpeneminen.

Näytteistä analysoitiin kaasukromatografisesti PAH-yhdisteet ja mineraaliöljyt. PAH-yhdisteitä väheni laboratoriomallinnuksen aikana seitsemässä viikossa suomaasta yhteensä 68 % ja rakennusmaasta 51 %. Öljyn määrä ei vähentynyt yhtä tehokkaasti. Yhteensä kokeen 20 viikon aikana PAH-yhdisteet vähenivät yli 90 %. Mikrobien lisäyksellä ei vaikuttanut olevan merkitystä maan puhdistustuloksiin. Maa oli karkeaa, joten elektrokinetiikan pääasiallinen vaikutus oli maan lämmittäminen.

Koekunnostuksen aikana PAH-yhdisteitä ja niiden hajoamistuotteita väheni 50–80 %. Tulosten perusteella koekunnostuksessa käytettyä menetelmää voidaan pitää käyttökelpoisena vaihtoehtona kyllästämöalueen kunnostamiseen.

Avainsanat: biologinen puhdistus, elektrokinetiikka, kreosootti, polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH)

Lahti University of Applied Sciences
Faculty of Technology
Degree Program of Environmental Technology

MALINEN, ESSI: Enhanced bioremediation of creosote contaminated soil with electrokinetics

Bachelor's Thesis in Environmental Biotechnology, 53 pages, 20 appendices

Spring 2006

Supervisors: Sonja Suni & Martin Romantschuk University of Helsinki
Department of Ecological and Environmental Sciences, Silja Kostia Lahti
University of Applied Sciences

ABSTRACT

This thesis is about bioremediation of creosote contaminated soil enhanced with electrokinetics. Suitable options were searched for the remediation of polluted soil in a former wood treatment site. The examined soil samples represented the soil next to the wood treatment plant and the swamp nearby. The concentration of PAH compounds in the soil samples was about 60-1000 mg/kg and the concentration of oil was about 100-1600 mg/kg.

Laboratory modeling was made at the University of Helsinki, in the Department of Ecological and Environmental Sciences. The aim was to achieve useful information for the test remediation of the polluted area. The suitability of electrokinetics and the effect of added microbes (isolated from the soil), nutrients and oxygen on the remediation of polluted soil were examined. The method was investigated in practice in the pilot-scale field study. The focus was on the purification of soil and ground water, and the warming-up of soil caused by the electric current.

PAHs and mineral oils were analyzed from the samples with a gas chromatography. During the laboratory modeling PAHs were decreased from the swamp soil by 68 % in total and from the plant soil 51 % in seven weeks. The amount of oil did not decrease as much. During the 20 weeks of laboratory testing PAHs decreased by over 90 % in total. The addition of microbes did not have influence on the purification of soil. The main effect of electrokinetics was the warming-up of the soil because the soil was coarse.

During the test remediation PAHs and its metabolites were reduced by 50-80 %. Based on the results the method used in field study can be a usable alternative to remediate the whole polluted wood treatment area.

Key words: bioremediation, electrokinetics, creosote, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)

SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 MAAN BIOLOGINEN PUHDISTAMINEN ELEKTROKINETIIKAN AVULLA	3
2.1 Elektrokineettiset menetelmät	3
2.2 Tehostettu biologinen puhdistus	6
3 KREOSOOTTI HAITTA-AINEENA	8
3.1 Polysykliset aromaattiset hiilivedyt	8
3.2 PAH-yhdisteiden hajoaminen	8
3.2 Kreosootti	9
4 TUTKIMUSKOHDDE JA NÄYTTEENOTTO	10
4.1 Kyllästämöalue	10
4.2 Näytteenotto	12
5 ELEKTRO-OSMOOSIN TOIMIVUUDEN TESTAUS MIKROKOSMEISSA	14
5.1 Mikrokosmikokeen koejärjestely	14
5.2 Vaakasuoran kosteusgradientin muodostuminen	15
6 MAAN PUHDISTUS LABORATORIOMITTAKAAVAN KOEREAKTOREISSA	17
6.1 Koereaktorit	17
6.2 Koejärjestelyt ja kokeen kulku	18
6.3 Seurattavat parametrit	20
6.4 Maanäytteiden analysointi kaasukromatografisesti	20
6.5 Kreosoottia hyödyntävien mikrobien rikastaminen ja kasvatus	22
7 LABORATORIOMALLINNUKSEN TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	23
7.1 Lähtötiedot	23
7.2 Mikrobimäärät sekä hiili- ja typpipitoisuudet	24
7.3 pH ja kosteuspitoisuus	26
7.4 Seurattavien parametrien tulosten tarkastelu	30
7.5 Öljy ja PAH-yhdisteet	31

7.6 PAH-yhdisteiden ja öljypitoisuuksien tulosten tarkastelu	35
8 LABORATORIOMALLINNUKSEN JOHTOPÄÄTÖKSET	36
9 KENTTÄKOE	37
9.1 Koekunnostuksen suorittaminen	37
9.2 Maan lämpötilat	39
9.3 Maa- ja vesinäytteet	41
9.4 Yhteenveto kenttäkokeesta	47
10 JOHTOPÄÄTÖKSET	48
10.1 Tutkimusmenetelmän tarkastelu	48
10.2 Puhdistusmenetelmän soveltuvuus kohteeseen	49
10.3 Tulevaisuuden haasteita	50
LÄHTEET	52
LIITTEET	54

1 JOHDANTO

Suomessa arvioidaan olevan ainakin 20 000 mahdollisesti pilaantunutta maa-alueita, joista suurin osa sijaitsee Etelä-Suomessa. Eniten pilaantuneita alueita on paikkakunnilla, joilla on paljon teollisuutta, liikennettä, energiantuotantoa ja jätteiden käsittelyä. Maaperää pilaavista toiminnoista suurimpia ovat esimerkiksi polttoaineen jakelu ja kaatopaikat sekä korjaamot, romuttamot ja maalaamot. Sahojen ja kyllästämöiden osuus kaikista maaperää pilaavista toiminnoista on noin kuusi prosenttia. (Vauhkonen 2003.)

Mikkelissä toimi 1900-luvun alusta vuoteen 1982 saakka ratapölkkyjen kyllästämö. Kyllästämön toiminnan seurauksena alueen maaperä ja pohjavesi pilaantuivat puunsuoja-aineena käytetyllä kreosoottiöljyllä. Kreosootti sisältää ympäristölle ja ihmisille haitallisia polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä eli PAH-yhdisteitä. Aluetta on yritetty kunnostaa aiemminkin, esimerkiksi massanvaihdolla vuonna 2002. (Ramboll Finland Oy 2005.)

Vuonna 2005 aloitettiin koetoimintahanke alueelle sopivien kunnostusvaihtoehtojen selvittämiseksi. Tavoitteena oli kunnostaa pilaantunut alue niin, ettei terveydelle tai ympäristölle aiheutuisi riskiä pitkänkään ajan kuluessa. Alueen kunnostuksessa erityisen tärkeää oli lähellä sijaitsevan vedenottamon raakaveden laadun turvaaminen. Hankkeesta vastasivat Ratahallintokeskus ja Kapiteeli Oyj. Tutkimus- ja selvitystyöt tehtiin Ramboll Finland Oy:ssä. Tutkittuja kunnostusmenetelmiä olivat kreosootin biologinen hajottaminen (Nordic Envicon Oy), pohjaveden pumppaus ja käsittely (Niska & Nyssönen Oy) sekä reaktiivinen seinämä, Biowall (Doranova Oy). (Ratahallintokeskus 2004.)

Nordic Envicon Oy:n, Helsingin yliopiston Ympäristöekologian laitoksen ja TeamProtection Baltic A/S:n muodostaman tutkimusryhmän ehdotus alueen maaperän ja pohjaveden kunnostamiseen oli biologinen *in situ* –menetelmä tehostettuna pohjaveden pumppauksella ja käsittelyllä. Lisäksi puhdistusta

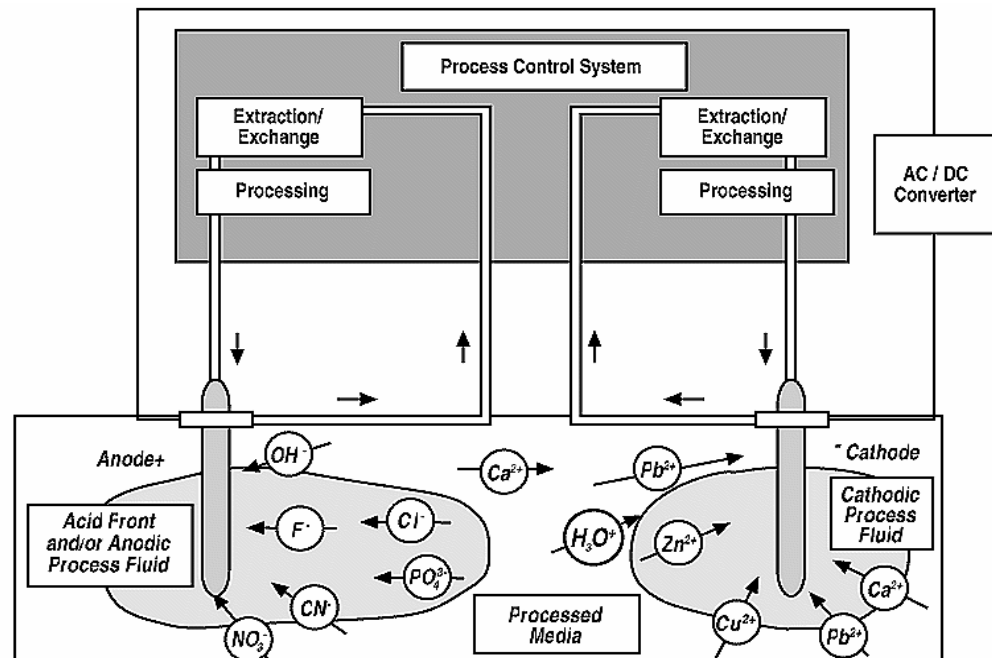
tehostettiin maaperää lämmittämällä. Puhdistukseen vaikuttavia tekijöitä tutkittiin projektin aikana laboratorio-olosuhteissa. Käytännön toteutuksen mahdollisuuksia tutkittiin kenttäkokeessa.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli saada tietoa, jota voitaisiin hyödyntää pilotmittakaavan koekunnostuksessa. Tavoitteena oli selvittää elektrokineettisen menetelmän soveltuvuus pilaantuneelle maalle sekä arvioida kohteesta rikastetun mikrobikannan soveltuvuutta kreosottiöljyn hajotukseen. Kreosotilla pilaantuneen maan puhdistautumista mallinnettiin koereaktoreissa. Kenttäkokeessa tarkoituksena oli tutkia ja varmistaa laboratoriokokeiden kautta saatujen tietojen toimivuus käytännön mittakaavassa. Kenttäkokeessa tutkittiin elektrokineettisen pumppauksen toimivuutta, maan lämpötilan nousua, pohjaveden käsittelyä bioreaktorissa sekä haitta-ainepitoisuuksien vähenemistä. Koekunnostuksen perusteella tavoitteena oli tarkentaa suunnitelmia ja mitoitusta kohteen mahdollista täysimittaista kunnostamista varten.

2 MAAN BIOLOGINEN PUHDISTAMINEN ELEKTROKINETIIKAN AVULLA

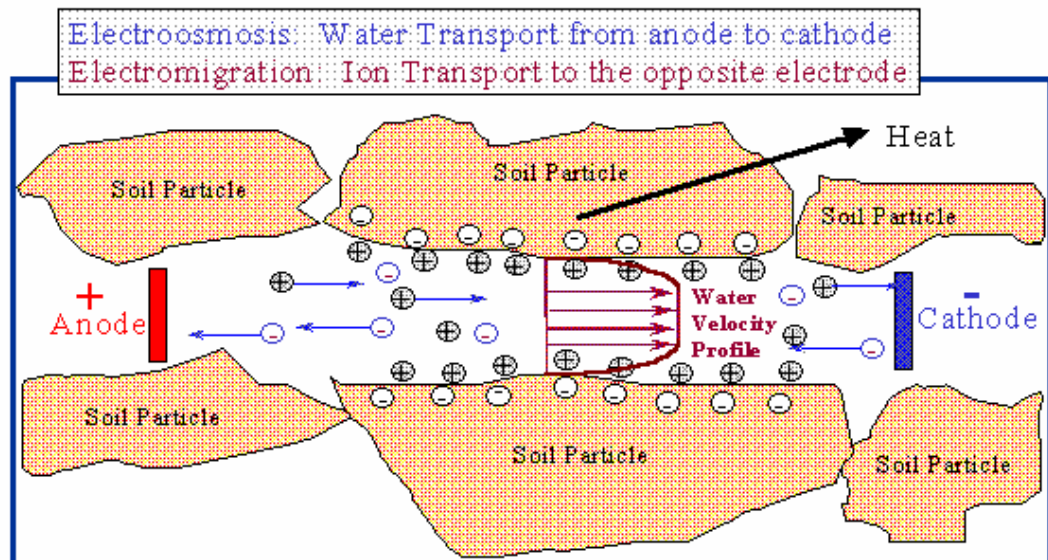
2.1 Elektrokineettiset menetelmät

Elektrokineettisessä menetelmässä maahan asetetaan elektrodit, joiden välillä kulkee heikko tasavirta. Sähkövirran vaikutuksesta varautuneet aineet siirtyvät kohti elektrodeja. Positiivisesti varautuneet ionit kulkeutuvat kohti katodia ja negatiivisesti varautuneet ionit kohti anodia. Anodin ympärille muodostuu sähkövirran johdosta hapan vyöhyke ja katodin ympärille emäksinen vyöhyke. (Federal Remediation Technologies Roundtable.) pH:n muutokset johtuvat veden elektrolyysistä. Anodilla vesi hapettuu, jolloin vapautuu happea (O_2) ja muodostuu protoneita (H^+). Katodilla puolestaan vapautuu vetykaasua (H_2) ja muodostuu hydroksyyli-ioneja (OH^-). (Athmer & Huntsman 2004.) Elektrokineettisen menetelmän periaate on esitetty kuviossa 1.



KUVIO 1. Elektrokineettisen menetelmän periaate (Federal Remediation Technologies Roundtable)

Haitta-aineet kulkeutuvat sähkökentässä pääasiassa elektro-osmoosin, elektromigraation ja elektroforeesin vaikutuksesta (kuvio 2). Elektro-osmoosissa ioneja sisältävä vesi liikkuu kohti katodia. (Probstein & Hicks 1993, 498.) Maalla on tyypillisesti negatiivinen pintavaraus, joten kationit järjestäytyvät riviin maapartikkeleiden pinnalle. Sähkövirran vaikutuksesta kationit alkavat kulkeutua kohti katodia, kuljettaen samalla vettä mukanaan. (Athmer & Huntsman 2004.) Ionien varauksella, koolla ja polaarisuudella sekä vesivirran voimakkuudella on vaikutusta ionien liikkumiseen. Vesi voi myös kuljettaa varauksettomia orgaanisia ja epäorgaanisia aineita mukanaan. (Federal Remediation Technologies Roundtable.) Elektromigraatiossa yksittäiset ionit kulkeutuvat kohti vastakkaismerkkisiä elektrodeja. Elektroforeesissa taas ioneja suuremmat varaukselliset hiukkaset liikkuvat sähkökentässä (Latostenmaa, Sillanpää, Määttä & Hurme 2000, 22).



KUVIO 2. Elektro-osmoosin ja elektromigraation periaatteet (Athmer & Huntsman 2004)

Elektrokineettinen menetelmä toimii parhaiten savimaassa, jossa on negatiivinen pintavaraus. Menetelmä soveltuu myös hiekalle, siltille, moreenille, orgaaniselle maalle ja sedimentille. (Penttinen 2001, 31.) Elektro-osmoosi on tehokasta vain hienorakeisessa, huonosti vettä läpäisevässä maassa. Elektromigraatio taas sopii sekä karkealle että hienorakeiselle maalle, sillä elektromigraatio ei riipu maan huokosten koosta. Tiiviissä maassa elektroforeesin merkitys on rajallinen. (Probstein & Hicks 1993, 498).

Elektrokineettinen menetelmä toimii hyvin, kun käsiteltävä maa on riittävän kostea. Maassa ei tulisi olla metalliesineitä tai muita suuria kappaleita, jotka voivat haitata puhdistusta. Lisäksi orgaanisten aineiden tulee olla liuenneina tai dispergoituneina maaperän huokosveteen, jotta aineet kulkeutuisivat elektro-osmoosilla. (Latostenmaa ym. 2000, 22.)

Elektrokinetiikkaa voidaan käyttää *in situ* (maata siirtämättä), on site (paikan päällä) tai *ex situ* (maan siirto muualle) -käsittelyissä. Haitta-aineiden leviämistä ympäristöön on tarkkailtava, kun käytetään *in situ* - käsittelyä. On site- tai *ex situ* - tapauksissa käsittelyalustan on oltava tiivis ja mahdolliset suotovedet on otettava talteen ja tarvittaessa käsiteltävä. (Penttinen 2001, 30.)

Elektrokineettisillä menetelmillä voidaan käsitellä maata, joka on pilaantunut metalleilla, anioneilla tai polaarilla orgaanisilla yhdisteillä. Metalleilla pilaantuneen maaperän kohdalla haitta-aineet yleensä poistetaan. Haitta-aineet kulkeutuvat maaperässä elektrodeja kohti, jolloin haitta-aineita voidaan poistaa muun muassa elektrodien läheisyydessä olevaa vettä pumppaamalla. Ioneja voidaan myös saostaa tai kompleksoida. (Federal Remediation Technologies Roundtable.)

Elektrokinetiikkaa voidaan käyttää myös biologisen hajotuksen tehostajana orgaanisten yhdisteiden käsittelyssä. Bioelektrokinetiikassa haitta-aineita ei poisteta maasta. Käsittelyssä haitta-aineet irtoavat maapartikkeleista, jolloin aineiden saatavuus paranee ja mikrobit pystyvät hajottamaan niitä. (Penttinen 2001, 30.)

Tutkimusta on tehty esimerkiksi mikrobien levittämisestä maahan elektro-osmoosin avulla. Elektro-osmoosia voidaan tutkimuksen mukaan käyttää mikrobien levittämiseen erilaisissa maatyypeissä silloinkin, kun hydraulinen pumppaus on tehotonta. Sähkövirran vaikutuksesta maa myös lämpenee, jolloin bioremediaatio eli biologinen puhdistus on mahdollista ympäri vuoden. (Suni & Romantschuk 2004, 56.)

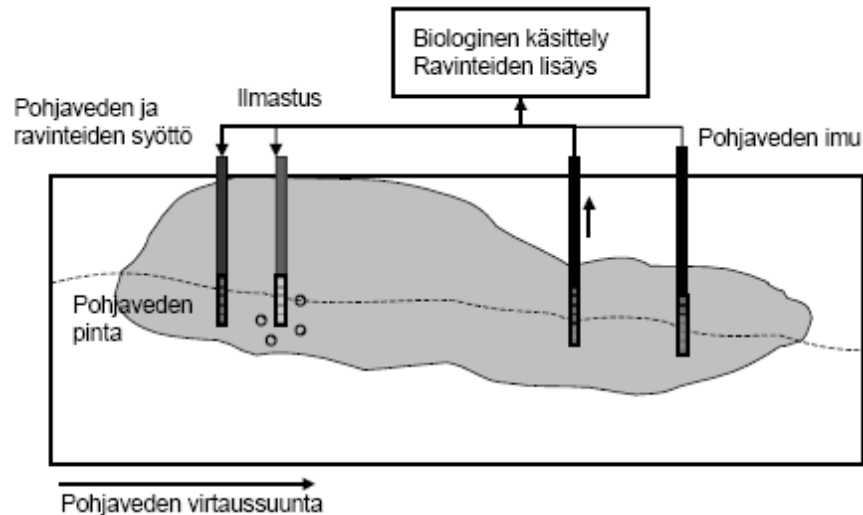
2.2 Tehostettu biologinen puhdistus

Tehostetun biologisen puhdistuksen tavoitteena on haitta-aineiden luonnollisen hajoamisen optimointi. Samalla käsittelyllä voidaan puhdistaa sekä maaperä että pohjavesi. Maaperän ja pohjaveden luontaiset mikrobit tarvitsevat elääkseen ravinteita, joista tärkeimpiä ovat fosfori ja typpi. Ravinteiden lisäksi maahan syötetään myös happea tai elektronidonoreita. Hajoamisolosuhteet vaihtelevat haitta-aineiden mukaan. (Penttinen 2001, 14.)

Biologinen puhdistus soveltuu orgaanisten haitta-aineiden, kuten dieselöljyn, bensiinin, kreosoottiöljyn, PAH-yhdisteiden ja kloorattujen hiilivetyjen pilaaman maan puhdistamiseen. Hiekka ja orgaaninen maa sopivat hyvin biologiseen puhdistamiseen, mutta tiiviiseen maaperään menetelmä ei sovellu. *In situ* -menetelmää voidaan käyttää silloin, kun maaperän kaivaminen on teknisesti vaikeaa ja kallista. (Penttinen 2001, 14–15.) Bioremediaatio on erityisen tehokasta maan pinnan lähellä, jossa happea on saatavilla ja orgaanisen aineksen määrä on melko korkea (Suni & Romantschuk 2004, 51).

Ravinteiden ja muiden aineiden syöttäminen maaperään voi tapahtua injektointikaivojen avulla tai pilaantunutta pohjavettä kierrättämällä (kuvio 3). Jälkimmäisessä tavassa pohjavesi pumpataan maan pinnalle, jolloin siihen lisätään tarvittavat aineet. Tämän jälkeen vesi syötetään takaisin maaperään. Kunnostuksessa tarvittavat kaivot ja putkilinjat sijoitetaan maan alle, suojaan jäätymiseltä ja

mekaanisilta vaurioilta. Kunnostusprosessia säädetään seurannan perusteella.
(Penttinen 2001, 14.)



KUVIO 3. Tehostetun biologisen puhdistuksen periaate (Penttinen 2001)

Biologisen puhdistuksen rajoituksia ovat mikrobeille myrkylliset haitta-aineiden pitoisuudet sekä haitta-aineiden muuttuminen entistä haitallisimmiksi.

Injektointikaivot tai maahuokokset saattavat tukkeutua biomassan kasvun tai raudan saostumisen seurauksena. (Federal Remediation Technologies Roundtable.) Lisäksi pilaantunut alue voi laajentua pohjaveden kierrätyksen ja ravinneliuosten injektoinnin seurauksena. Suomessa maaperän ja pohjaveden lämpötila on alhainen, mikä osaltaan hidastaa hajotusta. (Penttinen 2001, 15.)

Bioremediaatiota rajoittavia tekijöitä ovat myös usein ravinteiden puute tai niiden epäoptimaalinen tasapaino, haitta-aineiden huono biosaatavuus sekä hapen ja haitta-aineita hajottavien mikrobien vähäisyys (Romantschuk, Sarand, Petänen, Peltola, Jonsson-Vihanne, Koivula, Yrjälä & Haahtela 2000, 181). Ongelmana on ravinteiden ja muiden tarvittavien aineiden riittämätön levittäminen käsiteltävälle alueelle.

Aineiden tehokasta levittämistä ja kulkeutumista maassa haittaavat ohjautuvuus eri

virtausreiteille, heterogeenisyys, adsorptio, maan kemialliset reaktiot ja biologinen käyttö. (Acar, Rabbi, Ozsu, Gale & Alshawabkeh.1996, 41.)

3 KREOSOOTTI HAITTA-AINEENA

3.1 Polysykliset aromaattiset hiilivedyt

Polysykliset aromaattiset hiilivedyt eli PAH-yhdisteet ovat hiiltä ja vetyä sisältäviä orgaanisia yhdisteitä, joissa on kaksi tai useampi bentseenirengas. PAH-yhdisteitä muodostuu orgaanisen aineksen epätäydellisen palamisen seurauksena, esimerkiksi metsäpaloissa, liikenteessä ja jätteiden polttamisessa (Johnsen, Wick & Harms 2004). Maaperään PAH-yhdisteitä joutuu myös raakaöljyn, hiilitervan ja kreosootin käytön ja vuotojen yhteydessä. (Adriano, Bollag, Frankenberger & Sims 1999, 92).

PAH-yhdisteiden joutuminen ympäristöön on huolestuttavaa, sillä joidenkin PAH-yhdisteiden on todettu olevan toksisia, mutageenisia ja karsinogeenisiä. Alle neljä bentseenirengasta sisältävät PAH-yhdisteet voivat olla akuuttisesti ja kroonisesti toksisia, ja neljän tai useamman bentseenirenkaan sisältävät PAH-yhdisteet voivat olla karsinogeenisiä. (Adriano ym. 1999, 684.)

3.2 PAH-yhdisteiden hajoaminen

Eri tutkimusten mukaan maassa PAH-yhdisteille voi tapahtua foto-oksidaatiota, haihtumista, liukenemista, adsorptiota ja biohajoamista. Foto-oksidaation merkitys on vähäinen, sillä öljyt yleensä valuvat syvälle maaperään. (Adriano ym. 1999, 95). PAH-yhdisteiden haihtuvuus ja vesiliukoisuus ovat melko vähäisiä ja vähenevät renkaiden lukumäärän kasvaessa. Haihtumista tapahtuu merkittävästi vain kaksi- ja kolmirenkaisissa yhdisteissä, kun yhdisteet ovat imeytyneet maahan. Kaksi-, kolme- ja nelirenkaiset yhdisteet ovat biosaatavampia ja liikkuvampia kuin viisi- ja

kuusirenkaiset yhdisteet. Nämä ominaisuudet vaikuttavat PAH-yhdisteillä pilaantuneen maan bioremediaatioon. (Adriano ym. 1999, 686.)

Hiilivetyjä hajottavia mikrobeja tunnetaan paljon ja niitä on löydetty erilaisista ympäristöistä. PAH-yhdisteet voivat toimia monien mikrobien ainoana hiilen ja energian lähteenä, mutta luultavasti hajottajamikrobit tarvitsevat myös muita hiilen ja energian lähteitä PAH-yhdisteiden hajottamiseksi. Useiden tutkimusten mukaan kaikki kaksi- ja kolmirenkaiset PAH-yhdisteet sekä neljärenkaisista yhdisteistä pyreeni ja fluoranteeni voivat mineralisoidua hiilidioksidiksi ja vedeksi, kun yhdisteet toimivat ainoana hiilen lähteenä. Kaikki muut PAH-yhdisteet biohajoavat vain kometabolisesti. (Adriano ym. 1999, 102, 687.) Kometabolisessa PAH-yhdisteiden hajoamisessa energiaa tai hiiltä ei jää solun käyttöön (Johnsen ym. 2004, 74).

Maaperässä PAH-yhdisteet ovat heterogeenisesti jakautuneena. Yhdisteet voivat olla absorboituneina orgaanisen partikkelin sisälle tai sijaita pienissä huokosissa, joihin mikrobit eivät pääse käsiksi. Bakterisolut jäävät alle 0,2–0,8 µm olevien huokosten ulkopuolelle. Pahoin pilaantuneissa kohteissa PAH-yhdisteet esiintyvät tyypillisesti pieninä pisaroina, joilla on tilavuutensa nähden pieni pinta. Myös tämä rajoittaa mikrobien pääsyä PAH-yhdisteiden luo. Maaperässä ei myöskään tapahdu sekoittumista. Molekyylien tehokas diffuusio maassa on monta suuruusluokkaa pienempää kuin vedessä. (Johnsen ym. 2004, 73.)

3.2 Kreosootti

Kreosootti on mustan tai ruskean väristä, öljymäistä nestettä, jolla on oma tunnusomainen hajunsa. Kreosootin kiehumislämpötila on 200–400 °C. Leimahduslämpötila on kreosootilla yli 66 °C ja itsesyttymislämpötila 335 °C. Kreosootti on tiheydeltään 1,0–1,17 g/cm³. Aineen liukoisuus veteen on erittäin huono. (Työterveyslaitos 2003.)

Kreosootti on valmistettu bitumipitoisesta kivihielestä korkean lämpötilan avulla ja se sisältää haitallisia polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä. Kreosootti sisältää PAH-yhdisteistä pääasiassa kaksi-, kolme-, ja nelirenkaisia yhdisteitä, mutta kreosootissa on myös pienempiä määriä viisi- ja kuusirenkaisia PAH-yhdisteitä. (Adriano ym. 1999, 720.)

Kreosootille voi altistua hengitysteitse, ihon kautta ja nieltynä. Kreosootti ärsyttää silmiä, ihoa sekä hengitysteitä ja aineen nieleminen voi johtaa kuolemaan. Kreosootti on myös todennäköisesti syöpää aiheuttava aine. Kreosoottia ei saa päästää ympäristöön, sillä aine on myrkyllistä vesieliöille ja voi aiheuttaa varaa ympäristölle. (Työterveyslaitos 2003.)

Kreosoottia on käytetty kyllästämöissä puunsuoja-aineena estämässä puun lahoamista. Valtioneuvoston asetuksessa (8/2003) rajoitettiin kreosootin ja sillä käsitellyn puun käyttöä ja markkinointia vuoden 2003 heinäkuun alusta lukien. Asetuksen mukaan kreosoottia ja kreosoottilla käsiteltyä puuta saa käyttää vain teollisuudessa ja ammattikäytössä. Kreosootin käyttökohteita voivat olla esimerkiksi rautatiet, sähkö- ja puhelinpylväät sekä satamien ja vesiväylien rakentaminen.

4 TUTKIMUSKOHDE JA NÄYTTEENOTTO

4.1 Kyllästämöalue

Mikkelin Urpolassa sijainneen Valtion Rautateiden kyllästämön toiminnan johdosta lähialueiden maaperä ja pohjavesi pilaantuivat kreosoottiöljyllä. Kyllästämölaitoksen ja varastoalueiden sekä kyllästämön länsipuolella sijaitsevan suoalueen pintakerrosten on todettu pilaantuneen orgaanisilla haitta-aineilla. Kyllästämölaitoksen kohdalla ja suoalueella maaperän pilaantuneisuus ulottuu

pohjavesipinnan alapuolelle, kalliopintaan saakka. Kreosoottiöljyä on myös havaittu kyllästämölaitoksen koillispuolella kallioruhjeessa. (Ramboll Finland Oy 2005.)

Kyllästämön pohjoisosan pintakerros on täytemaata, johon on sekoittunut sepeliä, soraa ja hiekkaa. Kyllästämörakennuksen alueella täyttökerrokset ovat paksuimmillaan 3-9 metriä. Alueen perusmaa on hiekkaa. Kyllästämöalueen länsiosan suoaluetta on osittain kaivettu ja täytetty hiekalla. Täyttökerroksen alla on turvetta ja perusmaana hiekkaa, soraa ja moreenia. (Ramboll Finland Oy 2005.)

Kyllästämöalueen sijainti on esitetty kuviossa 4. Entisellä soranottoalueella sijaitseva kyllästämöalue on kooltaan noin 3,7 hehtaaria. Nykyään kyllästämöalueen pohjoisosa on tasattu ja kaikki kyllästämörakennukset on purettu. Alueella on VT5-tiealue, katuja ja viheralueita. Kyllästämöalueen eteläosassa on tehty massanvaihto vuonna 2002. Kyllästämöalueelta pohjavesi virtaa noin 1,5 kilometrin päässä olevaa Pursialan vedenottamoaa kohti. (Ramboll Finland Oy 2005.)



KUVIO 4. Entisen kyllästämoalueen sijainti sekä pohjaveden oletettu ja mahdollinen virtausreitti Pursialan vedenottamoa kohti (Ramboll Finland Oy 2005)

4.2 Näytteenotto

Mikkelistä haettiin kesäkuussa 2005 maanäytteitä laboratorionäytteiksi varten.

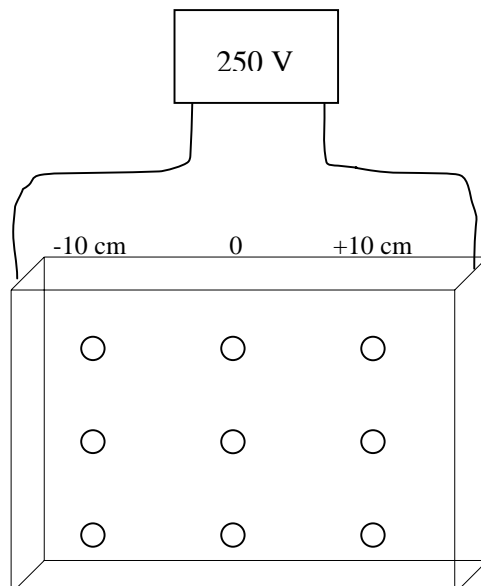
Maanäytteistä kaksi oli otettu tulevalta koekunnostusalueelta, entisen kyllästämöalueen vierestä (kuva 5). Näytteet oli otettu kokoomanäytteinä 1-3 ja 4,5 metrin syvyydeltä (rakennus 1-3 m ja rakennus 4,5 m).

5 ELEKTRO-OSMOOSIN TOIMIVUUDEN TESTAUS MIKROKOSMEISSA

5.1 Mikrokosmikokeen koejärjestely

Mikrokosmikokeen tarkoituksena oli selvittää, voiko tutkimuksen kohteena olevassa maassa hyödyntää elektro-osmoosia. Kun neste liikkuu sähkövirran vaikutuksesta, anodi kuivuu ja kosteus lisääntyy katodilla. Elektro-osmoosin toimiessa maahan muodostuu siis kosteusgradientti. Mikrokosmeissa vaakasuoran kosteusgradientin muodostumista seurattiin määrittämällä maan kuivapaino.

Mikrokosmit (kuvio 6) olivat tilavuudeltaan noin kolme litraa (28 cm x 20 cm x 5 cm). Niissä oli irrotettava etuseinä, ja molemmissa päissä oli elektrodit. Kokeissa neljään mikrokosmiin laitettiin kreosootilla pilaantunutta hiekkaa (rakennus 4,5 m). Mikrokosmikokeissa käytettiin kyllästämörakennuksen vierestä kaivettua maata, sillä tuleva kenttäkoe sijaitisi samalla alueella.



KUVIO 6. Mikrokosmi ja näytteenottokohdat

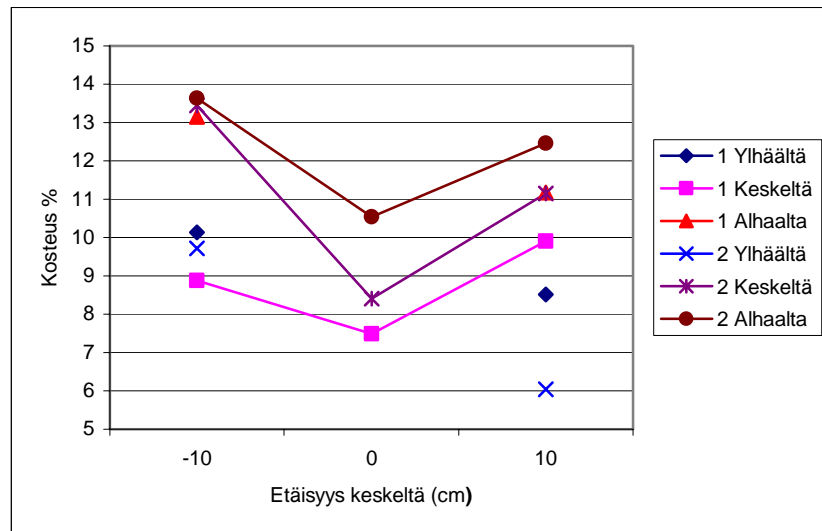
Aluksi puskuri-ravinne-liuosta (10 mM K_2HPO_4 + 10 mM NaH_2PO_4 + 0,1 g urea-N/l) lisättiin maan päälle niin paljon, että maa saturoitui. Tämän jälkeen kahteen mikrokosmiin kytkettiin virta (liite 1) ja kaksi toimi kontrolleina ilman virtaa. Koe suoritettiin kolmella eri jännitteen arvolla, jotka olivat 50, 150 ja 250 voltia.

Seuraavana päivänä mikrokosmeista otettiin näytteitä (kuvio 6). Näytteet otettiin mikrokosmista yhdeksästä eri kohdasta; keskeltä, molemmilta puolilta (katodilta -10 cm ja anodilta +10 cm etäisyydeltä keskustasta) sekä kolmelta eri syvyydeltä. Näytteistä määritettiin kuiva-ainepitoisuus kuivaamalla näyte 105 °C:ssa yön yli.

5.2 Vaakasuoran kosteusgradientin muodostuminen

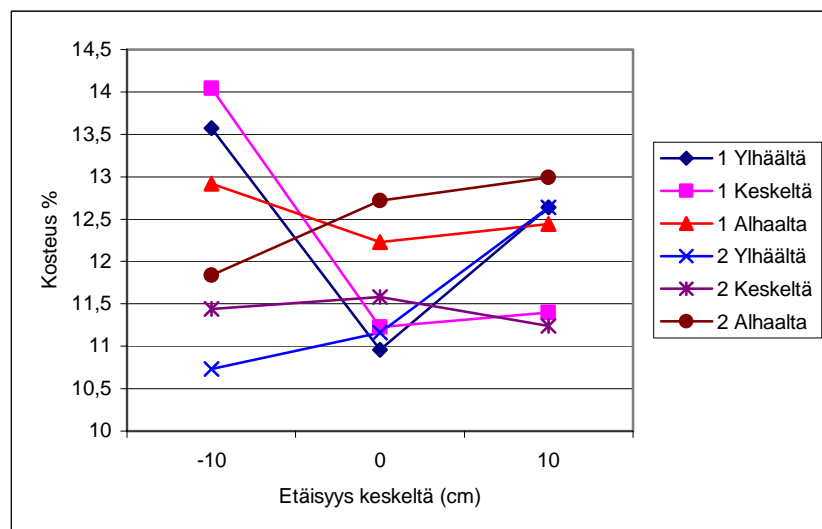
Selvimmät tulokset mikrokosmikokeessa saatiin 250 voltilla. Ennen sähkövirran kytkemistä kosteuspitoisuus oli mikrokosmeissa 9,43 % (1) ja 10,33 % (2). Kokeen alussa virta oli mikrokosmeissa 50–60 milliampeeria ja teho 13–15 wattia. Kokeen loppupuolella virta laski 30 milliampeeriin, tehon ollessa 8 wattia. Maan lämpötila nousi kokeen aikana yli 30 °C:een. Kontrolleissa maan kosteuspitoisuudet kastelun jälkeen olivat 11,16 % (1) ja 10,02 % (2). Lämpötila kontrolleissa oli 23 °C:ta.

Maan kosteuspitoisuudet rinnakkaisissa mikrokosmeissa 250 voltin jännitteellä on esitetty kuviossa 7. Kosteuspitoisuus oli katodilla (-10 cm) melkein kaikissa näytteissä suurempi kuin anodilla. Anodilta ja katodilta otetut näytteet erosivat kosteuden suhteen toisistaan kuitenkin hyvin vähän, vain muutamia prosentteja. Selvän kosteusgradientin muodostuessa ero anodin ja katodin välillä tulisi olla suurempi. Kosteuspitoisuuskäyrien kulmakertoimien keskiarvot olivat ylhäällä 0,13, keskellä 0,03 ja alhaalla 0,09.



KUVIO 7. Kosteuspitoisuudet rinnakkaisissa mikrokosmeissa 250 voltilla

Rinnakkaisten kontrollien kosteuspitoisuudet on esitetty kuviossa 8. Kontrolleissa, joissa ei ollut sähköä, kosteuspitoisuudet eivät noudattaneet mitään tiettyä suuntausta. Käyrien kulmakertoimien keskiarvot olivat ylhäällä -0,02, keskellä 0,07 ja alhaalla -0,02.



KUVIO 8. Kosteuspitoisuudet rinnakkaisissa kontrolleissa

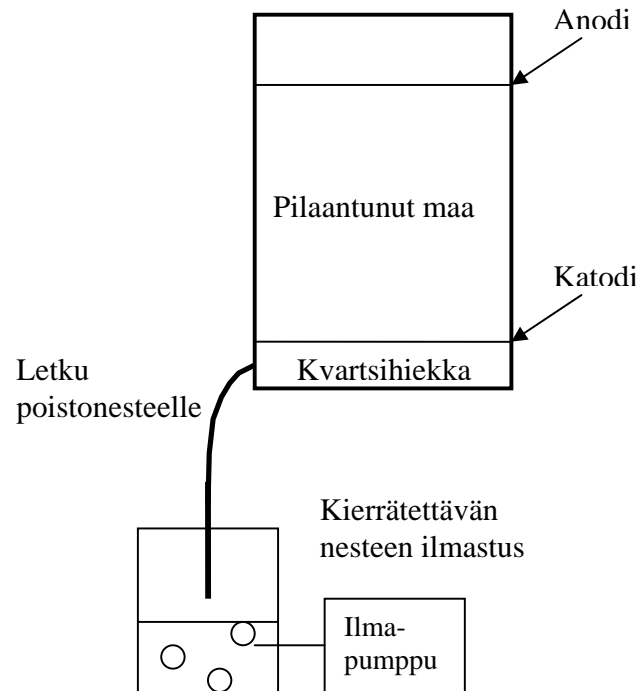
Tehdyn kokeen perusteella voitiin todeta, ettei tutkittavassa maassa pystytä aikaansaamaan hyödynnettävää elektro-osmoottista efektiä. Heikko vaakasuora kosteusgradientti kuitenkin muodostui. Luotettavampien tulosten saamiseksi kokeen kesto olisi voinut olla pidempi.

6 MAAN PUHDISTUS LABORATORIOMITTAKAAVAN KOEREAKTOREISSA

6.1 Kooreaktorit

Laboratoriomallinnus tehtiin neljässä noin 20 litran reaktorissa (kuva koejärjestelystä liitteessä 2). Reaktorit olivat lämpöeristettyjä, muovisia kylmälaukkuja. Reaktoreiden pohjalle laitettiin muutaman senttimetrin paksuinen kerros kvartsihiekkää, jonka päälle asetettiin muovinen, rei'itetty levy. Näiden päälle laitettiin rautalankaverkkoa katodiksi. Reaktorit täytettiin kreosotilla pilaantuneella maalla (reaktori 1 = suo 3 m, reaktori 2 = suo 4 m, reaktori 3 = rakennus 1-3 m, reaktori 4 = rakennus 4,5 m). Maan päälle laitettiin vielä rautalankaverkkoa anodiksi. Rautalankaverkot eli elektrodit yhdistettiin virtalähteeseen kuparijohtimilla.

Reaktoreiden alaosassa oleviin reikiin laitettiin teräspuikot ja muoviletkut, joiden kautta reaktoreiden pohjalle kertyvä neste saatiin ulos. Reaktoreista ulostullutta nestettä ilmastettiin kuplituskivien ja ilmapumpun avulla. Reaktoreihin asennettiin myös lämpötilamittarit, joiden avulla reaktoreiden lämpötilaa seurattiin nesteen lisäyksen yhteydessä. Reaktorin periaate on esitetty kuviossa 9.



KUVIO 9. Reaktorin periaate

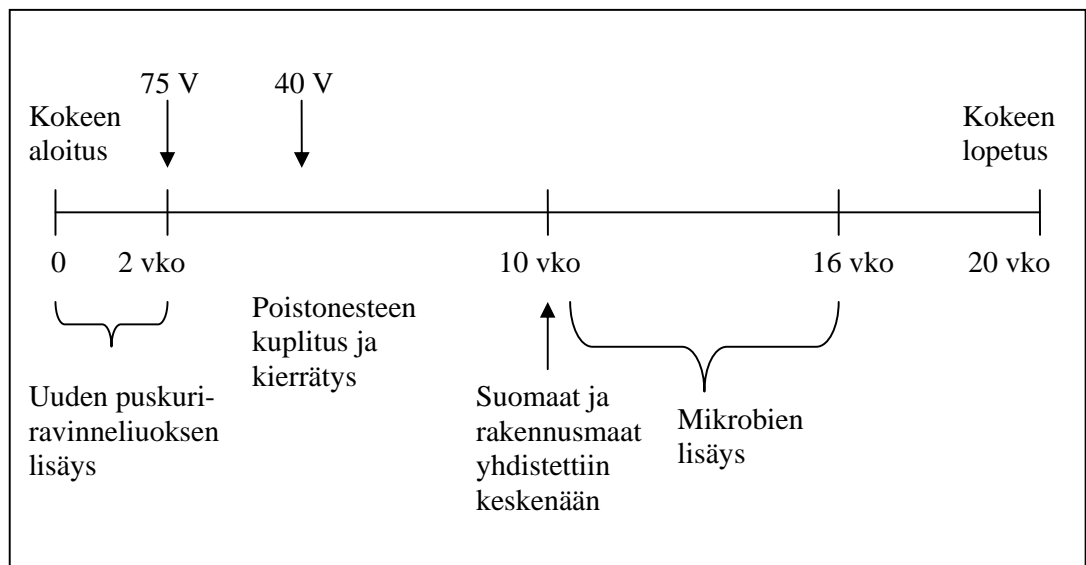
6.2 Koejärjestelyt ja kokeen kulku

Reaktoreihin lisättiin puskuri-ravinneliuosta (10 mM K_2HPO_4 + 10 mM NaH_2PO_4 + 0,1 g urea-N/l) 200 ml neljä kertaa päivässä kahden viikon ajan. Puskuri-ravinneliuos sisältää mikrobeille välttämättömiä ravinteita, typpeä ja fosforia. Puskuri myös tasoittaa mahdollisesti muodostuvaa pH gradienttia.

Kahden viikon jälkeen reaktoreihin kytkettiin tasajännite. Alussa jännite oli 75 voltia, mutta lämpötila reaktoreissa nousi kuitenkin korkeaksi ($> 30\text{ °C}$), ja jännite laskettiin 40 volttiin. Tällöin lämpötila oli reaktoreissa 23–27 °C. Kokeen aikana reaktoreihin lisättiin reaktoreista läpi tullutta ja ilmastettua ravinneliuosta samoin kuin kokeen alussa. Poistonesteeseen lisättiin tarvittaessa ureaa.

Kymmenen koeviikon jälkeen reaktoreihin johtuva virta oli niin matala, että reaktoreiden pohjalla olevien katodien tila päätettiin tarkistaa. Reaktorit purettiin ja täytettiin uudestaan. Samalla suomaat sekä rakennusmaat yhdistettiin ja sekoitettiin keskenään ja maat jaettiin rinnakkaisiksi näytteiksi reaktoreihin. (reaktori 1 = suo, reaktori 2 = suo, reaktori 3 = rakennus, reaktori 4 = rakennus).

Toisiin rinnakkaisiin suomaata ja rakennusmaata sisältäviin reaktoreihin (reaktorit 1 ja 3) lisättiin ravinneliuoksen lisäksi 200 ml mikrobisierrosta kreosoottirikastusviljelmästä kerran viikossa kuuden viikon ajan. Laboratoriokoe kesti yhteensä 20 viikkoa. Kokeen kulku on esitetty kuviossa 10.



KUVIO 10. Kokeen kulku

6.3 Seurattavat parametrit

Kokeen aikana reaktoreista otettiin näytteitä kerran viikossa. Maanäytteitä otettiin näytteenottokairalla 15 ml putkiin kolmelta syvyydeltä, reaktorin ylä-, keski- ja alaosasta. Myös letkuista ulos tulevasta nesteestä otettiin näytteet. Poistonesteen nitraatti- ja ammoniumpitoisuus mitattiin liuskojen (Merck) avulla ja happipitoisuus mitattiin happianturilla.

Näytteistä tehtiin mikrobien kvantitatiivinen määrittäminen maljaamalla 1/5 TGY yleisbakteerialustalle (1,0 g tryptoni, 0,5 g hiivauute, 0,2 g glukoosi, 15,0 g agar + 1000 ml tislattu vesi). TGY-alustaan lisättiin sykloheksimidiä (50 µg/ml) estämään sienten kasvua. Laimennoksia varten valmistettiin myös 0,9 % NaCl-liuosta. TGY-alusta ja NaCl-putket steriloitiin autoklaavissa 121 °C:ssa 20 minuutin ajan. Maljoja inkuboitettiin kaksi vuorokautta 25 °C:ssa.

Näytteistä mitattiin pH ja redox Scientific Instruments IQ150 pH –kenttämittarilla. Maanäytteistä määritettiin kuiva-ainepitoisuus kuivaamalla noin yksi gramma maata yli yön 105 °C:ssa. Myöhemmin näytteistä analysoitiin öljy- ja PAH-yhdisteet puhdistustuloksen selvittämiseksi.

6.4 Maanäytteiden analysointi kaasukromatografisesti

Maanäytteiden pilaantuneisuuden selvittämiseksi osa näytteistä analysoitiin Lahden tiede- ja yrityspuisto Oy:n tutkimuslaboratoriossa. Näytteistä määritettiin PAH-yhdisteet asetoni/heksaaniuuton jälkeen kaasukromatografisesti käyttämällä MS-detektoria. Yksittäisen PAH-yhdisteen määrittämissä raja oli 0,5 mg/kg ka. Näytteistä määritettiin myös öljy käyttäen asetoni/heksaaniuuttoa ja FI-detektoria standardin ISO16703 mukaisesti. Menetelmällä määritettiin poolittomien hiilivetyjen summa dekaanin ja tetrakontaanin väliltä. Öljyn määrittämissä raja oli 100 mg/kg ka.

Maanäytteistä määritettiin PAH-yhdisteiden pitoisuuksia myös itse Agilent Technologies 6890N –kaasukromatografilla (GC-FID). Määritetyt PAH-yhdisteet olivat naftaleeni, asenaftyleeni, asenafteeni, fluoreeni, fenantreeni, antraseeni, fluoranteeni, pyreeni, bentso(a)antraseeni, kryseeni, bentso(a)pyreeni, bentso(g,h,i)peryleeni, bentso(b)fluoranteenin ja bentso(k)fluoranteenin summa sekä indeno(1,2,3-cd)pyreenin ja dibentso(a,h)antraseenin summa.

Maanäytettä punnittiin Kimax-putkeen noin neljä grammaa. Putkeen lisättiin kaksi millilitraa asetonitriilin vesiliuosta (1:1) uutoksen puhdistamiseksi ja putkea sekoitettiin hyvin. Tämän jälkeen lisättiin neljä millilitraa natriumpyrofosfaattidekahydraatin vesiliuosta (0,05 M) ja sekoitettiin taas. Natriumpyrofosfaattiliuos tekee maanäytteen emäksiseksi, jolloin PAH-yhdisteet irtoavat näytteestä paremmin. Putkeen lisättiin vielä kaksi millilitraa tolueenia. Kimax-putket peitettiin alumiinifoliolla ja laitettiin ravistelijaan uuttumaan 16 tunnin ajaksi (yön yli). Ravistelun jälkeen putkia sentrifugoitiin noin viisi minuuttia. Tolueenifaasi siirrettiin Pasteur-pipetillä kaasukromatografian ruskeaan näyteampulliin.

Näytteiden lisäksi kaasukromatografilla ajettiin standardit, laadunvalvontaliuos, nollanäyte sekä laadunvalvontanäyte. Standardiliuokset (50, 250, 500, 1000 ja 2000 µg/l) valmistettiin pipetoimalla kaasukromatografian näyteampulliin tolueenia ja PAH-Mix 9 standardiliuosta (10 ng/µl), jolloin lopullinen tilavuus oli yksi millilitra. Laadunvalvontaliuos valmistettiin pipetoimalla 990 µl tolueenia ja 10 µl PAH-Mix 9 standardiliuosta (100 ng/µl) kaasukromatografian näyteampulliin. Nollanäyte käsiteltiin samoin kuin muut näytteet, mutta se ei sisältänyt maata. Laadunvalvontanäyte sisälsi asetonitriilin vesiliuosta, natriumpyrofosfaattidekahydraatin vesiliuosta, 20 µl PAH-Mix 9 standardiliuosta (100 ng/µl) ja tolueenia. Laadunvalvontanäyte uutettiin samoin kuin näytteet.

Kaasukromatografian uunin lämpötila oli alussa yhden minuutin ajan 80 °C:ta. Lämpötila nousi 10 °C:ta minuutissa, kunnes saavutti 250 °C:een lämpötilan. Tämän jälkeen lämpötila nousi jälleen 7 °C:ta minuutissa, kunnes lämpötila oli 280 °C:ta.

Lopuksi lämpötila nousi 20 °C:ta minuutissa 320 °C:een, jossa lämpötila pysyi 20 minuutin ajan. Tämän jälkeen kierros alkoi uudelleen alusta. Yhden näytteen ajaminen kesti yhteensä noin 45 minuuttia.

6.5 Kreosootia hyödyntävien mikrobien rikastaminen ja kasvatus

Kreosootilla pilaantunutta maata siirrettiin 100 grammaa kasvatuspulloihin, joissa oli 100 millilitraa 0,5 x M9-minimikasvualustaa (konsentraatti 5x M9: 30,0 g Na₂HPO₄, 15,0 g KH₂PO₄, 5,0 g NH₄Cl, 2,5 g NaCl + 1000 ml tislattu vesi). Pulloja inkuboitiin ravistelussa 16 °C:een lämpötilassa yhden viikon ajan. Kasvatusta laimennettiin siirtämällä 100 ml kasvatusta 400 ml M9-liemeen, joka oli valmistettu koealueen saastuneeseen pohjaveteen. Kasvatukseen lisättiin 1 M MgSO₄ ja 0,1 M CaCl₂ (0,1 %). Kasvatuksia jatkettiin, mutta bakteerikasvusto jäi laimeaksi. Kasvatukseen lisättiin myöhemmin 1 prosentti puhdasta kreosootia substraatiksi.

Suurempia massakasvatuksia jatkettiin 5-10 litran astioissa (liite 2). Kasvatuksia kuplitettiin ja sekoitettiin magneettisekoittimilla. Maljausten perusteella mikrobimäärä oli kasvatuksissa noin 10⁷ pesäkettä muodostavaa yksikköä millilitrassa (pmy/ml). Matala arvo voi johtua siitä, että vain osa kreosootilla kasvavista mikrobeista muodostaa pesäkkeitä TGY alustalla. Kasvatusliemessä mikrobit voivat myös muodostaa aggregaatteja. Mikroskoopin ja laskukammion avulla bakteerisolujen määräksi saatiin noin 10⁸ pmy/ml.

Mikrobikasvatuksia käytettiin laboratorio- ja kenttäkokeessa. Ennen koereaktoreihin lisäämistä mikrobeja puhdistettiin kreosootia sisältävästä kasvualustasta. Mikrobi-kasvatusta otettiin 50 ml putkiin, joita sentrifugoitiin 10 minuuttia 6000 rpm. Kreosoottipitoista nestettä dekantoiitiin pois ja mikrobit suspensoitiin ravinneliuokseen.

7 LABORATORIOMALLINNUKSEN TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

7.1 Lähtötiedot

Tutkimuksen kohteena olevien maiden lähtötiedot on esitetty taulukossa 1. Suoalueelta peräisin oleva maa oli selvästi karkeampaa kuin entisen kyllästämörakennuksen läheisyydestä kaivettu maa. Suoalueen maa oli myös selvästi pilaantuneempaa kuin rakennusmaa, mikä ilmeni öljy- ja PAH-pitoisuuksien lisäksi myös hajusta. Kuiva-ainepitoisuus oli kaikissa maanäytteissä melko korkea, yli 80 prosenttia. Maanäytteiden pH oli suomaisissa lähellä viittä ja rakennusmaissa kuuden tuntumassa. Redox oli kaikissa maissa positiivinen. Suomaisissa redox oli suurempi kuin rakennusmaissa. Mikrobimäärät olivat maanäytteissä luokkaa 10^5 pmy/g.

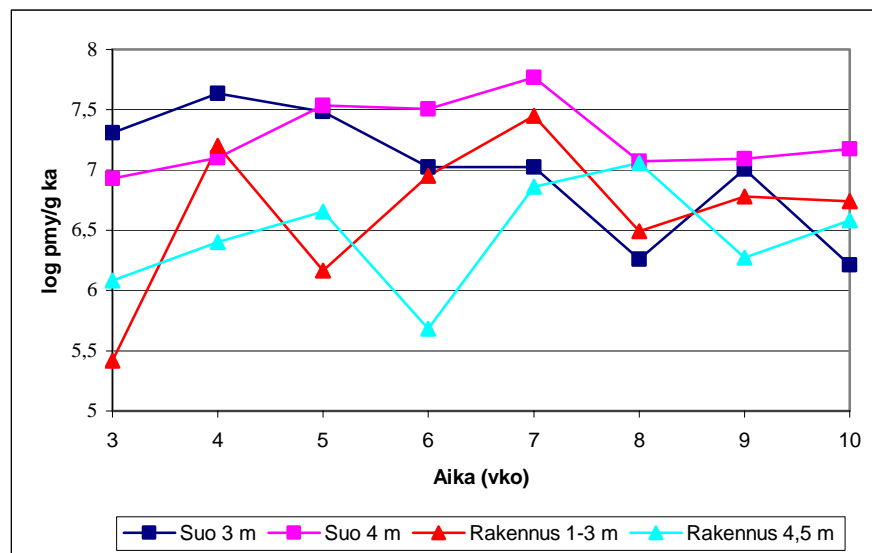
TAULUKKO 1. Tutkittavien maanäytteiden lähtötiedot

	Suo 3 m	Suo 4 m	Rakennus 1-3 m	Rakennus 4,5 m
Maatyyppi	Karkea hiekka/sora	Karkea hiekka/sora	Hiekka	Hiekka
Kuivapaino (%)	81,2	96,1	96,1	94,9
pH	5,03	4,87	5,69	6,22
Redox (mV)	116,2	125,6	75,3	45,1
Mikrobimäärä (log pmy/g ka.)	5,3	5,1	5,3	6,2
Kreosootin haju	Voimakas	Voimakas	Ei hajua	Mieto
Öljy (mg/kg ka.)*	740	1600	< 100	250
PAH (mg/kg ka.)*	502,9	931,9	57,2	213,1

* Analysoitu Lahden tiede- ja yritysruiston tutkimuslaboratoriossa

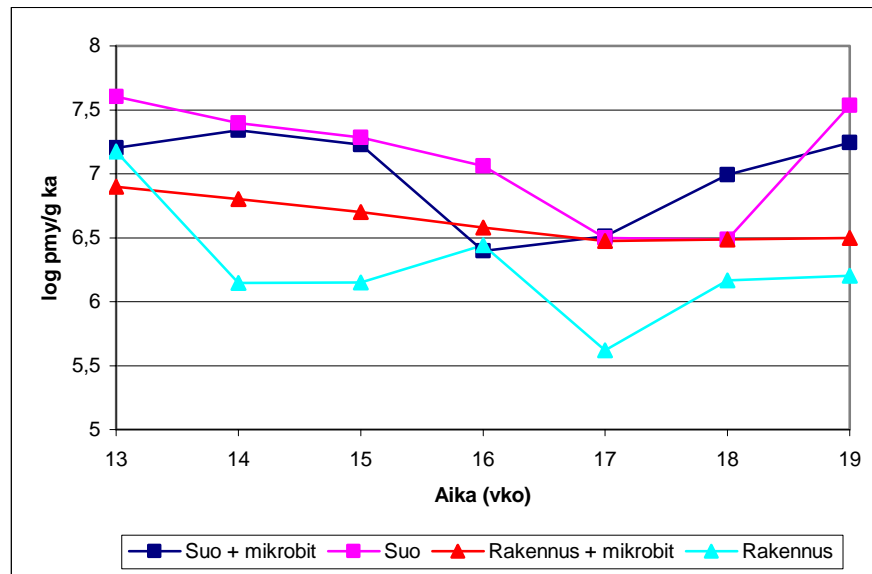
7.2 Mikrobimäärät sekä hiili- ja typpipitoisuudet

Kuviossa 11 on esitetty reaktoreissa olevien maiden mikrobimäärät viikkojen 3-10 aikana. Mikrobimäärät on laskettu ylhäältä, keskeltä ja alhaalta otettujen näytteiden mikrobimäärien keskiarvoina (liite 3). Mikrobimäärät olivat kaikissa näytemaissa melko korkealla tasolla kokeen alusta asti. Mikrobimäärät vaihtelivat 10^5 ja 10^7 pmy/g välillä. Suomaassa mikrobipitoisuudet olivat ensimmäisten viikkojen ajan hieman korkeammalla tasolla kuin rakennusmaassa.



KUVIO 11. Mikrobimäärät (log pmy/g kuiva-ainetta) keskiarvoina reaktoreista otetuissa maanäytteissä viikkojen 3-10 aikana

Maanäytteiden mikrobimäärät keskiarvoina viikkojen 10–19 aikana on esitetty kuviossa 12. Mikrobien lisäyksellä ei näyttänyt olevan juurikaan vaikutusta maanäytteiden mikrobipitoisuuksiin. Mikrobipitoisuuksissa ei ollut merkittävää eroa rinnakkaisten reaktoreiden välillä.



KUVIO 12. Mikrobimäärät (log pmy/g kuiva-ainetta) keskiarvoina reaktoreissa otetuissa maanäytteissä viikkojen 13–19 aikana

Myös poistonesteiden mikrobimäärät suomaassa olivat kokeen alussa korkeampia kuin rakennusmaassa. Poistonesteiden mikrobipitoisuus oli suomaiden kohdalla keskimäärin 10^4 pmy/ml ja rakennusmaassa 10^3 pmy/ml. Kokeen loppuaikana poistonesteiden mikrobimäärissä ei näkynyt selviä eroja rinnakkaisten reaktoreiden välillä. Poistonesteiden mikrobimäärä oli suomaassa ja rakennusmaassa keskimäärin 10^5 pmy/ml.

Osasta maanäytteistä määritettiin hiili- ja typpipitoisuus LECO CNS-2000 –laitteella (taulukko 2). Biohajotuksen kannalta tavoiteltava hiili/typpi -suhde tutkittavassa maassa on 10:1–30:1. Alkunäytteiden kreosootti- ja öljypitoisuus oli suuri, joten myös näytteiden hiili/typpi -suhde oli korkea. Maassa oli siis paljon hiiltä ja vähän typpeä. Poikkeuksena oli rakennus 1-3 m –maa, joka oli vähiten saastunutta. Hiilen vähentyessä kokeen aikana ja typpipitoisen nesteen lisäyksen johdosta hiilen ja typen suhde tasoittui.

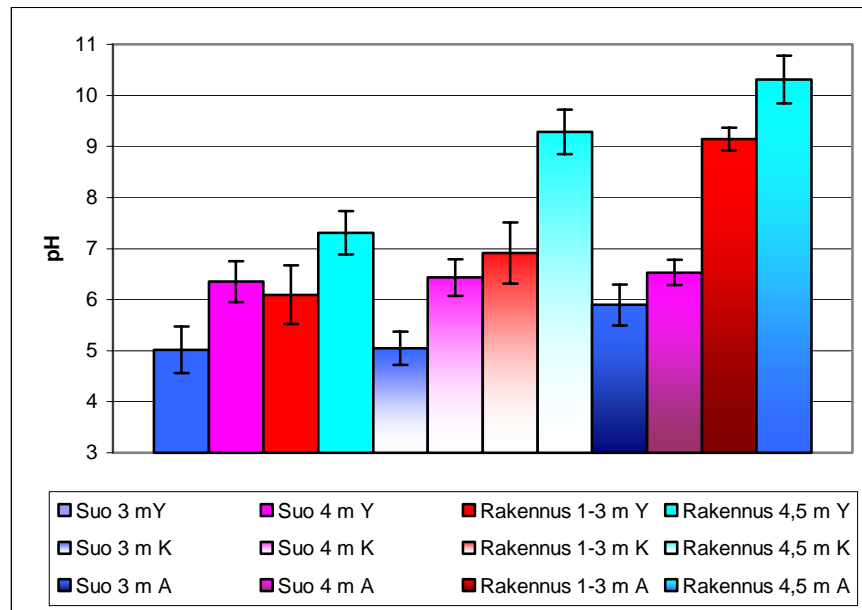
TAULUKKO 2. Näytteiden hiili/typpi -suhde

Näyte	C/N
1 Suo 3 m alkunäyte	86
2 Suo 4 m alkunäyte	400
3 Rakennus 1-3 m alkunäyte	14
4 Rakennus 4.5 m alkunäyte	119
1 Suo 3 m (viikko 9)	33
2 Suo 4 m (viikko 9)	31
3 Rakennus 1-3 m (viikko 9)	25
4 Rakennus 4,5 m (viikko 9)	26
1 Suo kokooma loppunäyte	40
2 Suo kokooma loppunäyte	39
3 Rakennus kokooma loppunäyte	54
4 Rakennus kokooma loppunäyte	69

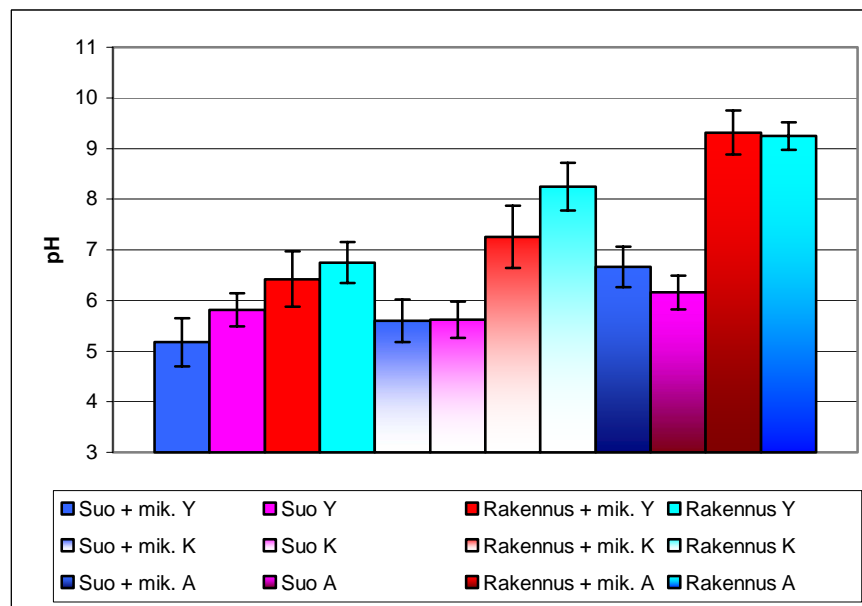
7.3 pH ja kosteuspitoisuus

Maan pH reaktoreissa keskiarvoina viikkojen 3-10 aikana on esitetty kuvioissa 13 ja viikkojen 13-19 aikana kuviossa 14. Karkeammassa suomaassa ei muodostunut voimakasta pH-gradienttia, vaan erot anodilla (Y), keskellä (K) ja katodilla (A) olivat melko pienet. pH vaihteli suo 3 m -reaktorissa keskimäärin anodin viidestä katodin kuuteen. Suo 4 m -reaktorissa pH pysyi hyvin tasaisena, pH:n ollessa lähellä kuutta. Maiden sekoittamisen jälkeen pH pysyi viiden ja seitsemän välissä.

Hienompirakeisessa rakennusmaassa pH:n erot anodin ja katodin välillä olivat suurempia kuin suomaassa. Katodin läheisyydessä pH oli korkeampi kuin anodilla. Katodilla pH oli keskimäärin yli yhdeksän, kun taas anodilla pH oli kuuden ja noin seitsemän välissä.

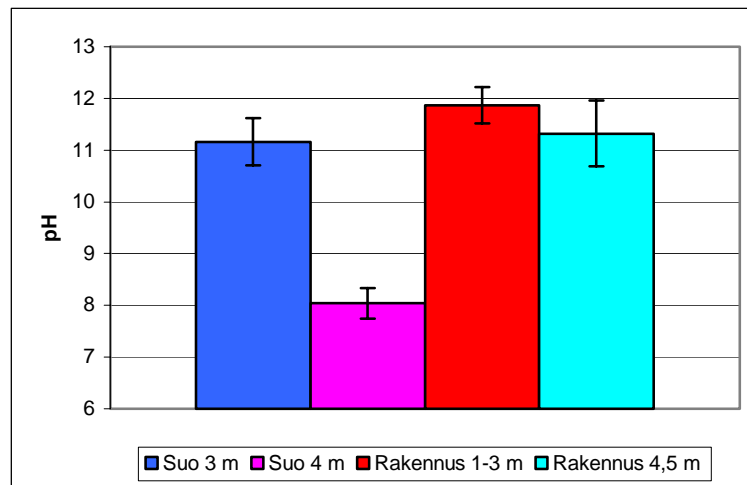


KUVIO 13. Maan pH reaktoreissa keskiarvona viikkojen 3-10 aikana ylhäällä (Y), keskellä (K) ja alhaalla (A) sekä keskiarvon keskivirheet

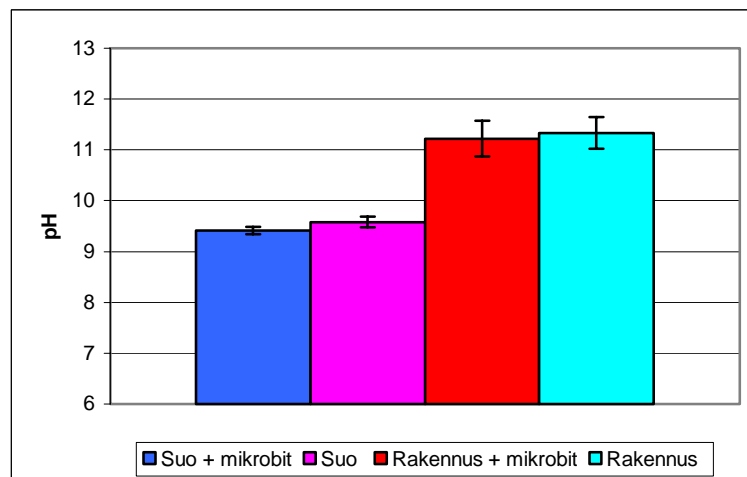


KUVIO 14. Maan pH reaktoreissa keskiarvona viikkojen 12-20 aikana ylhäällä (Y), keskellä (K) ja alhaalla (A) sekä keskiarvon keskivirheet

Alussa ennen virran kytkemistä poistonesteiden pH oli suomaiden reaktoreissa noin 6 ja rakennusmaiden reaktoreissa noin 7. Kokeen aikana reaktoreista ulos tulevan nesteen pH oli hyvin korkea. Poistonesteiden pH:t keskiarvoina kokeen aikana on esitetty kuviossa 15 ja 16.



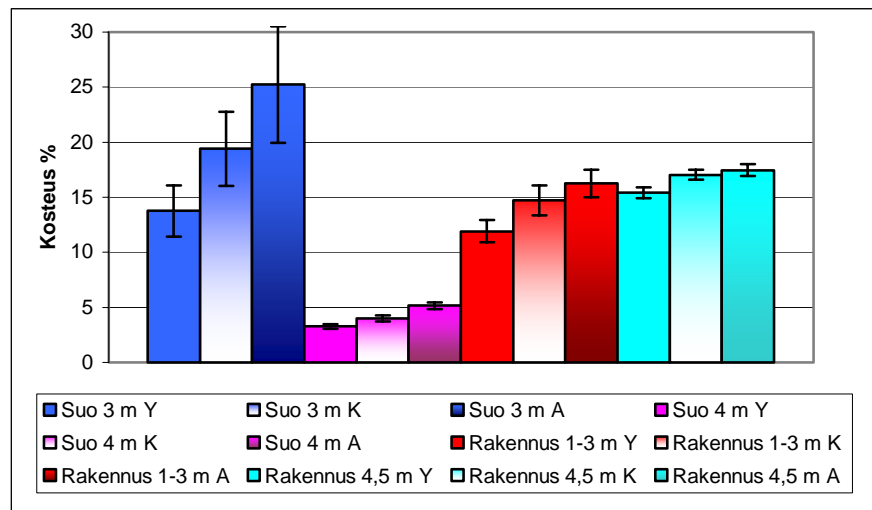
KUVIO 15. Poistonesteiden pH keskiarvoina viikkojen 3-10 aikana sekä keskiarvon keskivirheet



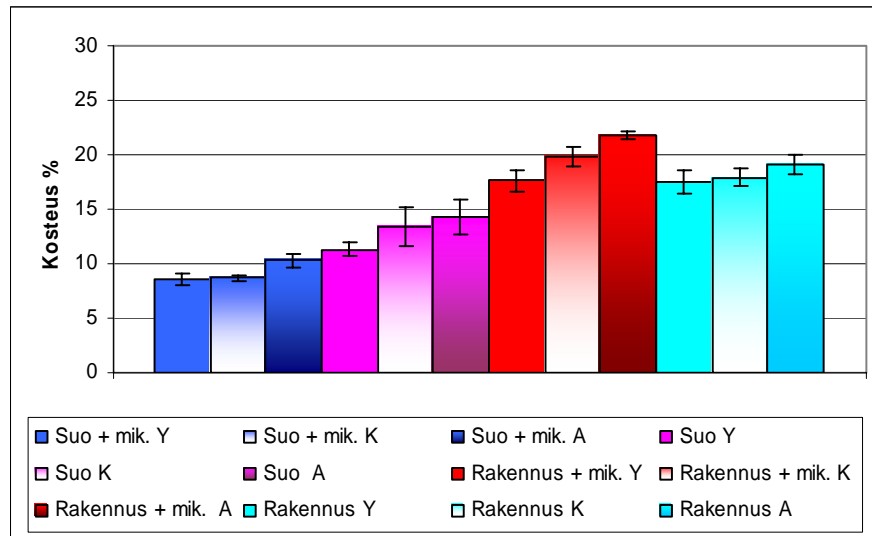
KUVIO 16. Poistonesteiden pH keskiarvoina viikkojen 12-20 aikana sekä keskiarvon keskivirheet

Rakennusmaissa poistonesteiden pH oli korkeampi kuin suomaissa. Kokeen alkupuolella Suo 4 m – reaktorin poistonesteen pH oli matalampi kuin muissa reaktoreissa. Myös maanäytteiden pH oli tässä reaktorissa tasaisen matala.

Maanäytteiden kosteuspitoisuudet keskiarvoina kokeen alkuvaiheessa on esitetty kuviossa 17 ja kokeen loppuvaiheessa kuviossa 18. Kosteuspitoisuus kaikissa reaktoreissa oli korkeampi alaosissa, sillä lisätty neste kulkeutui painovoiman vaikutuksesta alaspäin. Tiiviimmässä ja hienorakeisemmassa rakennusmaassa kosteuspitoisuus oli kauttaaltaan suomaata suurempi, alkuvaihetta lukuun ottamatta.



KUVIO 17. Maan kosteuspitoisuudet reaktoreissa keskiarvoina viikkojen 3-10 aikana ylhäällä (Y), keskellä (K) ja alhaalla (A) sekä keskiarvon keskivirheet



KUVIO 18. Maan kosteuspitoisuus keskiarvona reaktoreissa viikkojen 12–20 aikana ylhäällä (Y), keskellä (K) ja alhaalla (A) sekä keskiarvon keskivirheet

7.4 Seurattavien parametrien tulosten tarkastelu

Suomaissa mikrobipitoisuudet olivat alussa korkeammalla tasolla kuin rakennusmaissa. Suomaiden suuremmat mikrobipitoisuudet voivat liittyä siihen, että haitta-ainepitoisuudet olivat suomaassa korkeampia. Mikrobeilla oli siis enemmän substraattia eli riittävä hiilen- ja energian lähde. Tämä näkyy myös hiili/typpi-suhteessa, joka oli suomaissa suuri, varsinkin suo 4 m -maassa. Mikrobin lisäyksellä ei kuitenkaan vaikuttanut olevan merkitystä maan mikrobitasoon. Mikrobimäärät pysyivät hyvinä todennäköisesti ravinteiden ja hapen lisäyksen johdosta.

Suomaissa ei muodostunut selkeää pH-gradienttia, varsinkaan suo 4 m -maassa. Tiiviimmässä rakennusmaassa elektrokinetiikka vaikuttaisi toimineen paremmin kuin karkeassa suomaassa, sillä anodin ja katodin välillä oli selkeä pH ero. Myös poistonesteiden pH:t olivat korkeampia rakennusmaissa kuin suomaissa.

Elektrokineettisen menetelmän tehokkuus pienenee, kun maan kosteuspitoisuus laskee alle 10 prosenttiin. Parhaiten menetelmä toimii kosteuspitoisuuden ollessa 14–

18 prosenttia. (Federal Remediation Technologies Roundtable.) Hienorakeinen rakennusmaa oli kosteampaa kuin suoma. Kosteuspitoisuus pysyi rakennusmaassa kokeen aikana 15 prosentin tuntumassa. Suo 4 m – maan kosteuspitoisuus oli kokeen alkuvaiheessa hyvin matala ja suo 3 m – maan kosteuspitoisuus puolestaan hyvin korkea. Nämä tulokset voivat johtua näytteenotosta. Kokeen loppupuolella suomaan kosteuspitoisuus oli keskimäärin noin 10 ja 15 prosentin välissä.

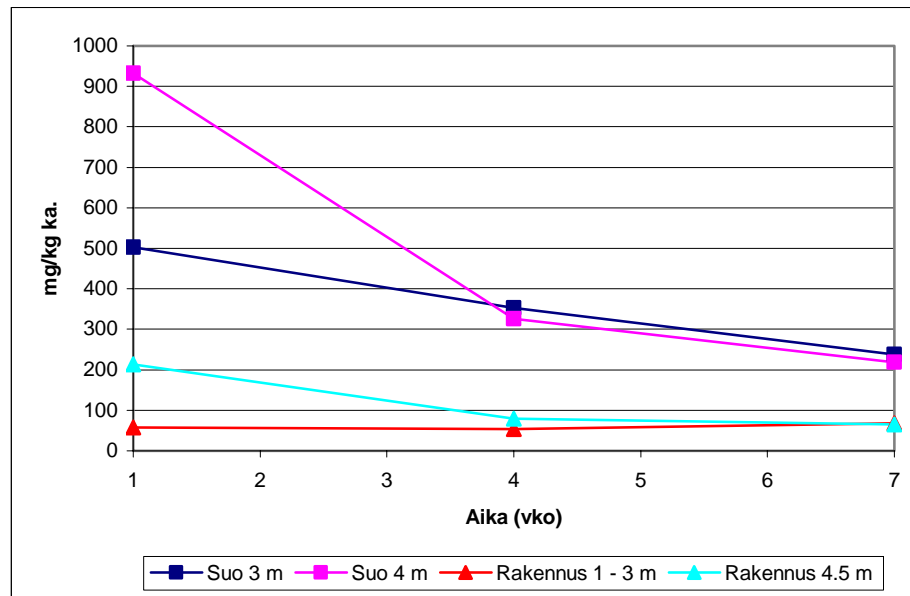
7.5 Öljy ja PAH-yhdisteet

Kokeen alkuvaiheen näytteet analysoitiin Lahden tiede- ja yrityspuiston tutkimuslaboratoriossa. Maanäytteiden öljypitoisuudet on esitetty taulukossa 3 ja PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet kuviossa 19. Yhdistekohtaiset PAH-pitoisuudet löytyvät liitteestä 4.

TAULUKKO 3. Maanäytteiden öljypitoisuudet viikkojen 1-7 aikana (Lahden tiede- ja yrityspuiston tutkimuslaboratorio)

Näyte	Aika (vko) /pitoisuus (mg/kg)			Vähennemä %
	1	4	7	
Suo 3 m	740	2300	1100	-48,6
Suo 4 m	1600	1500	1000	37,5
Rakennus 1 - 3 m	< 100	250	110	-10
Rakennus 4,5 m	250	250	220	12

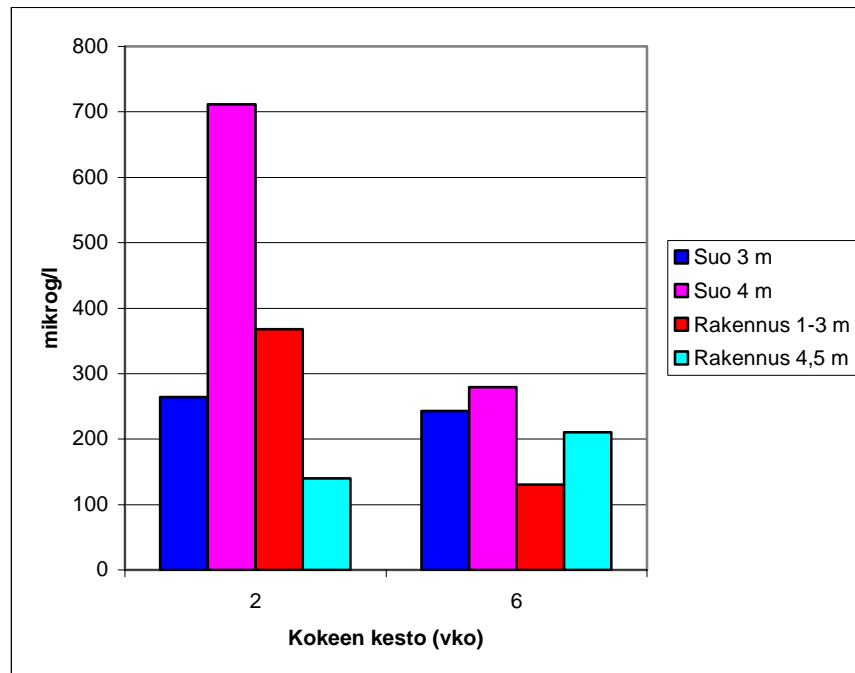
Öljy ei vähentynyt seitsemän ensimmäisen viikon aikana yhtä tehokkaasti kuin PAH-yhdisteet. Rakennusmaiden öljypitoisuudet olivat pieniä jo alussa, mutta suomaisissa öljypitoisuus jäi vielä korkeaksi. Kevyen polttoöljyn ohjearvo maaperälle on 300 mg/kg ja raja-arvo 1000 mg/kg (Ympäristöministeriö 1994, 164).



KUVIO 19. PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuus reaktoreissa viikkojen 1-7 aikana (Lahden tiede- ja yrityspuiston tutkimuslaboratorio)

Pahoin pilaantuneessa suomaassa päästiin seitsemän viikon aikana lähelle PAH-yhdisteiden raja-arvoa, joka on 200 mg/kg (Ympäristöministeriö 1994, 161). PAH-yhdisteistä väheni seitsemän viikon aikana suo 3 m – maasta noin 53 prosenttia ja suo 4 m – maasta noin 76 prosenttia. Rakennus 1-3 m – maan pitoisuus oli jo alussa hyvin matala, joten myös kokeen aikaiset muutokset olivat hyvin pieniä. Rakennus 4,5 m – maassa PAH-yhdisteiden pitoisuus laski noin 150 mg/kg, pitoisuuden ollessa lopussa noin 65 mg/kg. PAH-yhdisteiden vähenemä oli rakennus 4,5 m – maassa noin 69 prosenttia.

Poistonesteiden PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet on esitetty kuviossa 20 ja öljyn pitoisuudet taulukossa 4. Viikolla 2 otettu poistonestenäyte edustaa maan läpi ilman sähköä valunutta nestettä ja viikolla 6 otettu näyte reaktoreissa kierrätettyä nestettä. Kuplitetun nesteen happipitoisuus oli keskimäärin noin 7 mg/l ja happikyllästysaste noin 77 %.



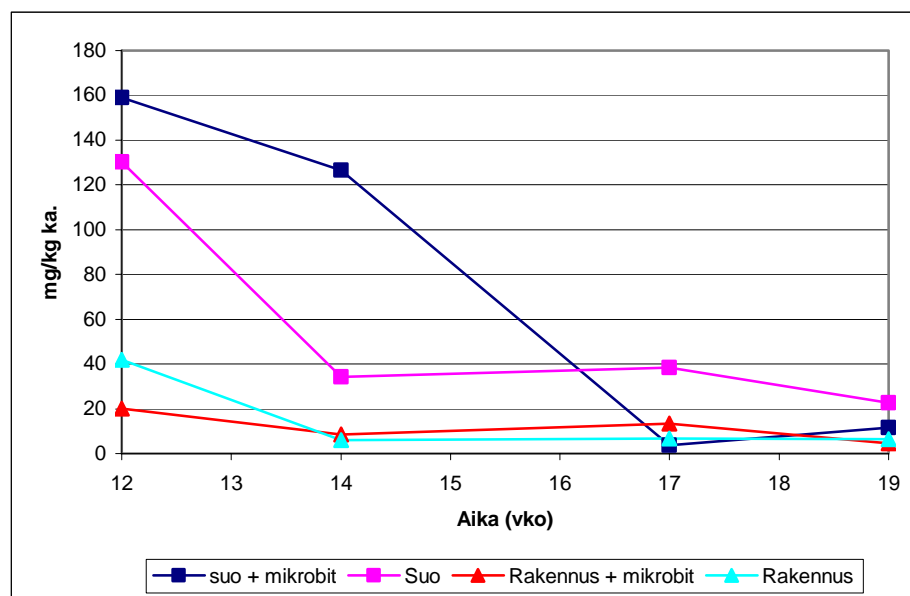
KUVIO 20. PAH yhdisteiden kokonaispitoisuus poistonestenäytteissä (Lahden tiede- ja yrityspuiston tutkimuslaboratorio)

TAULUKKO 4. Poistonestenäytteiden öljypitoisuudet (Lahden tiede- ja yrityspuiston tutkimuslaboratorio)

Näyte	Aika (vko) / pitoisuus (mg/l)	
	2	6
Suo 3 m	2,5	< 1
Suo 4 m	1,1	1
Rakennus 1-3 m	< 1	Ei todettu
Rakennus 4,5 m	Ei todettu	Ei todettu

PAH-yhdisteitä huuhtoutui poistonesteeseen hyvin vähän. Kaikista pilaantuneimman suo 4 m – maan kohdalla poistonesteen PAH-pitoisuus oli kaikkein korkein, noin 700 µg/l. Muissa poistonestenäytteissä PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuus oli alle 400 µg/l. Öljyn pitoisuudet olivat suomaissa korkeampia kuin rakennusmaissa ja suurempia kuin PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet.

Kokeen loppuvaiheen näytteistä analysoitiin PAH-yhdisteiden pitoisuudet itse GC-FID –menetelmällä, mutta maanäytteiden öljypitoisuuksia ei määritetty. PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet reaktoreissa laskettiin ylhäältä, keskeltä ja alhaalta otettujen näytteiden kokonaispitoisuuksien keskiarvoina (kuvio 21). Tulokset on esitetty taulukoituna liitteessä 6. Menetelmän epätarkkuuden ja pienen näytemäärän takia tuloksia voidaan pitää vain suuntaa antavina.



KUVIO 21. PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet keskiarvoina reaktoreissa viikkojen 12–19 aikana (GC-FID)

PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet vähenivät edelleen kokeen jatkuessa, mutta mikrobien lisäyksellä ei kuitenkaan vaikuttanut olevan merkitystä PAH-yhdisteiden vähenemiseen. Tulosten perusteella kaikissa reaktoreissa päästiin PAH-yhdisteiden ohjearvon tasolle, joka on 20 mg/kg (Ympäristöministeriö 1994, 161). Kokeen loppupuolella maanäytteet eivät haisseet enää kreosootille.

7.6 PAH-yhdisteiden ja öljypitoisuuksien tulosten tarkastelu

Pahemmin pilaantuneessa suomaassa suhteellinen puhdistautuminen oli suurempaa kuin rakennusmaassa, sillä PAH-yhdisteet vähenivät seitsemän viikon aikana suomaissa noin 68 prosenttia ja rakennusmaissa noin 51 prosenttia. Suomaa saavutti kokeen lopussa melkein saman PAH-yhdisteiden pitoisuuden kuin rakennusmaa. Vähiten pilaantuneen rakennus 1-3 m – maan puhdistautuminen oli hyvin pientä, joten tulosten perusteella viimeisten kymmenien haitta-ainepitoisuuksien (mg/kg) poistaminen on vaikeaa.

Koko laboratorioskokeen aikana PAH-yhdisteitä väheni yhteensä yli 90 prosenttia. Mahdollisia syitä kreosoottipitoisuuksien vähenemiseen koereaktoreissa ovat haihtuminen, huuhtoutuminen tai mikrobiologinen hajotus. Reaktoreiden lämpötila nousi kolmannen koeviikon jälkeen yli 30 °C:een, mutta sen jälkeen lämpötila pysyi reaktoreissa 22 ja 26 °C:een välissä. Kohonnut lämpötila on saattanut edistää PAH-yhdisteiden haihtumista. Haihtumisen tarkkaa merkitystä ei kuitenkaan voida arvioida, sillä kokeessa ei ollut vielä mukana käsittelemätöntä kontrollia tai sellaista kontrollia, jossa biologinen toiminta olisi estetty. Kontrollikokeet tehtiin kuitenkin myöhemmin.

Reaktoreista ulos tulevaa nestettä kierrätettiin takaisin maahan, joten huuhtoutuminen ei vaikuttanut reaktoreiden kreosootti- ja öljypitoisuuksien vähenemiseen. Huuhtoutumisen merkitystä voidaan kuitenkin arvioida poistonesteiden öljy- ja PAH-pitoisuuksien perusteella. Poistonesteiden PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat hyvin matalia maanäytteiden pitoisuuksiin verrattuna. PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat myös hyvin pieniä Mikkelin koekunnostusalueen pohjavesikaivon (1602000 µg/l) ja suoveden (6036 µg/l) pitoisuuksiin verrattuna (liite 5). Myös öljyn pitoisuudet olivat poistonesteinäytteissä pieniä. Suomaissa öljypitoisuudet olivat suurempia kuin rakennusmaissa.

Kreosottipitoisuuksien vähenemisen voidaan tulkita johtuneen pääasiassa mikrobiologisesta hajoamisesta. Mikrobien lisäys ei näyttänyt merkittävästi edistävän PAH-yhdisteiden hajoamista, mutta maassa oli jo olemassa riittävä määrä mikrobeja. Ravinteiden ja hapen lisäys todennäköisesti edesauttoi PAH-yhdisteiden biologista hajoamista.

Öljy ei näyttänyt vähentyvän kokeen alkuvaiheessa yhtä tehokkaasti kuin PAH-yhdisteet. Öljyhiilivedyillä rikastettujen bakteerien lisäys maahan saattaisi ehkä parantaa öljyn hajoamista. Toisaalta kreosotilla rikastettujen bakteerien lisääminen ei merkittävästi vaikuttanut kreosootin hajoamiseen tai maan mikrobipitoisuuteen.

8 LABORATORIOMALLINNUKSEN JOHTOPÄÄTÖKSET

Mikrobipitoisuus vaikuttaa maan biologiseen puhdistautumiseen. Tulosten perusteella mikrobien lisäyksellä ei kuitenkaan ollut merkittävää vaikutusta maan mikrobipitoisuuksiin. Kyseessä on vanha pilaantunut kohde, jonne on vuosien saatossa kehittynyt oma mikrobistonsa. Mikrobeja pitäisi lisätä maahan hyvin paljon, jotta lisäyksellä olisi vaikutusta. Äskettäin pilaantuneessa kohteessa vanhasta pilaantuneesta kohteesta rikastettujen mikrobien lisäyksellä saattaisi olla vaikutusta haitta-aineiden hajotuksen tehostajana.

Maan biologiseen puhdistautumiseen voi vaikuttaa myös maan matala lämpötila, anaerobisuus ja väärä ravinnetasapaino. Hajotustehokkuutta voidaan nostaa merkittävästi, kun olosuhteita muutetaan mikrobien toiminnalle optimaalisiksi. Laboratoriomallinnuksessa maahan lisättiin ravinteita ja happea ilmastetun ravinneliuoksen muodossa. Tutkimus tehtiin sisätiloissa ja lisäksi maan lämpötila oli sähkön vaikutuksesta hieman huoneenlämpöä korkeampi. Laboratoriomallinnuksessa ei kuitenkaan selvitetty osasyiden suhteellista tärkeyttä puhdistautumiselle eikä

kokeessa ollut mukana abioottista kontrollia. Abioottinen kontrollikoe tehtiin myöhemmin.

Puhdistettava maa oli melko karkeaa, joten osa elektrokineettisen menetelmän eduista jäi pois. Elektro-osmoosin merkitys oli melko vähäinen, varsinkin karkeammassa suomaassa. Sähkön merkittävimmät vaikutukset tutkittavassa maassa olivat todennäköisesti elektromigraatio ja lämmitys sekä mahdollisesti haitta-aineiden mobilisaatio ja biosaatavuuden parantuminen. Näiden vaikutusten määrän selvittämiseksi tulisi tehdä lisäkokeita.

Kosteuspitoisuuksien ja pH:n muutosten perusteella elektrokineettinen menetelmä toimi rakennusmaassa paremmin kuin suomaassa. Suomaa puhdistautui kuitenkin suhteellisesti paremmin kuin rakennusmaa. Syynä tähän voi olla haitta-aineiden vähyydestä johtuva rakennusmaiden matalampi mikrobipitoisuus, jolloin hajotustoiminta ei ole maassa niin tehokasta.

9 KENTTÄKOE

9.1 Koekunnostuksen suorittaminen

Mikkelin kyllästämöalueella suoritettu pilot-mittakaavan kenttäkoe alkoi syyskuussa 2005 ja jatkui joulukuun loppupuolelle saakka. Koe tapahtui entisen kyllästämö-rakennuksen pohjoispuolella (kuvio 5). Koealue oli pinta-alaltaan kaiken kaikkiaan noin 100 m², mutta käsitelty alue oli noin 30 m². Koe suoritettiin pohjaveden yläpuolella, 1-4 metrin syvyydessä maan pinnasta. Käsitellyn maamassan tilavuus oli noin 80 m³. (Nordic Envicon Oy 2006.)

Kenttäkokeessa tavoitteena oli muuttaa maaperän olosuhteita biologisen hajotuksen kannalta sopiviksi. Maaperään syötettiin ravinteita, mikrobeja ja happea, joita liikutettiin maaperässä elektrokineettisen pumppauksen avulla ja valuttamalla. Samalla maaperä lämpeni sähkön vaikutuksesta. Pohjavettä pumpattiin kokeen aikana, jotta pohjaveden laatu ei vaarantuisi pilaantuneen alueen ulkopuolella.

Elektrokineettistä pumppausta ja maaperän lämmittämistä varten maaperään asennettiin yksi katodi ja kuusi anodia. Katodi sijoitettiin käsiteltävän alueen keskelle ja anodit katodin ympärille 2,5 metrin päähän katodista (liite 7 ja 8). Elektrodit ulottuivat noin neljän metrin syvyyteen. Lisäksi katodin viereen asennettiin poistokaivo ja anodeille syöttökaivot. Marraskuussa pystysuuntaiset syöttökaivot muutettiin vaakasuuntaisiksi, jotta vesi leviäisi alueelle tasaisemmin.

Katodin ja anodien välille syötettiin muuntajan avulla tasavirtaa, jonka jännite oli kokeen ajan 270 voltia. Sähkön syöttö keskeytyi marraskuussa noin viikon ajaksi sähkökorroosiosta johtuvista syistä. Sähkövirran määrä vaihteli kokeen aikana, kun maaperän sähkönjohtavuus muuttui kosteuden ja sähköä johtavien ionien lisääntyessä. Sähkövirta oli kokeen alussa noin yksi ampeeri, mutta kenttäkokeen lopussa virta oli noussut lähes seitsemään ampeeriin. Sähköä kului kokeen aikana yhteensä 2900 kilowattituntia. (Nordic Envicon Oy 2006.)

Koealueen pohjavesikaivosta pumpattiin vettä, joka johdettiin viereisessä merikontissa sijaitsevaan käsittelylaitteistoon. Vedenkäsittelyn prosessikaavio on esitetty liitteessä 9. Ensin vesi johdettiin öljynerottimen läpi, jotta mahdollinen puhdas kreosoottiöljy saatiin erotettua vedestä. Tämän jälkeen vesi käsiteltiin ilmastetussa kantoainereaktorissa, johon lisättiin ravinteita ja mikrobisiiirrosta. Vesi käsiteltiin vielä aktiivihiiლისuodatuksella ennen maahan pumppausta.

Käsiteltävään veteen lisättiin yhteensä noin 50 litraa mikrobisiiirrosta ja noin 600 litraa ravinneliuosta, joka sisälsi typpeä (urea) ja fosforia (KH_2PO_4). Ravinneliuoksen pH säädettiin natriumhydroksidilla noin 7-8:aan. 100 litraa ravinneliuosta sisälsi 3 kg

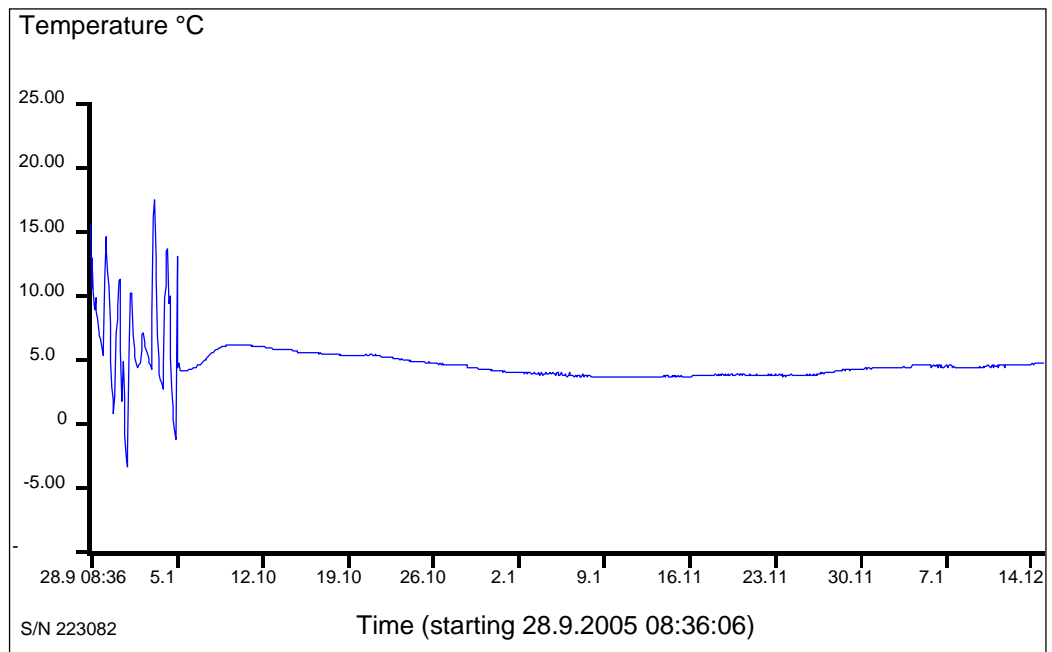
ureaa, 12 kg fosforia ja 4,4 kg natriumhydroksidia. Fosfaatti toimi maassa puskurina ja ylläpiti sähkönjohtavuutta, joten ravinneliuos sisälsi paljon fosforia. Mikrobiein lisäykset lopetettiin marraskuun aikana, sillä laboratoriossa saatujen tulosten perusteella mikrobiein lisäyksellä ei ollut vaikutusta maaperän mikrobipitoisuuksiin.

Kokeen aikana pohjavesikaivosta pumpattiin vettä keskimäärin $1,3 \text{ m}^3$ vuorokaudessa, yhteensä 121 m^3 . Syöttökaivoihin pumpattiin käsiteltyä vettä noin kuutiometri vuorokaudessa. Lisäksi vettä ruiskutettiin suoraan maanpinnalle. Viemäriin laskettiin puhdistettua vettä yhteensä 31 m^3 . (Nordic Envicon Oy 2006.)

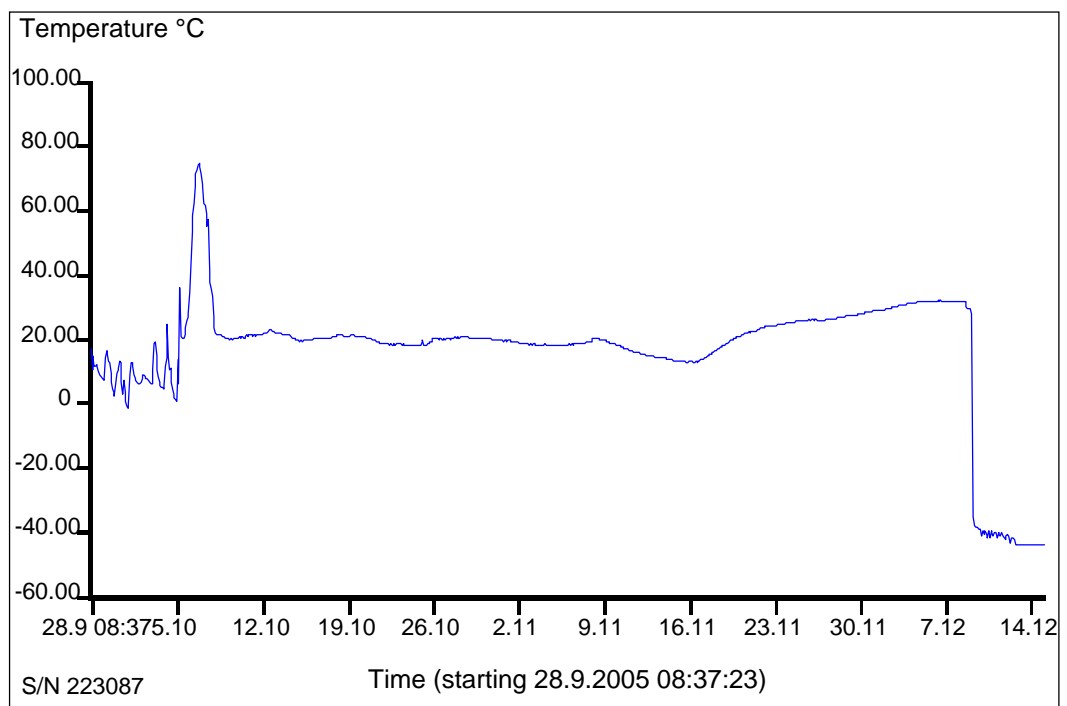
9.2 Maan lämpötilat

Sähkön vaikutuksesta koealueen maaperä lämpeni. Koealueelle asennettiin 6.10.2005 kaksi lämpötilaa mittaavaa anturia. Toinen anturi sijaitsi noin metrin päässä katodista ja toinen lähellä anodia, noin kaksi metriä käsitellyn alueen ulkopuolella. Lämpötila-anturit tallensivat kahden metrin syvyydestä mitatun lämpötilan kerran tunnissa.

Maan lämpötila oli anodin lähellä, käsitellyn alueen ulkopuolella kokeen ajan tasaisesti noin $+5 \text{ °C}$:ta (kuvio 22). Loppuvaiheessa lämpötila hieman nousi. Käyrän alkuosan lämpötilan vaihtelut johtuvat anturin säilyttämisestä, ennen kuin anturi haudattiin maahan.



KUVIO 22. Lämpötila käsitellyn alueen ulkopuolella



KUVIO 23. Lämpötila katodin lähellä

Katodin lämpötilaa kuvaavassa käyrässä (kuvio 23) näkyvä lämpötilahuippu (yli 70 °C) ja käyrän lopussa oleva lämpötilan pudotus johtuvat anturissa tapahtuneesta häiriöstä. Katodin läheisyydessä lämpötila pysyi kokeen alkupuolella noin +20 °C:ssa. Sähkön syötön katkeaminen marraskuussa laski lämpötilaa noin viikoksi, mutta sen jälkeen lämpötila nousi yli 30 °C:een. Lämpötilan nousu johtui todennäköisesti nesteen syöttötavan muuttamisesta pystysuorasta vaakasuoraan.

Maahan asennettujen lämpötila-anturien lisäksi lämpötilaa mitattiin käsin maahan työnnettävällä lämpötila-anturilla noin yhden metrin syvyydestä. Käsin mitatut lämpötilat on esitetty taulukossa 5. Katodilta ja anodilta mitatut lämpötilat vastasivat melko hyvin maahan asennettujen anturien antamia lämpötiloja.

TAULUKKO 5. Maasta yhden metrin syvyydeltä mitattuja lämpötiloja

Mittauspiste	Päivämäärä / lämpötila (°C)						
	21.10	28.10	4.11	9.11	17.11	24.11	1.12
Noin 10 cm katodilta	16	21	24	21	20	22	33
Noin 50 cm katodilta	10	16	16		15	34	32
1 metri katodista	9	7	9	13	12	10	13
Anodilta	8	3	8	10	12	6	8
Ulkopuolelta		2	7		3	2	4

9.3 Maa- ja vesinäytteet

Nordic Envicon otti koekunnostusalueelta maanäytteitä laitteiston asennuksen yhteydessä, kaksi kertaa koekunnostuksen aikana sekä koekunnostuksen lopetuksen yhteydessä. Useimmat näytteet otettiin kokoomanäytteinä 1-3 metrin syvyydestä. Silmämääräisesti pahiten pilaantuneista kohdista otettiin myös pistemäisiä näytteitä. Maanäytteistä analysoitiin öljyhiilivedyt ja PAH-yhdisteet sekä PAH-yhdisteiden hajoamistuotteita eli oxy-PAH-yhdisteitä SGS Inspection Services Oy:ssä Haminassa.

Haitta-aineet olivat hyvin epähomogeenisesti jakautuneita, joten pilaantuneisuus saattoi vaihdella suurestikin näytteenottoaikojen välillä. Tämä haittaa tarkkojen puhdistustuloksien laskemista. Koekunnostuksen aikana kokoomanäytteistä väheni PAH-yhdisteitä keskimäärin 57 prosenttia, oxy-PAH –yhdisteitä 72 prosenttia ja mineraaliöljyjä 29 prosenttia. (Nordic Envicon Oy 2006.)

Nordic Enviconin näytteiden lisäksi koekunnostusalueelta otettiin marraskuun 9. päivänä maanäytteitä. Näytteistä analysoitiin mikrobipitoisuudet, pH, sähkönjohtavuus ja redox-jännite. Tulokset on esitetty taulukossa 6.

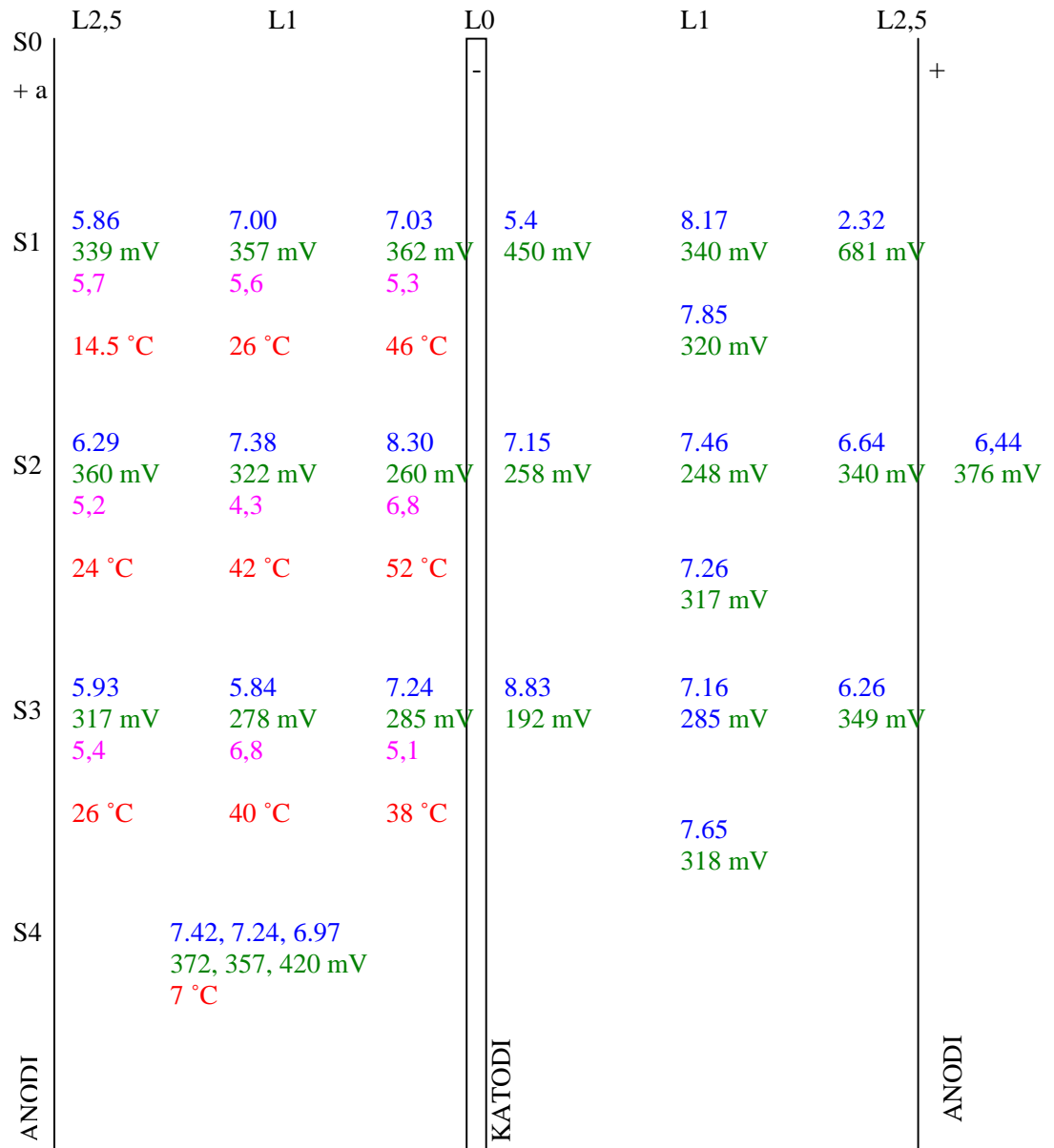
TAULUKKO 6. Mikkelistä 9.11.2005 otettujen maanäytteiden pH, sähkönjohtavuus, redox-jännite ja mikrobimäärä

Näyte (syvyys)	pH	Sähkönjohtavuus ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Redox-jännite (mV)	log pmy/g ka.
Katodin läheltä (1-2 m)	7,05	12,7	-04,0	6,9
Anodin ja katodin puolivälistä (1-2 m)	6,43	17,3	33,0	6,5
Anodilta (1-2 m)	5,75	15,8	25,6	6,9
Ulkopuolelta	6,60	6,3	23,4	6,4

pH oli katodin läheisyydessä hieman korkeampi kuin anodilla ja käsitellyn alueen ulkopuolella. Sähkönjohtavuus oli alueen ulkopuolella selvästi heikompi kuin käsitellyllä alueella. Sähkönjohtavuus kuvastaa pääasiassa maahan johdetun fosfaatin pitoisuutta. Redox-jännite oli katodia lukuun ottamatta kaikissa näytteissä positiivinen. Mikrobimäärät olivat luokkaa 10^6 pmy/g. Katodin ja anodin läheltä otetuissa näytteissä mikrobipitoisuus oli hieman korkeampi kuin muissa näytteissä.

Kenttäkoe lopetettiin joulukuun 20. päivänä, jolloin alueelta otettiin myös maanäytteitä. Pistemäisiä näytteitä otettiin kahdet rinnakkaiset neljältä syvyydeltä ja kolmelta eri etäisyydeltä katodilta. Näytteenottohetkellä maasta mitattiin myös

lämpötila. Näytteistä analysoitiin laboratoriossa pH, redox-jännite ja TGY-maljalla kasvavat aerobiset heterotrofiset bakteerit. Tulokset on esitetty kuviossa 24.



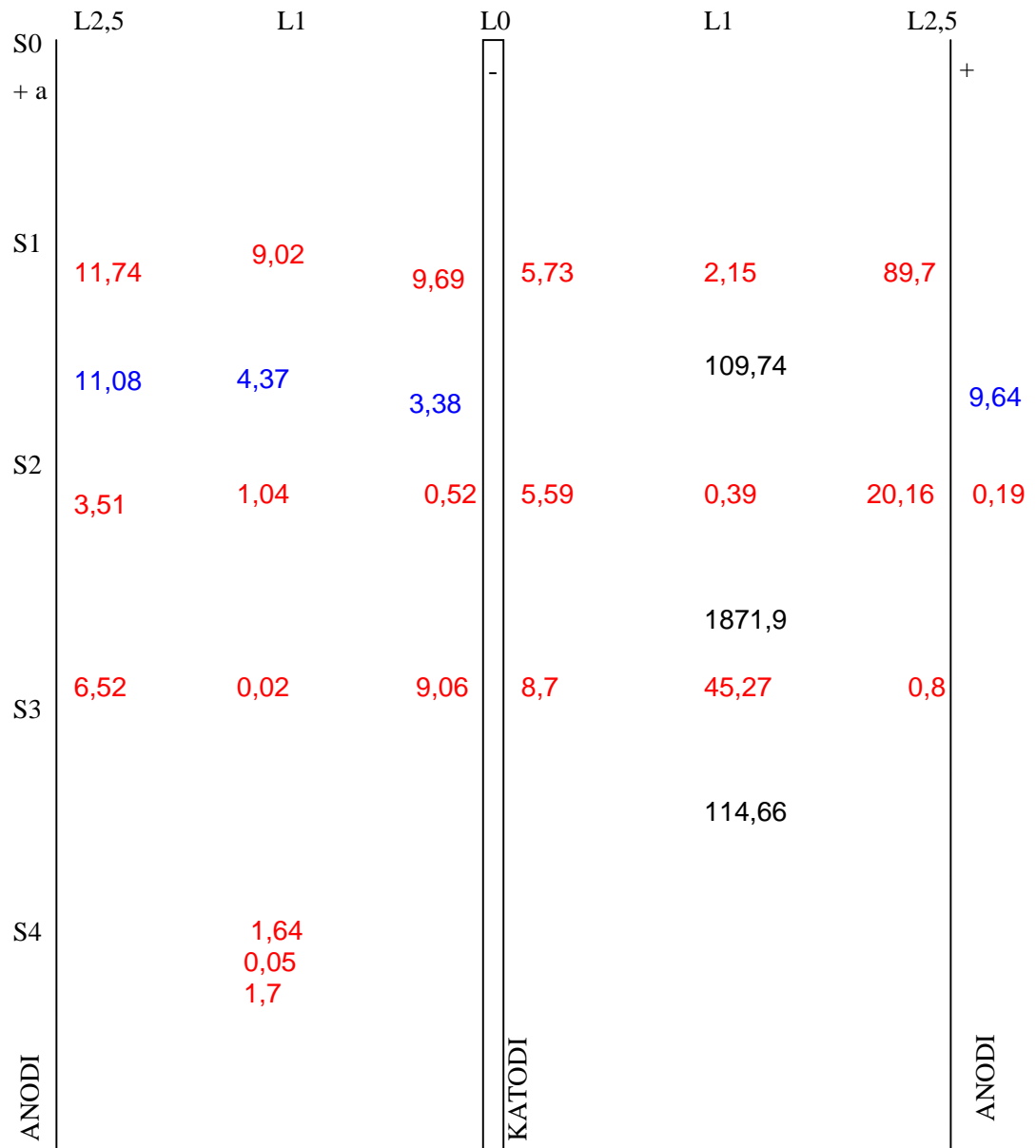
KUVIO 24. Koealueen läpileikkauskuva. Kuviossa on esitetty 20.12.2005 otettujen näytteiden pH, redox-jännite (mV), lämpötila (°C) ja mikrobimäärät (log pmy/g ka.). (S = syvyys metreinä, L = leveys metreinä)

pH oli katodin läheltä otetuissa näytteissä kauttaaltaan korkeampi kuin anodilla. Redox-jännite oli kaikissa näytteenottopisteissä positiivinen. Mikrobipitoisuudet olivat pienempiä kuin edellisissä näytteissä. Lämpötila oli katodilla hyvin korkea, jopa 50 °C:ta. Myös anodin läheisyydessä lämpötila oli vielä melko korkea verrattuna alueen ulkopuolen noin 5 °C:een lämpötilaan. Vajaan yhden metrin päässä käsitellystä alueesta lämpötila oli 12 °C:ta 1,5 metrin syvyydessä.

Maanäytteistä analysoitiin myös PAH-yhdisteet, joiden kokonaispitoisuudet on esitetty kuviossa 25. PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat hyvin pieniä. Kuvion kolme mustalla merkittyä näytettä otettiin kenttäkokeen lopettamisen yhteydessä hyvin tummista kohdista maata. Näiden näytteiden korkein pitoisuus oli noin 1870 mg/kg. Kesäkuussa alueelta 2,5 metrin syvyydeltä otetun mustan ja erittäin haisevan maanäytteen PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuus oli noin 6800 mg/kg, joten siihen verrattuna PAH-pitoisuudet olivat vähentyneet selvästi.

Maanäytteiden öljypitoisuudet ja yhdistekohtaiset PAH-pitoisuudet on esitetty liitteessä 10. Öljypitoisuudet olivat suurimmassa osassa näytteitä alle 100 mg/kg. Mustista kohdista otettujen näytteiden öljypitoisuudet olivat 560, 430 ja 150 mg/kg.

Maaperä ei lopetusnäytteenotossa haissut kreosootille enää lainkaan, vaikka maan lämpötila oli korkeampi kuin aiemmin. Maan ja erityisesti pahimmin pilaantuneiden kohtien väri oli kuitenkin sama kuin aiemmilla näytteenottokerroilla (Nordic Envicon Oy 2006.)



KUVIO 25. PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet (mg/kg ka.) maanäytteissä
 9.11.2005 näytteet, 20.12.2005 näytteet, 20.12.2005 mustista kohdista otetut näytteet
 (Lahden tiede- ja yrityspuiston tutkimuslaboratorio)

Nordic Envicon otti näytteitä pohjavesikaivosta pumpatusta ja viemäriin johdetusta vedestä sekä ilmastetusta kantoainereaktorista. Vesinäytteistä analysoitiin mineraaliöljyt ja PAH yhdisteet SGS Inspection Services Oy:ssä (taulukko 7). Reaktorissa olleen veden PAH-yhdisteiden pitoisuus oli marraskuussa noin 30 prosenttia ja joulukuussa noin 97 prosenttia pienempi kuin näytteenottohetkellä reaktoriin pumpatun veden pitoisuus. Suurin osa vesiliukoisista PAH-yhdisteistä näyttäisi hajoavan biologisesti aerobisessa reaktorissa. (Nordic Envicon Oy 2006.)

TAULUKKO 7. Vesinäytteiden analyysitulokset (Nordic Envicon Oy 2006)

Pvm	Näyte	C ₁₀ -C ₂₁ mg/l	C ₂₂ -C ₄₀ mg/l	Min.öljy yht. mg/l	PAH mg/l
23.9.2005	tuleva lähtevä	0,3 <0,03	0,05 0,1	0,305 0,1	0,304 0,009
18.10.2005	tuleva lähtevä	0,2 0,03	0,03 0,03	0,23 0,06	0,227 0,013
1.11.2005	tuleva lähtevä				0,46 0,01
16.11.2005	tuleva reaktori lähtevä	0,07	0,08 0,04	0,15 0,04	0,165 0,116 0,015
20.12.2005	tuleva reaktori lähtevä	0,5		0,5	0,382 0,012 <0,1

Koekunnostusalueella seurattiin myös vedenkäsittelylaitteistoon pumpattavan pohjaveden, veteen lisättävän ravinneliuosoksen sekä maahan takaisin syötettävän veden sähkönjohtavuutta, pH:ta ja happipitoisuutta. Konttiin tulevan pohjaveden pH oli kokeen aikana 6-7 ja sähkönjohtavuus keskimäärin 499 µS/cm. Ravinneliuosoksen sähkönjohtavuus oli keskimäärin 74 mS/cm. Syöttöveden sähkönjohtavuus ennen hapetusta oli keskimäärin noin 1070 µS/cm, pH oli lähellä seitsemää ja happipitoisuus oli noin 3,40 mg/l. Koekunnostuksessa käytetyllä pumppauslaitteistolla voidaan hapen pitoisuus vedessä nostaa tasolle 40 mg/l, mutta mitatut pitoisuudet olivat noin puolet kyseisestä luvusta (Nordic Envicon Oy 2006).

Koealueen pohjavedestä otettiin näyte 4.11.2005 ja siitä tehtiin maljaukset 1/5 TGY – alustoille. Maljoja inkuboitiin huoneenlämmössä viikon ajan. Mikrobimääräksi saatiin $3,2 \times 10^5$ pmy/ml, mutta laskukammion avulla laskettuna määrä oli $1,2 \times 10^7$ solua/ml. Osa näistä mikrobeista voi olla kuolleita tai sellaisia, jotka eivät kasva maljalla.

9.4 Yhteenveto kenttäkokeesta

Maan karkeudesta ja pienestä huokosvesipitoisuudesta johtuen sähkön käytön hyöty osoittautui koekunnostusalueella rajalliseksi. Sähkön suurin vaikutus kohdistui maaperän lämpenemiseen. Tämä on kuitenkin merkittävä asia, sillä lämpötilaa nostamalla voidaan vaikuttaa biologisen hajoamisen tehokkuuteen ja onnistumiseen ympäri vuoden.

Koekunnostusalueen maaperä oli hyvin epähomogeenisesti pilaantunut, joten puhdistustulosten arvioiminen oli hankalaa. Kokoomanäytteiden perusteella kolmen kuukauden aikana saavutettiin 50–80 prosentin vähenemä PAH-yhdisteiden ja niiden hajoamistuotteiden pitoisuuksissa. Öljyhiilivetyjen kohdalla vähenemä oli pienempi, vain noin 30 %.

Kenttäkoe suoritettiin rakennusmaan alueella, pohjaveden yläpuolisella maaperällä. Laboratoriokokeissa mukana ollutta suoaluetta ei käsitelty kenttäkokeessa. Menetelmän tehokkuutta olisi mielenkiintoista tutkia myös suoalueella, pohjavesipinnan alapuolella. Suoalueella myös haitta-ainepitoisuudet ovat korkeampia.

10 JOHTOPÄÄTÖKSET

10.1 Tutkimusmenetelmän tarkastelu

Biologista *in situ* -menetelmää voidaan hyvin käyttää alueilla, joiden kunnostaminen muuten olisi hankalaa esimerkiksi teiden ja rakennusten takia. Kunnostus voidaan myös toteuttaa *ex situ* -käsittelyinä, jolloin maan puhdistumiseen vaikuttavia parametreja voidaan paremmin säädellä. Biologinen *in situ* -kunnostus ei toimi, jos haitta-aineiden pitoisuus on liian korkea. Maaperä voi olla kerroksellista, jolloin ravinteiden, hapen ja mikrobien leviäminen voi hidastua tai estyä. Maan heterogeenisyys myös vaikeuttaa puhdistuksen seuranta.

Biologinen *in situ* -menetelmä soveltuu Suomen olosuhteisiin, mutta käsittely vaatii paljon aikaa. Maaperän ja pohjaveden matala lämpötila hidastavat biologista toimintaa ja haitta-aineiden hajoamista. (Penttinen 2001, 15.) Pilaantuneen maan biologinen kunnostus kestää yleensä vuosia. Käsittelyn keston vaikuttavat ilmaston lisäksi haitta-aineen hajoamisnopeus ja kohteen ominaisuudet. (Federal Remediation Roundtable.)

Biologisen *in situ* -menetelmän etuna on, ettei maata tarvitse kaivaa ja kuljettaa pois käsiteltäväksi. Lisäksi myös pohjavesi voidaan käsitellä samanaikaisesti. Menetelmän kustannuksiksi on arvioitu 30–100 \$/m³ (25–82 €/m³). Haitta-aineen ominaisuudet ja sijainti maaperässä sekä bioaugmentoinnin käyttö, eli mikro-organismien ja muiden tarvittavien aineiden lisääminen, vaikuttavat menetelmän kustannuksiin. (Federal Remediation Roundtable.)

Biologista kunnostusta voidaan tehostaa lämmittämällä maata. Elektrokineettisten menetelmien kustannuksiin vaikuttavat muun muassa maaperän sähkönjohtavuus ja kosteus, haitta-aineen sijoittuminen maaperässä, elektrodien määrä, sijainti ja materiaalit, puhdistuksen kesto sekä sähkön hinta (Latostenmaa 2000, 24).

Laboratoriokokeen aikana koereaktoreissa anodina käytetty teräsverkko hajosi sähkövirran vaikutuksesta melko nopeasti. Anodiverkko jouduttiin vaihtamaan uuteen noin kolmen viikon välein. Elektrodien olisikin hyvä olla inerttiä materiaalia, sillä metalliset elektrodit hajoavat helposti elektrolyysin vaikutuksesta (Federal Remediation Roundtable).

Kunnostuksen jälkeen maaperään ja pohjaveteen jää yleensä vielä haitta-aineen jäännöspitoisuuksia. PAH-yhdisteiden hajotessa luonnossa ei synny pelkästään hiilidioksidia ja vettä, vaan myös suuri määrä metaboliitteja eli aineenvaihdunnan tuotteita. Yleensä nämä hajoamistuotteet ovat vesiliukoisempia kuin alkuperäiset yhdisteet ja siten myös biosaatavampia. (Johnsen ym. 2004, 79.) Vesiliukoiset haitta-aineet voivat levitä helpommin laajemmalle alueelle, joten haitta-aineiden tarkkailu ja riskien analysointi on tärkeää.

10.2 Puhdistusmenetelmän soveltuvuus kohteeseen

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää, miten hyvin elektrokineettinen menetelmä soveltuu kunnostuksen kohteena olevalle maalle ja miten mikrobilisäykset vaikuttavat maan biologiseen puhdistautumisen. Laboratoriomallinnuksen avulla oli tarkoitus saada tietoa haitta-aineiden vähenemisestä ja siihen vaikuttavista asioista. Kenttäkokeessa tutkittiin laboratoriokokeista saatujen tietojen toimivuutta käytännössä.

Laboratoriomallinnuksen perusteella PAH-yhdisteitä väheni maasta jopa yli 90 prosenttia. Suuremmissa haitta-ainepitoisuuksissa suhteellinen puhdistuminen oli tehokkaampaa kuin matalimmissa pitoisuuksissa. Öljy ei vähentynyt yhtä tehokkaasti kuin kreosootti. Haitta-aineiden hajotukseen vaikuttivat todennäköisesti eniten ravinteiden ja hapen lisäys sekä maan lämpötilan nosto. Mikrobien lisäyksillä ei vaikuttanut olevan merkitystä maan puhdistautumiselle.

Elektro-osmoosin merkitys kohteessa oli vähäinen, mutta nesteen valutus toimi hyvin ilman sähköäkin. Sähkön suurin merkitys oli todennäköisesti maan lämmittäminen, mutta kenttäkokeessa elektro-osmoosilla on saattanut olla vaikutusta maan tiiviimmissä osissa. Veden elektrolyysissä syntynyt happi on voinut vaikuttaa maan happipitoisuuteen ainakin anodien lähellä.

Kenttäkokeen aikana PAH-yhdisteet vähenivät jopa 50–80 prosenttia. Biologinen *in situ* -menetelmä tehostettuna pohjaveden pumppauksella ja käsittelyllä sekä maan lämmittämisellä vaikuttaisi soveltuvan kunnostuskohteeseen. Laboratoriokokeiden perusteella menetelmä saattaisi soveltua myös pohjaveden alapuolisen maaperän puhdistukseen.

10.3 Tulevaisuuden haasteita

Maaperän ja pohjaveden pilaantuminen on eräs vakavimmista ympäristöön vaikuttavista tekijöistä, sillä haitta-aineet voivat aiheuttaa vaaraa ympäristölle ja terveydelle. Ympäristönsuojelulaissa (4.2.2000/86, 7-8 §) on säädökset maaperän ja pohjaveden pilaamiskiellosta. Pilaantuneen maaperän kunnostustarve on yleensä määritetty SAMASE-projektin ohje- ja raja-arvojen mukaan.

Valmisteilla on uusi valtioneuvoston asetus (2006) maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista. Asetuksessa esitetään uudet tavoite- ja ohjearvot haitallisten aineiden pitoisuuksista maaperässä. PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuuden tavoitearvo on asetusluonnoksen mukaan 0,5 mg/kg, alempi ohjearvo 15 mg/kg ja ylempi ohjearvo 30 mg/kg. Asetus luo uusia tavoitteita pilaantuneiden maa-alueiden kunnostukseen tulevaisuudessa.

Pilaantuneen maaperän ja pohjaveden kunnostamiseksi on kehitetty monia erilaisia menetelmiä. Tehostettu biologinen kunnostus ja elektrokineettika ovat eräitä näistä käyttökelpoisista menetelmistä. Menetelmien tutkiminen ja kehittäminen edelleen on

tärkeää, jotta maaperän ja pohjaveden puhdistautuminen tulevaisuudessa olisi tehokkaampaa ja luotettavampaa.

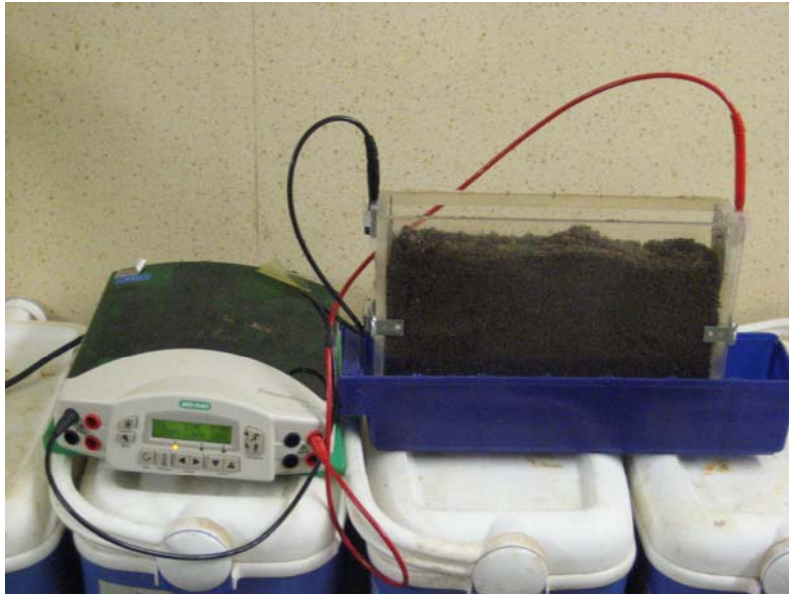
LÄHTEET

- Acar, Y.B., Rabbi, M.F., Ozsu, E.E., Gale, R.J. & Alshawabkeh, A.N. 1996. Enhance soil bioremediation with electric fields. *Chemtech* April 0009-2703/96, 40-44.
- Adriano, D. C., Bollag, J. M., Frankenberger Jr, W. T. & Sims, R. C. 1999. Bioremediation of contaminated soils. *Agronomy Monograph* no. 37.
- Athmer, C. & Huntsman, B. A Case for Electroosmosis Remediation [verkkodokumentti] 2004 [viitattu 3.4.2006]. Saatavissa: <http://www.terrancorp.com/electrokinetic/acase/acase.htm>
- Federal Remediation Technologies Roundtable. Electrokinetic Separation [verkkodokumentti] [viitattu 7.3.2006]. Saatavissa: http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_6.html
- Federal Remediation Technologies Roundtable. Enhanced Bioremediation [verkkodokumentti] [viitattu 7.3.2006]. Saatavissa: http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_2.html, 7.3.2006
- Johnsen, A.R., Wick, L.Y. & Harms, H. 2004. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution* 133 (2005), 71-84.
- Latostenmaa, P., Sillanpää, M., Määttä, R & Hurme, M. 2000. Maaperä puhtaaksi sähköllä. Saastuneiden maiden elektrokineettinen kunnostus matkalla laboratorion käytäntöön. *Ympäristö ja terveys-lehti* 9/2000, 21-25.
- Nordic Envicon Oy. 2006. Mikkelin Pursialan kyllästämö, koekunnostuksen loppuraportti.
- Penttinen, R. Maaperän ja pohjaveden kunnostus, Yleisimpien menetelmien esittely [verkkodokumentti]. Suomen Ympäristökeskus 227, 2001 [viitattu 7.3.2006] Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=12461&lan=fi>
- Probstein, R.F. & Hicks, R.E. 1993. Removal of contaminants from soils by electric fields. *Science* 260, 498-503.
- Ramboll Finland Oy. 2005. Mikkelin entinen kyllästämö, koetoimintahankkeen osa 3.

- Ratahallintokeskus. Pilaantuneen maaperän kunnostusselvitys tekeillä entisellä kyllästämöalueella Mikelissä [verkkodokumentti]. Lehdistötiedote 25.8.2004 [viitattu 13.12.2005]. Saatavissa: www.rhk.fi
- Romantschuk, M., Sarand, I., Petänen, T., Peltola, R., Johnsson-Vihanne, M., Koivula, T., Yrjälä, K. & Haahtela, K. 2000. Means to improve the effect of in situ bioremediation of contaminated soil: an overview of novel approaches. *Environmental Pollution* 107, 179-185.
- Suni, S. & Romantschuk, M. 2004. Mobilisation of bacteria in soils by electro-osmosis. *FEMS Microbiology Ecology* 49, 51-57.
- Työterveyslaitos. Kreosotti [verkkodokumentti]. 2003 [viitattu 13.12.2005]. Saatavissa: <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0572.htm>
- Valtioneuvoston asetus kreosootin ja sillä käsitellyn puun käytön ja markkinoille luovuttamisen rajoittamisesta 8/2003.
- Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista, luonnos 2006 [viitattu 10.4.2006]. Saatavissa: <http://www.environment.fi/download.asp?contentid=46769&lan=en>
- Vauhkonen, M. Tietoa pilaantuneista maa-alueista [verkkodokumentti]. 2003 [viitattu 26.3.2006]. Saatavissa: http://www.kunnat.net/k_perussivu.asp?path=1;29;356;24919;42558;43474
- Ympäristöministeriö. 1994. Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa. Saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojekti; loppuraportti, muistio 5/1994. 1.-2. painos. Painatuskeskus Oy, Helsinki.
- Ympäristönsuojelulaki 4.2.2000/86.

LIITTEET

LIITE 1



Mikrokosmi ja virtalähde

LIITE 2



Laboratoriomallinnuksen koejärjestely



Mikrobikasvatukset (5 l)

LIITE 3

Mikrobimäärät reaktoreista otetuissa maanäytteissä viikkojen 3-10 aikana

Näyte	Aika (vko) / log pmy/g ka.							
	3	4	5	6	7	8	9	10
Suo 3 m Y	7,477	7,204	7,602	7,748	6,699	6,477	6,699	6,462
Suo 3 m K	7,146	7	7,301		7,255	6,301	7,279	5,699
Suo 3 m A	7,301	8,699	7,556	6,301	7,114	6	7,041	6,477
Suo 4 m Y		6,602	7,301	7,903	8	6,301	6,903	7,301
Suo 4 m K			7,643	7	7,699	7,845	7,301	7,114
Suo 4 m A	6,929	7,602	7,663	7,613	7,602		7,079	7,114
Rakennus 1-3 m Y	5	7,398	6,898	7,491	7	6,903	6,778	
Rakennus 1-3 m K	5,778	7	7,114	7	7,903			6,964
Rakennus 1-3 m A	5,477		4,477	6,362		6,079		6,519
Rakennus 4,5 m Y	5,954	6,845	7,362		7,362			6,505
Rakennus 4,5 m K	6		6,322	5,136		7,057	5,699	7,079
Rakennus 4,5 m A	6,301	5,954	6,279	6,23	6,362		6,845	6,164

Mikrobimäärät reaktoreista otetuissa maanäytteissä viikkojen 13–19 aikana

Näyte	Aika (vko) / log pmy/g ka.						
	13	14	15	16	17	18	19
Suo + mikrobit Y	7,362	7,477	7,58	6,491	6,643	6,959	7,38
Suo + mikrobit K	7,204	7,204	6,954		6,477	6,94	7,114
Suo + mikrobit A	7,041		7,146	6,301	6,415	7,079	7,23
Suo Y	7,732		7,505	7,38	6,477	6,079	7,58
Suo K			7	6,845	6,602	7,079	8,029
Suo A	7,477	7,398	7,342	6,954	6,398	6,301	7
Rakennus + mikrobit Y	6,74		6,699	6,699	7	7,58	6,477
Rakennus + mikrobit K	6,6	7,301			6,301	6,477	7,076
Rakennus + mikrobit A	7,362	6,301		6,462	6,114	5,398	5,94
Rakennus Y			6	6	5,362	7,079	6,398
Rakennus K	7,447	6,146	6,3	6,301	5,716	5,82	6,255
Rakennus A	6,903			7,021	5,778	5,602	5,954

LIITE 4

PAH-yhdisteiden pitoisuudet reaktoreissa viikkojen 1-7 aikana
(Lahden tiede- ja yrityspuiston tutkimuslaboratorio)

Suo 3 m	Aika (vko) / pitoisuus mg/kg ka			Vähennä %
	1	4	7	
Naftaleeni	-	-	-	-
Asenaftyleeni	-	-	-	-
Asenafteeni	34	5,1	6,9	79,7
Fluoreeni	34	1	7,8	77,1
Fenantreeni	120	3,7	26	78,3
Antraseeni	26	5,5	6,9	73,5
Fluoranteeni	120	150	85	29,2
Pyreeni	83	89	46	44,6
Bentso(a)antraseeni	17	27	12	29,4
Kryseeni	24	29	16	33,3
Bentso(b)fluoranteeni + Bentso(k)fluoranteeni	15	20	11	26,7
Bentso(e)pyreeni	9,9	4,2	5,5	44,4
Bentso(a)pyreeni	9,9	8	8,6	13,1
Peryleeni	3,9	2,3	1,3	66,7
Indeno(1,2,3-cd) pyreeni	2,9	3,9	2,2	24,1
Dibentso(a,h)antraseeni	1,4	1,9	1,1	21,4
Bentso(g,h,i)peryleeni	1,9	1,9	1,1	42,1
Summa	502,9	352,5	237,4	52,8

Suo 4 m	Aika (vko) / pitoisuus mg/kg ka			Vähemmän %
	1	4	7	
Naftaleeni	-	-	-	-
Asenaftyleeni	8,3	-	-	100
Asenafteeni	180	-	-	100
Fluoreeni	81	0,58	-	100
Fenantreeni	180	1,6	1,4	99,2
Antraseeni	39	1,5	1,1	97,2
Fluoranteeni	220	160	100	54,5
Pyreeni	130	100	47	63,8
Bentso(a)antraseeni	33	19	22	33,3
Kryseeni	37	20	22	40,5
Bentso(b)fluoranteeni + bentso(k)fluoranteeni	17	6,2	8,5	50
Bentso(e)pyreeni	6,6	4,6	4,6	30,3
Bentso(a)pyreeni	-	7,9	7,9	-
Peryleeni	-	1,1	1,1	-
Indeno(1,2,3-cd) pyreeni	-	1,6	1,7	-
Dibentso(a,h)antraseeni	-	1	1	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	0,86	0,85	-
Summa	931,9	325,94	219,15	76,4

Rakennus 1 - 3 m	Aika (vko) / pitoisuus mg/kg ka			Vähennä %
	1	4	7	
Naftaleeni	-	-	-	-
Asenaftyleeni	-	-	-	-
Asenafteeni	-	-	-	-
Fluoreeni	1,4	0,64	0,65	53,6
Fenantreeni	1,6	0,99	1,3	18,8
Antraseeni	8,3	2,9	6,6	20,5
Fluoranteeni	14	12	17	-21,4
Pyreeni	9,4	8,8	12	-27,7
Bentso(a)antraseeni	4,2	4,1	4,1	2,4
Kryseeni	4,7	5	5,8	-23,4
Bentso(b)fluoranteeni + bentso(k)fluoranteeni	7	10	7,9	-12,9
Bentso(e)pyreeni	2,2	2,4	3,3	-50
Bentso(a)pyreeni	3,4	3,3	4,8	-41,2
Peryleeni	-	0,73	1	-
Indeno(1,2,3-cd) pyreeni	1	0,99	0,95	5
Dibentso(a,h)antraseeni	-	0,73	0,93	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	0,64	0,84	-
Summa	57,2	53,22	67,17	-17,4

Rakennus 4.5 m	Aika (vko) / pitoisuus mg/kg ka			Vähennä %
	1	4	7	
Naftaleeni	-	-	-	-
Asenaftyleeni	1	-	-	100
Asenafteeni	26	1,1	1,3	95
Fluoreeni	21	1,3	1,5	92,9
Fenantreeni	16	0,79	1,1	93,1
Antraseeni	9,2	2,5	2,8	69,6
Fluoranteeni	73	32	4,2	94,2
Pyreeni	41	17	22	46,3
Bentso(a)antraseeni	7,1	4,1	5,3	25,4
Kryseeni	7,3	7,3	11	-50,7
Bentso(b)fluoranteeni + bentso(k)fluoranteeni	7,5	4,7	6,2	17,3
Bentso(e)pyreeni	2,1	3,1	2,8	-33,3
Bentso(a)pyreeni	1,9	2,9	3,7	-94,7
Peryleeni	-	0,61	0,76	-
Indeno(1,2,3-cd) pyreeni	-	0,77	1,2	-
Dibentso(a,h)antraseeni	-	0,57	0,71	-
Bentso(g,h,i)peryleeni	-	0,51	0,64	-
Summa	213,1	79,25	65,21	69,4

LIITE 5

PAH-yhdisteiden ja öljyn pitoisuudet poistonestenyhteissä viikolla 2
(Lahden tiede- ja yrityspuiston tutkimuslaboratorio)

PAH-yhdisteet µg/l	Poistonestenyhteet viikko 2			
	Suo 3 m	Suo 4 m	Rakennus 1-3 m	Rakennus 4,5 m
2-metyylifenantreeni	< 0,2	0,2	0,4	< 0,2
Antraseeni	5,9	3,5	7,5	2
Asenaftteeni	< 0,2	0,7	1,5	0,4
Asenaftyleeni	2,3	0,9	2	0,6
Bentso(a)antraseeni	20	54	17	5
Bentso(a)pyreeni	40	17	33	19
Bentso(b)fluoranteeni + Bentso(k)fluoranteeni	60	36	110	35
Bentso(e)pyreeni	34	13	28	13
Bentso(ghi)peryleeni	7,8	4,9	16	6,1
Dibentso(a,h)antraseeni	6,9	3,5	12	4,8
Fenentreeni	0,3	0,7	1	0,5
Fluoranteeni	15	230	28	19
Fluoreeni	< 0,2	0,3	0,5	0,2
Indaani(1,2,3-c,d)pyreeni	10	4,4	25	7,5
Koroneeni	< 1	< 1	2,7	< 1
Kryseeni	48	48	39	13
Peryleeni	10	3,9	21	4,9
Pyreeni	4,3	290	23	8,5
Naftaleeni	< 0,2	0,2	0,2	0,2
Kokonaispitoisuus µg/l	264,5	711,2	367,8	139,7
Öljy mg/l	2,5	1,1	< 1	ei todettu

PAH-yhdisteiden ja öljyn pitoisuudet poistonestenäytteissä viikolla 6
(Lahden tiede- ja yrityspuiston tutkimuslaboratorio)

PAH-yhdisteet µg/l	Poistonestenäytteet viikko 6			
	Suo 3 m	Suo 4 m	Rakennus 1-3 m	Rakennus 4,5 m
2-metyylifenantreeni	1,3	0,2	0,2	1,2
Antraseeni	6,8	5,8	4	6,6
Asenaftteeni	1,3	< 0,2	0,7	2,5
Asenaftyleeni	1,5	3,1	0,9	0,9
Bentso(a)antraseeni	24	50	9,1	15
Bentso(a)pyreeni	11	26	15	10
Bentso(b)fluoranteeni + bentso(k)fluoranteeni	23	58	25	24
Bentso(e)pyreeni	9,5	21	11	8
Bentso(ghi)peryleeni	1,9	5,1	4,5	3,4
Dibentso(a,h)antraseeni	1,9	4	4,1	3,1
Fenentreeni	3,3	0,6	1,1	3,4
Fluoranteeni	81	26	16	67
Fluoreeni	1	< 0,2	0,5	2,1
Indaani(1,2,3-c,d)pyreeni	3	5,8	5	3,1
Koroneeni	< 1	< 1	< 1	< 1
Kryseeni	31	55	16	21
Peryleeni	2,3	5,8	4,9	2,8
Pyreeni	39	12	12	36
Naftaleeni	< 0,2	0,7	0,2	0,5
Kokonaispitoisuus µg/l	242,8	279,1	130,2	210,6
Öljy mg/l	< 1	1	ei todettu	ei todettu

Suoveden ja pohjavesikaivon PAH-yhdisteiden ja öljyn pitoisuudet
(Lahden tiede- ja yrityspuiston tutkimuslaboratorio)

PAH-yhdisteet µg/l	Suovesi	VRP1 pohja
Naftaleeni	-	17000
Asenaftyleeni	48	13000
Asenafteeni	500	290000
Fluoreeni	240	220000
Fenentreeni	1300	600000
Antraseeni	240	58000
Fluoranteeni	1800	190000
Pyreeni	1100	110000
Bentso(a)antraseeni	210	28000
kryseeni	200	23000
Bentso(b)fluoranteeni + bentso(k)fluoranteeni	160	18000
Bentso(e)pyreeni	89	11000
Bentso(a)pyreeni	74	12000
Peryleeni	23	2800
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni	31	4500
Dibentso(a,h)antraseeni		2400
Bentso(ghi)peryleeni	21	2300
Koroneeni		
Kokonaispitoisuus µg/l	6036	1602000
Öljy mg/l	11	130

LIITE 6

PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet reaktoreissa ylhäällä (Y), keskellä (K) ja alhaalla (A) viikkojen 12–19 aikana (GC-FID)

Aika (vko)	PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuus (mg/kg ka)			
	Suo + mikrobit Y	Suo + mikrobit K	Suo + mikrobit A	Ka.
12	161,5	193,4	121,7	158,9
14				126,5
17	7,1	2,5	1,7	3,8
19	14,9	8,4	11,5	11,6
Aika (vko)	Suo Y	Suo K	Suo A	Ka.
12	134,2	98,7	158,2	130,3
14				34,3
17	3,6	105,7	5,9	38,4
19	8,1	52	8	22,7
Aika (vko)	Rakennus + mikrobit Y	Rakennus + mikrobit K	Rakennus + mikrobit A	Ka.
12	27,8	14,7	17,7	20
14				8,5
17	4,9	15,3	19,7	13,3
19	4,4	3,5	6,3	4,7
Aika (vko)	Rakennus Y	Rakennus K	Rakennus A	Ka.
12	84,9	16,9	23,6	41,8
14				6,1
17	3,3	5,5	11	6,6
19	3,1	7,1	9,3	6,5

LIITE 7

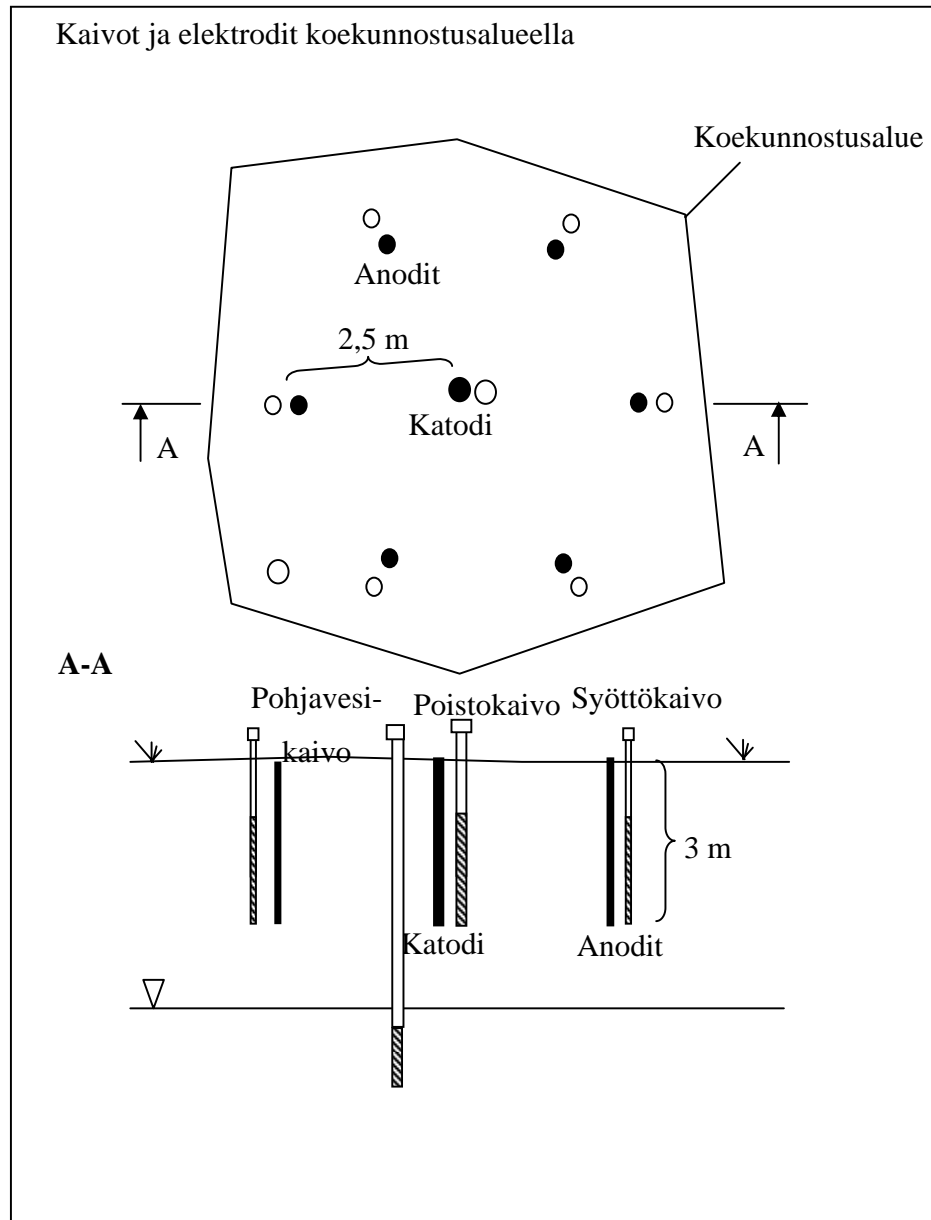


Koekunnostusalue (Nordic Envicon Oy 2006)



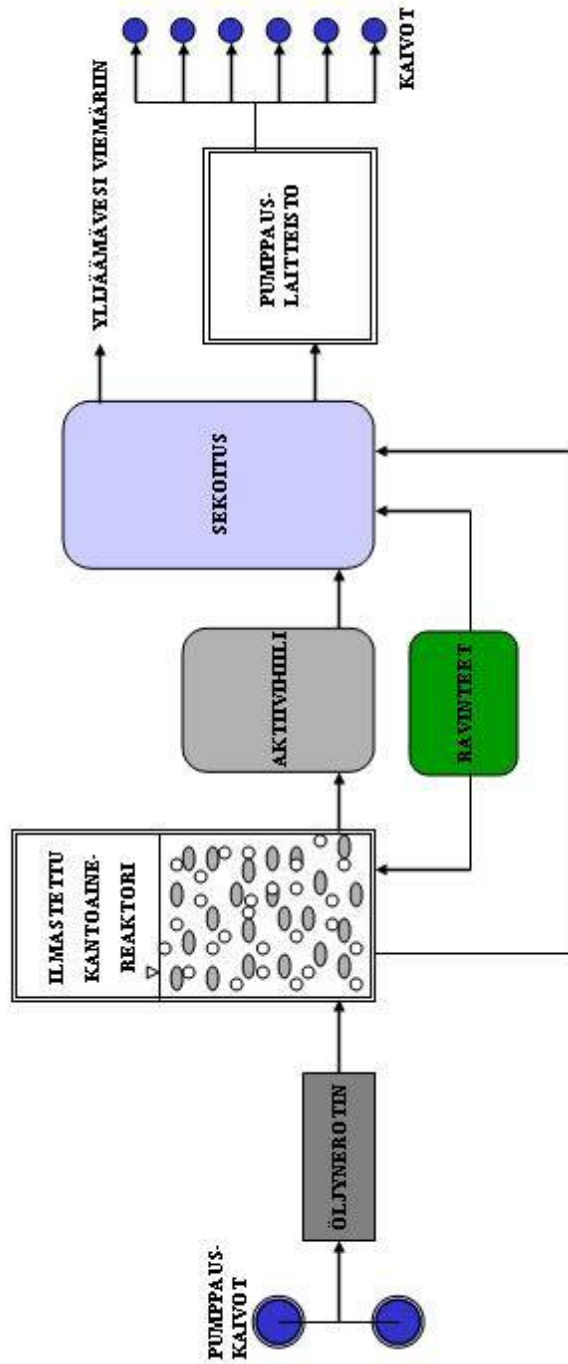
Käsiteltävä alue, keskellä katodi

LIITE 8



(Nordic Envicon Oy 2006)

PROSESSIKAAVIO



LIITE 10

Koekunnostusalueelta 9.11.2006 otettujen näytteiden öljy- ja PAH-yhdisteiden pitoisuudet (Lahden tiede- ja yrityspuiston Tutkimuslaboratorio)

Yhdiste mg/kg	Katodilta 1-2 m	Puolivälistä 1-2 m	Anodilta 1-2 m	Ulkopuolelta 1-2 m
Antraseeni	0,03	0,05	0,07	0,05
Bentso(a)antraseeni	0,35	0,32	0,99	0,74
Bentso(a)pyreeni	0,28	0,22	0,6	0,54
Bentso(b)fluoranteeni + bentso(k fluoranteeni	0,82	0,88	2	2,1
Bentso(e)pyreeni	0,25	0,24	0,68	0,78
Bentso(g,h,i)peryleeni	< 0,1	0,17	0,22	0,29
Dibentso(a,h)antraseeni	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Fenantreeni	0,08	0,11	0,23	0,22
Fluoranteeni	0,65	0,8	1,9	1,4
Fluoreeni			0,03	0,02
Indaani(1,2,3- c,d)pyreeni	< 0,2	0,28	0,53	0,42
Kryseeni	0,4	0,54	1,6	1,5
Naftaleeni			0,08	0,04
Peryleeni	< 0,1	0,1	0,25	0,24
Pyreeni	0,52	0,66	1,9	1,3
Öljy	< 100	< 100	< 100	< 100

Yhdiste mg/kg	2 m 1 katodi	2 m 2 katodi	2 m 1 anodi	2 m 2 anodi	2 m 1 puoliväli	2 m 2 puoliväli
Antraseeni		0,14	0,06	1,3		
Asenaftteeni						
Asenaftyleeni						
Bentso(a)antraseeni	0,04	0,42	0,34	1,9	0,10	0,03
Bentso(a)pyreeni	< 0,1	0,34	0,22	1,1	0,11	< 0,1
Bentso(b)fluoranteeni+ bentso(k)fluoranteeni	0,20	1,1	0,52	3,3	0,30	0,11
Bentso(e)pyreeni	< 0,1	0,30	0,22	0,93	< 0,1	< 0,1
Bentso(ghi)peryleeni	< 0,1	0,13	< 0,1	0,21	< 0,1	< 0,1
Dibentso(a,h)antraseeni	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Fenantreeni	0,02	0,25	0,23	0,53	0,03	
Fluoranteeni	0,11	1,2	0,87	4,1	0,18	0,10
Fluoreeni		0,06	0,02	0,23		
Indaani(1,2,3- c,d)pyreeni	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,33	< 0,2	< 0,2
Kryseeni	0,06	0,64	0,44	2,8	0,15	0,06
Naftaleeni				0,06		
Peryleeni	< 0,1	0,13	< 0,1	0,27	< 0,1	
Pyreeni	0,09	0,88	0,59	3,1	0,17	0,09
Öljy	ei tod.	< 100	< 100	< 100	ei tod.	260

Yhdiste mg/kg	3 m 1 katodi	3 m 2 katodi	3 m 1 anodi	3 m 2 anodi	3 m 1 puoliväli	3 m 2 puoliväli
Antraseeni	0,02	0,05	0,04			0,18
Asenaftteeni						
Asenaftyleeni						
Bentso(a)antraseeni	0,74	0,75	0,44	0,06		3,8
Bentso(a)pyreeni	0,67	0,61	0,40	< 0,1	< 0,1	3,7
Bentso(b)fluoranteeni+ bentso(k)fluoranteeni	1,9	1,7	1,2	0,20	< 0,1	9,2
Bentso(e)pyreeni	0,60	0,51	0,40	< 0,1	< 0,1	3,0
Bentso(ghi)peryleeni	0,12	0,12	0,12	< 0,1		0,84
Dibentso(a,h)antraseeni	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		0,48
Fenantreeni	0,05	0,06	0,13	0,04		0,56
Fluoranteeni	1,3	1,6	1,7	0,21	0,02	8,5
Fluoreeni						0,11
Indaani(1,2,3- c,d)pyreeni	< 0,2	0,26	< 0,2	< 0,2		1,6
Kryseeni	1,5	1,4	0,89	0,10		5,5
Naftaleeni		0,02				
Peryleeni	0,16	0,12	< 0,1	< 0,1		1,1
Pyreeni	2,0	1,5	1,2	0,19	< 0,02	8,3
Öljy	< 100	< 100	< 100	ei tod.	ei tod.	160

Yhdiste mg/kg	4 m 1 puoliväli	4 m 2 puoliväli	4 m 3 puoliväli
Antraseeni			0,03
Asenaftteeni			
Asenaftyleeni			
Bentso(a)antraseeni			0,17
Bentso(a)pyreeni	< 0,1	< 0,1	0,10
Bentso(b)fluoranteeni+ bentso(k)fluoranteeni	< 0,1	< 0,1	0,33
Bentso(e)pyreeni			0,10
Bentso(ghi)peryleeni			< 0,1
Dibentso(a,h)antraseeni			< 0,2
Fenantreeni			0,03
Fluoranteeni	0,02	0,03	0,37
Fluoreeni			
Indaani(1,2,3-c,d)pyreeni			< 0,2
Kryseeni			0,21
Naftaleeni			
Peryleeni			< 0,1
Pyreeni	0,02	0,02	0,36
Öljy	ei tod	ei tod	< 100

Yhdiste mg/kg	2 m ulkopuolelta	2 m musta kohta	3 m musta kohta	1 m mustaa puoliväli
Antraseeni		940	1,5	1,7
Asenaftteeni		2,1	0,43	
Asenaftyleeni		4,1	0,15	
Bentso(a)antraseeni	0,03	39	9,4	9,2
Bentso(a)pyreeni	< 0,1	34	9,5	6,6
Bentso(b)fluoranteeni+ bentso(k)fluoranteeni	< 0,1	82	18	20
Bentso(e)pyreeni	< 0,1	22	7,9	6,5
Bentso(ghi)peryleeni	< 0,1	8,5	2,4	1,5
Dibentso(a,h)antraseeni	< 0,2	7,2	1,6	1,5
Fenantreeni	0,02	250	3,1	1,5
Fluoranteeni	0,05	86	22	11
Fluoreeni		240	0,56	0,30
Indaani(1,2,3-c,d)pyreeni	< 0,2	15	4,2	11
Kryseeni	0,04	73	11	17
Naftaleeni		14	0,32	0,44
Peryleeni		12	2,6	2,5
Pyreeni	0,05	43	20	19
Öljy	< 100	560	430	150