



Osaamista  
ja oivallusta  
tulevaisuuden  
tekemiseen

Mia Piitulainen

## Kompostin ammonium- ja nitraattipitoisuuksien määrittämiseen soveltuvien laitteiden tarkastelu

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikka

Insinöörityö

9.10.2019

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Mia Piitulainen Kompostin ammonium- ja nitraattipitoisuuksien määrittämiseen soveltuvien laitteiden tarkastelu 77 sivua + 5 liitettä 9.10.2019
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Kemiantekniikka
Ohjaajat	Lehtori, FT Ismo Halonen Laboratorioinsinööri Marjut Haimila
<p>Tämän työn tarkoituksena oli selvittää kahden erilaisen ammonium- ja nitraatti-ioneille selektiivisen laitteen soveltuvuus kompostinäytteiden pitoisuuksien määrittämiseen. Määritykset tehtiin kahdesta eri kompostista, jotka olivat näytteenottohetkellä stabiileja. Vertailuun valittiin Yellow Stone Incorporatedin ammattikäyttöön tarkoitettu Professional Plus- laite ja Vernierin opetuskäyttöön tarkoitettu LabQuest-laite. Molemmissa laitteissa on mahdollista käyttää ammonium- ja nitraattielektrodien lisäksi muita ioniselektiivisiä elektrodeja. Vertailuksi samat näytteet ajettiin myös Metrohmin ionikromatografilla soveltaen standardia SFS-EN ISO 10304-1:en 2009.</p> <p>Ioniselektiivisillä elektroneilla saatuja tuloksia verrattiin toisiinsa ja ionikromatografilla saatuihin tuloksiin. Tulosten luotettavuutta arvioitiin keskiarvon keskihajonnan ja Dixonin Q-testin avulla. Ionikromatografilla määritettyjen ammoniumpitoisuuksien keskiarvojen keskihajonnat olivat 24,9 ja 4,02 ja nitraattipitoisuuksien keskiarvojen keskihajonnat olivat 2,81 ja 4,56. Professional Plus-laitteella määritettyjen nitraattipitoisuuksien keskiarvojen keskihajonnat olivat 2694,47 ja 10,95. Laitteella ei pystytty määrittämään ammoniumpitoisuuksia. LabQuest-laitteella määritettyjen ammoniumpitoisuuksien keskiarvon keskihajonta oli 4,79 ja nitraattipitoisuuksien 762,15 ja 34,86. Molemmilla antureilla saadut keskiarvojen keskihajonnat todettiin epäjohdonmukaisiksi. Ionikromatografilla saatujen tulosten hajonta oli järkevä ja se vaikutti luotettavimmalta menetelmältä määrittäessä ammonium- ja nitraattipitoisuuksia kompostimassasta.</p> <p>Mittaukset osoittivat, että ionikromatografi soveltuu likaisten kompostivesien ammonium- ja nitraattipitoisuuksien määrittämiseen hyvin. Selvisi myös, että LabQuest ja Professional Plus eivät pysty luotettavasti määrittämään ammonium- ja nitraattipitoisuuksia kompostivesistä. Tämä johtuu todennäköisesti kompostivesissä olevista muista ioneista ja yhdisteistä, jotka häiritsevät mittausta. Anturien luotettavuus voisi olla parempi, jos kompostivedessä olevat häiritsevät ionit tunnistettaisiin ja poistettaisiin ennen anturianalyysiä esimerkiksi suodattamalla.</p>	
Avainsanat	komposti, kompostin kypsyys, kompostin stabiilius, ammoniumpitoisuus, nitraattipitoisuus, kompostin parametrit, ISE, ioniselektiivinen anturi, ionikromatografi

Author Title Number of Pages Date	Mia Piitulainen Determining of Applicable Devices For Ammonium – and Nitrate Concentration of Compost 77 pages + 5 appendices 9 October 2019
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Instructors	Ismo Halonen, Lecturer, Ph.D. Marjut Haimila, Laboratory Engineer
<p>The object of this thesis was to evaluate how two different ion selective electrodes apply to determining ammonium and nitrate concentrations from compost water samples. The determinations were made from two different composts that were stable at the time of sampling. Professional Plus (Yellow Stone Incorporated, YSI) and LabQuest (Vernier) were chosen for the study. In comparison the samples were analyzed with Metrohm ion chromatography with a method based on standard SFS-EN ISO 10304-1:en 2009.</p> <p>The results from ion selective electrode devices were compared to each other and to the results from ion chromatography. Their reliability was estimated with standard deviation and Dixons Q-test for outliers. The standard deviations were 24.9 and 4.02 for ammonium and 2.81 and 4.56 for nitrate determined with ion chromatography. The standard deviation was 2694.47 and 10.95 for nitrate determined with Professional Plus. Standard deviation could not be determined for ammonium with Professional Plus because the values were over the range with 80 % of the samples. The standard deviation was 4.79 for ammonium and 762.15 and 34.86 for nitrate determined with LabQuest. The standard deviation from both of the electrode devices were noticed to be inconsistent. The deviation of the results from ion chromatogram was reasonable and based on the study it is the most reliable method when assessing ammonium and nitrate concentrations from compost.</p> <p>The measurements show that ion chromatography is most suitable when determining ammonium and nitrate concentrations from compost water samples. It was also found that LabQuest and Professional Plus cannot dependably quantify ammonium and nitrate concentrations from compost water samples. This possibly results from other ions and compounds in the samples, which disturb the measurements. The reliability could be better if the disturbing ions were identified and eliminated before doing the measurement with electrode devices.</p>	
Keywords	compost, compost maturity, compost stability, nitrate, ammonium, composting parameters, ion selective detector, ion selective electrode, ISE, ion chromatography

## Sisällys

### Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Yleistä kompostoinnista ja sen toteutuksesta	2
2.1	Kompostointia ohjaavat lait ja asetukset	2
2.2	Kompostointimenetelmiä	3
2.3	Kompostointiprosessin mikrobit	6
3	Kompostin stabiilius, kypsyys ja niiden määrittäminen	8
3.1	Kompostin stabiilius	9
3.2	Kompostin kypsyys	10
3.3	Kompostin kypsyyden ja stabiiliuden määrittäminen	10
3.4	Raa'an kompostin käytön vaikutus	11
4	Kompostin näytteenotto ja näytteiden esikäsittely	12
4.1	Kompostin näytteenkeräys, esivalmistelu ja luonnehtiminen	12
4.2	Kompostinäytteen käsittely ja säilytys	13
5	Kompostin kypsyyden parametrit	14
5.1	pH	15
5.2	Hiilen ja typen suhde	16
5.2.1	Typen kierto kompostissa	18
5.3	Kosteus	23
5.4	Lämpötila	24
5.5	Happi ja ilmasto	28
5.6	Hiukkaskoko eli partikkelikoko	30
5.7	Haju	30
6	Kompostin kypsyyden määrittämisessä käytetyt menetelmät ja laitteet	32
6.1	pH:n määrittäminen	32
6.2	Ammonium- ja nitraattitypen määrittäminen	34

6.2.1	Ionien määrittäminen ionikromatografialla	34
6.2.2	Ionien määrittäminen ioniselektiivisillä elektrodeilla	36
6.2.3	Ioniselektiivinen ammonium- ja nitraattityypin määrittäminen YSI:n Professional Plus -laitteella ja elektrodiantureilla	39
6.2.4	Ioniselektiivinen ammonium- ja nitraattityypin määrittäminen Vernierin LabQuest-laitteella ja elektrodianturilla	40
6.2.5	Muita ammonium- ja nitraattityypin määrittämiseen sopivia menetelmiä	43
6.3	Kosteuden määrittäminen	45
7	Kokeellinen osuus	48
7.1	Koesuunnitelma	48
7.2	Näytteiden esikäsittely, käytetyt laitteet ja menetelmät	49
7.3	Tulokset ja tulosten tarkastelu	54
7.3.1	Kosteus	54
7.3.2	pH-määrittäminen	56
7.3.3	$\text{NH}_4^+$ - ja $\text{NO}_3^-$ -määrittäminen ionikromatografialla	57
7.3.4	$\text{NH}_4^+$ - ja $\text{NO}_3^-$ -määrittäminen Professional Plus -laitteella	59
7.3.5	$\text{NH}_4^+$ - ja $\text{NO}_3^-$ -määrittäminen LabQuestilla	60
7.4	Virhearviointi	61
7.5	Käytettyjen menetelmien vertailu	67
8	Johtopäätökset ja yhteenveto	71

## Lähteet

## Liitteet

Liite 1. Ionikromatografian käytössä tarvittavien liuosten valmistus

Liite 2. Ionikromatogrammi näyte A1, ammonium

Liite 3. Ionikromatogrammi näyte A1, nitraatti

Liite 4. Ionikromatogrammi näyte B1, ammonium

Liite 5. Ionikromatogrammi näyte B1, nitraatti

## Lyhenteet

aminohappo	orgaaninen yhdiste, jossa on karboksyyli- ja aminoryhmä, proteiinin osa
mikrobi	pieneliö
nitriitti- ja nitraattitypen summa	nitriitti- ja nitraattitypen konsentraatioiden summa typpinä ilmaistuna
nitraattityppi	nitraatin konsentraatio typpinä ilmaistuna
nitriittityppi	nitriitin konsentraatio typpinä ilmaistuna
parametri	muuttuja
patogeeni	taudinaiheuttaja
VS	Volatile solids, haihtuvat kiintoaineet

## 1 Johdanto

Kompostoinnille on olemassa useita eri määritelmiä, eikä mitään niistä voida käyttää yleispätevänä määritelmänä. Käytännön määritelmän mukaan ”kompostointi on orgaanisten aineiden biologista lahottamista ja stabiloimista olosuhteissa, jotka sallivat termofiilisen lämpötilan kehittymisen biologisesti tuotettuna lämpönä” (1, s. 1). Onnistuneen kompostointiprosessin lopuksi saadaan biologiselta aktiivisuudeltaan vakaata, maahan lisäyskelpoista lopputuotetta. Tämä multa tai lannoite on myös vapaa siemenistä ja taudinaiheuttajista. Useissa kaupallisissa lähteissä kotikompostoinnin kerrotaan olevan helppo ja jopa hauska tapa muuttaa biojäte muhevaksi mullaksi tai kasviravinteeksi. Biojätettä kompostoitaessa on kuitenkin huomioitava useita tekijöitä, joista yhdenkin puuttuminen tai vajaatoiminta voi aiheuttaa epämiellyttäviä hajuja, materiaalin lahoamisen hidastumisen tai pysähtymisen ja jopa kompostointiprosessin epäonnistumisen. (1, s. 1; 2, s. 21.)

Kompostin hoidossa on tarkoitus järjestää mahdollisimman hyvät olosuhteet jätteitä hajottaville pieneliöille. Mittakaavaltaan suuren kompostilaitoksen toiminnan takaamiseksi on tärkeää valvoa tiettyjä muuttujia kompostoinnin aikana ja ennen sen loppukäyttöä. Tällaisia ovat nitraattityppi, ammoniumtyppi, pH ja kosteus, jotka indikoivat eli ilmaisevat hyvin kompostiprosessin eri vaiheita. Myös muita ominaisuuksia, kuten mikrobikantaa, pH:ta, hiilen ja typen suhdetta, hiilidioksidin tuottoa ja hapen kulutusta, on tarpeellista tarkkailla. Mikrobit tarvitsevat hiiltä, typen eri muotoja, happea ja vettä kukoistaakseen. Nämä muuttujat vaikuttavat kompostin lämpötilaan, ja tätä kautta systeemin mikrobikanta muuttuu lämpötilan mukana. (1, s. 1, 5; 2, s. 21.)

Kotikompostoinnissa, joka yleensä tapahtuu pienemmässä mittakaavassa kuin järjestetty laitoskompostointi, riittää yksinkertaisemmin todettavien parametrien, kuten kosteuden, lämpötilan ja vaikkapa hajun, tarkkailu. Lopussa onnistunut ja valmis komposti voidaan luokitella orgaaniseksi lannoitteeksi, joka sisältää ensisijaisesti ravinteita, kuten hivenaineita, humusta ja humuspitoisia happoja hitaasti vapautuvassa muodossa. Tällainen komposti parantaa maaperän huokoisuutta, ilmastusta ja kosteuden säätelyä, sillä kompostimassa pystyy sitomaan jopa kymmenen kertaa oman painonsa verran vettä. (1, s. 1, 5; 2, s. 21; 5.)

## 2 Yleistä kompostoinnista ja sen toteutuksesta

Kompostointi on luonnollinen biologinen kierrätysprosessi, jota esiintyy jatkuvana luonnollisessa ympäristössä. Orgaaninen aines, muun muassa ruokajäte, lanta, lehdet, leikattu ruoho, paperi, puu, höyhenet ja sadonkorjuujäte, hajoavat olosuhteissa mikro-organismien aineenvaihdunnan seurauksena ja selkärankaisten syömänä. Tämän tuloksena ravinteet palautuvat maaperään orgaanisena lannoitteena tukemaan kasvien kasvua. (6.)

Kompostointi tapahtuu aerobisissa olosuhteissa eli vaatii happea toimiakseen kunnolla. Hapetonta lahoamista kutsutaan anaerobiseksi mädätykseksi, eikä se ole kompostointia. Kompostointiprosessin tehokkuus riippuu sen ympäristöolosuhteista, kuten hapen määrästä, lämpötilasta, kosteudesta, aineksen epätasalaatuisuudesta, eloperäisestä eli orgaanisesta aineksesta ja mikrobikannasta. Kompostointi voidaan toteuttaa ja hoitaa usealla eri tavalla monessa eri laajuudessa. Raaka-aineiden koostumuksen ja rakenteen sekä prosessin hallinnan onnistuessa materiaali kompostoituu helposti lähes missä tahansa sisä- tai ulkotilassa ja maantieteellisessä sijainnissa. (5; 6; 21, s. 8.)

Useat erilaiset mikro-organismit, kuten bakteerit ja sienet, hajottavat orgaanisen aineksen yksinkertaisemmiksi yhdisteiksi. Kompostoinnin mikro-organismien vaatimat raaka-aineet ovat ensisijaisesti hiili, nitraatti, happi ja kosteus. Yhdenkin puute tai väärä esiintymissuhde aiheuttaa mikrobikannan kuihtumisen, josta aiheutuu lämpötilan riittämätön kohoaminen. Optimittehokkuudella toimiva kompostointiprosessi muuntaa orgaanisen aineksen vakaaksi kompostiksi, jonka tilavuus ja paino on vähentynyt huomattavasti alkuperäisestä, joka ei haise ja jossa ei juurikaan ole hyönteisiä tai muita patogeenejä. (6; 2, s. 16.)

### 2.1 Kompostointia ohjaavat lait ja asetukset

Suomessa kompostoinnille ei ole varsinaisesti lakia, joten käytännössä noudatetaan ja sovelletaan jätelakia (646/2011) sekä lannoitevalmistelakia (539/2006). Jätelain mukaan jätehuolto on toteutettava niin, että jätteet voidaan uudelleenkäyttää tai hyötykäyttää.



Lannoitelain tarkoituksena on edistää hyvälaatuisten, turvallisten ja Suomen kasvintuotantoon sopivien lannoitevalmisteiden tarjontaa sekä riittävien tietojen antamista lannoitevalmisteista niiden ostajille ja käyttäjille. (2, s. 251–252; 39–40.)

Suomessa sekajäteastiaan laitettu biojäte päätyy polttolaitokselle, missä se tuottaa muiden jätteiden kanssa poltettaessa energiaa. Tällöin tosin ei jätelain edellyttämä jätteen uudelleenkäyttö ja hyötykäyttö toteudu. Kaatopaikoille sekajätettä ei enää saa viedä, mutta vanhoilla kaatopaikoilla biojäte mädätessään tuottaa ilmaston lämpenemistä kiihdyttävää kasvihuonekaasu metaania. Kompostoimalla jäte voidaan suunnata kaatopaikoilta ja polttolaitoksilta muualle ja samalla säästää tilaa ja vähentää suotovesien ja metaanikaasun tuottoa. Lisäksi tehokas kompostointiohjelma tuottaa korkealuokkaista maata, jolla on useita eri loppukäytön mahdollisuuksia. (4; 5; 6; 37; 48; 49.)

Kompostointi on helppo sisällyttää monenlaiseen jätehuoltosuunnitelmaan, koska ainakin noin kolmannes ja jopa 55 % yhteiskunnan jätevirroista on orgaanista. Esimerkiksi HSY:n alueella lajiteltu biojäte kuljetetaan Espoon Ämmäsuon kompostointilaitokseen, missä siitä tuotetaan biokaasua ja kompostia, jossa sijaitsevan erilliskerätyn biojätteen käsittelylaitoksen kapasiteetti on 60 000 tonnia vuodessa. Tällä hetkellä vuodessa käsitellään noin 51 000 tonnia biojätettä, josta suurin osa, 35 000 tonnia, käsitellään biokaasulaitoksessa. Tästä saadaan noin kuusi miljoonaa kuutiota biokaasua. (4.)

## 2.2 Kompostointimenetelmiä

Kompostointimenetelmiä ja niiden variaatioita tunnetaan useita, ja ne voidaan jakaa monella eri tavalla, kuten kuuma- ja kylmäkompostointiin, avoimeen ja reaktorikompostointiin ja jatkuva- ja panostoitukseen kompostointiin. Suomessa yleisimmin käytetyt teolliset kompostointimenetelmät ovat tunneli-, rumpu- ja aumakompostointi. Kotitalouksien pienkompostoinnissa suositetaan kehikkokompostointia ja lämpökompostoreita. Kompostityypit voidaan vielä jakaa kompostoitavan materiaalin mukaan liete-, bio-, lehti- ja lantakomposteihin. (2, s. 114; 5.)

Tunnelikompostoinnissa kompostointiprosessi tapahtuu yleensä teräsbetonista valmistetussa tunnelissa. Tukiaineen kanssa sekoitettu biojättemassa hajoaa optimaalisissa

olosuhteissa, jotka luodaan puhaltamalla ilmaa alhaalta päin. Taudinaiheuttajien ja kasvien siementen tuhoutumisen takaa kompostin lämpötilan nousu 55–60 asteeseen. Massa siirretään aumoihin jälkikypsytykseen prosessin reaktorivaiheen, noin 2–3 viikon, jälkeen. Menetelmä sopii hyvin niin pienille kuin todella suurille jätemäärille eikä se ole herkkä käsiteltävän massan koostumukselle. HSY:n Ämmässuon biojätteen käsittelylaitoksella tunnelikompostointi on osana biojätteen osavirtamädätystä. (11; 31 s. 6.)

Suomessa toiseksi eniten käytetty kompostointi, rumpukompostointi, tapahtuu teräksissä, vaakatasoisissa, sylinterinmuotoisissa kompostointirummuissa, joissa materiaalin viipymäaika on 5–10 vuorokautta. Tämän jälkeen materiaali on jo pitkälle kompostoitunut, mutta se kuitenkin jälkikompostoitava n. 3 kuukauden ajan. Laitoksen rumpujen määrä on riippuvainen käsiteltävän jätteen määrästä. Isojen jätemäärien käsittely on kuitenkin haastavaa, koska tarvittavien rumpujen määrä kasvaa suureksi, esimerkiksi 10 000 t/a jätettä tarvitsee 5 rumpua. Jättemassaan lisätään tukiainetta suhteessa 1:1 ennen rumpuun syöttämistä. Syöttö tapahtuu päätylaipan eli päädyssä olevan osan kautta ja vastakkaisessa päässä oleva ruuvikuljetin purkaa sen ja sieltä massa ohjataan jälkikypsytykseen. Kompostoitumista tehostetaan ilman ohjaamisella rumpuun ja pyörittämällä rumpua. Rumpukompostorin etuja ovat helppohoitoisuus, nopeus ja kompostin tasalaatuisuus. (11; 38.)

Aumakompostointi on vanhin ja oikein käytettynä helpoin ja edullisin tapa, jossa biomassa hajoaa ulkona, pintatiivistetyissä aumoissa eli pitkänmallisissa suurissa kartiomaisissa kasoissa. Oikein koostetussa kompostiaumassa ilmastus toimii luonnollisen ilmanvaihdon avulla, jolloin auman sisällä lämmennyt kaasu pyrkii nousemaan aumassa ylöspäin samalla vetäen korvaavaa ilmaa auman alaosista sisäänpäin. Aumojen ilmastus voidaan hoitaa myös koneellisesti kääntämällä tai joskus ilmastinputkien avulla. Aumakompostoinnissa jätevesien syntyyn on kiinnitettävä huomiota, ja kompostikentällä tulee olla vesien keruujärjestelmä. Aumakompostoinnin puutteita ovat pitkä käsittelyaika, tilantarve, tuotteen vaihteleva laatu ja hajuhaitat. Aumakompostointi on erilliskerätyn biojätteen osalta käytössä enimmäkseen vain jälkikypsytyksessä, jolloin se on myös taloudellisempaa kompostointiajan ollessa lyhyempi. (11; 2, s. 84–86.)

Myös kompostoinnin saralla menetelmiä kehitetään edelleen, ja uusimpiin menetelmiin kuuluu kuuma- tai pikakompostointiin luokiteltava Berkeleyn menetelmä, jonka on kehittänyt University of Californian kasvipatologian professori Robert D. Raabe. Berkeleyn menetelmällä kompostointiaika on hyvin lyhyt, vain 2–3 viikkoa, ja kompostin tilavuus pysyy samana. Berkeleyn menetelmän onnistumisen edellytyksenä on kuitenkin huolelliset alkuvalmistelut ja jatkuva kompostin hoito. Hiili-typpisuhteen tulee olla 30:1 ja lähtömateriaali tulee pilkkoa tai silputa ennen kompostoinnin aloittamista. Kosteuspitoisuuden tulee olla n. 50 % ja lämpötilan tulisi pysyä noin 60 asteessa. (8, 49).

Kotitalouksien elintarvikejäte tulee kunnallisten jätehuoltomääräysten mukaan kompostoida vain tarkoitukseen sopivassa jyrjäysuojatussa kompostorissa, jossa on sekä kansi että pohja tai pohjaverkko. Puutarhajäte voidaan kompostoida avoimessa kompostikehikossa, joka voidaan rakentaa vaikka metalliverkosta tai laudoista. Suositeltavaa on kuitenkin varustaa komposti kannella kosteuden haihtumisen vähentämiseksi. Jos puutarhajätettä tulee paljon kerralla, se on mahdollista kompostoida myös avo- eli aumakompostissa. (3, 5.)

Tärkeää kaikkien kompostointimenetelmiä kohdalla on se, että sopivan esikäsittelyn, kuten esilajittelun ja raekoon pienentämisen jälkeen, kompostointi aloitetaan lastaamalla materiaalit kerroksittain tai valmiiksi tukiaineen kanssa sekoitettuna kompostisäiliöön tai karhoon. Suuret materiaalivirrat vaativat sekoitukseen teknisiä laitteita, kuten rumpu-, ruuvi- tai lapasekoittimia. Sekoitus vaikuttaa suoraan kompostointiprosessin käynnistymiseen ja etenemiseen. Jos komposti lastataan liian tiiviiksi tai se jää märäksi, systeemistä tulee helposti anaerobinen. Jos materiaali on liian kuivaa, sitä on liian vähän tai partikkelikoko on suuri, kompostin käynnistyminen on hidasta eikä lämpötila nouse riittävästi. (2, s. 63, 78; 5.)

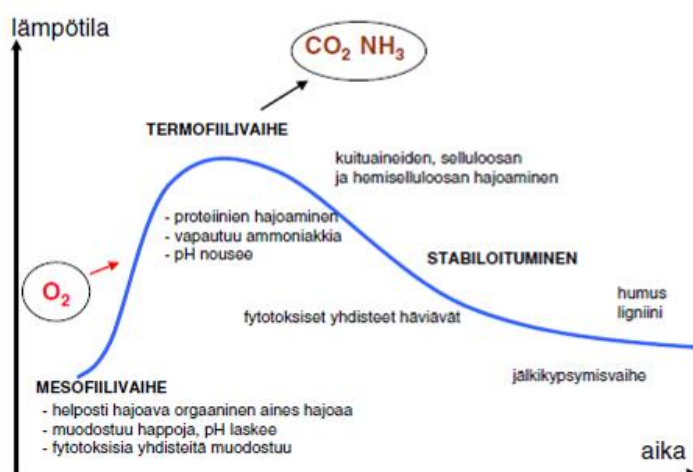
Kerrostettaessa pienkompostoria kompostoitava raakamateriaali vuorottelee kostean materiaalin ja kuivan tukiaineen kanssa. Tukiaine, kuten puuhake, puunkuori, sahapuru tai puutarhajäte, helpottaa hapen ja muiden kaasujen liikkumista massassa. Kompostin pohjalle ja päälle on kannattavaa laittaa jo kompostoitunutta materiaalia ja aivan alimmaiseksi yksi kerros karkeaa ja kuivaa materiaalia. Tämän jälkeen ainekset voidaan vielä sekoittaa. (3, 5.)

## 2.3 Kompostointiprosessin mikrobit

Kompostointiprosessissa toimivat seuraavat kolme mikrobiluokkaa:

- psykrofiilit: matalan, 0–15 asteen lämpötilan mikrobit
- mesofiilit: keskilämpötilan mikrobit (37 °C)
- termofiilit: korkean, 60–80 asteen lämpötilan mikrobit.

Prosessin alussa kompostin lämpötila on samaa luokkaa kuin ympäristön tila. Suomen olosuhteissa voidaan puhua psykrofiilisestä tilasta. Kompostointiprosessi alkaa mesofiilisesta vaiheesta ja etenee termofiilivaiheeseen (kuva 1). Mikrobit hajottavat orgaanista ainesta, ja niiden aineenvaihdunnan takia kompostimassa alkaa kuumeta. Myöhemmissä vaiheissa muut organismit kuten *Acinomyces*-bakteerit, niveljalkaiset, sienet, vesisiirat, hämähäkit ja madot avustavat prosessissa. (3.)



Kuva 1. Kompostointiprosessin vaiheet (21, s. 7).

Psyktiifiilit, toiselta nimeltään kryofiilit, ovat ekstremofiilisiä mikro-organismeja, jotka pysyvät elämään, kasvamaan ja lisääntymään jopa -10... +20 °C:n lämpötiloissa, kasvun optimilämpötilan ollessa 15 °C. Psyktiifiilit tarvitsevat proteiineja ja ne ovat yleisiä elintarvikkeiden pilaajamikrobeja. Näitä ovat mm. *Pseudomonas*-, *Alcaligenes*- ja *Moraxella*-sukujen lajit. Psyktiifiilejä tavataan ruokien lisäksi suurimman osan vuodesta jäässä py-

syvillä Arktisella ja Antarktisella merellä sekä vuoristoissa, syvissä merivesissä, napajäillä, jäätiköillä ja lumikentillä. Useat psykrofiilit ovat tumattomia yksisoluisia eliöitä eli arkkieliöitä tai bakteereja. (3; 9; 10; 12.)

Mesofiileihin kuuluu suuri osa maapallon mikro-organismeista. Mesofiilit kasvavat parhaiten kohtuullisissa, yleensä 10–50 °C:n lämpötiloissa. Niitä löytyy lähes kaikkialta maaperästä, vesiympäristöistä, ihmiskehosta ja eläimistä. Useat patogeeniset bakteerit, kuten *Staphylococcus aureus* ja *Salmonella sp.* sekä monet virukset kuuluvat mesofiiliseen ryhmään. Optimilämpötila monelle tällaiselle tautia aiheuttavalle eli patogeeniselle mesofiilille on 37 °C. (3; 9; 13.)

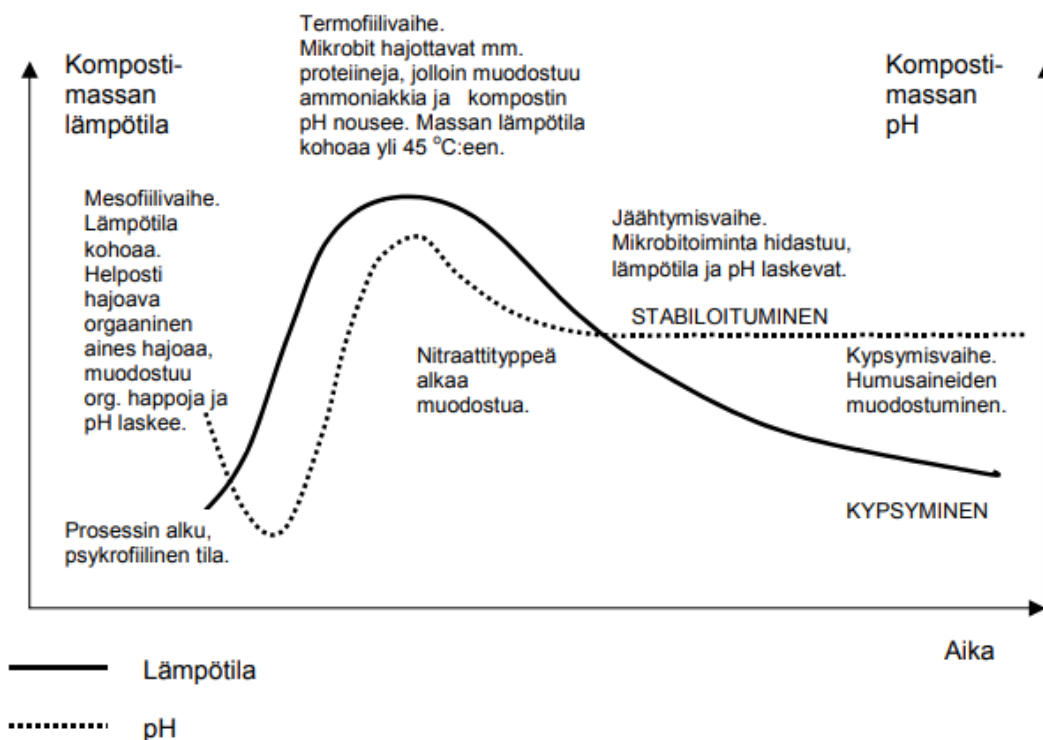
Mesofiilit lisääntyvät suvullisesti tai mitoosilla, ja sopivassa lämpötilassa mesofiilit pystyvät kaksinkertaistamaan populaationsa 30 minuutissa. Mesofiileilla on useita tärkeitä käyttökohteita ruokateollisuudessa esimerkiksi juuston, viinin ja oluen valmistamisessa, mutta ne ovat myös yksi syy ruoan pikaiseen pilaantumiseen. Tämä tekee niistä tärkeitä orgaanisen aineksen kompostoinnissa. Kompostimassassa ainesta hajottavat mikro-organismit vuorottelevat. Kun uutta kompostiaainesta lisätään kuumaan kompostikasaan, lämpötila laskee sopivaksi mesofiileille, jolloin ne aloittavat toimintansa. Kun aines on aloittanut hajoamisen ja massa kuumentunut muuttuen liian kuumaksi mesofiileille, termofiilit täyttävät niiden paikan jatkaen hajotusta lämpimämmissä olosuhteissa. (3; 9; 13.)

Termofiilit ovat mikro-organismeja, jotka elävät äärimmäisen kuumissa, geotermisissä tai muissa lämpöä tuottavissa ympäristöissä. Kompostimateriaali ja jätemaa ovat esimerkkejä termofiilien suosimista ympäristöistä, joissa monet muut organismit tuhoutuisivat. Termofiilit kasvavat parhaiten lämpötilavälillä 50–70 °C. Jos lämpötila putoaa alle 20 °C:n, niiden kasvu loppuu. Lisääntyminen tapahtuu joko suvullisesti tai suvuttomasti. Suvullinen lisääntyminen vaatii uros- ja naaraspuoliset organismit, mutta suvuton lisääntyminen tapahtuu mitoosilla. Kompostin saavuttaessa termofiilisen lämpötila-alueen mesofiiliset eli ihmiselle haitalliset patogeeniset mikrobit kuolevat ja komposti saavuttaa hygieenisen tason. (3; 9; 12.)

### 3 Kompostin stabiilius, kypsyys ja niiden määrittäminen

Kompostin valmiutta kuvaavina käsitteinä käytetään stabiiliutta ja kypsyyttä, joiden avulla kuvataan sekä kompostin laatua sekä kompostointiprosessin toimivuutta ja kompostointilaitoksen toimintatehoa. Kompostiprosessin aikana kompostoitava materiaali stabiloituu ja humusaineiden määrä lisääntyy. Stabiilius on osa kypsyyttä, mutta ei yksin kata koko määritelmää. Stabiiliustermiä käytetään usein kypsyysden kanssa vertailukelpoisena terminä. Termit eivät kuitenkaan tarkoita samaa ja valvottaessa kompostiprosessia on varmistettava, että sen kypsyyttä arvioidaan ennemmin kuin pelkkää stabiiliutta. Pelkkä stabiiliuden tarkkailu ei siis riitä kompostin kypsyysden arviointiin toteamiseen. On kuitenkin huomioitava, että materiaali saattaa stabiilissa vaiheessa olla myös kypsää. (2, s. 22–23; 3; 6; 21.)

Kompostin kypsyystilasta, jälkikypsytystä ja maatumisesta voidaan puhua alun voimakkaan lämmön nousuvaiheen jälkeen, jolloin komposti palaa takaisin ympäristönsä lämpötilaan. Tällöin suurin osa kompostin biologisesti käyttökelpoisesta energiasta on käytetty hyväksi. Hajoaminen kuitenkin jatkuu jälkikypsytysvaiheena, eikä komposti tässä vaiheessa vielä ole kypsää, vaikka siinä ei näkyviä muutoksia tapahdukaan. Kuvassa 2 on esitetty lämpötilan ja pH:n muutokset suhteessa kompostin kypsyystilasta ja stabiiliuteen. (2, s. 22–23; 3; 6; 21.)



Kuva 2. Kompostointiprosessin pH:n ja lämpötilan muutokset suhteessa kompostin kypsyyteen ja stabiiliuteen. (3.)

### 3.1 Kompostin stabiilius

Kompostin hajoamisen tasaantumisvaihetta kutsutaan stabiiloitumiseksi. Stabiilina kompostia voidaan pitää sen jäähtyttyä ympäristönsä lämpötilaan. Stabiilin kompostin aktiivisuus on hidastunut yhdestä tai useammasta tekijästä, kuten typen tai veden puutteesta, johtuen, ja jos puuttuva tekijä tai tekijät lisätään, sen biologinen aktiivisuus palaa toimivalle tasolle. Stabiilin kompostin hapenkulutus ja hiilidioksidin tuotto ovat vähentyneet huomattavasti, kun taas voimakas hiilidioksidintuotto kertoo aktiivisesta mikrobiologisesta toiminnasta. (2, s. 22–23; 6; 21.)

### 3.2 Kompostin kypsyys

Kypsyysstermiä käytetään, kun kompostin biologinen aktiivisuus on hidastunut, koska helposti hajoavat molekyylit on hajotettu alkuvaiheissa ja suurinta osaa jäljellä olevista mutkikkaammista molekyyleistä ei voida hajottaa tai niitä on vaikea hajottaa enää pidemmälle. Suuret ja monimutkaiset molekyylit, kuten selluloosa ja ligniini, hajoavat useassa vaiheessa. Lopputuotteet ovat yksinkertaisempia, stabiileja molekyyliä, joista muodostuu ravinteikas ja humusmainen aines, komposti. (6, 21.)

Täysin kypsää komposti on vasta pitkähkön, n. 3–6 kuukauden maatumisvaiheen jälkeen, kun sitä voidaan varastoida ja käyttää ilman ongelmia. Hieno koostumus, tumma väri ja maamainen tuoksu luonnehtivat kypsää kompostia, eikä siitä voida enää selvästi tunnistaa syöttömateriaaleja. Tämän lopputuotteen ollessa hyödyllinen kasveille, joidenkin kompostiprosessin vaiheiden välituotteet saattavat väliaikaisesti muodostaa yhdisteitä, kuten orgaanisia happoja, jotka voivat olla vahingollisia kasvien kasvulle. Ratkaisevaa onkin se, että kompostin tuottaja varmistaa kompostilla olevan riittävästi aikaa kypsyä ennen kompostin käyttöönottamista tai eteenpäin välittämistä. (2, s. 22–23; 6.)

Vaadittavan kypsyysaste määrittyy kompostin loppukäytön kohteen mukaan. Ruukku- ja multana käytettävän kompostin tulee olla kypsempää kuin kompostin, jota käytetään joutomaan uusiokäyttöön. Joissain käyttökohteissa vähemmän kypsä, vielä aktiivinen komposti on parempi. Tällaisia käyttökohteita voivat olla biosuodattimen valmistus tai maankaatopaikan päivittäinen peite, jolloin korkea biologinen aktiivisuus on suotavaa sen tehostaessa ilman suodatuskykyä. Peltojen, hedelmä- ja puutarhojen, laidunten ja nurmien kasvit sietävät herkkiä kasveja ja taimia paremmin epäkypsän kompostin biologista aktiivisuutta. (6.)

### 3.3 Kompostin kypsyiden ja stabiiliuden määrittäminen

Kypsyiden ja stabiiliuden todentamiseen on useita tapoja. Metodeilla pyritään vahvistamaan se, että kompostiprosessi on tiensä päässä eikä vain keskeytynyt jonkin tekijän puutteen vuoksi. Useamman kuin yhden testin käyttö on suositeltavaa, koska vielä ei ole



olemassa yhtä ainoaa määrittävää testiä. Kypsyttää voi pyrkiä määrittämään sekä yksinkertaisilla, lähinnä aistinvaraisilla menetelmillä että mittauksiin perustuvilla menetelmillä. Näitä menetelmiä on käsitelty tarkemmin luvussa 5. (2, s. 22–23; 6; 21.)

### 3.4 Raan kompostin käytön vaikutus

Mikäli epäkypsää, mikrobiaktiivista kompostia lisätään maaperään tai sitä käytetään kasvien kasvualustana, se jatkaa hajoamistaan muuttuen mahdollisesti anaerobiseksi, jolloin kasvit kärsivät hapenpuutteesta. Epäkypsässä kompostissa orgaanisten yhdisteiden hajoaminen jatkuu, jolloin mikro-organismit käyttävät hyväkseen maaperän tyypeä prosessissaan ja juuristo jää väliaikaisesti typpiköyhäksi. Epäkypsä komposti saattaa myös sisältää happoja tai alkoholeja, jotka vahingoittavat taimia tai herkkiä kasveja. (2, s. 22–23; 6; 21.)

Jos komposti muuten vaikuttaa stabiililta, mutta on vielä kuuma (n. 60 °C), se voi aiheuttaa vakavia tuhoja lisättäessä maaperään. Lämpötilan aiheuttama korkea mikrobiologinen aktiivisuus viimeistelemättömässä kompostissa vaatii suuret määrät happea, ja mikrobit saattavat ottaa tarvitsemansa hapen ympäröivästä maaperästä tukahduttaen juuret. Kasvit voivat myös kärsiä ravinteiden puutteesta, koska ravinteet sitoutuvat mikrobiomassaan eivätkä vapaudu kasvien käyttöön. Tämän vuoksi jopa korkealaatuisista materiaaleista tuotettu, mutta kasveille liian pian lisätty komposti saattaa aiheuttaa palaneen näköisiä lehtiä, ehkäistä kasvua ja jopa tappaa herkkiä kasvilajeja kuluttamalla tai rajoittamalla juurten kasvuun tarvitsemia ravinnelähteitä. (2, s. 22–23; 6; 21.)

## 4 Kompostin näytteenotto ja näytteiden esikäsittely

### 4.1 Kompostin näytteenkeräys, esivalmistelu ja luonnehtiminen

Kompostista voidaan ottaa sekä kokoomanäytteitä että kertianäytteitä. Kokoomanäytteellä saadaan yleisesti edustava näyte koko massasta ja kertianäytteellä saadaan materiaalia tietyistä alueista. Lähes kaikissa tapauksissa kokoomanäyte on tarkoituksenmukaisin näytteenottotapa. Kertianäytteenottoa ei tulisi käyttää, elleivät erityiset syyt, kuten kompostin erityisen pieni koko, vaadi sitä. Analyysilaboratorioilla on monesti omat ohjeet näytteenotolle, joita tulisi noudattaa lähetettäessä näytteitä analysoitavaksi. (21, s. 16–17; 22.)

Syöttöaineen koostumuksen vaihdellessa eri laitosten ja kompostien välillä suurestikin, on tärkeää suorittaa näytteenotto oikein. Edustava näyte voidaan ottaa aumasta, kuljettimella kulkevasta massasta ja seulonnan, lastauksen tai kuorman purkamisen yhteydessä. Tutkittavasta kompostista pyritään saamaan mahdollisimman edustava näyte ja kompostinäytettä on pyrittävä käsittelemään oikeanlaisesti ennen testien tekemistä. Pienikokoisesta kompostista otetaan kaksi tai kolme näytettä riippuen kompostin jälkikäsittelyajasta. Jos kompostierä on kotitalouskompostoreita suurempi, on suositeltavaa jakaa se yhtä suuriin osiin ja kustakin osaerästä on otettava itsenäisesti näytteet. (21, s. 16–17; 22.)

Näytteenotossa on tärkeää pyrkiä pitämään kompostin ominaisuudet muuttumattomina näytteenoton ja säilytyksen ajan, joten näytteenotto on suoritettava riittävän lyhyellä aikavälillä eikä näytettä saa säilyttää pitkiä aikoja ennen testien tekemistä. Suoritettava testi määrää sopivan säilytysajan, esimerkiksi stabiiliustestit tulisi suorittaa mahdollisimman nopeasti näytteenoton jälkeen. Näytteenottoa varten tarvitaan yleensä lapio, muoviasiastia osanäytteiden yhdistämiseen, kauha sekoittamiseen, säilytyspusseja tai suljettavia muoviasiastia säilytykseen sekä lämpömittari. (20; 21, s. 16–17; 22.)

Näytteet voidaan ottaa esimerkiksi standardia SFS-EN 12579 mukaillen. Sen mukaan kompostierä jaetaan ensin tasaisesti näytteenottokohtiin. Näytteenottokohtien lämpötilat

on hyvä mitata ja merkitä ylös. Näytteet otetaan jokaisesta näytteenottokohdasta satunnaisesti niin, että saman tilavuuden osanäytteitä tulee edustavasti koko kompostimassan syvyydeltä. Kompostin pinnalta ei näytteitä tule ottaa. Kuljettimelta otettaessa näyte otetaan koko kuljettimen leveydeltä. Osanäytteet yhdistetään ja sekoitetaan huolellisesti ja näin saatu kokoomanäyte jaetaan tarvittaviin näytemääriin analyysia varten. (21, s. 16–17.)

#### 4.2 Kompostinäytteen käsittely ja säilytys

Näyte käsitellään eri määrittämenetelmiä varten eri tavoin. Veden haihtuminen on minimoitava koko näytteenoton ajan. Näytteet tulee jäähdyttää mahdollisimman nopeasti, jos analyysia ei pystytä suorittamaan heti näytteenoton jälkeen ja lyhytaikainen säilytys voidaan tehdä  $3 \pm 2$  asteessa. Näytteiden säilyttäminen jäätyneenä ei ole suositeltavaa. Ennen analyysien tekoa komposti tulisi seuloa suurien partikkeleiden poistamiseksi standardin SFS-EN 13040 mukaan 20 mm:n tai 40 mm:n seulalla. (21, s. 16–17.)

## 5 Kompostin kypsyyden parametrit

Kuten edellisissä luvuissa on todettu, kompostointiaika ja kypsyyden ovat riippuvaisia useasta tekijästä, kuten mikrobien laadusta, lämpötilasta, kosteudesta, hapen määrästä, hiilen ja typen sekä ammoniumin ja nitraatin suhteesta sekä massan kääntämisen määrästä. Yleisesti voidaan sanoa, että näiden tekijöiden tehokas hallinta nopeuttaa ja parantaa kompostointiprosessia.

Kompostia voidaan pitää kypsänä, kun seuraavat raja-arvot toteutuvat:

- CO<sub>2</sub>-tuotto vähentynyt alle 2 mg CO<sub>2</sub>-C/g VS/24 h.
- Ammoniumin määrä pienentynyt ja nitraatin määrä kasvanut niin, että niiden suhdeluku on yli 1 ( $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+ > 1$ ).
- Flash-valobakteeritestissä kompostissa ei ilmene toksisuutta pitoisuudessa 100 g/l.
- Solvita-testin CO<sub>2</sub> :n ja ammoniakin arvojen mukaan komposti on asteikolla 7 ja 8 eli kypsä komposti.
- Lämpötila on laskenut takaisin 20–30 °C:seen (Rottegrad).
- Hapen kulutus on vähentynyt alle n. 30 mg O<sub>2</sub>/g VS 4 vrk (ASTM-hapenkulutustesti). (21.)

Myös seuraavat yksinkertaiset indikaattorit kertovat kompostin kypsyydestä melko hyvin:

- Kompostikasan lämpötila pysyy usean päivän samana tai lähellä ympäristön lämpötilaa kosteuspitoisuuden ollessa lähellä 50 %.
- Kompostin happipitoisuus on suurempi kuin 5 % kasan keskellä.
- Kastellun ja muovipussiin suljetun kompostinäytteen tulisi päästää kevyesti maankaltaista tuoksua viikon 20–30 °C säilytyksen jälkeen.
- Hyvin suljettuun ja eristettyyn säiliöön sijoitetun, kosteuspitoisuudeltaan 40–50 %:n kompostin tulisi pysyä huoneenlämpöisenä usean päivän ajan. (6; 21.)

Tässä luvussa käsitellään näitä kypsyyden parametreja ja niiden määrittämiseen soveltuvia menetelmiä painottaen seuraavia: pH, kosteus, ammonium- ja nitraatti-ionit.

## 5.1 pH

Kompostimassan pH on hyödyllinen tekijä tarkasteltaessa ja korjattaessa tiettyjä kompostoinnin ongelmia. pH indikoi kompostimateriaalin happamuutta tai emäksisyyttä, ja arvo ilmoitetaan normaalilla pH-skaalalla 0–14 hyvin happamasta hyvin emäksiseen, pH:n 7 ollessa neutraali. Materiaalin hajoaminen tapahtuu tehokkaimmin pH-alueella 6–8 ja lopputuotteen pH on usein lähellä arvoa 7. (7; 17, s. 43; 46.)

Kompostin hajoamisvaiheiden käynnistyessä muodostuu helposti käytettävissä olevien aineiden hajoamisväli tuotteita, orgaanisia happoja. Nämä syntyvät liukoista hiililäheteistä, kuten sokereista, tärkkelyksestä ja rasvasta, joita mikro-organismit käyttävät ravintonaan. pH:n lasku prosessin alkuvaiheessa johtunee juuri näistä happamista hajoamisväli tuotteista, ja se edesauttaa sienien kasvua ja ligniinin ja selluloosan hajoamista. Seuraavaksi kompostissa hajonnevat proteiinit, mikä ilmenee jyrkkänä pH:n nousuna sekä voimakkaana ammoniumtyypen vapautumisena. (2, s. 47; 7; 46.)

Hapen vähetessä kompostimassasta happojen kulutus vähenee ja pH-arvo saattaa pudota alle arvon 6. Tällaisessa tapauksessa lisäilmastus yleensä ratkaisee liian hapan kompostin ongelman. Matalissa pH-arvoissa kompostin kalkitsemista tulee välttää johtuen typen eli ammoniakkin kadosta. Korkeat emäksisyysarvot 8–8,5 saattavat aiheuttaa epämiellyttävää ammoniakkikaasun hajua ja myös estää mikrobiologista aktiivisuutta. Korkean hiilipitoisuuden omaavien materiaalien lisääminen auttaa madaltamaan pH-arvoa. (2, s. 204–205; 7; 17, s. 43; 46.)

pH-arvon mittaaminen on yksinkertaista ja se voidaan tehdä maa-aineksen luona testauspaketilla tai pH-mittarilla kompostimassasta valmistetusta liuksesta. pH on tärkeä tekijä myös valmista kompostia käytettäessä ja markkinoidessa. Liian suuri emäksisyys tai hapokkuus lopputuotteessa voi vahingoittaa tai tappaa kasveja. (7; 17, s. 43.)

Koska mm. ammoniakkin haihtuminen ja  $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ -tasapaino riippuvat pH:sta, käsitelään seuraavaksi luvussa hiilen ja typen suhdetta kompostissa. (2, s. 203–204.)

## 5.2 Hiilen ja typen suhde

Hiilen ja typen suhde (C:N) vaikuttaa suoraan kompostointiprosessiin. Kompostin mikrobit käyttävät hiiltä energiatuotantoon ja typpeä proteiinisynteesiin. Mikrobin vaatima ihanteellinen suhde on noin 30 osaa hiiltä yhtä typpiosaa kohden, eli ideaalinen hiilityp-suhde (C:N) on 30:1 mitattuna kuivapainosta. Hyväksyttävä hiilen määrä voi vaihdella välillä 15 ja 30 typen ollessa 1. Jos C:N-suhde kuitenkin on alle 25:1, mikro-organismien aineenvaihdunta todennäköisesti häiriintyy liiallisesta typestä hävittäen sen ammoniak-kina. Tästä saattaa aiheutua epämiellyttävää hajua ja lannoitusarvon menetystä. Kun C:N-suhde 30:1 ylittyy, kompostiprosessi hidastuu. (7, 46.)

Kompostimateriaalin C:N-suhdetta voi arvioida kokeellisesti määritettyjen arvojen avulla, ja alussa saattaa olla syytä tasapainottaa suhde kompostointiprosessin nopeuttamiseksi. Useimmille orgaanisille aineksille C:N-suhdetta kuitenkin ei ole määritetty. Taulukossa 1 on esitetty yleisimpien kompostoitavien aineiden C:N-suhteet ja sen mukaan kompos-tille, johon tulee esimerkiksi kaksi osaa lehmän lantaa (C:N = 20:1) ja yksi osa jyvien varsia (C:N = 60:1), saadaan C:N-suhteeksi  $(20:1 + 20:1 + 60:1)/3 = 33:1$ . (7; 45; 46.)

Taulukko 1. Erialaisten materiaalien kokeellisesti määritettyjä ja suuntaa antavia C:N-suhteita. (46.)

Materiaalien C:N- suhde	
Materiaali	C:N-suhde
Niittoheinä	13:1
Ruohonleikkuujäte	12–25:1
Puun lehdet	40–80:1
Jyvien varret	60:1
Kauran varret	74:1
Vehnän varret	80:1
Lehmän lanta	20:01
Lintukarjan lanta	10:1
Hevosien lanta	25:1
Hedelmien tähteet	35:1
Omenan kannat	21:01
Kasvisjäte	15–20:1
Sekalainen ruokajäte	14–16:1
Sahanpuru	100–500:1
Kahvinporot	20:1
Paperi	150–200:1
Sanomalehti	50–200:1

Kompostin C:N-suhdetta tarkasteltaessa on syytä muistaa, että hiilen ja typen käyttökel-  
poisuus eroaa eri raaka-aineissa huomattavasti toisistaan. Esimerkiksi maatuneen puun-  
kuorirouheen yhdisteet ovat niin hitaasti hajoavia, ettei tämän hiilipitoisen aineen käytöllä  
typpipitoisten aineiden kompostoinnissa juurikaan ole ammoniakin haihtumista estävää  
vaikutusta. Samasta syystä C:N-suhde ei ole yksiselitteinen mittari kompostin kypsyttää  
määritettäessä. Ravinneköyhän aineen kompostoinnissa tarvittavan typpilisäyksen mää-  
rää ei voida päätellä yksinkertaisesti C:N-suhteesta, vaan huomioon tulee ottaa myös  
hiilen hajotettavuus. (2, s. 206.)

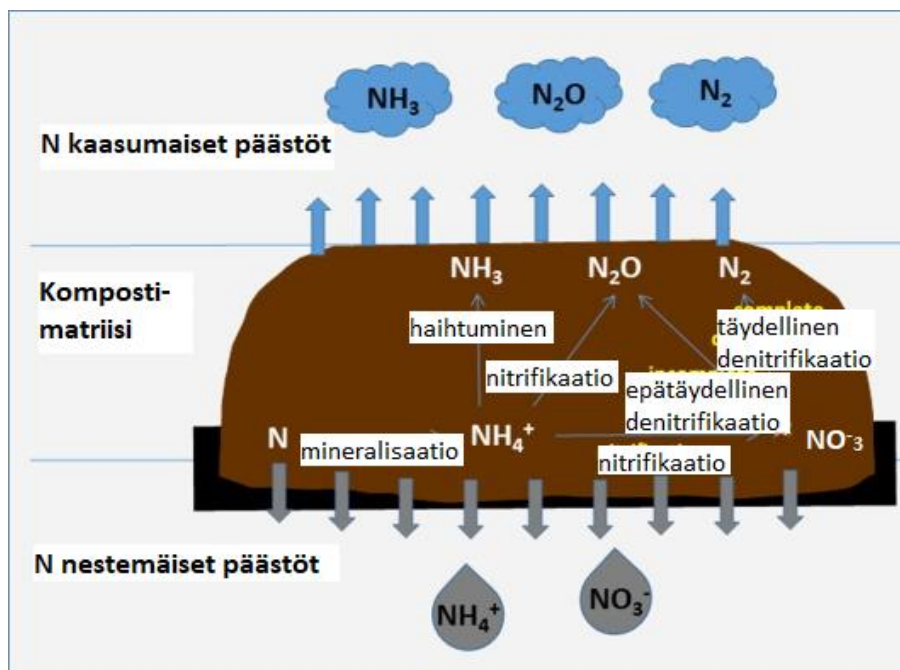
Kompostiprosessin edetessä C:N-suhde pienenee asteittain 30:1:stä ollen 10–15:1 valmiissa tuotteessa. Tämä johtuu siitä, että joka kerta kun mikro-organismit kuluttavat orgaanisia yhdisteitä, sen hiilestä 2/3 vapautuu hiilidioksidina. Jäljelle jäänyt kolmannes liittyy typen kanssa mikrobisoluihin, joista se myöhemmin vapautuu jatkokäyttöön solujen kuollessa. (46.)

### 5.2.1 Typen kierto kompostissa

Kompostimassassa tyypillisesti esiintyviä ioneja ovat typen ionit ammonium-, nitraatti- ja nitriitti-ionit sekä kloridi-, fosfaatti-, sulfaatti-, asetaatti-, formiaatti-, kalsium- ja magnesiumionit. Tärkein kompostoinnissa esiintyvä ioni on nitraatti-ioni  $\text{NO}_3^-$ . Nitraatti-ioni on typen hapen happotähde. Sillä on happamissa liuoksissa voimakas hapetuskyky, jolloin se itse pelkistyy typpidioksidiksi ( $\text{NO}_2$ ) tai typpioksidiksi ( $\text{NO}$ ). Emäksisissä liuoksissa sen hapetuskyky sitä vastoin on heikko. Yleisimmät nitraattisuolat ovat veteen helposti liukenevia. (17, s. 10-11,16.)

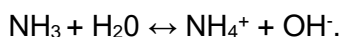
Yhdessä hapen kanssa typpi on kompostointiprosessin pääelementti, sillä se osallistuu mikrobialisiin tapahtumiin ja näin ollen myös koko prosessin kehittymiseen. Typpi tulee kompostiin yleensä orgaanisessa muodossa proteiineihin sitoutuneena. pH:n nousu aiheutuu aminohappojen tullessa käytetyiksi hiililähteenä ja vapauttaessa kompostiin ammoniumtyppeä. pH:ta on käsitelty tarkemmin kohdassa 5.1. Kompostoitumisprosessi voidaan jakaa typpiaineenvaihdunnan perusteella neljään eri vaiheeseen, jotka ovat ammonifikaatiovaihe eli typen muuttaminen ammoniakiksi, nopea liukoisen typen vähenemisvaihe, liukoisen typen minimiperiodi eli pienin ajanjakso ja liukoisen typen lisäätymisvaihe. Typpikierron vaiheet kompostissa on esitetty kuvassa 3. (2, s. 49.)





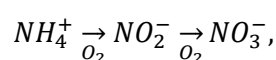
Kuva 3. Kompostin typpikierto. (32.)

Yleinen kationi kompostissa on ammoniumioni  $\text{NH}_4^+$ . Ammoniakkikaasu ( $\text{NH}_3$ ) muodostaa vedessä ammonium- ja hydroksidi-ioneja:



Reaktio on käänteinen, joten ammoniakkimästä vastaava ammoniumioni toimii vesiliuoksissa happona. Voimakkaat hapettimet voivat hapettaa ammoniumionin, jolloin vapautuu yleensä erilaisia typen oksideja ja vettä. Kaikki yleisimmät ammoniumsuolat ovat vesiliukoisia, ja ne hajaantuvat kiteisinä kuumennettaessa muodostaen ammoniakkia tai hapettimien läsnä ollessa typen oksideja tai typpeä. Jos komposti on emäksinen, ammoniumioni saattaa reagoida hydroksidi-ioni kanssa vapauttaen ammoniakkikaasua, joka voidaan todeta hajun perusteella. Ammonifikaatiovaiheessa kompostin pH ja lämpötila ovat korkeat ja ammoniakki on vapaassa ja helposti haihtuvassa muodossa kompostiprosessin alussa. Tällöin ammoniakki karkaa helposti kuumasta kompostista haihtumalla aiheuttaen huomattavan typpitappion, joten tässä vaiheessa ei kompostia tule kääntää. Kompostissa on typpeä liikaa, jos liukoisen typen määrä ei ammonifikaatiovaiheen jälkeen oleellisesti laske. (2, s. 49–50; 7; 17, s. 35; 32.)

Ammonifioivat mikrobit hajottavat kompostissa olevia valkuaisaineita rakennusaineiksi uusille mikrobeille, mistä johtuu liukoisen typen nopea vähenemisvaihe. Kun ammoniakki on käytetty uusien proteiinien rakentamiseen, liukoisen typen määrä laskee nopeasti minimiin. Liukoisen typen minimiperiodi seuraa vähenemisvaihetta ja jatkuu, kunnes hiili käy niin vähiin, ettei se riitä enää muodostuneelle mikrobimäärälle. Tällöin lämpötila alkaa laskea ja osa orgaanisesta tyyppistä muuttuu takaisin liukoiseen muotoon. Tarpeeksi alhaisessa lämpötilassa typpi mineralisoituu nitraatiksi ja liukoisessa muodossa oleva typpi esiintyy tässä vaiheessa pääasiassa hapettuneessa muodossa. Tätä kutsutaan nitrifikaatioksi. Nitrifikaatio etenee kaksivaiheisesti:



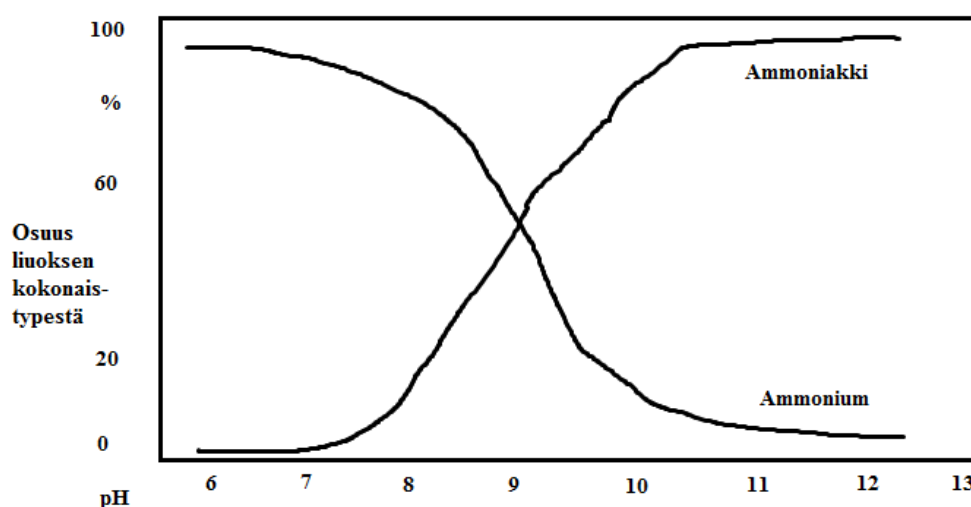
40 asteen lämpötilan yläpuolella ei nitrifikaatiota eli ammoniumin hapettumista nitriitin kautta nitraatiksi tapahdu. (2, s. 49–50; 7; 32.)

Eloperäisen aineen hiiliyhdisteet hajottavat osan aineesta hiilidioksidiksi, ja hajoamisessa vapautuvat muut ravinteet rikastuvat kompostiin. Tällöin eloperäisen aineen typipitoisuus saattaa nousta kaksinkertaiseksi kompostoitessa. Hajoamisessa vapautuvat kasvinravinteet pidättyvät osin uudelleen eloperäiseen muotoon pieneliöiden rakennusaineiksi, osittain ravinteet jäävät epäorgaanisessa muodossa kompostimassaan. (2, s. 202.)

Kompostista tapahtuu lähes aina ravinnehäviöitä ja häviöt tapahtuvat kahdella tavalla: kulkeutumalla valumavesien mukana ja haihtumalla. Valumavesien mukana menetetään lähinnä vesiliukoisia yhdisteitä, mutta myös veden mukana kulkeutuvassa kiintoaineessa voi hävitä orgaanisessa muodossa olevia ravinteita. Ravinteiden huuhtoutuminen kompostista maahan merkitsee sekä pinta- että pohjavesien saastumisvaaraa ravinnehäviön lisäksi. Varmistamalla, että kompostissa on tarpeeksi imukykyistä ainetta, kuten turvetta, estetään ravinnepitoisten valumavesien erottumista. Turpeen käyttö kompostin alimpana ja ylimpänä kerroksena on hyvä keino. (2, s. 202.)

Haihtumisella on merkittävä kompostin lannoitusarvoa alentava tekijä. Haihtumista tapahtuu kahdella tavalla, joista merkittävämpi on eloperäisestä aineesta vapautuvan typen haihtuminen ammoniakkina. Toinen tapa on nitraattitypen pelkistyminen kaasumaiseen muotoon. Jos typpihäviö on hyvin suuri typen kokonaismäärästä, kompostoinnin vaikutus aineen ravinnepitoisuuteen saattaa olla jopa negatiivinen. Kompostoitavien aineiden laatu ja kompostointitekniikka vaikuttavat typen haihtumiseen. Typpihäviö muodostuu todennäköisesti suureksi kompostoitavan aineen sisältäessä runsaasti typpeä helposti vapautuvassa muodossa ja vain vähän helposti hapetettavaa hiiltä. Hajoamisessa vapautuva typpi liukenee ensin ammoniakkina kompostin sisältämään veteen haihtuen siitä kompostin ilmatilaan ja ulkoilmaan. Haihtuminen nopeutuu kompostin sisältämän veden ammoniakkipitoisuuden kasvaessa. (2, s. 202–203.)

Ammoniakin haihtumista voidaan estää lisäämällä kompostiin helposti hajotettavaa hiiltä sisältävää ainetta, jolloin ammoniakkia kuluu hajottavan pieneliöstön solunrakennusaineeksi haihtumisen sijaan. Lisätyn hiilenlähteen hajoaminen saattaa olla typen vapautumiseen verrattuna liian hidasta, jolloin ammoniakin haihtumista täytyy hidastaa myös muilla keinoilla, esim. pitämällä komposti melko tiiviinä. Massan hapettomuudella on typen häviötä estävä vaikutus, vaikkei se olekaan aerobisen kompostoinnin periaatteiden mukaista: se hidastaa ammoniakin vapautumista ja sen diffuusiota sekä laskee materiaalin pH:ta. Denitrifikaatiota eli nitraatti- ja nitriitti-ionien pelkistymistä typen oksideiksi ei ole huolta, jos nitraatteja ei ole päässyt muodostumaan. (2, s. 203.)



Kuva 4. pH:n vaikutus liuoksen  $\text{NH}_3^-$  -  $\text{NH}_4^+$ -tasapainoon. (2, s. 204.)

Ammoniakin haihtumisnopeus riippuu lisäksi pH:sta, kaasun liukoisuudesta ja haihduntapinta-alan suuruudesta. Liuoksen pH vaikuttaa siihen, kuinka suuri osa eloperäisestä aineesta vapautuvaa typpeä on haihtumiselle alttiissa ammoniakkimuodossa, kuinka suuri osa taas ionisoituneessa ammoniummuodossa. pH:n vaikutusta liuoksen  $\text{NH}_3^-$  -  $\text{NH}_4^+$ -tasapainoon on esitetty kuvassa 4. Kun kompostin pH on varsinkin kompostoitumisen alkuvaiheessa emäksinen, vapautuva typpi on altis haihtumaan. (2, s. 203–204.)

Kaasun liukoisuuteen vaikuttavista tekijöistä kompostoinnissa lämpötila on tärkein. Mitä korkeampi lämpötila, sitä pienempi on kaasun liukoisuus ja sitä nopeammin ammoniakki haihtuu. Haihduntapinta-alan kasvu lisää ammoniakin haihtumisnopeutta, joten kompostin on hyvä olla ulkopinta-alaltaan mahdollisimman pieni. Kompostin kääntäminen merkitsee yleensä haihduntapinta-alan suurentamista hetkellisesti ja se lisää usein typpihäviöitä. (2, s. 204–205.)

Kompostointi vaikuttaa suuresti eloperäisen aineen typen liukoisuuteen. Eloperäisen aineen hajotessa sen sisältämän typen liukoisuus kasvaa, ja jos typen haihtumista tai uudelleen pidättymistä ei tapahdu, kompostoinnilla on edullinen vaikutus eloperäisen aineen typen liukoisuuteen. Toisaalta kompostointi voi vaikuttaa myös typen liukoisuutta pienentävästi. Ylimäärin vapautuva typpi häviää nopeassa kompostoitumisvaiheessa

haihtumalla ilmaan, joten kompostointi saattaa olla tuhoisaa eloperäisen aineen typelle. Samoin eloperäisen aineen hajoaminen hidastuu hapettomissa oloissa. Kompostoitessa eloperäistä ainetta, jonka typpipitoisuus ja typen vapautumisnopeus on suhteellisen pieni, ei sen sijaan tapahdu merkittävää typpihäviötä. Typeä ei vilkkaankaan hajoamisen aikana vapaudu ylimäärin, vaan se sitoutuu heti vapauduttuaan uusiin pieneliösoluihin. Nopean hajoamisvaiheen jälkeen, kun komposti on kypsymisvaiheessa, kompostin olosuhteet eivät enää ole ammoniakkin haihtumista edistäviä. Tällöin vapautuva ammoniakkityppi alkaa hapettua nitraatiksi ja rikastua kompostiin. Kun ammoniumin määrä pienentynyt ja nitraatin määrä kasvanut niin, että niiden suhdeluku on yli 1 ( $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$   $\text{N} > 1$ ), kompostia voidaan pitää kypsänä. (2, s. 204–206, 21.)

### 5.3 Kosteus

Kompostin mikro-organismit kukoistavat sopivan kosteissa olosuhteissa, sillä ne pystyvät lisääntymään ja toimimaan ainoastaan vesiliuoksessa. Kosteuspitoisuus on kompostille kriittinen parametri, ja se määrittää, onko prosessi aerobinen eli happipitoinen vai anaerobinen eli hapeton. (2, s. 28–30; 3; 7.)

Kompostin kosteuden valvominen on oleellista sen toiminnan takaamiseksi. Sekä panosmaisen että jatkuvan kompostiprosessin aineksia valittaessa ja sekoitettaessa materiaalin kosteuspitoisuus kannattaa määrittää jo alussa. Kompostin ollessa käynnissä tätä mittausta ei välttämättä tarvitse toistaa, sillä sopiva kosteuspitoisuus voidaan havainnoida esimerkiksi puristustestillä. Siinä kompostimassaa puristettaessa tiukasti kädessä siitä pitäisi irrota nestettä vain tippa tai kaksi. Kosteuspitoisuus voidaan määrittää myös täsmällisesti punnitsemalla edustava kompostinäyte ennen ja jälkeen 24 tunnin uunituksen 104 °C:ssa. Punnituserosta saadaan haihtuneen veden määrä, josta voidaan laskea suhteellinen ja absoluuttinen vesipitoisuus (kaavat 1 ja 2). (2, s. 28–30; 3; 7.)

Optimitilassa kompostin kosteuspitoisuus tulisi säilyttää 45 prosentissa. Mikrobien toiminnan ja biokemiallisten reaktioiden kannalta vesipitoisuudella ei ole ylärajaa, mutta käytännössä yläraja asettuu kussakin prosessissa hapen saannin estymisen mukaan. Korkeimpaan mahdolliseen kaasunvaihdon sallimaan vesipitoisuuteen kuitenkin pyri-

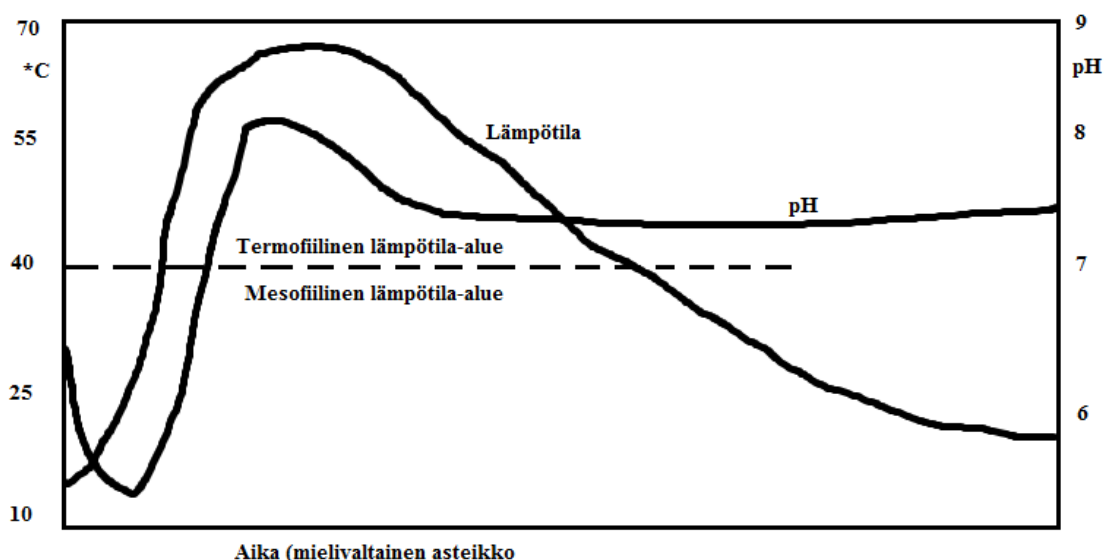
tään. Kun kompostin kosteuspitoisuus saavuttaa 65 %, prosessi yleensä muuttuu anaerobiseksi. Jos kompostin syöttömateriaalien huokoisuus on suuri, kompostoinnissa voidaan käyttää korkeampia kosteuspitoisuuksia kuin kokoonpainuvien materiaalien kompostoinnissa. Kompostoinnin kannalta kosteuspitoisuuden alaraja on noin 30 %. (2, s. 28–30; 3; 7.)

Liika vesimäärä aiheuttaa kompostin anaerobisen toiminnan ja muun muassa epämiellyttävän hajun päästön täyttämällä ilmahuokoset. Korkeaa kosteuspitoisuutta voidaan säätää lisäämällä kompostiainekseen kuiva-ainetta, kuten kuivia puunkappaleita, pahvin paloja tai sanomalehtisuikaleita imemään kosteutta pois sekä lisäämään huokoisuutta. Ylimääräinen vesi voidaan poistaa myös kääntämällä kasaa tai ilmastamalla sitä mekaanisesti. Terävä huippu kompostin päällä valuttaa sadeveden pois avokompostin päältä. (1, s. 206; 7.)

Liian vähäinen kosteus estää mikro-organismien lisääntymisen ja hidastaa hajoamista lopulta pysäyttäen sen, jos vettä ei lisätä. Vettä haihtuu kompostista yleensä enemmän kuin sitä luonnollisesti on, joten kompostin kosteuttaminen kasaa käännettäessä tai kääntäminen sateisena päivänä helpottaa veden pääsyä massaansa. Koveran muotoinen huippu kompostin päällä maksimoi veden imeytymisen. (1, s. 268, 354; 7.)

#### 5.4 Lämpötila

Kompostoinnin määritelmän mukaan kompostointiprosessiin kuuluu lämpötilan nousu. Termodynaamisten periaatteiden soveltaminen kompostointiin on olennainen tapa analysoida kompostisysteemiä, sillä ne paljastavat paljon kompostoinnin rajoituksista ja odoituksista. Lämpötilan seuraaminen onkin yleensä käyttökelpoisen menetelmä kompostiprosessin seurannassa. Kompostoinnin panosprosessille luonteenomainen lämpötilakäyrä on esitetty kuvassa 5. (2, s. 46.)



Kuva 5. Kompostiprosessille tyypilliset lämpötila- ja pH-käyrät (2, s. 46.)

Lämpötilan seuraaminen on ratkaisevan tärkeää myös kompostointiprosessin hallitsemisissa ja biologisen aktiivisuuden tarkkailussa. Se on helposti määritettävissä esimerkiksi lämpötila-anturilla ja digitaalisella lämpömittarilla. Kompostikasan sisäinen lämpötila vaikuttaa sekä hajoamisasteeseen että patogeenisten bakteerien, sienten ja joidenkin sienementen tuhoutumiseen. Kompostoinnin kannalta tehokkain lämpötila-alue on 40–60 °C, ja stabiiloitumisen kannalta tarkasteltuna lämpötilaoptimi on yleensä 50 ja 60 asteen välillä. Tätä korkeammissa lämpötiloissa hajoaminen hidastuu, koska silloin lähestytään mikrobiologisen toiminnan lämpötilamaksimia. (2, s. 33; 3; 5, s. 95.)

Kompostiekosysteemeissä lämpötilan nousu johtuu mikrobien vilkkaasta toiminnasta. Kompostoitumisprosessin alussa mikro-organismit käyttävät välittömästi hyväkseen liukoiset ja muut helposti käytettävät hiililähteet, joita ovat esimerkiksi sokerit, tärkkelys ja rasvat. Makromolekyylien hajottaminen lienee kiivainta juuri kompostoinnin alkuvaiheessa, jolloin energiaa on runsaasti saatavilla. Organismien aineenvaihdunnan nopeuden kasvaessa kompostisysteemin lämpötila nousee ja vastaavasti aineenvaihdunnan hidastuessa lämpötila laskee. Kun välittömästi käytettävissä olevat hiililähteet on kulutettu loppuun, kompostissa on hiililähteinä jäljellä enää kuituaineita, kuten selluloosa,

hemiselluloosa ja ligniini. Näitä aineita mikro-organismit eivät pysty ottamaan solujen sisälle hajotettavaksi, vaan niiden pitää erittää solun ulkopuolelle näitä makromolekyyliä hajottavia entsyymejä. Tämä on mikro-organismeille energiataloudellisesti epäedullista, ja tällöin toiminnan tuloksista pääsevät osallisiksi myös sellaiset organismit, jotka eivät muuten ole osallistuneet entsyymien eli biologisten katalyyttien (kemiallisten reaktioiden nopeuttajien) synteesiin eli yhdistymiseen. (2, s. 12, 33, 47–49; 3.)

Lämpötilan nousun edellytyksenä on, ettei lämpöä poistu systeemistä enempää kuin sitä tuotetaan. Kompostiekosysteemeissä vapautuva kemiallinen energia pyritään käyttämään mahdollisimman tehokkaasti hyödyksi energiaa vaativissa reaktioissa, kuten biosynteesissä. Käytännössä hyötysuhde ei koskaan ole täydellinen vaan biologisista reaktioista tähteesi jäänyt energia vapautuu ympäristöön lämpönä ilmastuksen takia tai pinnan jäähtyessä. Tästä muodostuva lämpö on suoraan verrannollinen kompostointisysteemin biologiseen aktiivisuuteen. (2, s. 12, 33, 47–49; 3.)

Lämpötilan ja siinä tapahtuvien muutosten perusteella kompostointiprosessi on jaettava neljään vaiheeseen. Vaiheet ovat mesofiilinen, termofiilinen, jäähtymisvaihe ja kypsymisvaihe. Jäähtymisvaiheessa termofiilinen ja mesofiilinen lämpötila-alue vuorottelevat (kuva 1). Kolme ensimmäistä vaihetta tapahtuvat usein suhteellisen nopeasti, ja tyydyttävä stabiliteetti saavutetaan yleensä siinä vaiheessa, kun ne ovat ohi. Kypsymisvaiheessa komposti on ympäristönsä lämpötilassa kuukausien ajan. (2, s. 33, 47–9; 3; 7.)

Kun kompostin lämpötila nousee, se toimii optimilämpötilassa ja tulisi jättää rauhaan. Lämpötilan saavutettua huippunsa ja alkaessa laskea massaa tulisi kääntää ja möyhentää hapen lisäämiseksi kompostimassaan. Myöhemmin massan tulisi reagoida möyhentämiseen ja hapen lisäämiseen niin, että lämpötila lähtee jälleen nousemaan ylöspäin. Kääntöprosessia tulisi jatkaa, kunnes massa ei enää lämpene uudelleen. Lämpötila putoaa asteittain kääntämisen jälkeen ja hajoaminen hidastuu. Tässä vaiheessa kompostin kääntäminen ei enää aiheuta lämpötilan nousua, mikä indikoi kompostimateriaalin olevan biologisesti stabiilia. Hyvin etenevässä prosessissa lämpötilan lasku on jäähtymisvaiheessa loivaa. Jyrkkä lämpötilan lasku yleensä indikoi kompostin joutuneen anaerobiseen tilaan. Lämpötila saattaa pudota myös silloin, kun kasan olosuhteet muuttuvat epäedullisen kosteuspitoisuuden, C:N-suhteen tai hapen saannin vähenemisen myötä.



Tällöin myös mikrobiologinen populaatio palaa takaisin mesofiileiksi ja kompostikasan toiminta muuttuu anaerobiseksi. (2, s. 33, 46–49; 3; 7.)

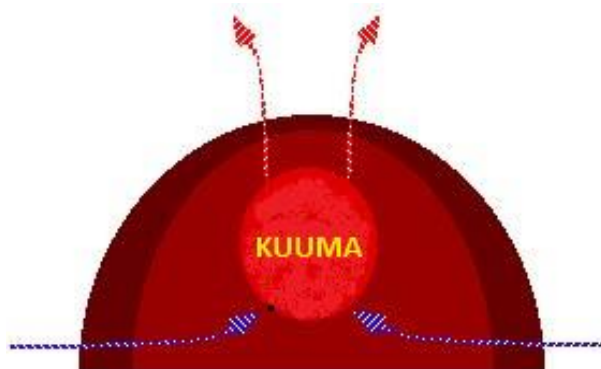
Rikkakasvien siementen, perhosten toukkien ja kasvien patogeenien tuhoamisen kannalta 54–57 °C:n lämpötila on suositeltava. Yli 60 °C:n lämpötilat saattavat laukaista systeemissä kemiallisen lämmöntuoton, jolloin lämpötila edelleen nousee ja komposti saattaa jopa syttyä itsestään. Korkea lämpötila on kuitenkin hygienisoitumisen kannalta toivottavaa. Lämpötilan ollessa 68 °C orgaaninen aines kompostoituu noin kaksi kertaa nopeammin kuin 54 °C:ssa. Yli 68 °C:n lämpötila voi kuitenkin aikaan saada tiettyjen mikrobipopulaatioiden tuhoutumisen, joka saattaa aiheuttaa lämpötilan voimakkaan laskun, josta seuraa kompostointiprosessin hidastuminen. Mikropopulaatioiden uudistuksessa eli regeneroituaessa lämpötila nousee hiljalleen takaisin. Jos tavoitteena on mahdollisimman tehokas hygienisoituminen eli patogeenisten organismien vähentäminen, on hyväksyttävä kompostointiprosessin hidastuminen. Kun kompostikasaa käännetään aina kun lämpötila nousee yli 71 °C, saadaan korkealaatuista ja hygieenistä kompostia melko lyhyessä ajassa. Alle 40 °C:n lämpötiloissa komposti saattaa kuivua. Kuitenkin kompostoituminen lähtee yleensä liikkeelle kylmässäkin, lähellä jäätymispistettä olevassa materiaalissa, joten kompostointi on mahdollista myös talviolosuhteissa. (2, s. 33; 3; 7.)

Mikro-organismeilla ei ole kykyä säädellä omaa eikä ympäristönsä lämpötilaa, vaikka lämpötilan nousu onkin niiden aiheuttamaa. Mesofiilisella alueella toimivilla mikrobeilla ei ole mahdollisuutta säädellä elintoimintojaan siten, että ne kestäisivät lämpötilan nousun termofiiliselle lämpötila-alueelle. Lämpötilan nousu kiihdyttää mikrobien elintoimintoja, kunnes lämpötila nousee niiden elämälle liian korkeaksi. Elintoimintojen kiihtyessä myös lämmöntuotanto kiihtyy. Ollessaan kyvytön säätelemään lämmöntuottoaan eliöyhteisö saattaa tuhota itsensä tukahtumalla itse tuottamaansa lämpöön. Kompostoitaaessa hyvin tyypipitoisia materiaaleja ylimääräisen lämmön vapauttamiseksi ja hapen edellyttämiseksi pienemmät kasat ja tiheämpi kääntöväli ovat tarpeen. (2, s. 33; 3; 7.)

## 5.5 Happi ja ilmastus

Kompostointi on aerobinen prosessi, joten se tarvitsee hapen läsnäoloa. Kompostin organismit voivat selvitä 5 %:n happipitoisuudessa pitoisuuden 5–15 % ollessa optimaalinen. Jos happipitoisuus putoaa alle 10 %:n, komposti tai osa siitä saattaa muuttua anaerobiseksi. Anaerobisten organismien hajottaessa jätettä ne muodostavat haisevaa metaania ja vetysulfidia. Hajun ollessa yleisin valituksen aihe kompostoinnissa on riittävän happipitoisuuden säilyttäminen ratkaisevaa. Hajusta on kerrottu lisää luvussa 5.7. Huokoinen, vapaata ilmatilaa sisältävä rakenne on kompostoinnille välttämätön edellytys riittävän ilmakulun ja riittävän kontaktipinnan varmistamiseksi. Kompostoinnin kannalta optimaalisten olosuhteiden saavuttaminen on kompromissin löytämistä usein toisilleen vastakkaisten tekijöiden välillä. (2, s. 30; 15; 16.)

Kompostin koko ja huokoisuus ovat tärkeitä tekijöitä säädeltäessä ilman virtausta massaan. Ilma voidaan välittää massaan joko passiivisella tai aktiivisella tavalla. Jos kompostikasan koko on kohtuullinen, raitis ilma voi virrata massaan vapaasti ulkopuolelta. Tämä passiivinen ilman lisäysmenetelmä aiheutuu diffuusiosta eli molekyylien siirtymisestä väkevämmästä liuoksesta laimeampaan ja luonnollisesta konvektiosta eli lämmön siirtymisestä aiheuttamiensa ilmavirtojen mukana, joka on esitetty kuvassa 6. Luonnollista konvektiota edesauttaa savupiippuilmio, jolloin ilma imeytyy kompostin sisään sen alaosan reunoilta. Happi ja hiilidioksidi liikkuvat materiaalissa pääasiassa diffuusion avulla. Diffuusio on verrattain hidasta, joten on tärkeää, että mahdollisimman runsas ilmakehäveto huolehtii hapen ja palamistuotteiden siirrosta kompostoitavan materiaalin kaikissa osissa. Tehokkaan kaasunvaihdon edellytyksenä on myös, että hapekasta ja hiilidioksidilla kyllästymätöntä ilmaa on jatkuvasti kontaktipinnan yhteydessä. (2, s. 30, 32; 15; 16.)



**Ilman luonnollinen kierto kompostimassassa**

Kuva 6. Ilman luonnollinen kierto kompostissa. (15.)

Kosteuspitoisuus ja kompostoitavien partikkelien koko vaikuttavat myös luonnollisen konvektion tehokkuuteen. Materiaalissa tulee olla riittävän paljon ilman kanssa kosketuksissa olevaa pintaa, jotta orgaanisen aineen biologiseen palamiseen tarvittava happi ja palamistuotteena syntyvä hiilidioksidi voisivat vaihtua kompostoitavan materiaalin ja sitä ympäröivän ilman välillä. Käytännössä tämä tarkoittaa huokoista rakennetta. (2, s. 32; 15.)

Jos komposti on liian suuri, happi ei pääse tunkeutumaan kasan keskelle, jolloin tuloksena on haiseva anaerobinen keskus. Lisähapetta voidaan lisätä mekaanisesti kääntämällä kompostia. Hapen lisääminen tällä keinolla kestää vain muutaman tunnin, mutta kääntäminen myös löyhentää kasaa, jolloin ilma pääsee virtaamaan helpommin. Joissain kompostitoiminnoissa hapetta lisätään systeemiin puhaltimilla ja rei'itetyillä putkillilla. Muuttumattomaan kasaan happi voidaan syöttää ilmavirtana huokostilojen kautta. Pakotetut ilmastuskeinot ovat hieman kalliimpia, mutta kustannus saattaa olla perusteltu, jos jätteet aiheuttavat jatkuvia hajuongelmia tai jos kotitalousjäte kompostoidaan muiden materiaalien, kuten lietteiden kanssa. Happiantureilla voidaan tutkia kompostimateriaalin happipitoisuutta tarkasti. Yleensä riittävät kosteus- ja lämpötilatasot takaavat myös tarvittavan hapen määrän. (15; 16.)

## 5.6 Hiukkaskoko eli partikkelikoko

Ideaalinen partikkelikoko kompostointia aloitettaessa on noin 5–7 cm. Karkeasti voidaan laskennallisesti todeta, että materiaalin sisältämä pinta-ala kaksinkertaistuu, kun partikkelikokoa pienennetään puolittamalla partikkelin halkaisija. Joissakin tapauksissa, kuten kompostoitaessa ruohon leikkuujätettä, saattaa raaka-aine olla liian tiivistä ja estää tarvittavan ilmavirran tai olla muutoin liian kosteaa. Yleinen ratkaisu tällaisessa tilanteessa on lisätä kuiva-ainetta. Erilaisten koostumusten ja erikokoisien materiaalien sekoittaminen auttaa ilmaamaan kompostikasaa. (3; 7.)

Hienojakoista ainetta kompostoitaessa on kosteuspitoisuuden oikealla säädöllä erittäin suuri merkitys, koska huokostilavuuden jäädessä pieneksi vähäinenkin vesipitoisuuden lisäys saattaa aiheuttaa huomattavan suuren vapaan ilmatilan vähenemisen. Mahdollisimman pieni partikkelikoko on kuitenkin edullinen, koska partikkelien liukeneminen helpottuu, liukoisten aineiden diffuusiomatkat lyhenevät ja kaasunvaihtopintaa on runsaasti. Pieni partikkelikoko saattaa kuitenkin puolestaan aiheuttaa kokoonpainuvuutta ja siten vaikeuttaa kaasujen liikkumista partikkeleiden välitiloissa. Suuri partikkelikoko sitä vastoin takaa paremman ilmanvaihdon ja mahdollistaa yleensä korkeamman kosteuspitoisuuden käytön, mutta tämän takia kompostiin saattaa jäädä helposti anaerobisia osia, koska happi ei pysty diffuntoitumaan eli siirtymään niiden sisäosiin. (2, s. 32, 15, 16.)

## 5.7 Haju

Kaikessa elävässä ja myös kompostointikelpoisessa materiaalissa on hajumolekyylejä, joten luonnollisesti kompostikaan ei koskaan ole täysin hajuton. Normaalisti haju on mieto ja pysyy kompostin sisäpuolella kompostin kannen ollessa kiinni tai avokompostissa sen välittömässä läheisyydessä. Liian harvan sekoittamisen takia kompostimassa saattaa tiivistyä pohjaosasta hapettomaksi. Hapettomassa tilassa biojäte alkaa hajotamätänemällä, mistä selvimpänä merkinä on erittäin paha haju. Haju syntyy rikkivedystä, haihtuvista orgaanisista hapoista, tioleista ja metyyliisulfideista. Mätänemisestä tuleva haju on epämiellyttävä ja leviää laajemmalti ympäristöön. Hajun on eräissä lähteissä aja-

teltu olevan suurin ongelma nykykompostoinnissa, mm. Yhdysvalloissa moni kompostoinnin toimipaikka on jouduttu sulkemaan pelkästään hajunhallinnan puutteiden vuoksi. (1, s. 545, 649; 5.)

Seuraavat orgaaniset luokat on tunnistettu mahdollisesti merkittäviksi hajun lähteiksi: rasvahapot, amiinit, aromaattiset hiilivedyt, epäorgaaninen rikki ( $H_2S$ ), orgaaninen rikki (tiolit), terpeenit ja ammoniakki sekä mahdollisesti useat alkoholit, aldehydit, ketonit, alkeenit, esterit, akrylaatit ja butyraatit. Näistä yhdisteistä usean kiehumispiste tai höyrynpaine on lähellä kompostissa jossain vaiheessa olevia lämpötiloja, mikä edesauttaa niiden vapautumista kompostista poistuvaan ilmaan. Aerobisten olojen ylläpitäminen voi vähentää näiden yhdisteiden pitoisuutta, mutta tuskin poistaa niitä kokonaan, jos näiden yhdisteiden lähteitä on syöttömateriaalissa. (1, s. 546–550.)

Hajunmuodostuksen hallitsemiseksi sekoitetun materiaalin pH:n tulisi olla lähellä neutraalia ja kompostointiprosessin olosuhteiden tulisi olla aerobiset. Hajuongelmia aiheuttavat myös liian märkä tai tiivis komposti ja huonosti peitetty liha- tai kalajäte. Tällöin haju muistuttaa mädäntynyttä ja kompostiin olisi syytä lisätä kuivaa ja karkeaa seosainetta ja sekoittaa se hyvin. Tämän vuoksi on tärkeää haudata eläinperäinen jäte syvälle kompostiin seosaineen kera. Pistävä ammoniakin haju indikoi siitä, että kompostin ravinnetasapaino ei ole kunnossa. Tällöin kompostiin tulisi lisätä hapanta seosainetta, kuten kuoriketta tai turvetta. (5; 15.)

## 6 Kompostin kypsyysden määrittämisessä käytetyt menetelmät ja laitteet

### 6.1 pH:n määrittäminen

Liuoksen happamuus tai emäksisyys ilmoitetaan ns. pH-arvona, joka määritellään liuoksen vetyionikonsentraation avulla seuraavasti:

$$\text{pH} = -\log c\text{H}^+$$

jossa:

$c\text{H}^+$  on liuoksen vetyionikonsentraatio, mol/l

log on ns. Briggsin logaritmi eli kymmenkantainen logaritmi.

Neutraalin liuoksen  $\text{pH} = 7$ , happaman liuoksen  $\text{pH} < 7$  ja emäksisen liuoksen  $\text{pH} > 7$ . Liuosten pH-arvot vaihtelevat käytännössä välillä 0–14, vaikka teoriassa pH voi saada myös negatiivisia arvoja. Liuoksen pH voidaan määrittää joko pH-mittarin avulla potentiometrisesti tai käyttäen erilaisia pH-indikaattoreita. pH-indikaattoreilla määrittäminen perustuu indikaattorin värin muutokseen liuoksen pH:n funktiona. pH-indikaattorit ovat tavallisimmin heikkoja happoja tai emäksiä eli protolyyttejä. pH-indikaattoreita voidaan käyttää sekä indikaattoripaperina että liuoksina. Indikaattoripapereihin on imeytetty tiettyä indikaattoria tai sopivien indikaattorien seosta, jolloin indikaattoripaperin väri muuttuu asteittain pH:n mukaisesti. Kostutettaessa paperi tutkittavalla liuoksella se värjäytyy tietyn väriseksi. Muodostunutta väriä paperin mukana olevaan värikarttaan vertaamalla saadaan liuoksen pH luettua suoraan. Liuoksia käytettäessä liuoksen väri muuttuu ko. indikaattorin indikaattorivakion määräämällä pH-alueella, yleensä noin kahden pH-yksikön sisällä. Väri ja sen muutos voidaan todeta silmämääräisesti, komparaattorilla tai kolorimetrin ja standardiliuosten avulla. (17, s. 98–99.)

Potentiometrisissä pH-mittauksissa mitataan tutkittavaan liukseen laitettujen kahden elektrodin välinen potentiaali- eli jännite-ero. Ero vahvistetaan ja muutetaan pH-as-

teikolle sopivaksi sähköiseksi viestiksi pH-mittarissa. Elektrodeja on indikaattorielektrodeja (lasielektrodit), vertailuelektrodeja (kalomelielektrodit) ja kombinaatio- eli yhdistelmäelektrodeja, jotka sisältävät lasi- ja kalomelielektrodin samassa. Tavallisin mittauselektrodi nykyaikaisissa pH-määrittelyksissä on yhdistelmäelektrodi, jossa mitta- ja vertailuelektrodi on yhdistetty samaan elektrodiin. Vertailuelektrodina voi toimia esimerkiksi hopea-hopeakloridielektrodi (Ag-AgCl-elektrodi). (14, s. 85–86; 17, s. 105.)

Lasielektrodin herkkä kalvo valmistetaan erikoislasista, jonka paksuus on 50...200 µm. Upotettaessa pH-herkkä lasielektrodi veteen muodostuu sen pintaan ohut hydratoitunut eli vettynyt kerros, joka on elektrodin toiminnan edellytys. Kun lasielektrodi tämän jälkeen upotetaan tutkittavaan liuokseen, lasin pinnan ja näyteliuoksen välille syntyy potentiaaliero, joka on  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ioniaktiivisuuden eli pH:n funktio. Potentiaaliero syntyy alkali-ionien (joko  $\text{Na}^+$  tai  $\text{Li}^+$ ) ja  $\text{H}^+$ -ionien välisen ioninvaihtoreaktion tuloksena. Tämä noudattaa melko laajalla pH-skaalalla Nernstin yhtälöä

$$E_3 = E_{K_0} + (RT/z_i F) \cdot \ln a_i,$$

jossa  $E_3$  on normaalipotentiaali (vakio tietyssä lämpötilassa),  $R$  on yleinen kaasuvakio (8,314 K/(mol \* K)),  $T$  on absoluuttinen lämpötila (K),  $z_i$  on reaktion varausluku eli reaktioon osallistuvien elektronien lkm,  $a_i$  on ionin  $i$  aktiivisuus ja  $F$  on Faradayn vakio (96485 °C/mol). Nernstin yhtälö huomioi myös lämpötilan vaikutuksen syntyvään potentiaaliin. (14, s. 85–87).

Useimmat elektrodit sopivat vain liuosten pH-mittauksiin, jolloin kiinteät näytteet on saatettava liuosmuotoon. pH-mittarit toimivat sähköisesti, ja niiden tarkkuus on parhaimmillaan  $\pm 0,001$  pH-yksikköä. Tulos voidaan lukea liuoksen pH-numeroarvona osoitinnäytöltä tai digitaalisesti numeroina. Periaatteessa kaikilla pH-mittareilla mitataan jännitettä, joten useimmat mittarit on varustettu myös mV- tai V-asteikolla. Elektrodien käsittelyssä, käyttöönotossa ja säilytyksessä on noudatettava erityistä huolellisuutta ja varovaisuutta sekä mahdollisia elektrodikohtaisia ohjeita. Elektrodien kärkien hankautumista ja naarmuuntumista tulee välttää esim. käyttämällä mittaustilanteessa statiivia. Elektrodit tulee huuhdella tislattulla vedellä jokaisen pH-mittauksen jälkeen. Likaisten vesiliuosten, kuten kompostiliuosten, jälkeen elektrodit tulee käsitellä laimealla suolahapolla. (17, s. 100–101, 105.)

Luotettavien mittaustulosten saamiseksi ennen varsinaista pH:n mittaamista on suoritettava laitteen käyttöön valmistelevia toimenpiteitä, kuten kytkennät, elektrodien kunnon tarkistaminen ja laitteen stabilointi ja kalibrointi. Ennen kalibrointia mittarin on annettava stabiloitua vakiolämpötilaan 15–30 minuutin ajan. Kalibrointi voidaan suorittaa yhdellä tai kahdella puskuri- eli standardiliuoksella riippuen vaadittavista mittaustarkkuuksista. Yhden puskuriliuoksen menetelmä eli yhden pisteen kalibrointi on helpompi ja nopeampi ja pH-lukema vakaantuu mittauksissa nopeammin, jos mitattavat arvot ovat korkeintaan 2 yksikön päässä kalibrointipisteestä. Kahden pisteen kalibroinnilla saadaan laajempi pH-alue ja teoriassa pienempi virhe tuloksiin. (17, s. 103–104.)

## 6.2 Ammonium- ja nitraattitypen määrittäminen

Laboratorioissa käytössä olevat menetelmät perustuvat suurelta osin kansainvälisiin menetelmästandardeihin. Modifioidut standardimenetelmät sisältävät vähäisiä muutoksia standardimenetelmiin verrattuina. Laboratorioiden käytössä olevat ns. sisäiset menetelmät ovat itse kehitettyjä tai laitevalmistajan suosituksiin perustuvia menetelmiä. Kaikki menetelmät, myös kentällä tehtävien mittausten menetelmät, tulee validoida ennen käyttöä, jolloin niiden käyttökelpoisuus ja suorituskyky tulee testattua. Seuraavassa käsitellään muutamia ammonium- ja nitraattitypen määrittämiseen soveltuvia laitteita ja menetelmiä, joista osa on Metropolia Ammattikorkeakoulun Myyrmäen yksikön kemian laboratoriossa käytössä. (24.)

### 6.2.1 Ionien määrittäminen ionikromatografilla

Kromatografiatermiä käytetään yleisesti kuvaamaan menetelmäjoukkoa, joita käytetään komponenttien erottamiseen seoksista perustuen niiden verrannolliseen samankaltaisuuteen jaettaessa eri faasien välillä. Analysointi perustuu aineiden kulkeutumisnopeuksiin eli retentioaikoihin. 1930-luvulla kromatografiaa alettiin käyttää laajemmin orgaanisten yhdisteiden erottamiseen ja pian tämän jälkeen myös epäorgaanisessa kemiassa alettiin soveltaa kromatografisia menetelmiä. Kromatografiaa voi hyödyntää sekä erotelussa että yhdisteiden tunnistamisessa ja määrittämisessä. Näytteiden analysoinnin lisäksi sillä on lukuisia käyttökohteita teollisten elintarvikkeiden, kuten sokerin, ja lääkinnällisten tuotteiden, kuten proteiinien, puhdistamiseen. Yhdisteiden tunnistamista varten



on saatavissa lukuisa määrä detektoreita, joilla jokaisella on tietynlainen herkkyys tietylle yhdisteseokselle. Johtokykyilmaisoin on yleisimmin käytetty ilmaisoin, ja se mittaa johtokyvyn suhteelliset muutokset eluoiduissa ioneissa ja näyteliuoksessa. (17, s. 81–82; 28, s.423, 424.)

Kromatografia voidaan jakaa eroaviin osa-alueisiin, kuten kaasukromatografiaan, neste-kromatografiaan ja ioninvaihtokromatografiaan. Yhteistä näille menetelmille on tutkittavien aineiden jakautuminen pysyvän faasin ja liikkuvan faasin kesken. Pysyvänä faasina on kiinteä aine tai neste, joka ei saa liueta liikkuvaan faasiin. Liikkuvana faasina on neste tai kaasu, joka virtaa kiinteän faasin läpi. Kiinteän faasin lävitse ajetaan liikkuva faasi eli eluenttiliuos, joka tasapainottaa sen. Käsiteltävä liuos lisätään liikkuvaan faasiin. Komponenttien erottuminen perustuu niiden erilaisiin vuorovaikutuksiin kiinteän faasin kanssa. Niiden kulkeutumisnopeus voi erota toisistaan tai ne voivat sitoutua kiinteään faasiin. Kaasussa tai liuoksessa olevat aineet voidaan erottaa toisistaan niiden erilaisen retentioaikojen avulla huokoisissa materiaaleissa tai ioninvaihtimessa. Eluointinopeus, lämpötila, reaktorin koko, kiinteän faasin materiaali ja liikkuvan faasin happamuus vaikuttavat komponenttien retentioaikaan. (16, s. 192–193; 17, s. 81–82; 28, s. 432–433.)

Ionikromatografia on muunnelmä HPLC (High Performance Liquid Chromatography)-menetelmästä. Pääperiaate perustuu komponenttien ja kiinteän faasin välisiin elekt-rostaattisiin vuorovaikutuksiin. Näyte syötetään analyttisen kolonniin, joka on pakattu ioninvaihtoon sopivalla hartsilla. Erotushartsit muodostuvat kiinteästä kantaja-aineesta, kuten erilaiset muovit, selluloosa, agarooosi tai dekstraani, ja sen pinnalle sidotuista negatiivisesti (kationinvaihto) tai positiivisesti (anioninvaihto) varautuneista yhdisteistä. Kun anioninvaihtohartsin läpi ajetaan liuosta, joka sisältää negatiivisesti varautuneita yhdisteitä (esimerkiksi asetaatti ja nitraatti), ne tarttuvat ionisidoksin hartsiin ja konsentroituvat siihen. Varauksettomat ja positiivisesti varautuneet yhdisteet kulkeutuvat reaktorin läpi ja erottuvat näin negatiivisesti varautuneista yhdisteistä. Mm. anionien nitraatti ja nitriitti määrittämiseksi ioni-HPLC:llä on olemassa standardi SFS-EN ISO 10304-1:en. (28, s. 432–433; 27, s. 193–194; 47.)

Kantajaan sitoutuneet yhdisteet saadaan irtoamaan muuttamalla eluointiliuoksen happamuutta, yhdisteiden ja kantajan varauksien ollessa riippuvaisia liuoksen happamuudesta

(happamuusgradientti). Irrotus onnistuu myös eluointiliuoksen suolakonsentraatiota nostamalla (suolagradientti), sillä suolaionit kilpailevat hartsiin sitoutuneiden yhdisteiden kanssa samoista sitoutumisryhmistä. Kumpaa tahansa tapaa käytettäessä heikosti sitoutuneet yhdisteet eluoituvat ennen voimakkaammin sitoutuneita yhdisteitä. Anioninvaihtokromatografialla saadaan siis negatiivisesti varautunut tuote erottumaan varauksettomista ja positiivisesti varautuneista yhdisteistä sekä erottumaan muista eri voimakkuuksilla sitoutuneista negatiivisesti varautuneista yhdisteistä. (27, s. 193–194; 28, s. 432–433.)

Eri ioneilla on erilaiset riippuvuudet erotushartsin suhteen. Ne erottuvat kolonnista eri aikoihin ja ovat täten erotettavissa ja määritettävissä. Käytännössä mikä tahansa yhdiste, sekä orgaaninen, epäorgaaninen että kationi ja anioni, joka esiintyy ionisoituneessa muodossa, on määritettävissä ionikromatografialla. Ionikromatografialla pystytään analysoimaan yhdellä näytteenajolla yleisimmät vesiliuoksista löydettävät anionit, kuten kloridi, nitriitti, nitraatti, fosfaatti ja sulfaatti 0,001 ppm:n tarkkuudella. Kationipuolella tyypillisimpiä vesiliuoksessa esiintyviä ioneja ovat natrium, magnesium, kalsium, kalium ja ammonium. (28, s. 432–433.)

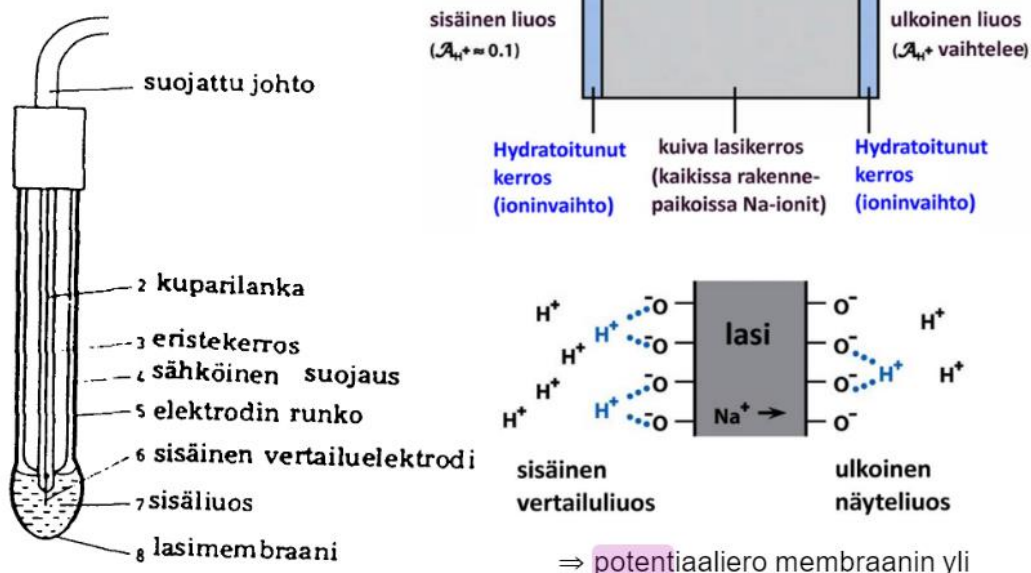
Luonnollinen ioninvaihto, kuten savessa ja zeoliiteissa, on ollut käytössä jo pitkään ympäristötekniikan alalla kationien, kuten kalsiumin ( $\text{Ca}^+$ ) ja magnesiumin ( $\text{Mg}^{2+}$ ) poistossa vedestä. Luonnollisia materiaaleja tehokkaampia synteettisiä ioninvaihtohartseja on ollut pitkään saatavilla, ja näiden rinnalle on kehitetty myös ioninvaihtokalvoja. Analysointia nopeuttaa suurempien virtausnopeuksien käyttö, mikä mahdollistuu erotuskalvojen suuremman huokoskoon ansiosta. Lisäksi kalvojen kapasiteetti on merkittävästi suurempi kuin vastaavilla erotushartseilla. Kalvojen käytöllä vältetään kolonnin hankalilta pakkaus- ja tasapainotusvaiheilta, ja ne on myös mahdollista steriloida sellaisinaan autoklaavissa. (27, s. 193–194; 28, s. 432–433.)

### 6.2.2 Ionien määrittäminen ioniselektiivisillä elektrodeilla

Ioniselektiivisten elektrodien toiminta perustuu liuosten ioniaktiivisuuksien mittaamiseen, jolloin sisäelektrodin ja elektrolyytin välille muodostuu potentiaaliero, joka voidaan määrittää Nerstin yhtälön avulla. Nerstin yhtälö on esitetty luvussa 6.1 pH:n määrittäminen. Tietyn

ionin aktiivisuuden funktio ilmenee elektrodien päässä olevan ioniselektiivisen kalvon ja näyteliuoksen väliselle faasirajalle muodostuvana potentiaalierona. Kalvon materiaali vaikuttaa niin, että elektrodi antaa potentiometrisen vasteen vain yhdelle liuoksessa olevalle ionilajille. Vertailuelektrodin tuottamaa potentiaalia käytetään vertailukohtana ioniselektiivisen elektrodin potentiaalille. Vertailuelektrodeina käytetään samoja elektrodeja kuin pH:n mittaamisessa, kuten Ag-AgCl- tai kalomelielektrodeja. Toisin kuin pH:n määrittämisessä ioniselektiivisen elektrodin toiminta perustuu jonkin muun ionin kuin  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ionin aktiivisuudesta, muutoin ne ovat rakenteeltaan pH-mittauselektrodien kaltaisia, usein lasielektrodeja, kuten kuvassa 7 on esitetty. (14, s. 96.)

## Lasielektrodi



Kuva 7. Lasielektrodin rakenne. (29.)

Elektrodin potentiaalin muodostumiseen vaikuttavat liuoksissa esiintyvät muut ionit, eikä mikään ioniselektiivinen elektrodi ole täysin spesifinen. Elektrodin selektiivisyydellä tarkoitetaan sen kykyä ilmaista mittauksen kohdeionin (primääri-ionin) aktiivisuus, kun liuoksessa esiintyy häiriöioneja. Häiriöionin vaikutuksen ilmoittaa selektiivisyyskerroin  $K_{ij}$ , joka kertoo, kuinka moninkertainen on häiriöionin  $j$  vaikutus elektrodin potentiaalin muodostumiseen primääri-ionin  $i$  vaikutukseen verrattuna. Mitä pienempi selektiivisyysker-

roin Kij on, sitä selektiivisempi elektrodi on primääri-ionin  $i$  suhteen. Jos ionin selektiivisyyskerroin elektrodille on suurempi kuin 1, elektrodi on herkempi tällaiselle ionille kuin primääri-ionille. (14, s. 98; 29.)

Ioniselektiiviset elektrodit voi luokitella lasielektrodeihin, kidekalvoelektrodeihin, heterogeenikalvoelektrodeihin ja nestekalvoelektrodeihin. Yleisin ioniselektiivinen elektrodi on pH-elektrodi, jota käytetään liuoksen happamuuden eli vetyioniaktiivisuuden mittaamiseen. Ioniselektiiviset elektrodit ovat rutiininomaisesti käytössä muun muassa kliinisessä kemiassa, elintarvikkeiden ja talousveden valvonnassa, jätevesilaboratorioissa ja pH-mittauksissa. Ioniselektiivisten elektrodien käyttöikä on rajoitettu. Elektrodin vanheneminen näkyy vasteen pienenemisenä ja lukeman ryömimisenä eli hitaana tasoittumisena. (14, s. 96–99.)

#### Erilaisia ioniselektiivisiä elektrodeja

Ioniselektiiviset lasielektrodit ovat rakenteeltaan samanlaisia kuin pH-mittauksiin käytetyt lasielektrodit (kuva 5). Elektrodin kärkenä on ioniselektiivinen erikoislasikalvo. Sisäelektrodina voi olla esim. Ag-AgCl-elektrodi tai kalomelielektrodi. Elektrolyytinä voi esim. olla Cl<sup>-</sup>-ioneja sisältävä puskuriliuos ja lasilaatuna Corning 015, jolloin elektrodi on pH-herkkä. Lasin sopiva koostumus tekee elektrodin herkäksi halutulle ionille, ja ioniselektiivisiä kalvoja varten onkin kehitetty runsaasti erilaisia lasilaatuja. Kuten pH-elektrodissa, ioniherkän kalvon pinnalle muodostuvat hydratoituneet kerrokset, jolloin sen ja näyteliuoksen kesken tapahtuvan ioninvaihdon seurauksena kalvon pinnan ja näyteliuoksen välille syntyy etsityn ionin aktiivisuudesta riippuva potentiaaliero. (14, s. 96–97.)

Kidekalvoelektrodissa ioniselektiivisenä kalvona on monikiteisestä materiaalista puristettu tabletti tai yksi suuri kide. Kidekalvo kiinnitetään yleensä muoviputkirunkoon. Sähkö kulkee kiteessä hilavirhemekanismien avulla, jolloin ioni siirtyy hilavirheen aiheuttamasta kolosta toiseen. Koloon voi sijoittua vain tietty ioni, johon kidekalvon selektiivisyys perustuu. Kidekalvoelektrodeilla mitattavia ionien aktiivisuuksia ovat mm. F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cu<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cd<sub>2</sub><sup>+</sup>, Pb<sub>2</sub><sup>+</sup> ja Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>. (14, s. 97.)

Heterogeenikalvoelektrodi on kidekalvoelektrodin kaltainen. Joustava ja mekaanisesti vahva kalvo on valmistettu seostamalla kalvon aktiivinen aines sopivaan sideaineeseen,

kuten silikonikumiin. Aktiivisena materiaalina on usein niukkaliukoisia suoloja, jotka seostetaan sideaineeseen. Heterogeenikalvoelektrodeja on olemassa esimerkiksi  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  ja  $\text{Ag}^+$ -ionien aktiivisuuksien mittaamiseen. (14, s. 97–98.)

Nestekalvoelektrodissa ioniselektiivisenä kalvona on nestemäinen ioninvaihtaja, joka imeytetään säiliöstään elektrodin kärjessä olevaan kemiallisesti passiiviseen huokoiseen tukikalvoon. Tukikalvo erottaa samalla elektrodin sisällä olevan elektrolyytin näyteliuoksesta, ja elektrodin sisemmässä kammiossa olevaan elektrolyyttiin on upotettu sisäelektrodi. Nestemäisen ioninvaihtajan on oltava niukkaliukoista, koska se on kosketuksissa näyteliuoksen kanssa. Ioninvaihtajaa tihkuu hitaasti tukikalvon läpi näyte- ja säilytysliuoksiin, joten sitä on lisättävä muutaman kuukauden välein. Sopivan nestemäisen ioninvaihtajan valinnalla elektrodi saadaan herkäksi mm.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}_2^{+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  ja  $\text{BF}_4^-$ -ioneille. (14, s. 98.)

Elektrodien käsittelyssä, käyttöönnotossa ja säilytyksessä on noudatettava erityistä huolellisuutta ja varovaisuutta sekä mahdollisia elektrodikohtaisia ohjeita. Elektrodien kärkien hankautumista ja naarmuuntumista voi välttää mittaustilanteessa kiinnittämällä ne esim. statiiveihin niin, etteivät ne kosketa mittaustastian seinämiä tai pohjaa. Elektrodit tulee huuhdella tislatulla vedellä jokaisen pH-mittauksen jälkeen. (17, s. 105.)

### 6.2.3 Ioniselektiivinen ammonium- ja nitraattitypen määrittäminen YSI:n Professional Plus -laitteella ja elektrodiantureilla

Nitraatti- ja ammoniumtyppeä voi määrittää YSI Incorporatedin (the Yellow Springs Instruments Company, jatkossa YSI) kannettavalla kenttäkäyttöisellä moniparametrisella tiedonkeruulaitteella YSI Professional Plus, jonka kanssa käytetään saman yrityksen toimittamia, laitteen kanssa yhteensopivia ioniselektiivisiä ammonium- ja nitraattiantureita. (33.)

YSI Professional Plus -laitteella pystytään valmistajan mukaan erilaisilla antureilla mittaamaan yhtä aikaa happea, johtavuutta, tiettyä konduktanssia, suolapitoisuutta, resistiivisyyttä, kokonaiskiintoainepitoisuutta, pH:ta, hapen vähenemisen potentiaalia (Oxidation Reduction Potential, ORP), pH/ORP -yhdistelmää, BHK:ta, ammoniumia, nitraattia,

kloridia ja lämpötilaa. Ammoniumin ja nitraatin määrittämiseen tarkoitetut anturit kalibroidaan mukana tulleilla liuksilla sekä vaihtoehtoisesti itsevalmistetuilla standardeilla. Standardien pitoisuudet olivat 1 ja 100 mg/l. Ionimääritykset voi suorittaa laboratorioolosuhteissa tai on-site. Professional Plus -laitteen tarkempi määrittely ammonium- ja nitraattiantureiden mittaustarkkuuksista on esitetty taulukossa 2. (33.)

Taulukko 2. Valmistajan ilmoittamat mittaustarkkuudet tutkituille parametreille laitteella Professional Plus (336t8i).

Parametri	Anturityyppi	Mittausalue	Tarkkuus	Erotuskyky	Yks.	Kalibrointi
Nitraatti	Ioniselektiivinen elektrodi	0-200 mg/l, 0-30 °C	±10 % lu- kemasta tai 2 mg/l	0,01 mg/l	mg/l, mV	1, 2 tai 3 pis- tekalibrointi (valinnainen)
Ammonium (ammoniakki pH-anturilla)	Ioniselektiivinen elektrodi	0-200 mg/l, 0-30 °C	±10 % lu- kemasta tai 2 mg/l	0,01 mg/l	mg/l, mV	1, 2 tai 3 pis- tekalibrointi (valinnainen)

#### 6.2.4 Ioniselektiivinen ammonium- ja nitraattityypen määrittäminen Vernierin LabQuest-laitteella ja elektrodianturilla.

Vernierin ioniselektiivinen elektrodi (ISE) on membraanipohjainen elektrodi, joka on tarkoitettu tietyn ionin pitoisuuden määrittämiseen vesiliuoksesta. Elektrodin membraanin ollessa kontaktissa ionipitoisen liuoksen kanssa membraanin sisälle syntyy jännite, joka on riippuvainen liuoksessa olevan ionin pitoisuuteen. Vernierin ISE:t ovat yhdistelmätyyppisiä antureita, jolloin jännite kehittyy suhteessa sisäiseen Ag/AgCl-vertailuelektrodiin, jolla ionin konsentraatio saadaan suoraan. Näytteiden on oltava vesiliuoksessa, ettei membraani saastu tai liukene. Vernierillä on kahta erilaista ISE-membraanityyppiä:

- Kiinteä polymeerimembraani. Valmistettu PVC:stä. Käytetään nitraatin, kalsiumin ja ammoniumin elektrodeissa. Membraani on huokoinen muovilevy, joka läpäisee ionin, muttei vettä.
- Kiinteä olomuotoinen membraani. Ohut kidelevy, jota käytetään kloridielektrodissa, on ioninen johde. Erottaa sisäisen referenssiliuoksen näyteliuoksesta. (35; 36.)

Tunnistavan ja referenssielektrodin välille kehittyvä jännite on mitattavien reaktiivisten ionien konsentraation mitta. Kun reagoivien ionien konsentraatio aistivassa elektrodissa muuttuu, myös näiden kahden elektrodin välinen jännite muuttuu. (35; 36.)

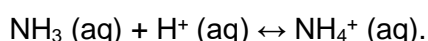
Vernierin LabQuest-laitetta voi käyttää itsenäisenä tiedonkeruulaitteistona tai yhdessä tietokoneen Logger Pro -ohjelmiston kanssa. Ammonium- ja nitraattityppeä voi määrittää tällä laitteella ja sen kanssa käytetään saman yrityksen toimittamia, laitteen kanssa yhteensopivia ioniselektiivisiä ammonium- ja nitraattiantureita. Kerättyä tietoa voidaan tarkastella ja analysoida mittari-, taulukko- ja kuvaajatilassa sekä suoraan laitteen näytöltä tai liitännän kautta tietokoneelta Logger Pro -ohjelmalla, mikä tekee käytöstä sopivaa sekä kenttä- että laboratorio-olosuhteisiin. LabQuest-laitteet on tarkoitettu pääasiassa kaikille kouluasteille luonnontieteiden opetukseen ja ne on suunniteltu vain opetuskäyttöön. Tuotteiden käyttö muuhun kuin opetuskäyttöön on erityisesti kielletty. (34.)

LabQuest-laitteella pystytään valmistajan mukaan erilaisilla antureilla mittaamaan yhtä aikaa useita eri parametreja, kuten lämpötila, kosteus, hiilidioksidin tuotto ja muita fysiikkaalisia, kemiallisia ja biologisia parametreja. Ioniselektiivisiä elektrodeja on nitraatin, kloridin, kalsiumin, kaliumin ja ammoniumin määrittämiseen. Elektrodit kalibroidaan mukana tulleilla liuksilla (1 ja 100 mg/l ko. ionin mukaan). LabQuest-laitteen ammonium- ja nitraattiantureiden mittaustarkkuuksien määrittely on esitetty taulukossa 3. Elektrodien käyttötavat on määritelty olevan ionien konsentraatioiden mittaaminen vesiliuksista. (34.)

Taulukko 3. Valmistajan ilmoittamat mittaustarkkuudet tutkituille parametreille laitteella LabQuest (35; 36)

	Testausalue	Tarkkuus	pH-alue	Häiritsevät ionit	Likiarvo kalibrointi-jännitteille
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	1 - 18,000 mg/l tai ppm	±10 % koko skaalasta	4-7,5	K <sup>+</sup>	High- eli korkeastandardi (100 mg/l) 2.1 V, Low- eli matalastandardi (1 mg/l) 1.3 V
Nitraatti (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	1 - 10,000 mg/l tai ppm	±10 % koko skaalasta	2-11	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	High- eli korkeastandardi (100 mg/l) 1.6 Low- eli matalastandardi (1 mg/l) 2.4 V

Ammoniumelektrodia voi käyttää ammoniumionien konsentraation määrittämiseen vesiliuoksista yksiköissä mg/l, ppm tai mol/l. Vesiliukoista ammoniumionikonsentraatiota ei tule ymmärtää vesiliukoisen ammoniakkin konsentraatioksi. Näiden kahden konsentraatiot liittyvät usein samaan tasapainoreaktioon:



Happoisemmassa ympäristössä vetyionin suurempi konsentraatio aikaansaa reaktion siirtymisen oikealle, jolloin ammoniumionikonsentraatio on suurempi. Emäksisemmässä ympäristössä vetyionikonsentraatio on pienempi, jolloin reaktio siirtyy vasemmalle ja ammoniakkikonsentraatio on suurempi. pH:n ollessa yli 10 suurin osa ammonium-ioneista muuttuu ammoniakiksi. pH:n ollessa alle 7,5 suurin osa vesiliukoisesta ammoniakista muuttuu ammoniumioneiksi. (35; 36.)

Nitraatti-ioneja (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) löytyy useista makean veden näytteistä. Jätevesi on yksi nitraatin lähteistä. Bakteerien toiminta hajottaa proteiinit ammoniakiksi, josta osa muuttuu am-



monium-ioneiksi ( $\text{NH}_4^+$ ). Bakteerien toiminta muuttaa osan ammoniakista ja ammoniumista nitriitti-ioneiksi, ( $\text{NO}_2^-$ ) ja edelleen nitraatti-ioneiksi, ( $\text{NO}_3^-$ ). Nitraattikonsentraatio ilmaistaan usein yksiköissä mg/l  $\text{NO}_3\text{-N}$  tyyppinä eli nitraattityypinä, ja niin se on tehty myös nitraatti-anturin mukana tulleissa standardeissa, joissa konsentraatio on ilmoitettu nitraattityypinä 1 ja 100 mg/l. (35; 36.)

#### 6.2.5 Muita ammonium- ja nitraattitypen määrittämiseen sopivia menetelmiä

Ammonium- ja nitraattitypen määrittämiseen sopivia menetelmiä on olemassa runsaasti. Jotkin niistä vaativat useita työvaiheita ollen näin hitaita suorittaa, ja joihinkin riittää näytteen asettaminen koeputkessa analyysilaitteeseen. Seuraavassa käydään lyhyesti läpi joitakin yleisimpiä menetelmiä ammonium- ja nitraattitypen määrittämiseen.

##### Kjeldahl-menetelmä

Johan Kjeldahl julkaisi menetelmänsä typen määrittämiseen orgaanisista aineista vuonna 1883 mullistaen typen tutkimuksen. Typen voi menetelmän avulla määrittää maaperästä, kasveista, biologisesta kudoksesta ja jätevedestä, ja siitä on tehty useita variaatioita. Menetelmän monipuolisuus ja analyysin teon yksinkertaisuus yhdistettynä korkeaan tarkkuuteen ovat tehneet menetelmästä standardin monella sektorilla. Myös Suomessa mm. standardit SFS 5505 (Jäteveden epäorgaanisen ja orgaanisen typen määrittäminen. Modifioitu kjeldahlmenetelmä) ja SFS-EN 18189 (Sludge, treated biowaste and soil. Determination of Kjeldal nitrogen) perustuvat Kjeldahl-menetelmään. Menetelmän mukaan orgaaninen aine hapetetaan aluksi kuumen rikkihapon avulla hiilidioksidiksi, vedeksi ja ammoniakiksi. Typpi muuttuu kokonaan ammoniumtypeksi ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ), joka sitoutuu rikkihappoliuoksessa ammoniumsulfaatiksi. Nitraatti- ja nitriittityppi pelkistetään Dewaran-reagenssilla ammoniumtypeksi, vesihöyrytislataan ja titrataan, jonka jälkeen tulos lasketaan titrauksessa kuluneen suolahapon kulutuksen perusteella. (18; 19; 42; 44.)

## FIA-menetelmä

FIA-menetelmällä (Flow injection analysis) voidaan määrittää nitraattityppi, nitriittityppi tai niiden summa. Näyte syötetään automaattisesti jatkuvasti virtaavaan puskuriliuokseen. Nitraatti- ja nitriittitypen summan määrittämiseksi pelkistetään näytteessä olevat nitraatti nitriitiksi metallisella kadmiumilla. Näin muodostunut ja näytteessä jo ollut nitriitti muodostavat fosforihapolla happamoidussa liuoksessa sulfaniiliamidin kanssa diatsosuosolan, joka edelleen reagoi reagenssin kanssa muodostan punaista väriainetta, jonka absorbanssi voidaan havaita fotometrisellä detektorilla aallonpituusalueella 520...560 nm. Nitriittityppi määritetään muuten samoin, mutta kadmium-pelkistystä ei käytetä. Nitriitti- ja nitraattitypen summan ja nitriittitypen erotuksesta saadaan laskettua nitraattitypen konsentraatio. (30.)

## Pikatestit testiliuskoilla

Ammonium- ja nitraattitypen määrittämiseksi on kehitetty pikatestejä, jotka suoritetaan paperisilla tai muovisilla testiliuskoilla. Testejä on tarjolla useita erilaisia usealla valmistajalla, mutta niiden toimintaperiaate on sama. Testiliuska kastetaan joko suoraan materiaaliin tai siitä valmistettuun liuokseen ja halutun ionin pitoisuus määritetään testiliuskaan syntyvien värien mukaan. Tulos arvioidaan väritaulukosta silmämääräisesti tai visuaalisen lukijan avulla. Liuskatestit ovat nopeita ja helppoja suorittaa myös paikan päällä. MTT:n selvityksiä-sarjan osassa ”Laitoskompostien laadun parantaminen kypsytystä tehostamalla” kokeiltiin nimettömäksi jääneitä pikatestejä nitraattitypelle, ja niiden todettiin antavan saman suuruusluokan tuloksia kuin laboratoriomääritykset olivat olleet. (3, s. 46.)

## Putkimenetelmät

Niin sanottuja putkimenetelmiä on ainakin kahdenlaisia ammonium- ja nitraattitypen määrittämiseen. Hachin Nitrate color Disc Test Kitissä (Model NI-14) määritetään nitraatti täyttämällä putki näyteliuoksella ja lisäämällä siihen kadmiumin saostavaa reagenssia. Tämän jälkeen näyte kaadetaan toiseen putkeen ilman sakkaa, ja tähän lisätään jauhemainen reagenssi. Näytteen väri muuttuu, ja väriä verrataan testipakkauksen mukana

tulleeseen värikiekkoon ja tulos luetaan taulukosta. Testikittejä löytyy nitraatille konsentraatioskaalalle 0-100 mg/l, mutta ammoniumille vain 3 mg:aan/l asti makeista vesistä analysoituna. (41.)

Toisenlaisessa putkimenetelmässä (Hach Test 'N Tube HR Salicylate tai Hach Nessler) näyte valmistellaan ohjeiden mukaan laittamalla näyte putkeen ja lisäämällä siihen reagenssit. Nollanäyte valmistetaan toiseen putkeen lisäämällä siihen ionivaihdettua vettä. Tulos analysoidaan kolorimetrillä tai spektrofotometrillä sijoittamalla näyte nollanäytteen jälkeen laitteeseen ja lukemalla tulos näytöltä. (50; 51.)

### 6.3 Kosteuden määrittäminen

Kiinteän aineen kosteusmittauksissa käytetyt menetelmät voidaan jakaa suoriin ja epäsuoriin. Suorissa menetelmissä vesi poistetaan näytteestä kuivaamalla tai jollakin fysi-kaaliskemiallisella tavalla ja kosteuspitoisuus määritetään punnitsemalla. Epäsuorissa menetelmissä kosteutta ei poisteta näytteestä, vaan veden määrä pyritään selvittämään mittaamalla jotakin kosteudesta riippuvaa parametria. (25, s. 42–43.)

Suorilla kosteusmittausmenetelmillä absoluuttinen kosteuspitoisuus voidaan määrittää tarkasti ja luotettavasti, mutta ne ovat kovin hitaita prosessien nopeaan muuttamiseen ja osin työläitä suorittaa. Suoria menetelmiä ovat mm. gravimetriset menetelmät (kuivaus uunissa, infrapunasäteilyllä tai mikroaallolla ja näitä seuraava punnitus), Karl Fischer -titraus, kalsiumkarbidimenetelmä, atseotrooppinen tislauk, kaasukromatografia sekä refraktometria. (25, s. 42–43.)

Tavallisesti kosteuspitoisuus määritetään täsmällisesti punnitsemalla edustava kompositinäyte ennen ja jälkeen 24 tunnin uunituksen 104 °C:ssa. Punnituserosta saadaan haihtuneen veden määrä, josta voidaan laskea suhteellinen ja absoluuttinen vesipitoisuus (kaavat 1 ja 2). (2, s. 28–30; 3; 7.)

Absoluuttinen vesipitoisuus  $f_a$  määritetään kaavalla 1

$$f_a = \frac{m_v}{m_t} \quad (1)$$

ja suhteellinen vesipitoisuus  $f_r$  määritetään kaavalla 2

$$f_r = \frac{m_v}{(m_v + m_t)} \quad (2)$$

joissa  $m_t$  on kuiva-aineen massa ja  $m_v$  on aineessa olevan veden massa.

Yksikköinä kaavoissa on g/kg, kg/kg tai % H<sub>2</sub>O. Suhteellista vesipitoisuutta käytetään kuvaamaan kosteusprosenttia.

Epäsuorat mittaukset ovat yleensä nopeita ja mahdollistavat prosessien kosteuspuiteisuuden online-seurannan ja ohjaamisen. Veden sitoutuminen kantaja-aineeseen, kuten kompostimateriaaliin, rajoittaa oleellisesti useiden epäsuorien mittausten menetelmien tarkkuutta. Menetelmä täytyy kalibroida erikseen kullekin kantaja-aineelle. Mitattava parametri usein myös muuttuu muiden tekijöiden kuin kosteuden seurauksena, joiden vaikutus on määritettävä ja korjattava. Epäsuoria kosteusmittausmenetelmiä ovat mm. materiaalin sähköisten parametrien mittaaminen, kuten johtavuus tai permittiivisyys, tiheysmittaukset, ultraäänimittaukset, NMR-spektroskopia ja neutronisirona. (25, s. 42-43.)

Johtokyky-mittausoppi eli konduktometria käsittelee ilmiöitä, joissa ionit kuljettavat sähkövirtaa liuokseen upotettujen ja jännitelähteeseen kytkettyjen elektrodien välillä. Johtokyky-mittauksilla tarkoitetaan ioneja sisältävän liuoksen sähkönjohtavuuden tutkimista ja mittaamista. Liuoksen sähkönjohtavuus voidaan määrittää mittaamalla joko vastus eli resistanssi (R) tai johtokyky eli konduktanssi (G). Johtokyky on vastuksen käänteisarvo (kaava 3):

$$G = 1/R \quad (3)$$

Epätarkkuudesta huolimatta sähköisen johtokyvyn mittaaminen on yleisimmin käytetty menetelmä määritettäessä maaperän yms. kosteuspuiteisuutta. Menetelmä soveltuu hyvin

myös kompostin kosteuspitoisuuden monitorointiin, vaikka mittauksen absoluuttitarkkuus on keuhno. Johtokyyyn perustuvia kosteusmittareita on nykyään hyvin saatavilla eri valmistajilta. (25, s. 42-43; 26, s. 106.)

## 7 Kokeellinen osuus

Kokeellisen osuuden tarkoituksena oli vertailla erilaisia ammoniumin ja nitraatin määrittämenetelmiä. Menetelmiksi valittiin ionikromatografia (Metrohm) ja kaksi erilaista ioniselektiivistä anturianalyysia (LabQuest ja Professional Plus). Kokeet suoritettiin jälkikypsymisvaiheessa oleville kahdelle kompostille (A ja B). Näytteistä määritettiin kosteus kuivausmenetelmällä, pH Fennolabin WTW inoLab pH/Ion 735- pH-mittarilla (malli 1G20-110) ja ammonium- ja nitraattitypen määrät kolmella edellä mainitulla menetelmällä.

Metropolian kaksi n. 40 litraista rumpukompostia olivat olleet toiminnassa 9 viikkoa, kun kompostikokeiden teko aloitettiin. Molempiin komposteihin oli laitettu koulun ruokalasta saatua biojätettä, joka sisälsi pääasiassa leipää ja kasviksia. Biojäte ei sisältänyt lihaa, kalaa tai muita materiaaleja, joissa olisi ollut suuri typpipitoisuus. Taulukon 1 mukaan laskettuna kompostin lähtötilanteen C:N-suhde oli n. 14-16:1, kun mikrobien kannalta ihanteellinen suhde olisi ollut n. 30:1. Kompostimassan lahoamisen etenemistä arvioitiin seuraamalla lämpötilaa, pH:ta, kosteutta, hapen kulutusta, hiilidioksidin tuottoa ja orgaanisen aineksen määrää noin kuukauden ajan.

### 7.1 Koesuunnitelma

Kokeita varten kahdesta stabiilista, kypsymsvaiheessa olevasta rumpukompostista A ja B otettiin kummastakin viisi rinnakkaisnäytettä (A1-A5 ja B1-B5). Komposteista oli tarkoitus määrittää pH ja kosteus sekä ammonium- ja nitraattitypen määrä ionikromatografiilla ja kahdella erilaisella ioniselektiivisellä anturilla. Taulukossa 4 on esitetty analyysien suunniteltu aikataulu sekä analyysien toteutunut aikataulu. Analyysit tehtiin viiden päivän sisällä näyteliuosten valmistuksesta. Liuokset säilytettiin analyysien välissä jääkaapissa +4 °C:ssa mikrofimillä tiiviisti peitettynä.

Taulukko 4. Kompostinäytteiden analysoinnin aikataulu ja toteutuneet analyysit

	Suunniteltu	Toteutunut
vko 1	pH- ja kosteusmääritykset A- ja B- sarja	pH- ja kosteusmääritys
vko 2	Kationit ja anionit A- ja B- sarjat: IC, YSI ja Vernier	Kationit A-sarja: IC, YSI ja Vernier
vko 3		Kationit B-sarja: IC, YSI ja Vernier
vko 4		Anionit A- ja B- sarjat: IC, YSI ja Vernier

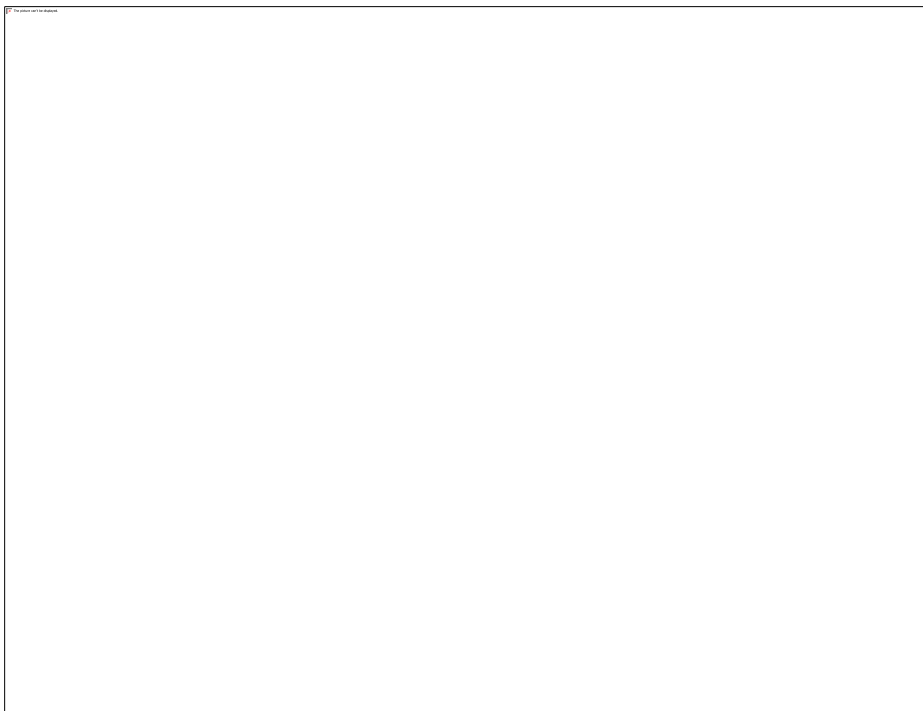
## 7.2 Näytteiden esikäsittely, käytetyt laitteet ja menetelmät

Näytteenoton ajankohtana komposti oli maaton sen verran, että yksittäisiä lähtöaineita oli vaikea erottaa. Massa oli multamaista, mutta hyvin heterogeenistä eli siinä oli runsaasti erikokoisia, toisistaan hyvin erottuvia partikkeleita. Massan haju oli maamainen.

Näytteitä varten kummastakin kompostista otettiin huolellisen sekoituksen jälkeen yksi isompi näyte, joka jaettiin viiteen pienempään alinäytteeseen.

Kosteusmääritystä varten punnittiin viisi 50-100 g:n rinnakkaisnäytettä kumpaakin kompostia alumiinisiin astioihin (yhteensä 10 näytettä). Näytteet laitettiin Memmert-kuivaus-uuniin  $+103\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ :seen ”yön yli” eli noin 16 tunniksi. Kuivauksen jälkeen näytteet jäädytettiin eksikkaattorissa ja niiden painot punnittiin. Muut näytteet valmistettiin ja analyysit suoritettiin tästä kuivatusta kompostimassasta.

pH määritettiin punnitsemalla kutakin näytettä n. 4 grammaa erlenmeyerpulloon. Pulloon lisättiin mittalasin tarkkuudella 50 ml ionivaihdettua vettä (Milli-Q). Näytteet laitettiin ravistimeen 30 minuutiksi, jonka jälkeen pH määritettiin Fennolabin pH-mittarilla. Kuvassa 8 on esitetty pH:n mittauksen järjestelyt.



Kuva 8. pH-määrittelyssä käytetty laite

pH-määrittelyn jälkeen näytteistä suodatettiin kertaalleen suurimmat partikkelit kvantitatiivisen suodatuspaperin läpi. pH mitattiin osasta suodatetuista näytteistä uudelleen, mutta tämä katsottiin tarpeettomaksi, sillä arvot suodatetun ja suodattamattoman liuoksen välillä eivät juuri poikenneet toisistaan.

Ammonium- ja nitraattityppipitoisuudet määritettiin suodatuksen jälkeen samoista näytteistä kuin pH kahdella erilaisella ISE-anturilla sekä ionikromatografilla. Määrittelyä varten anturit ja laitteet kalibroitiin ammoniumille ja nitraatille ohjeiden mukaan juuri ennen mittauksia. Ammoniummääritys tehtiin kaikista näytteistä ensin ja sen jälkeen määritettiin nitraattipitoisuudet.





Kuva 9. LabQuest ja määrittelyssä käytetyt anturit

LabQuest (kuva 9) ja Professional Plus (kuva 10) kalibroitiin antureiden mukana tulleilla ammonium- ja nitraattistandardiliuoksilla, joiden pitoisuudet olivat 1 mg/l ja 100 mg/l (korkean, high, ja matalan, low, konsentraation standardit).

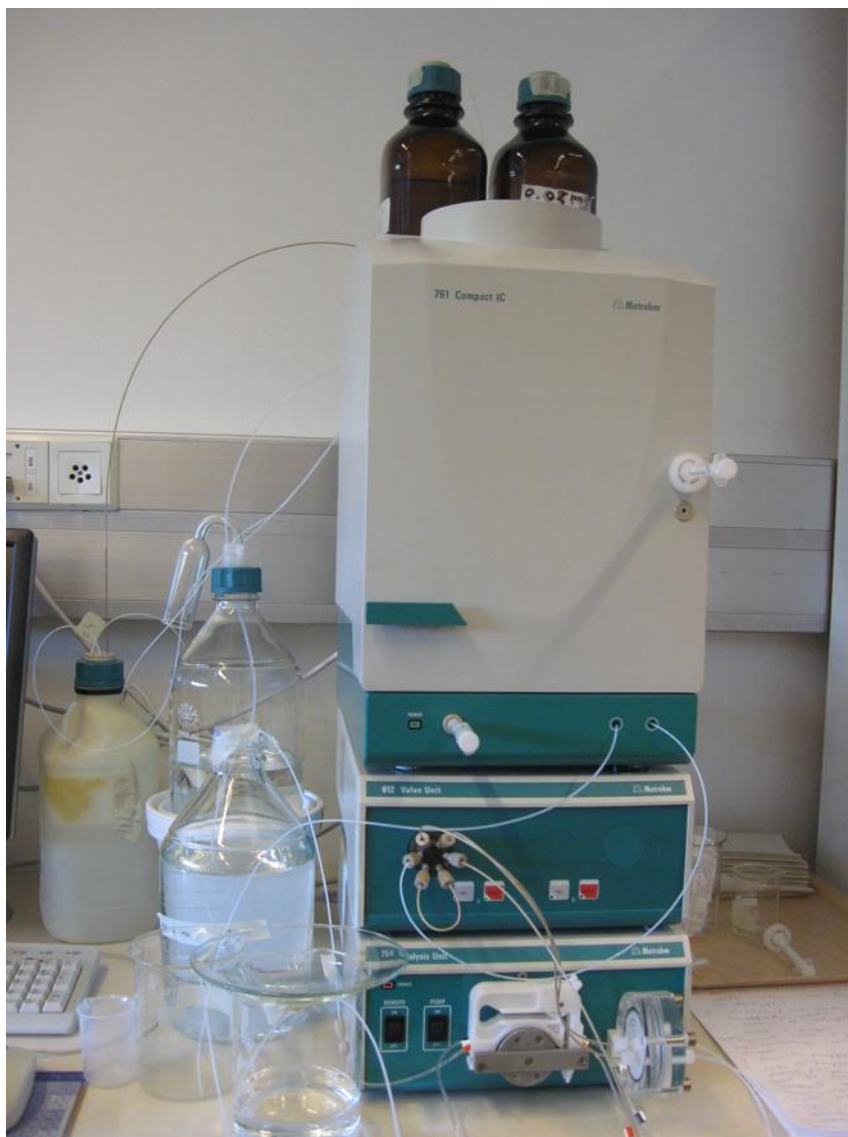


Kuva 10. Professional Plus ja sen anturit

Ionikromatografia (kuva 11) varten molemmille määritettäville ioneille tehtiin kalibrointisuora valmistamalla kantaliuos pitoisuudella 100 mg/l sekä nitraatti- että ammoniumtyypelle. Nitraattistandardi 100 mg/l valmistettiin natriumnitraatista ( $\text{NaNO}_3$ ) ja ionivaihdetusta vedestä. Ammoniumstandardi valmistettiin ammoniumkloridista ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ja ionivaihdetusta vedestä.

Näistä liuksista valmistettiin eluentilla laimentamalla menetelmän kalibrointia varten standardit, jotka olivat pitoisuuksiltaan 1, 5, 10, 20 ja 25 mg/l. Ammoniumanalyseja varten valmistettiin tartraattihappo-dipikoliinieluentti tartraattihaposta ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ), dipikoliinihaposta ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ ) ja ionivaihdetusta vedestä. Tartraattihapon pitoisuus tässä eluentissa oli 4 mmol/l ja dipikoliinin pitoisuus 0,75 mmol/l. Akseptoriliuksena käytettiin 1 mmol:n typpihappoliuosta ( $\text{HNO}_3$ ). Nitraattianalyseja varten valmistettiin karbonaattieluentti natriumkarbonaatista ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), natriumvetykarbonaatista ( $\text{NaHCO}_3$ ) ja ioni-

vaihdetusta vedestä. Natriumkarbonaatin pitoisuus tässä eluentissa oli 3,2 mmol/l ja natriumvetykarbonaatin pitoisuus 1,0 mmol/l. Akseptoriliuoksena käytettiin ionivaihdettua vettä. Näiden liuosten valmistamisen yksityiskohtainen ohje on esitetty liitteessä 1.



Kuva 11. Ionikromatografi

### 7.3 Tulokset ja tulosten tarkastelu

#### 7.3.1 Kosteus

Kosteus määritettiin näytteistä kaavalla 2

$$f_r = \frac{m_v}{(m_v + m_t)} \quad (2)$$

joissa  $m_t$  on kuiva-aineen massa ja  $m_v$  on aineessa olevan veden massa

Kosteusmäärittelyn tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Kosteusmäärittelyn tulokset

Näyte	Märkä komposti, m (g)	Kuivattu komposti, m (g)	Haihtunut kosteus, m (g)	Kosteus-%
A1	59,1	15,9	43,2	73,1
A2	50,7	11,5	39,2	77,3
A3	63,9	16,1	47,8	74,8
A4	58,3	13,5	44,8	76,8
A5	40,9	9,1	31,8	77,8
A-sarjan keskiarvo				76,0
B1	81,1	13,9	67,2	82,9
B2	102,0	22,8	79,2	77,6
B3	85,7	17,4	68,3	79,7
B4	65,7	17,1	48,6	74,0
B5	84,4	17,3	67,1	79,5
B-sarjan keskiarvo				78,7

Taulukosta 5 nähdään, että keskimääräinen kosteus A-sarjan kompostissa on 76,0 % ja B-sarjan kompostissa 78,7 %. Luvussa 2 kerrotaan, että kompostin kosteuspitoisuus optimitilassa olisi noin 45 prosentissa. Kun kompostin kosteuspitoisuus saavuttaa 65 %:n, kompostointiprosessi yleensä muuttuu anaerobiseksi, joten molemmat näistä komposteista saattoivat olla anaerobisessa tilassa. Koska kompostoinnissa pyritään kuitenkin

aina korkeimpaan mahdolliseen kaasunvaihdon sallimaan vesipitoisuuteen, näin suuri kosteuspitoisuus voidaan hyväksyä, jos kompostin syöttömateriaalien huokoisuus on ollut suuri. Silloin voidaan käyttää huomattavasti korkeampia kosteuspitoisuuksia kuin koonpainuvien materiaalien kompostoinnissa.

Kosteuspitoisuudesta ei suoranaisesti voida päätellä kompostin kypsyiden astetta, mutta koska se on suoraan sidoksissa mikrobien aktiivisuuteen, sen perusteella voidaan päätellä, onko kompostin toiminta hidastunut liiallisesta tai liian vähäisestä veden määrästä. Tässä tapauksessa voidaan kosteuspitoisuudesta päätellä, että kompostin toiminta on mahdollisesti hidastunut tai pysähtynyt liiallisen kosteuden vuoksi, sillä syöttömateriaalit eivät olleet erityisen huokoisia.

Kosteuspitoisuus antaa myös viitteitä kompostin ammonium- ja nitraattitasapainosta. Kompostista häviää ravinteita, kuten ammoniumia ja nitraattia, valumavesien mukana ja haihtumalla. Jos komposti on hyvin kostea, kuten tutkittavissa komposteissa A ja B, on todennäköistä, että valumavesien mukana on hävinnyt kosteuden lisäksi näitä ravinteita. Lisäksi nitraattityppi pelkistyy kosteissa oloissa kaasumaiseen muotoon häviten haihtumalla. Haihtuminen nopeutuu kompostin sisältämän veden ammoniakkipitoisuuden kasvaessa. Haihtuma ilmenee kompostista leviävänä epämiellyttävänä ammoniakkin hajuna. (2, s. 202.)

### 7.3.2 pH-määrittäminen

pH-määrittäysten tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. pH- määrittäysten tulokset

Näyte	Tulos (pH)
A1	7,65
A2	7,13
A3	7,44
A4	7,44
A5	7,13
A-sarjan keskiarvo	7,36
B1	7,05
B2	6,98
B3	7,14
B4	6,99
B5	7,08
B-sarjan keskiarvo	7,05

Taulukosta 6 nähdään, että pH:n keskiarvo A kompostissa oli 7,3 ja B kompostissa 7,0. VTT:n Kompostin kypsyystestit -menetelmäohjeen mukaan kompostin pH laskee alussa hieman, mutta kompostin kypsyessä nousee ja tasaantuu välille 7-8. Molemmat kompostit ovat pelkän pH-määrittäksen mukaan kypsymässä tai lähellä jälkikypsymisvaihetta. pH vaikuttaa myös ammoniakkin haihtumisnopeuteen ja siihen, kuinka suuri osa elope- räisestä aineesta vapautuvasta typestä on haihtumiselle alttiissa ammoniakkimuodossa, kuinka suuri osa taas ionisoituneessa ammoniummuodossa. Kun kompostin pH on var- sinkin kompostoitumisen alkuvaiheessa emäksinen, vapautuva typpi on altis haihtu- maan. Kompostien A ja B pH on kuitenkin neutraali, joten voidaan olettaa, ettei typpi enää tässä vaiheessa ole altis haihtumaan.

### 7.3.3 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- ja NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -määritys ionikromatografilla

Näytteiden sisältämät ammonium –ja nitraatti-ionit määritettiin ionikromatografilla vesiliuoksista, joissa oli n. 4 g maanäytettä ja 50 ml ionivaihdettua vettä. Osa näytteistä laimennettiin esim. suhteessa 1:20 ennen ionikromatografia. Laimennostieto syötettiin laitteelle, jolloin laite laski tuloksen laimennossuhteen perusteella. Laite antoi tulokset yksikössä mg/l, josta tulokset muunnettiin pitoisuudeksi milligrammaa yhtä kiloa maata kohden (mg/kg). Muunnoksissa käytettiin seuraavaa kaavaa (kaava 4):

$$x_i(\text{mg} / \text{kg}) = \frac{x_1(\text{mg} / \text{l}) * V_1(\text{l})}{m(\text{kg})} \quad (4)$$

$x_i$  on näytteen tulos muunnettuna

$x_1$  on näytteen tulos ionikromatografilla

$V_1$  on alkuperäisen näytteen veden tilavuus

$m$  on alkuperäisen näytteen massa kuivana

Taulukko 7. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ja NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -määritysten tulokset ionikromatografilla A- ja B-kompostista

Ionikromatografi	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Näyte	mg/l	mg/kg ka	mg/l	mg/kg ka
A1	2,6	33,1	0,512	6,4
A2	2,5	31,7	0,370	4,9
A3	2,1	26,8	0,305	3,8
A4	7,0	87,4	0,153	1,9
A5	4,2	52,6	0,75	9,4
A-kompostin keskiarvo	3,7	46,3	0,4218	5,3
B1	4,8	60,3	1,3	16,7
B2	5,4	66,9	1,1	13,4
B3	5,1	63,4	1,8	21,9
B4	4,5	56,0	2,0	24,9
B5	4,9	61,8	1,4	17,2
B-kompostin keskiarvo	4,9	61,7	1,5	18,8

Taulukossa 7. on esitetty A- ja B-kompostien ammonium- ja nitraattipitoisuudet ionikromatografilla saatuina tuloksina mg/l sekä niistä kaavalla 4 laskettuina tuloksina mg/kg. Liitteissä 2, 3, 4 ja 5 on esitetty esimerkin omaisesti ionikromatografian tulokset ammoniumille ja nitraatille näytteistä A1 ja B1. Kompostin kypsyessä ammoniumin määrän tulisi vähentyä sen muuttuessa nitriitiksi ja siitä edelleen nitraatiksi. Nitraatin määrä kasvaa tällöin alkuperäisestä. Näiden tulosten perusteella kompostimassassa oleva ammoniumtyyppiä on jäljellä enemmän kuin nitraattityyppiä, joten tämän määrittelyn mukaan komposti on vielä raakaa.

A-kompostissa on nitraattia keskiarvoisesti 5,3 mg/kg ja ammoniumia 46,3 mg/kg ka. VTT:n menetelmäohjeiden mukaan nitraatin ja ammoniumin suhteen ollessa suurempi kuin 1 eli nitraatin pitoisuuden ollessa suurempi kuin ammoniumin pitoisuus on komposti kypsää. Keskiarvojen mukaan laskettuna A-kompostin  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ - suhde on 0,11. Luku jää alle yhden, joten nitraatti-ammonium-suhteen perusteella komposti A ei vielä ole kypsää.

B-kompostissa on nitraattia keskiarvoisesti 18,8 mg/kg ja ammoniumia 61,7 mg/kg. Keskiarvojen mukaan laskettuna B-kompostin  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ - suhde on 0,30. Luku jää alle yhden, joten nitraatti-ammoniumsuhteen perusteella komposti B ei ole vielä kypsää.

B-kompostissa sekä ammonium- että nitraattipitoisuudet ovat selkeästi korkeammat kuin A-kompostissa. Tästä voidaan päätellä, että B-kompostissa on saattanut alun perin olla enemmän tyypipohjaista materiaalia, kuten kasviksia, jolloin tyyppiä olisi myös loppuvaiheessa enemmän jäljellä kuin A-kompostissa.



### 7.3.4 $\text{NH}_4^+$ - ja $\text{NO}_3^-$ määrittäminen Professional Plus -laitteella

Taulukko 8. Professional Plus -laitteella tehtyjen  $\text{NH}_4^+$ - ja  $\text{NO}_3^-$  -määrittysten tulokset

Professional Plus:	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$
Näyte	mg/l	mg/kg ka	mg/l	mg/kg ka
A1	5,7	71,25	334	4175
A2	over range	over range	436	5450
A3	over range	over range	333	4162,5
A4	over range	over range	650	8125
A5	over range	over range	837,5	10468,75
A-kompostin keskiarvo	over range	over range	518,1	6476,25
B1	1	12,5	100	1250
B2	over range	over range	70	875
B3	over range	over range	80	1000
B4	over range	over range	80	1000
B5	over range	over range	80	1000
B-sarjan keskiarvo	over range	over range	82	1025,0

Professional Plus -laitteella tulokset saatiin pitoisuuksina (mg/l). Taulukossa 8 on esitetty A- ja B-kompostien ammonium- ja nitraattipitoisuudet laitteelta saatuina tuloksina mg/l sekä näistä laskettuina tuloksina mg/kg ka (milligrammaa yhtä kiloa maata kohti). Kompostin kypsyessä ammoniumin määrän tulisi vähentyä sen muuttuessa nitriitiksi ja siitä edelleen nitraatiksi. Nitraatin määrä tällöin kasvaa alkuperäisestä. Näiden tulosten perusteella kompostimassassa olevaa ammoniumtyyppiä ei voida arvioida, koska laite antoi mittaus tuloksen ”over range” 80 %:ssa näytteistä. Tämä tarkoittaa sitä, että näytteen pitoisuus ei ole kalibrointisuoralla. Nitraattityyppiä on kompostimassoissa Professional Plusin mukaan reilusti, n. 1-10 g/kg, mikä viittaisi ammoniumin muuttuneen lähes kokonaan nitraatiksi.

### 7.3.5 $\text{NH}_4^+$ - ja $\text{NO}_3^-$ -määritys LabQuestilla

Taulukko 9. LabQuest-laitteella tehtyjen  $\text{NH}_4^+$ - ja  $\text{NO}_3^-$  -määritysten tulokset

LabQuest:	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$
Näyte	mg/l	mg/kg ka	mg/l	mg/kg ka
A1	42,0	525,0	2,2	27,5
A2	39,9	498,8	2,8	35,0
A3	31,5	393,8	49,8	622,5
A4	35,7	446,3	138	1725,0
A5	31,5	393,8	105,5	1318,8
A-kompostin keskiarvo	36,1	451,5	59,7	745,8
B1	44,1	551,3	4,2	52,5
B2	tulokset ei tall.	-	6,4	80
B3	tulokset ei tall.	-	7,3	91,3
B4	tulokset ei tall.	-	1,5	18,13
B5	tulokset ei tall.	-	8,5	106,3
B-kompostin keskiarvo	-	-	5,6	69,6

LabQuest kalibroitiin ohjeen mukaan standardeilla 1 mg/l ja 100 mg/l. Tulokset on esitetty taulukossa 9. B-sarjan tulokset unohdettiin tallentaa määritettäessä ammoniumia, joten ne eivät ole tässä työssä käytettävissä.

A-kompostin ammoniumpitoisuuden keskiarvoksi saatiin 451,5 mg/kg ja nitraattipitoisuuden keskiarvoksi 745,8 mg/kg. VTT:n menetelmäohjeiden mukaan nitraatin ja ammoniumin suhteen ollessa suurempi kuin 1 eli nitraatin pitoisuuden ollessa suurempi kuin ammoniumin pitoisuus on komposti kypsää. Keskiarvojen mukaan laskettuna A-kompostin  $\text{NO}_3^-/\text{N}/\text{NH}_4^+/\text{N}$ -suhde on n. 1,65 mikä tarkoittaisi sitä, että A-komposti on kypsää. Tämä tulos on ristiriidassa ionikromatografilla saatujen tulosten kanssa, joiden mukaan komposti on vielä raakaa.

B-kompostin nitraattipitoisuuden keskiarvoksi saatiin 69,6 mg/kg. Koska B-kompostin ammoniumpitoisuuksien tietoja ei ole, ei  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+-\text{N}$  -suhdettakaan voitu laskea. Kun komposteja vertaillaan, huomataan, että nitraatin osalta A-kompostin nitraattipitoisuus on LabQuestin mukaan yli 10-kertainen verrattuna B-kompostiin. Lisäksi A- ja B-kompostien sisällä pitoisuuksissa on huomattavaa vaihtelua, ja samoin sarjojen yksittäisten tulosten ja keskiarvojen välillä on suurta vaihtelua.

#### 7.4 Virhearviointi

Määrittystuloksista laskettiin kaikissa tapauksissa kummallekin sarjalle (A ja B) keskiarvo, otoskeskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Poikkeavan suurilta ja pieniltä näyttäville tuloksille tehtiin Dixonin Q-testi. Näytemäärän ollessa pieni ei muita virhearviointimenetelmiä voida luotettavasti soveltaa joukkoon, vaikka valitut arvioinnit eivät kaikilta osin sovi näiden testien tulosten arviointiin.

Suureiden merkitykset on esitetty seuraavassa:

$x_i$  on yksittäinen mittaustulos

$x_1$  on ensimmäinen/pienin mittaustulos

$x_2$  on toinen/toiseksi pienin mittaustulos

$x_{n-1}$  on toiseksi viimeinen mittaustulos

$x_n$  on viimeinen mittaustulos

$\bar{x}$  on keskiarvo

$n$  on mittausten lukumäärä

Aritmeettinen keskiarvo ilmoittaa jakaumamassan painopisteen. Keskiarvo  $\bar{x}$  laskettiin kaavalla 5:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{(x_1 + \dots + x_n)}{n} \quad (5)$$

Otoskeskihajonta kertoo, kuinka paljon otoksen arvot poikkeavat keskiarvosta. Otoskeskihajonta  $s$  laskettiin kaavalla 6:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6)$$

Suhteellisen keskihajonnan avulla saadaan eri suuruusluokkaa olevien muuttujien hajonnat vertailukelpoisiksi. Suhteellinen keskihajonta  $s_r$  laskettiin kaavalla 7:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} * 100\% \quad (7)$$

Keskiarvon keskivirhe kuvaa otoskeskiarvon hajontaa. Keskiarvon keskivirhe  $S$  laskettiin kaavalla 8:

$$S = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

Q-testi pienille tuloksille:

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad (9)$$

Q-testi suurille tuloksille:

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (10)$$

Tulokseksi saatua arvoa verrattiin taulukkoon 10:

Taulukko 10. Dixonin Q-testin kriittiset arvot

n	Q <sub>90%</sub>	Q <sub>95%</sub>	Q <sub>99%</sub>
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

Jos taulukossa 10 oleva luku on kaavalla 9 tai 10 laskettua arvoa suurempi, kyseinen poikkeava havainto (outlier) voidaan hylätä kyseisellä todennäköisyydellä.

pH-laitteen tulosten virhearviointi

Koska pH-anturi on eräänlainen ioniselektiivinen anturi, myös sille tehtiin virhearviointi, vaikka työssä olikin tarkoituksena vertailla ammonium- ja nitraatin määrittämiseen käytössä olevia menetelmiä. pH-anturia tarkastelemalla ja arvioimalla saadaan tuntumaa siihen, miten edustavia tuloksia muilla ioniselektiivisillä antureilla olisi tarkoitus saada.

Taulukko 11. pH-määritysten virhearvioinnit

	A-sarja	B-sarja
$\bar{x}$	7,36	7,05
s	0,23	0,07
s <sub>r</sub> (%)	3,06	0,94
S	0,1	0,03

pH -määritysten tulosten otoskeskihajonta  $s$  oli 0,23 % A kompostissa ja 0,07 % B kompostissa (taulukko 11). Molemmista tapauksista otoskeskihajonta ja suhteellinen keskihajonta ovat todella pieniä ja lähellä nollaa, mikä tarkoittaa sitä, että tulokset ryhmittyvät keskiarvonsa ympärille hyvin, joten tuloksia voidaan pitää luotettavina. Epäilyttävän suurta tai pieniä arvoja ei kummassakaan sarjassa ollut, joten tuloksille ei tarvinnut tehdä Q-testiä.

Keskiarvon keskivirhe  $S$  on käsitelty luvussa 7.5.

Ionikromatografien tulosten virhearviointi

Taulukko 12. Ionikromatografien virhearvioinnin tulokset

	A-sarja ( $\text{NH}_4^+$ )	A-sarja ( $\text{NO}_3^-$ )	B-sarja ( $\text{NH}_4^+$ )	B-sarja ( $\text{NO}_3^-$ )
$\bar{x}$	46,3	5,3	61,7	18,8
$s$	25,0	2,8	4,0	4,6
$s_r$ (%)	53,9	53,4	6,5	24,3
$S$	11,2	1,3	1,8	2

Ammoniumin suhteen A-sarjan keskiarvo  $\bar{x}$  oli 46,3 mg/kg keskihajonnan  $s$  ollessa 25,0 mg/kg ja B-kompostissa  $\bar{x}$  oli 61,7 mg/kg keskihajonnan  $s$  ollessa 4,0 mg/kg (taulukko 12). Keskihajonta on melko maltillista molemmissa tapauksissa, mutta B-kompostissa päästään kuitenkin selvästi parempaan tarkkuuteen sen suhteellisen keskihajonnan  $s_r$  ollessa vain 6,5 % A-kompostin suhteellisen keskihajonnan  $s_r$  ollessa 53,9 %. A-kompostin suurempi suhteellinen keskihajonta antoi aiheutta tarkastella sen harha-arvoja Q-testillä. Havaittiin, että näytteen A4 arvo (87,4 mg/kg) poikkeaa keskiarvosta (46,3 mg/kg) keskihajontaa (25,0 mg/kg) enemmän. Q-testin tulos tälle arvolle oli kuitenkin 0,575, eikä sitä siten voi taulukon 10 mukaan hylätä millään varmuudella.

Nitraatin suhteen A-sarjan keskiarvo  $\bar{x}$  oli 5,3 mg/kg keskihajonnan  $s$  ollessa 2,8 mg/kg ja B-sarjan keskiarvo  $\bar{x}$  oli 18,8 mg/kg keskihajonnan  $s$  ollessa 4,6 mg/kg (taulukko 12).

Keskihajonta vaikuttaa olevan kohtuullista molemmissa tapauksissa B-kompostin tuloksen ollessa hieman parempi, sillä sen suhteellinen keskihajonta  $s_r$  oli 24,3 % eli pienempi kuin A-kompostin. A-kompostin nitraatin suurehko suhteellinen keskihajonta  $s_r$  53,4 % herätti epäilyjä, ja näytesarjassa havaittiin kaksi näytettä A4 ja A5, joiden tulokset poikkesivat keskiarvosta (5,3 mg/kg) keskihajontaa (2,8 mg/kg) enemmän. Näille tuloksille (1,9 ja 9,4 mg/kg) tehtiin Q-testi. Tuloksiksi saatiin A4:lle 0,255 ja A5:lle 0,399. Taulukon 10 mukaan arvoja ei voida hylätä millään varmuudella.

Poikkeamat yksittäisten tulosten välillä saattavat johtua näytteen heterogeenisuudesta. Lisäksi pitoisuuteen voi vaikuttaa näytteen säilytys. Analyysien välillä on saattanut olla iso aikaero näytteen valmistuksen ja analysoinnin välissä, jolloin osa ioneista on voinut haihtua näytteestä ammoniakkinä.

Keskiarvon keskivirhe S on käsitelty luvussa 7.5.

Taulukko 13. Professional Plusin virhearvioinnin tulokset

	A-sarja ( $\text{NH}_4^+$ )	A-sarja ( $\text{NO}_3^-$ )	B-sarja ( $\text{NH}_4^+$ )	B-sarja ( $\text{NO}_3^-$ )
$\bar{x}$	ei tulosta	6476,3	ei tulosta	1025,0
s	-	2755,0	-	136,9
$s_r$ (%)	-	42,5	-	13,4
S	-	1232,1	-	61,2

Professional Plus-määrittysten virhearviointien tulokset on esitetty taulukossa 13. Ammoniumpitoisuuksien tulokset eivät ole tässä työssä käytettävissä. A-sarjan nitraattipitoisuuden keskiarvo on 6476,3 mg/kg keskihajonnan ollessa 2755,0 mg/kg. B-sarjan nitraattipitoisuuden keskiarvo on 1025,0 mg/kg keskihajonnan ollessa 136,9 mg/kg. A-sarjan suhteellinen keskihajonta oli 42,5 %, mikä on suurempi kuin B-sarjan suhteellinen keskihajonta 13,4 %. Nitraatin tuloksen keskiarvosta (6476,3 mg/kg) keskihajontaa (2755,0 mg/kg) enemmän poikkeava näyte A5 (10469 mg/kg) koeteltiin Dixonin Q-testillä. Tulokseksi saatiin 0,372. Taulukon 10 mukaan arvoja ei voida hylätä millään varmuudella.

Keskiarvon keskivirhe S on käsitelty kappaleessa 7.5.

## LabQuestin virhearvioinnin tulokset

Taulukko 14. LabQuest-laitteen virhearvioinnin tulokset

	A-sarja (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	A-sarja (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	B-sarja (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	B-sarja (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
$\bar{x}$	451,5	745,8	ei tulosta	69,6
s	59,9	762,2	-	34,9
s <sub>r</sub> (%)	13,3	102,2	-	50,1
S	26,8	340,8	-	15,6

LabQuestilla tehtyjen määritysten virhearvioinnit on esitetty taulukossa 14. B-kompostin ammoniumpitoisuudet eivät olleet käytettävissä tässä työssä. Ammoniumin suhteen A-sarjan keskiarvo  $\bar{x}$  oli 451,5 mg/kg keskihajonnan s ollessa 59,9 mg/kg. Keskihajonta s<sub>r</sub> on yllättävän pieni, 13,3 %. Varmuuden vuoksi testisarjan pienimmälle ja suurimmalle tulokselle tehtiin Q-testi, ja sen mukaan näitä arvoja ei voida hylätä millään varmuudella.

Nitraatin suhteen A-sarjan keskiarvo  $\bar{x}$  oli 745,8 mg/kg keskihajonnan s ollessa 762,2 mg/kg. B-sarjan keskiarvo  $\bar{x}$  oli 69,6 mg/kg keskihajonnan s ollessa 34,9 mg/kg (taulukko 14). Keskihajonta vaikuttaa olevan molemmissa tapauksissa todella suurta B-kompostin tuloksen ollessa hieman parempi, sillä sen suhteellinen keskihajonta s<sub>r</sub> oli 50,1 %. A-kompostin nitraatin valtava suhteellinen keskihajonta s<sub>r</sub> 102,2 % herätti epäilyjä, ja näytesarjassa havaittiin, että näytteen A4 tulos poikkesi keskiarvosta (745,8 mg/kg) keskihajontaa (762,2 mg/kg) enemmän. Tälle tuloksille (1725 mg/kg) tehtiin Q-testi. Tuloksiksi saatiin A4:lle 0,239. Taulukon 10 mukaan arvoa ei voida hylätä millään varmuudella.

Keskiarvon keskivirhe S on käsitelty luvussa 7.5.



## 7.5 Käytettyjen menetelmien vertailu

Työssä oli tarkoituksena vertailla nitraatti- ja ammoniumtypen määrittämiseen Metropolia Ammattikorkeakoulussa tarjolla olevia menetelmiä. Nämä menetelmät olivat ionikromatografinen menetelmä ja kaksi erilaista ioniselektiiviseen elektrodiin perustuvaa menetelmää. Ionikromatografian on todettu soveltuvan jätevesien ionikonsentraatioiden määrittämiseen, joten sen oletettiin olevan sovellettavissa myös kompostinäytteiden ionimäärityksiin. Ionikromatografilla oletettiin saatavan oikeita tai hyvin lähellä oikeita olevia tuloksia. Näihin tuloksiin ioniselektiivisten elektrodien antamia tuloksia verrattiin. Myös laitteiden käytön helppoutta ja selkeyttä vertailtiin.

Ionikromatografilla nitraatin määräksi saatiin keskimäärin 5,3 mg/kg A-kompostille ja 18,8 mg/kg B-kompostille, ammoniumin määräksi taas keskimäärin 46,3 mg/kg A-kompostille ja 61,7 mg/kg B-kompostille. Ionikromatografilla saatujen tulosten keskiarvojen mukaan laskettuna A-kompostin  $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ -suhde on 0,114 ja B-kompostin 0,307. Molemmat luvut jäävät alle yhden, joten nitraatti-ammoniumsuhteen perusteella komposti ei ole vielä kypsää. Nitraatin määrän tulisi kasvaa ammoniumin hajotessa nitriitiksi ja edelleen nitraatiksi, mutta näiden tulosten perusteella nitraatin pitoisuus on vielä hyvin matala kummassakin kompostissa. Nitraatin ja ammoniumin suhteen ollessa suurempi kuin 1 eli nitraatin pitoisuuden ollessa suurempi kuin ammoniumin pitoisuus on komposti kypsää VTT:n menetelmäohjeiden mukaan. Koska komposti oli näytteenoton aikaan ollut käynnissä vasta noin yhdeksän viikkoa, tulos on perusteltu, sillä komposti vaatii vähintään 3 kuukauden kompostoitumisajan ja yleensä noin 6-9 kuukauden jälkikypsymisajan ollakseen täysin kypsää ja käyttökelpoista. Ionikromatografian mukaan ammoniumin määrä vaihteli A-kompostissa välillä 26,8 ja 87,4 mg/kg ja B-kompostissa välillä 56,0 ja 66,9 mg/kg. B-kompostissa vaihteluväli oli pienempi, joten komposti on mahdollisesti ollut materiaalin rakenteeltaan tasalaatuisempi kuin A-komposti. Nitraattipitoisuus vaihteli A-kompostissa välillä 1,9 ja 9,4 mg/kg ja B-kompostissa välillä 13,4 ja 24,9 mg/kg.

Ionikromatografian käyttäminen vaatii perehtymistä laitteeseen ja ionikromatografian perusteisiin. Myös eri ionien retentioajat on tärkeä tietää, jotta tuloksina saadut grammit eli kuvaajat voidaan tulkita ja muokata oikein. Tämän jälkeen käyttö on suhteellisen helppoa, vaikka yhden näytteen ajo kestääkin puolesta tunnista tuntiin. Näytteitä voi myös

ajaa vain yhden kerrallaan. Tulokset ovat kuitenkin tarkkoja, ja näyte analysoi valitusta menetelmästä riippuen useampia ioneja samasta näytteestä yhdellä kertaa. Standardisuora valmistetaan tutkittavalle ionille ennen mittaussarjan alkua, eikä sitä tarvitse tehdä välillä uudestaan.

Professional Plus-laitteella ammoniumia määritettäessä ei saatu tuloksia juuri lainkaan. Kummankin sarjan ensimmäisen näytteen jälkeen laite antoi systemaattisesti jokaisen näytteen kohdalla virheilmoituksen "over range". Tämä tarkoittaa laitteen ohjekirjan mukaan sitä, että näytteen pitoisuus on suurempi, kuin laitteelle tehty kalibroitaisuora. Virheilmoituksen jälkeen ensimmäisenkään näytteen uudelleen mittaaminen ei enää onnistunut. Näistä tuloksista ei voi päätellä kompostinäytteiden ammoniumpitoisuutta niin, että se olisi vertailukelpoinen muiden analyysien kanssa. Virheilmoitus voivat johtua siitä, että tämä anturi ei sovellu ammoniumin määrittämiseen muista kuin ns. puhdasvesinäytteistä, kuten järvi- ja juomavesistä, joissa muiden ionien aiheuttama häiriö on todennäköisesti pienempi. Professional Plus-laitteella määritettyjä ammoniumpitoisuuksia ei siis ole tässä arvioinnissa käytettävissä.

Nitraattipitoisuuden määrittäystä varten Professional Plus-laitteella anturi vaihdettiin. Tällä anturilla saatiin tuloksia, mutta mitatut pitoisuudet "vaeltelivat". Tämä tarkoittaa sitä, ettei laitteen antama lukema tasoittunut ohjeessa määritetyn ajan jälkeen. Koska laite kuitenkin antoi edes jonkinlaisia tuloksia ja lukemat vaelsivat samalla alueella kussakin tapauksessa, mittausarvojen ääripäiden väliltä arvioitiin keskiarvoinen mittaustulos. Luokkien vaeltelu vaihteli paljon riippuen näytteestä ollen A-kompostissa välillä 4175 ja 10468 mg/kg ja B-kompostissa välillä 875 ja 1025 mg/kg. Nitraatin keskiarvoiksi määritettiin A-kompostille 6476,25 mg/kg ja B-kompostille 1025,0 mg/kg. Vaikka nitraattipitoisuuden tulisi kompostin kypsyessä kasvaa, nämä tulokset vaikuttavat suurilta etenkin kompostin A kohdalla. Vedessä olevien muiden ionien takia nitraatin tulokset saattavat olla liian suuria. Kompostinäytteistä valmistetussa vedessä muita kationeja, kuten kalsiumia, kaliumia ja natriumia, saattaa olla runsaastikin, ja anturi saattaa tulkita ne nitraatti-ioneiksi. Absoluuttisia arvoja nitraattipitoisuudelle kypsässä kompostimullassa ei kirjallisuudessa ole esitetty, mutta multatuotteiden tuoteselostusten mukaan kypsän ja käyttökelpoisen kompostimullan liukenevan typen määrä yhden lähteen mukaan on noin 200-280 mg/kg ja toisen lähteen mukaan jopa 1300 mg/l. Liukeneva typpi käsittää kaiken

tuotteessa olevaan veteen liuenneen typen, josta vain osa on nitraattityppeä. Näihin arvoihin suhteutettuna Professional Plus-laitteella saadut tulokset ovat jopa 5–30-kertaiset verrattuna ionikromatografilla saatuihin tuloksiin.

Professional Plus-laitetta kalibroitaessa kohdattiin paljon ongelmia etenkin ammoniumanturin kalibroinnin osalta, ja se oli todella aikaa vievää. Ohjeen mukainen kahden pisteen kalibrointi anturien mukana tulleilla standardeilla 1 mg/l ja 100 mg/l ei onnistunut ollenkaan. Myöskään omatekoisilla 1 mg/l ja 100 mg/l standardeilla kalibrointi ei onnistunut. Kolmen pisteen kalibrointi standardeilla 1 mg/l, 50 mg/l ja 100 mg/l ja standardeilla 1 mg/l, 25 mg/l ja 50 mg/l ei onnistunut. Viimeiseksi kokeiltiin neljän pisteen kalibrointia standardeilla 1 mg/l, 5 mg/l, 10 mg/l ja 25 mg/l. Mittaukset tehtiin lopulta tällä kalibroinnilla, sillä laitteen antamat tulokset näytteistä näyttivät vakiintuvan vaikkakin eri arvoihin kuin kalibrointiliuosten arvot. Tulokseksi näytteille laite antoi kuitenkin ilmoituksen ”over range”, eli arvot ylittivät kalibrointisuoran. Nitraattianturin kalibrointi vaikutti onnistuneen paremmin, ja mittaukset saatiin suoritettua välttävästi, vaikka laitteen tulos vaelteli kovasti jokaisen näytteen kohdalla. Todellisuudessa kalibrointi ei välttämättä onnistunut, sillä kuten edelläkin on jo mainittu, tulokset olivat moninkertaiset kertaiset verrattuna ionikromatografilla saatuihin tuloksiin.

Myös LabQuestilla saadut tulokset poikkeavat ionikromatografilla saaduista tuloksista huomattavasti, mikä antaa aiheutta epäillä tulosten paikkansa pitävyyttä ja tämän laitteen tarkkuutta. Kuten Professional Plus-laitteen kohdalla, LabQuestin tuloksia voivat vääristää myös muut vesinäytteessä olleet ionit, sillä laite on tarkoitettu puhtaiden vesien ja luonnonvesien ammoniumpitoisuuksien määrittämiseen. LabQuestilla saatujen tulosten vaihtelu nitraatin suhteen oli A-kompostissa välillä 27,5 ja 1725,0 mg/kg ja B-kompostissa välillä 18,13 ja 106,3 mg/kg. Ammoniumin suhteen vaihtelu A-kompostissa oli välillä 393,8 ja 525,0 mg/kg. Lisäksi ammoniumin ja nitraatin suhde olisi yli yhden eli komposti olisi kypsää. Etenkin nitraatin määrät tuntuvat suurilta, sillä komposti oli mittaushetkellä ehtinyt maata vasta hieman yli kaksi kuukautta ja nitraatin määrän olisi tarkoitus kasvaa alkuperäisestä. On kuitenkin muistettava se, että LabQuest on tarkoituksella yksinkertaisempi kuin ammattikäyttöön tarkoitetut anturilaitteet ja on siksi tarkoitettu ainoastaan opetuskäyttöön.

LabQuestin kalibrointi oli helppoa, niin kuin opetustarkoitukseen olevalta laitteelta voidaan olettaa. Ohjeissa oli selkeä opastus kalibrointiin ja määritelty jännitteiden tavoitearvot valmiiksi. Laitteen mukana oli myös tarvittavat kalibrointiliuokset, joita on mahdollista myös tilata lisää tai tehdä itse mukana tulleiden ohjeiden avulla. Anturit olivat melko uudet ja hyvässä kunnossa, joten määrittelyssä ei ollut ongelmia.

Verrattuna ionikromatografilla saatuihin tuloksiin antureilla mitatut tulokset olivat sekä kompostien A ja B välillä, että kompostisarjojen A ja B sisällä hyvin erilaisia ja siksi ristiriitaisia. Pitoisuudet kummallakin anturimenetelmällä molempien ionien osalta olivat moninkertaisia verrattuna ionikromatografiin. Lisäksi poikkeamat yksittäisten tulosten kohdalla olivat jopa 1000-kertaisia. IC:llä saadut tulokset vaikuttivat olevan järkevämällä tasolla kuin Professional Plus tai LabQuest-laitteella saadut tulokset. Näytteet oli otettu samasta näytemassasta, jolloin voidaan olettaa, että sarjan sisällä tulokset olisivat samaa suuruusluokkaa, kuten ionikromatografilla saaduissa tuloksissa. Antureiden keskijajonta oli kuitenkin niin suurta, ettei niitä voi pitää luotettavina menetelminä ennen lisäselvityksiä. Myös antureiden välisissä tuloksissa oli paljon eroavaisuuksia LabQuestin päästessä hieman pienempään hajontaan kuin Professional Plus-laitteen.

Keskiarvon keskivirhe kuvaa parhaiten laitteen hyvyttä niin, että mitä pienempi arvo, sen parempi sen luotettavuus on. Tutulla ja paljon käytetyllä pH-mittarilla keskiarvon keskivirhe oli A-sarjassa 0,1 ja B-sarjassa 0,03. Luvut ovat erittäin pienet, joten pH-laitetta voidaan pitää luotettavana. Ionikromatografilla keskiarvon keskivirhe A-kompostissa oli ammoniumille 11,2 ja nitraatille 1,3, B-kompostissa ammoniumille 1,8 ja nitraatille 2,0. Luvut ovat selvästi suurempia kuin pH-mittarilla, mutta edelleen maltillisia. Professional Plus-laitteella nitraatille saatiin keskiarvon keskivirhe 1232,1 kompostille A ja 61,2 kompostille B. Arvot ovat molemmat melko suuria ja lisäksi poikkeavat toisistaan valtavasti. LabQuestilla samat arvot olivat nitraatille 340,8 kompostille A ja 15,6 kompostille B. Ammoniumin arvo A-kompostilla oli 26,8. Tuloksista voidaan siis nähdä, että ammoniumin ja nitraatin määrittelyssä ionikromatografilla saadaan pienimmät keskiarvon keskivirheet, joten se on näistä menetelmistä soveltuvin ammoniumin ja nitraatin määrittelyyn.

## 8 Johtopäätökset ja yhteenveto

Tässä työssä tarkasteltiin kolmen erilaisen ammoniumin ja nitraatin määrittämiseen tarkoitetun laitteen toimintaa ja vertailtiin niiden kompostimassasta antamia tuloksia ja tulosten luotettavuutta keskenään. Kahdesta kompostista valmistettiin kummastakin viisi näytettä, jotka kaikki käsiteltiin ionikromatografilla sekä kahdella erilaisella anturianalyysillä. Tulokset vaihtelivat niin sarjojen sisällä, sarjojen välillä kuin eri menetelmien välillä. Yksittäisten tulosten poikkeavuuden voi selittää kompostimassan heterogeenisyys, mutta eri menetelmien välillä massan heterogeenisyys ei selitä tuloksissa esiintyvää muuntelua. Lopputuloksena päädyttiin siihen, että ionikromatografi vaikuttaa näistä laitteista luotettavimmalta menetelmältä ja molemmat anturianalyysit epäsovelialta menetelmiltä analysoitaessa kompostimassan ammonium- ja nitraattipitoisuuksia.

IC:n tulokset ovat sekä ammoniumin että nitraatin suhteen järkevällä tasolla vaihteluvälin ollessa A-kompostin ammoniumpitoisuuksissa 31,7 ja 87,4 mg/kg ja nitraattipitoisuuksissa 1,9 ja 9,4 mg/kg ja B-kompostin ammoniumpitoisuuksissa 56,0 ja 66,8 mg/kg ja nitraattipitoisuuksissa 13,4 ja 24,9 mg/kg.

Professional Plus-laitteella A-kompostin ammoniumpitoisuutta ei pystytty määrittämään ja nitraattipitoisuuskin vaelteli ja vaihteli välillä 4175 ja 10468 mg/kg. Myöskään B-kompostin ammoniumpitoisuutta ei pystytty määrittämään ja nitraattipitoisuus vaihteli välillä 875 ja 1025 mg/kg.

LabQuest-laitteella tulokset vaihtelivat A-kompostissa nitraatin suhteen 27,5 ja 1725,0 mg/kg ja ammoniumin suhteen 393,8 ja 525,0 mg/kg ja B-kompostissa nitraatin suhteen 18,13 ja 106,3 mg/kg välillä. B-kompostista ei saatu määritettyä ammoniumia ollenkaan.

Vaikka luvussa 7.4 esiteltyjen tilastollisten testien mukaan saadut arvot ovat sen suuntaisia, että kaikkia näitä laitteita voisi pitää yhtä luotettavia, on huomattava, että vaihtelu antureilla oli huomattavasti suurempaa kuin IC:llä saaduissa tuloksissa. Samoin anturilla saatujen tulosten suuruusluokka on paljon korkeampi kuin IC:llä saaduissa tuloksissa. Antureilla saadut tulokset ovat osin niin suuria, että ne viittaisivat siihen, komposti saattaisi olla jopa haitallista ihmiselle. Kompostien myrkyllisyyttä ei kuitenkaan tässä työssä

tarkasteltu. On kuitenkin syytä epäillä kompostimateriaalin sisältäneen niin paljon lähtöaineita, että tuloksena olisi näin suuria nitraatti- ja ammoniumpitoisuuksia.

Jatkossa ionikromatografian luotettavuutta kannattaisi tarkastella ns. lisäysmenetelmällä ajamalla sillä esimerkiksi puhtaista maanäytteistä valmistettuja liuoksia, joihin on lisätty tietty määrä tiettyä tutkittavaa ionia. Tulosten perusteella voisi päätellä muun muassa sen, sitoutuuko osa ioneista kiinteään aineeseen ja kuinka tarkasti ionikromatografi määrittää tunnetun näytteen pitoisuuden. Lisäksi näyteitä voisi ajaa eri pituisilla säilytysajoilla, jolloin ammoniumin ja nitraatin häviämistä liuoksista ajan funktiona voisi tarkastella. Joka tapauksessa se on parempi menetelmä kompostissa olevien ionien määrittämiseksi kuin vertailtavat anturimenetelmät, sillä ammonium- ja nitraatti-ionien lisäksi ionikromatografi määrittää myös muut liuoksessa olevat ionit käytetystä menetelmästä riippuen.

LabQuest ja Professional Plus eivät näiden määritysten perusteella suoraan sovellu likaisten tai kompostivesinäytteiden analysointiin. Anturit ovat hyvin herkkiä laitteita ja ne vaurioituvat helposti, joten valmistajan antamia säilytysohjeita tulee noudattaa tarkasti. Jotta antureita voisi käyttää kompostivesinäytteiden ionien määrittämiseen, liuoksista tulisi poistaa häiritsevät ionit esimerkiksi suodattamalla tai sakkaamalla ne ennen antureiden käyttöä. Näin toimittaessa analysoinnista tosin tulee työläämpi ja hitaampi. LabQuestin ja Professional Plusin luotettavuutta puhtaillakaan vesillä ei ole tiettävästi Metropolian Ammattikorkeakoululla testattu. Laitteille voisi esimerkiksi suorittaa koesarjan puhtailla vesinäytteillä, joissa tunnettua ionia on tiedetty pitoisuus. Häiritseviä ioneja voisi lisätä näytteisiin vaihteittain samalla seuraten, miten anturit reagoivat ja miten tulokset muuttuvat. Näin niiden luotettavuutta pystyttäisiin järkevästi testaamaan ja mahdollisesti käyttämään jatkossa puhtaiden ja vain vähän likaantuneiden vesien analysoinnissa. Kokeiden tekeminen edellyttää, että molempien laitteiden antureille hankitaan uudet kalibrointiliuokset. Professional Plusin anturit on myös syytä tarkistuttaa ja mahdollisesti huollattaa esimerkiksi laitteen toimittajalla. Jos anturit ovat vioittuneet ja kokeet halutaan tehdä, on hankittava uudet anturit. On myös hyvä tutkia ympäristölaboratoriossa käytössä olevan pH-mittarin mahdollisuuksia ionien määrittämisessä, sillä laitteen tässä mallissa on valmiudet myös erilaisten ionien määrittämiseen erikseen hankittavien antureiden avulla.

## Lähteet

- 1 Haug, Roger T. 1993. The Practical Handbook of Compost Engineering. Lewis, Boca Raton, FL.
- 2 Paatero, J., Lehtokari, M. & Kemppainen, E. 1984. Kompostointi. WSOY, Porvoo.
- 3 Halinen, A. & Tontti, T. Laitoskompostien laadun parantaminen kypsytystä tehostamalla. 2004. Verkkoaineisto. MTT:n selvityksiä. MTT, 31600 Jokioinen. <<http://www.mtt.fi/mtts/pdf/mtts70.pdf>>. Luettu 11.2.2019.
- 4 Biojätteen käsitteleminen. 2018. Verkkoaineisto. HSY Helsingin seudun ympäristöpalvelut –kuntayhtymä. <<https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/jatehuolto/jatteenkasittelykeskus/biojate/Sivut/default.aspx>>. Luettu 11.2.2019.
- 5 Biohalo-hanke. Kompostointiopas. Verkkoaineisto. <<http://www.imatran-seudunymparistotoimi.fi/wp-content/uploads/2014/11/kompostointiopas.pdf>>. Luettu 10.8.2018.
- 6 The Composting Process: Compost Maturity. Verkkoaineisto. The Composting Council of Canada. <[http://www.compost.org/pdf/sheet\\_4.PDF](http://www.compost.org/pdf/sheet_4.PDF)>. Luettu 10.8.2018.
- 7 Bonhotal, Jean; Rollo, Karen. 1996. Compost...Because a Rind is a Terrible Thing to Waste! (manual). Verkkoaineisto. Cornell Waste Management Institute. <<https://ecommons.cornell.edu/handle/1813/11064>>. Luettu 10.2.2019.
- 8 Raabe, Robert D. The Rapid Composting Method. Leaflet 21251. Cooperative Extension University of California Division of Agriculture and Natural Resources. University of California.
- 9 Solunetti. Solubiologia. Lämpötila. Verkkoaineisto. Suomen virtuaaliyliopisto. <[http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/lampotila\\_1/3/](http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/lampotila_1/3/)>. Luettu 26.9.2018.
- 10 Hygieniapassimateriaalia. Verkkoaineisto. Amiedu. <[www.amiedu.net/jokeri/suomenkieli/mater/hygienia/hygieniapassimateriaalia.doc](http://www.amiedu.net/jokeri/suomenkieli/mater/hygienia/hygieniapassimateriaalia.doc)>. Viitattu 21.9.2018.

- 11 Erilaiset kompostointimenetelmät. Esitelmä. Verkkoaineisto. 2014. MTT-hanke LCA in landscaping. <<https://portal.mtt.fi/portal/page/portal/mtt/hankkeet/lcainlandscaping/esitelmät>>. Luettu 11.2.2019.
- 12 Jim Deacon. The Microbial World: Thermophilic microorganisms. Verkkoaineisto. Institute of Cell and Molecular Biology, the University of Edinburgh. <<http://archive.bio.ed.ac.uk/jdeacon/microbes/thermo.htm>>. Viitattu 21.9.2018.
- 13 Trautmann, Nancy; Olynciw, Elaina. Compost Microorganisms. Verkkoaineisto. Cornell Composting. <<http://compost.css.cornell.edu/microorg.html>>. Luettu 21.9.2018.
- 14 Härkönen, S., Lähteenmäki, I. & Välimaa, T. 1992. Teollisuuden mittaustekniikka: Analyysimittaukset. Helsinki: VAPK-kustannus.
- 15 Tom Richard. Operator's Fact Sheet #4 of 10 Oxygen. Verkkoaineisto. Cornell Composting. <<http://compost.css.cornell.edu/Fact-sheets/FS4.html>>. Luettu 21.9.2018.
- 16 Tom Richard. Oxygen Transport. Verkkoaineisto. Cornell Composting. <<http://compost.css.cornell.edu/oxygen/oxygen.transport.html>>. Luettu 21.9.2018.
- 17 Laukkanen, R., Nykänen, R. & Vuokila, O. 1987. Analyysit. Helsinki: Valtion painatuskeskus Ammattikasvatusthallitus.
- 18 Nitrogen Analysis. The Johan Kjeldahl Method. 2015. C. Gerhardt compendium. Verkkoaineisto. C. Gerhardt GmbH Co. KG. <[https://www.gerhardt.de/fileadmin/Redaktion/downloads/Stickstoffanalyse\\_-\\_Die\\_Methode\\_von\\_Johan\\_Kjeldahl\\_gekuerzt\\_f\\_Homepage-eng-GB\\_NEU.pdf](https://www.gerhardt.de/fileadmin/Redaktion/downloads/Stickstoffanalyse_-_Die_Methode_von_Johan_Kjeldahl_gekuerzt_f_Homepage-eng-GB_NEU.pdf)>. Luettu 13.2.2019.
- 19 Kokonaistypen määrittäminen jätevedestä. Verkkoaineisto. Opetushallitus. Laboratorioanalyysit. <[http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit\\_kokonaistypen\\_maaritys\\_jatevedesta.html](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_kokonaistypen_maaritys_jatevedesta.html)>. Luettu 13.2.2019
- 21 Itävaara M., Vikman, M., Kapanen, A., Venelampi, O & Vuorinen, A. 2006. Kompostin kypsyystesti – Menetelmäohje. VTT tiedotteita 2351. Espoo: VTT.
- 22 Instantaneous (spot) sampling. Verkkoaineisto. IUPAC Gold Book. <<https://goldbook.iupac.org/html/I/I03064.html>>. Luettu 4.1.2019.



- 24 Näykki, T., Kyröläinen, H., Witick, A., Mäkinen, I., Pehkonen, R., Väisänen, T., Sainio, P. ja Luotola, M. 2013. Laatusuosituksien ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyysien määritysrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat. Ympäristöhallinnon ohjeita 4/2013. Verkkoaineisto. Suomen Ympäristökeskus. <[https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/40920/OH\\_4\\_2013.pdf](https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/40920/OH_4_2013.pdf)>. Luettu 1.2.2019.
- 25 Albers, M., Helle, H., Varpula, T., Itävaara, M., Kapanen, A. & Vikman, M. 2003. Kompostointiprosessin monitorointi ja ohjaus - kirjallisuusselvitys. VTT tiedotteita T2207. Verkkoaineisto. Espoo: VTT. <<https://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2003/T2207.pdf>>. Luettu 13.2.2019.
- 26 Laukkanen, R. 1987. Laboratoriotekniikka. Helsinki: Valtion painatuskeskus.
- 27 Aittomäki, E., Leisola, M. & von Weymarn, N. 2002. Bioprosessitekniikka. Helsinki: WSOY.
- 28 McCarty, Perry L., Parkin, Gene R. & Sawyer, C. 1994. Chemistry for environmental engineering. New York: McGraw-Hill.
- 29 Biologisten ilmiöiden mittaaminen. Laboratoriotyöohje: Ioniselektiivinen elektrodi. Verkkoaineisto. Aalto-yliopisto. Kemian tekniikan korkeakoulu. <<https://docplayer.fi/13757049-Ioniselektiivinen-elektrodi.html?>>. Luettu 13.2.2019.
- 30 SFS-EN ISO 13395. Veden laatu. Nitriitti- ja nitraattityypen sekä niiden summan määrittäminen spektrometrisesti CFA- ja FIA-tekniikalla. Julkaistu 4.6.1997. SFS Suomen Standardoimisliitto.
- 31 Mäkinen, Pekka. 2016. Biohiilen lisäyksen vaikutukset kompostointiprosessiin laitosmittakaavan tunnelikompostoinnissa. Pro gradu-tutkielma. Ympäristötieteiden laitos. Verkkojulkaisu Helsingin Yliopisto. <<https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/162814/biohiile.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Luettu 1.2.2019.
- 32 Cáceres, R., Malinska, K., Marfà, O. 2017. Nitrification within composting: A review. Verkkoaineisto. Waste Management, Volume 72, February 2018, Pages 119-137. <<https://doi-org.ezproxy.metropolia.fi/10.1016/j.wasman.2017.10.049>>. Luettu 10.2.2019.
- 33 Professional Plus. Manual. 2009. Verkkoaineisto. YSI Incorporated. <<https://www.ysi.com/File%20Library/Documents/Manuals/605596-YSI-ProPlus-User-Manual-RevD.pdf>>. Luettu 10.2.2019.

- 34 LabQuest Quickstart Guide. Verkkoaineisto. Vernier. <[https://www.vernier.com/files/manuals/labquest\\_quickstart\\_guide.pdf](https://www.vernier.com/files/manuals/labquest_quickstart_guide.pdf)>. Luettu 4.1.2019.
- 35 Ammonium Ion-Selective electrode. Manual. Verkkoaineisto. Vernier. <<https://www.vernier.com/files/manuals/nh4-bta.pdf>>. Luettu 5.2.2019.
- 36 Nitrate Ion-Selective electrode. Manual. Verkkoaineisto. Vernier. <<https://www.vernier.com/files/manuals/no3-bta.pdf>>. Luettu 5.2.2019.
- 37 Biojätteen käsittelyvaihtoehdot pääkaupunkiseudulla. Verkkoaineisto. HSY. <[https://www.hsy.fi/sites/Esitteet/EsitteetKatalogi/Julkaisusarja/8\\_2009\\_biojätteen\\_kasittelyvaihtoehdot\\_paakaupunkiseudulla.pdf](https://www.hsy.fi/sites/Esitteet/EsitteetKatalogi/Julkaisusarja/8_2009_biojätteen_kasittelyvaihtoehdot_paakaupunkiseudulla.pdf)>. . Luettu 4.1.2019.
- 38 Rumpukompostointi. 2013. InnoEquine –hanke. Verkkoaineisto. MTT. <[http://www.hippolis.fi/fi\\_innohorse/fi\\_manure/fi\\_good\\_practices/fi\\_drumcomposting](http://www.hippolis.fi/fi_innohorse/fi_manure/fi_good_practices/fi_drumcomposting)>. Luettu 01.02.2019
- 39 Lannoitevalmistelaki. 539/2006.
- 40 Jätelaki (kumottu). 3.12.1993/1072
- 41 Nitrogen, Nitrate Color Disc Test Kit, Model NI-14. Tuotesivu. Verkkoaineisto. Hach. <<https://www.hach.com/nitrogen-nitrate-color-disc-test-kit-model-ni-14/product-downloads?id=7640220990>>. Luettu 12.2.2019.
- 42 SFS 5505. 1988. Jäteveden epäorgaanisen ja orgaanisen typen määrittäminen. Modifioitu kjeldahlmenetelmä. Julkaistu 24.12.2000. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS.
- 43 Solunetti. Solubiologia. Bakteerit. Verkkoaineisto. Suomen virtuaaliyliopisto. <<http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/bakteerit/2/>>. Luettu 4.1.2019.
- 44 SFS-EN 16169. 2012. Sludge, treated biowaste and soil. Determination of Kjeldahl nitrogen. Julkaistu 16.11.2012. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS.
- 45 GarbageX2-projekti. Verkkojulkaisu. Lahden ammattikorkeakoulu. <[http://www.garbagex.net/02\\_jatejakeet\\_hyotykaytto/01\\_02\\_hyotyjat-teet.html](http://www.garbagex.net/02_jatejakeet_hyotykaytto/01_02_hyotyjat-teet.html)>. Viitattu 10.2.2019.

- 46 Science&Engineering. Compost chemistry, C/N ratio. Verkkoaineisto. Cornell Composting. <<http://compost.css.cornell.edu/chemistry.html>>. Luettu 4.1.2019.
- 47 SFS-EN ISO 10304-1:en 2009. Water quality. Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions. Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfite. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS.
- 48 Jätelaki. 646/2011.
- 49 Atchley, Kate. Hot Composting with the Berkeley Method. 2013. Kerr Center for Sustainable Agriculture, Poteau, Oklahoma.
- 50 Nitrogen-Ammonia Reagent Set, TNT, AmVer (Salicylate), Low Range. Tuotesivu. Verkkoaineisto. Hach. <[https://www.hach.com/nitrogen-ammonia-reagent-set-tnt-amver-salicylate-low-range/product?id=7640209852&callback=qs](https://www.hach.com/nitrogen-ammonia-reagent-set-tnt-amver-salicylate-low-range/product?id=7640209852&callback=qs;)>. Luettu 13.2.2019.
- 51 DR900 Colorimeter. Tuotesivu. Verkkoaineisto. Hach. <<https://www.hach.com/colorimeters/dr900-colorimeter/family-downloads?productCategoryId=355472038>>. Luettu 13.2.2019.

## Ionikromatografien käytössä tarvittavien liuosten valmistus

tart. 1200 mg  
dipik. 334,7 mg

Metrohm Ionikromatografi  
Espoon-Vantaan teknillinen ammattikorkeakoulu  
ML 22.08.02

1(2)

### Liuosten valmistus

#### **Eluentit:**

##### Anionikolonne

##### - Karbonaattieluentti:

Punnitse 0,6783 g natriumkarbonaattia (3,2 mmol/l) ja 0,1680 g natriumvetykarbonaatti (1 mmol/l) ja liuota ultrapuhdasteen veteen 2 litran mittapulloon. Valmis eluentti on suodatettava ennen käyttöä alipaineessa vesisuihkupumpulla 0,45 µm suodattimella (liuonseen ilman poisto), ja sen jälkeen käytettävä ultraäänihauteessa noin 15 minuutin ajan kaasujen poistamiseksi.

Eluenttia kannattaa tehdä 4 litraa, koska standardit ja näytteet laimennetaan eluenttiin (voidaan käyttää myös ultrapuhdasta vettä, jos veden laatu riittää).

##### - 0,05 M Rikkihappo (suppressorin regenerointiin)

Lisää kahden litran mittapulloon ultrapuhdasta vettä. Pipetoi pulloon väkevää rikkihappoa 5,3 ml, täytä merkkiin.

##### Kationikolonne

##### - Tartraattihappo- dipikoliinihappoeluentti:

Kahden litran mittapulloon lisätään 250 ml ultrapuhdasta vettä ja siihen liuotetaan 1200 mg tartraattihappoa ja 250 mg dipikoliinihappoa. Koska dipikoliinihappo liukenee heikosti, liuosta on lämmitettävä lämpölevyllä (ei kiehuteta!). Liuoksen jäähtyttyä täytetään merkkiin vedellä. Liuos on säilytettävä muovipullossa.

tartarihappo 1200 mg / dipikoliinihappo 250 mg

#### **Kalibrointisuoran teko:**

- Huuhtelee yksi 200 ml mittapullo ja kuusi 100 ml mittapulloa eluentilla ennen käyttöä. Käytä pipetointiin A- tai AS -laatuisia pipetteja.
- Joka kerta kun kalibroit laitteet, tee uudet liuokset. Esimerkiksi fosfaatti ja nitriitti säilyvät käyttökelpoisina vain yhden päivän.

Metrohm Ionikromatografi

Espoon-Vantaan teknillinen ammattikorkeakoulu

ML

22.08.02

2(2)

- Älä pipetoi perusliuoksia suoraan pullosta, vaan kaada pieniin dekkoihin, jotka ovat huuhdeltu ultrapuhtaalla vedellä sekä pienellä määrällä kyseistä standardiliuosta! Näin vältät liuosten kontaminoitumisen.

*Anioneille:*

- Perusliuos 50 mg/l:  
Lisää 200 ml:n mittapulloon hieman eluenttia. Pipetoi kutakin anionistandardien kantaliuosta (1 g/l) 10 ml:aa pulloon ja täytä eluentilla merkkiin. Käytä jokaiselle anionille omaa pipettiä!
- Tee kalibrointiliuokset seuraavan taulukon mukaisesti:

Standardin pitoisuus (mg/l)	Perusliuos mg/l (mistä pipetoidaan)	Pipetointilavuus ml (100 ml:n mittapulloon)
25	50	50
20	50	40
10	50	20
5	50	10
2	20	10
0,25	5	5

# Ionikromatogrammi näyte A1, ammonium

Report date: 10/03/2011 11:12:29  
 Printed by:

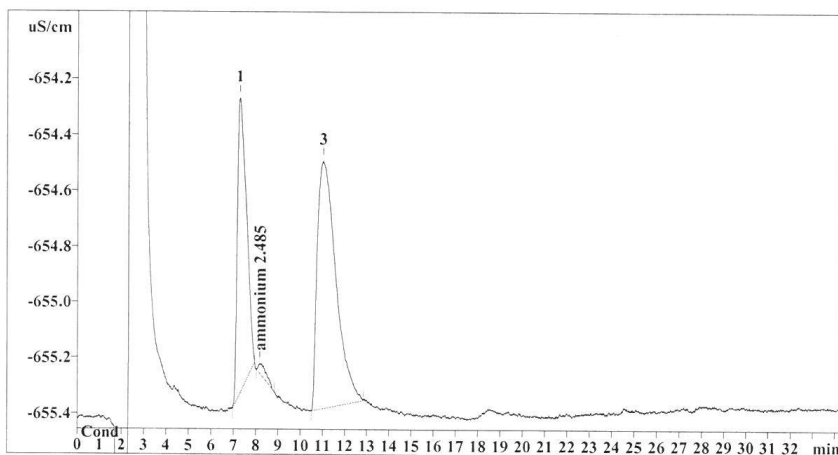
Ident: A1 1:20  
 Analysis from: 16/03/2010 13:50:21  
 File: u3161351.chw Last save: 02/06/2010 16:22:02  
 Manual peaks!  
 Method: kationi 250 dialyysi.mtw Last save: 12/03/2  
 Run operator:  
 Analysis number: 2973

SAMPLE: ammonium  
 ;  
 Vial number: 1  
 Volume: 20.0 µl  
 Dilution: 20.00  
 Amount: 1.0000

COLUMN: METROSEP C 2 250 /6.1010.230  
 Size: 4.0 x 250 mm  
 Number: 10590058  
 Part.size: 7.0 µm

ELUENT: 4 mmol viinihappo, 1 mmol dipikolinhappo

Flow: 1.20 mL/min  
 Temperature: 20.0°C  
 Pressure: 14.8 MPa



Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/l	Name
1	7.24	1.07	29.744	0.000	
2	8.17	0.03	1.064	2.485	ammonium
3	11.00	0.89	51.698	0.000	
3	34.25	1.99	82.506	2.485	

This report has been created by IC Net

## Ionikromatogrammi näyte A1, nitraatti

Report date: 10/03/2011 11:15:10  
Printed by:

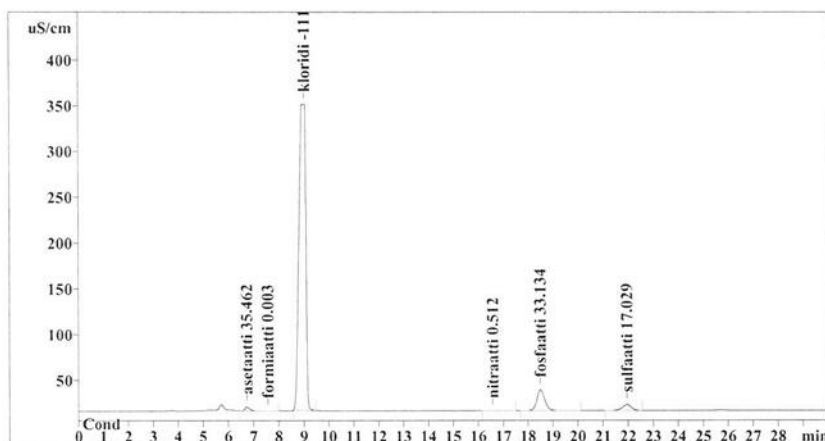
Ident: A1 laimentamaton  
Analysis from: 25/03/2010 13:00:17  
File: u3251300.chw Last save: 02/06/2010 15:54:10  
Manual peaks!  
Method: anioni 250 dialyysi Kirsi Last save: 25/02/2010 10:55  
Run operator:  
Analysis number: 3004

SAMPLE: Nitraatti  
Mia Martikainen  
Vial number: 1  
Volume: 20.0 µl  
Dilution: 1.00  
Amount: 1.0000

COLUMN: polyvinyylialkoholi, asupp5, 6.1006.510  
Size: 4.0 x 100 mm  
Number: 7012742  
Part.size: 5.0 µm

ELUENT: 3,2 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mmol/l / 1,0 NaHCO<sub>3</sub> mmol/l

Flow: 0.70 mL/min  
Temperature: 20.0°C  
Pressure: 12.2 MPa



Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/l	Name
1	6.72	4.47	55.071	35.462	asettaatti
2	7.57	0.01	0.018	0.003	formiaatti
3	9.02	334.35	6259.393	-1116.880	kloridi
4	16.58	0.17	3.739	0.512	nitraatti
5	18.50	22.97	503.432	33.134	fosfaatti
6	21.96	6.61	166.112	17.029	sulfaatti
6	30.01	368.58	6987.765	1203.019	

This report has been created by IC Net

# Ionikromatogrammi näyte B1, ammonium

Report date: 10/03/2011 11:13:40  
 Printed by:

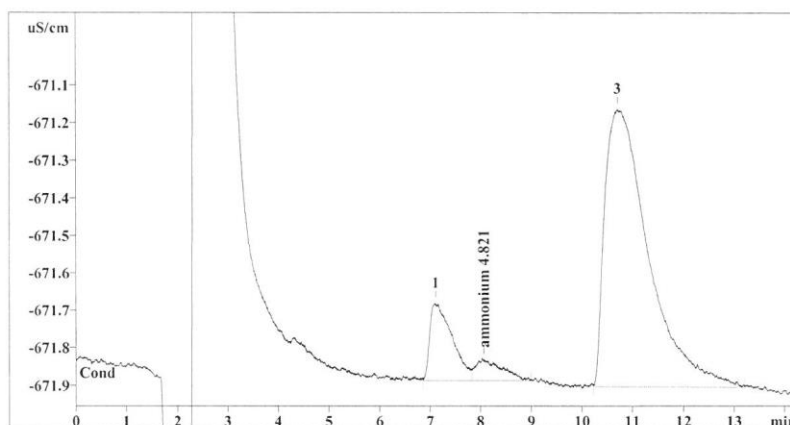
Ident: B1 1:20 NH<sub>4</sub>, toinen ajo  
 Analysis from: 18/03/2010 17:59:38  
 File: u3181759.chw Last save: 22/03/2010 08:34:22  
 Manual peaks!  
 Method: kationi 250 dialyysi.mtw Last save: 12/03/2  
 Run operator:  
 Analysis number: 2986

SAMPLE: ammonium  
 : Mia Martikainen  
 Vial number: 1  
 Volume: 20.0 µl  
 Dilution: 20.00  
 Amount: 1.0000

COLUMN: METROSEP C 2 250 /6.1010.230  
 Size: 4.0 x 250 mm  
 Number: 10590058  
 Part.size: 7.0 µm

ELUENT: 4 mmol viinihappo, 1 mmol dipikolinihappo

Flow: 1.20 mL/min  
 Temperature: 20.0°C  
 Pressure: 14.6 MPa



Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/l	Name
1	7.10	0.20	6.326	0.000	
2	8.05	0.05	2.065	4.821	ammonium
3	10.71	0.74	44.353	0.000	
3	14.23	1.00	52.745	4.821	

This report has been created by IC Net



## Ionikromatogrammi näytteestä B1, nitraatti

Report date: 10/03/2011 11:16:10  
Printed by:

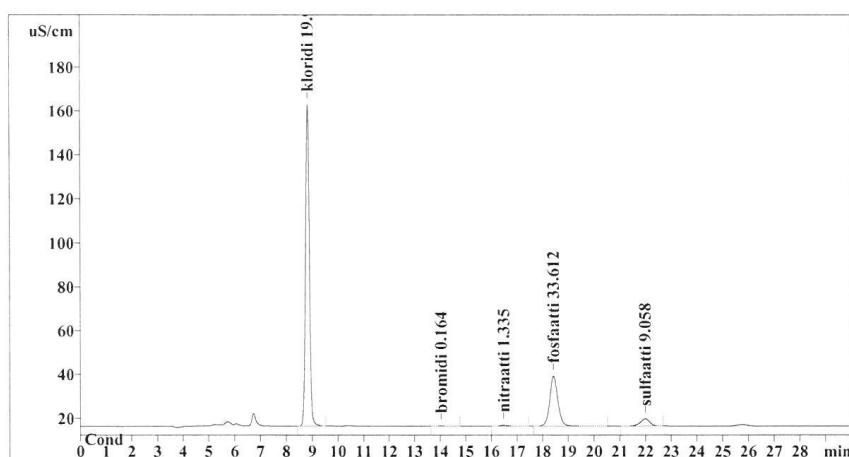
Ident: B1 NO3  
Analysis from: 29/03/2010 13:17:12  
File: u3291318.chw Last save: 02/06/2010 15:35:04  
Manual peaks!  
Method: anioni 250 dialyysi Kirsi Last save: 25/02/2010 09:55  
Run operator:  
Analysis number: 3017

SAMPLE: EI LAIM  
Mia M  
Vial number: 1  
Volume: 20.0 µl  
Dilution: 1.00  
Amount: 1.0000

COLUMN: polyvinyylialkoholi, asupp5, 6.1006.510  
Size: 4.0 x 100 mm  
Number: 7012742  
Part.size: 5.0 µm

ELUENT: 3,2 Na2CO3 mmol/l / 1,0 NaHCO3 mmol/l

Flow: 0.70 mL/min  
Temperature: 20.0°C  
Pressure: 12.2 MPa



Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/l	Name
1	8.83	146.46	1496.978	19.976	kloridi
2	14.04	0.15	3.281	0.164	bromidi
3	16.48	0.43	9.792	1.335	nitraatti
4	18.42	22.86	500.649	33.612	fosfaatti
5	21.99	3.28	84.387	9.058	sulfaatti
5	30.01	173.19	2095.088	64.144	

This report has been created by IC Net