

ELEKTRO-OSMOOSIN SOVELTUMINEN MAAN  
PESUPROSESSIN SUOTOPURISTINSAKAN PUHDISTAMISEEN

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU  
Ympäristötekniikan koulutusohjelma  
Ympäristöbiotekniikan suuntautumisvaihtoehto  
Opinnäytetyö  
Kevät 2006  
Johanna Rikkinen

## Kiitokset

Haluan kiittää ohjaajiani Silja Kostiaa Lahden ammattikorkeakoulusta ja Martin Romantschukia sekä Sonja Sunia Helsingin yliopiston Ympäristöekologian laitokselta mielenkiintoisesta opinnäytetyön aiheesta ja opastuksesta työn eri vaiheissa. Lisäksi haluan kiittää Salvor Oy:n Olli Hurmetta ja Martti Keppoa yhteistyöstä. Kiitos myös Mervi Pulkkiselle (LAMK) avusta kaasukromatografitulosten tulkinnessa ja kaikille, jotka ovat tukeneet ja auttaneet työn valmistumisessa.

Lahden ammattikorkeakoulu  
Tekniikan laitos  
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

RIKKINEN, JOHANNA: Elektro-osmoosin soveltuminen maanpesuprosessin suotopuristinsakan puhdistamiseen

Ympäristöbiotekniikan opinnäytetyö, 59 sivua, 9 liitesivua

Kevät 2006

---

## TIIVISTELMÄ

Tässä opinnäytetyössä käsitellään öljy-yhdisteillä saastuneen tiiviin maan puhdistamista bioteknisellä menetelmällä. Puhdistettava maa on Salvor Oy:n maan pesuprosessista syntyvää hyvin hienojakoista maa-ainesta, johon öljyhaitta-aineet ovat rikastuneet.

Työssä testataan bioteknisen puhdistuksen soveltuvuutta maan pesusta syntyvän likaisen tuotteen jatkokäsittelymenetelmäksi. Maan biologista puhdistusta tehostetaan elektro-osmoosilla, jolla tarkoitetaan tässä lähinnä biologisessa hajotuksessa tarvittavien ravinteiden kuljettamista maahan sähkön avulla. Työn tarkoituksena on myös elektrokineettisen maanpuhdistusmenetelmän bioteknisen sovelluksen eteenpäin kehittäminen.

Maan käsittelyä bioteknisellä menetelmällä mallinnettiin ensin laboratoriossa kahdella erilaisella koejärjestelyllä. Ensimmäisessä koejärjestelyssä testattiin maan soveltuvuutta elektro-osmoosiin ja toisessa koejärjestelyssä tutkittiin haitta-aineiden hajoamista elektro-osmoosikäsittelyllä. Laboratoriokokeista saatujen tulosten perusteella suunniteltiin pilotmittakaavan puhdistuskokeilu Salvor Oy:n maanpuhdistusyksikköön Virkkalaan.

Laboratoriokokeet osoittivat, että käsiteltävässä maassa itsessään on riittävästi mikrobeja, eikä niitä tarvitse lisätä. Tulosten perusteella elektro-osmoosi on tehokas tapa levittää ravinteita testattuun tiiviiseen maahan. Maan tiiveydellä on myös haittapuolensa, sillä maahan syötettävä neste täyttää maan huokostilat siten, että maahan muodostuu hapettomat olosuhteet, jotka hidastavat haitta-aineiden hajoamista.

Laboratoriomallinnusten perusteella maa soveltuu elektro-osmoosikäsittelyyn, mutta tarvitaan tarkempaa tutkimusta biologista hajotusta tehostavien olosuhteiden optimoimiseksi.

Avainsanat: elektro-osmoosi, bioremediaatio, tiivis maa, öljy-yhdisteet

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

RIKKINEN, JOHANNA: Bioremediation of dense oil-contaminated soil

Bachelor's Thesis in Environmental Biotechnology, 59 pages, 9 appendices

Spring 2006

---

## ABSTRACT

The subject of the study was bioremediation of dense oil-contaminated soil. The soil to be remediated is a product of a soil washing process performed by an Environmental Technology company Salvor Inc. The soil consists of fine soil particles and it contains high concentrations of oil-contaminants.

The aim of this study was to test if bioremediation can be applied as a secondary treatment for the contaminated soil after a soil washing process. Electro-osmosis was used to intensify the biological remediation. Electro-osmosis is a method which enables the nutrients required in biological degradation to be transported through soil with the help of electricity. Another aim of the study was further development of the biotechnological application of the electrokinetic separation method.

The biological treatment of soil was first modelled in a laboratory with two experimental set-ups. The first set-up was performed to discover if the soil was suitable for electro-osmosis. In the second set-up the soil was biologically treated with the help of electro-osmosis and the degradation of the oil contaminant was evaluated. A pilot scale field application was designed according to the results of the laboratory tests. The pilot scale treatment will be performed in Virkkala, a soil treatment unit of Salvor Inc.

The laboratory tests showed that the soil contained sufficient amount of indigenous micro-organisms. The study results indicated that electro-osmosis is an effective way to spread nutrients in the dense soil tested. The high density of the soil also has disadvantages, for the fluid transportation fills the pores of the soil and causes anaerobic circumstances which slow down the degradation of the contaminants.

Based on the laboratory experiments soil is suitable for an electro-osmosis treatment but further study is needed to optimize the circumstances for more intensive biological degradation.

Key words: electro-osmosis, bioremediation, dense soil, oil contaminants

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO	1
2	MAANPESUPROSESSIN ESITTELY	2
	2.1 Salvor Oy:n maanpesuprosessi	2
	2.2 Suotopuristinsakan sijoitusvaihtoehdot	4
3	ÖLJY-YHDISTEET SAASTEENA	4
	3.1 Yleistä öljyhiilivedyistä	4
	3.2 Mineraaliöljyjen ominaisuuksia	5
	3.3 Öljy-yhdisteiden biologinen hajoaminen	6
4	ELEKTROKINEETTISET MENETELMÄT MAAPERÄN PUHDISTUKSESSA	6
	4.1 Menetelmän periaate	6
	4.2 Haitta-aineiden kulkeutumismekanismit	7
	4.3 Menetelmän soveltuvuus ja rajoitukset	8
	4.4 Elektrokineetiikka bioteknisen puhdistuksen tehostajana	8
	4.5 Bioteknisen puhdistuksen haasteita ja mahdollisuuksia	9
5	ELEKTROKINEETTISEN MENETELMÄN MALLINTAMINEN LABORATORIOSSA	10
	5.1 Suotopuristinsakan soveltuminen elektro-osmoosikäsittelyyn	10
	5.1.1 Koejärjestelyt	10
	5.1.2 Näytteenotto	11
	5.2 Suotopuristinsakan puhdistaminen haitta-aineesta elektro-osmoosin avulla	12
	5.2.1 Koejärjestelyt	12
	5.2.2 Reaktoreiden toimintaperiaate	13
	5.2.3 Nitraattilisäys	14
	5.2.4 Reaktoreiden seuranta ja näytteenotto	15
	5.2.5 Menetelmän toimintaan liittyvät testaukset	15
	5.3 Laboratoriomallinnuksista seurattavat parametrit	16

5.3.1	Mikrobitiheys	16
5.3.2	pH ja redox	17
5.3.3	Kuiva-aine	17
5.3.4	Ammonium- ja nitraattipitoisuudet	18
5.3.5	Mineraaliöljypitoisuus	18
5.3.6	Hiili- ja typpipitoisuudet	20
6	TULOKSET JA TULOSTEN TULKINTA	21
6.1	Suotopuristinsakan soveltuminen elektro-osmoosi- käsittelyyn	21
6.1.1	Nesteen kulkeutuminen	21
6.1.2	pH-arvojen muutokset	22
6.1.3	Mikrobien kulkeutuminen	22
6.1.4	Ammoniumin kulkeutuminen	25
6.1.5	Yhteenveto tuloksista ja kehitysehdotukset mallintamiseen	26
6.2	Suotopuristinsakan puhdistaminen haitta-aineesta elektro-osmoosin avulla	27
6.2.1	pH- ja redoxolosuhteet	27
6.2.2	Mikrobitiheys	32
6.2.3	Kosteuspitoisuudet	34
6.2.4	Mineraaliöljypitoisuuksien väheneminen	36
6.2.5	Nitraatin kulkeutuminen	38
6.2.6	Nesteen kuljetus sähköä avulla sivusuunnassa	41
6.2.7	Yhteenveto tuloksista	43
7	PILOTMITTAKAAVAN SUUNNITELMA VIRKKALAAN	44
8	JOHTOPÄÄTÖKSET JA SUOSITUKSET	47
	LÄHTEET	49
	LIITTEET	51

## 1 JOHDANTO

Maan pesu tarkoittaa partikkeleihin sitoutuneiden haitta-aineiden erottamista maa-aineksesta veden avulla. Useat haitta-aineet sitoutuvat maaperän savi- ja silttihiukkasiin tai orgaaniseen ainekseen ja nämä puolestaan sitoutuvat karkeampiin maa-aineksiin. Pesuprosessilla voidaan erotella hienot maapartikkelit raskaammista, ja samalla haitta-aineet konsentroituvat pienempään määrään maata. Tuotteeksi pesuprosessista saadaan haitta-aineet sisältävä likainen jae eli pesurejetti ja puhdas jae, joka voidaan ohjata hyötykäyttöön. (Penttinen 2001, 26.)

Tässä työssä keskitytään erilaisilla mineraaliöljyillä saastuneiden maaerien pesussa syntyneen pesurejektin eli suotopuristinsakan jatkokäsittelyyn. Työn tarkoituksena oli testata, soveltuuko elektro-osmoosilla tehostettu biologinen puhdistus Salvor Oy:n maan pesulaitoksesta syntyvän öljyhiilivetyjä sisältävän suotopuristinsakan puhdistamiseen. Samalla kehitettiin eteenpäin elektrokineettisen maaperänpuhdistuksen bioteknistä soveltamista pilaantuneen maan kunnostusmenetelmänä. Suotopuristinsakan soveltuvuutta elektro-osmoosikäsittelyyn sekä käsittelyn puhdistustehokkuutta mallinnettiin ensin laboratoriomittakaavassa ja kokeista saatujen tulosten perusteella suunniteltiin pilotmittakaavan koeauma Salvor Oy:n maaperänpuhdistusyksikköön Virkkalaan.

Bioteknistä elektro-osmoosikäsittelyä hyödyntäen yritys voisi itse käsitellä suotopuristinsakkaa omissa tiloissaan. Tällöin tavoite sakan puhdistukselle voisi olla raja-arvotason alittava pitoisuus, jolloin maa voidaan sijoittaa tavanomaisen jätteen kaatopaikalle niin sanottuna lievästi pilaantuneena maana. Maan vieminen tavanomaisen jätteen kaatopaikalle voisi olla kustannuksiltaan 5-15 €/t riippuen maan laadusta ja vastaanottajasta. Ongelmajätteen kaatopaikalla hintataso voisi olla 40-50 €/t. (Keppo 2006)

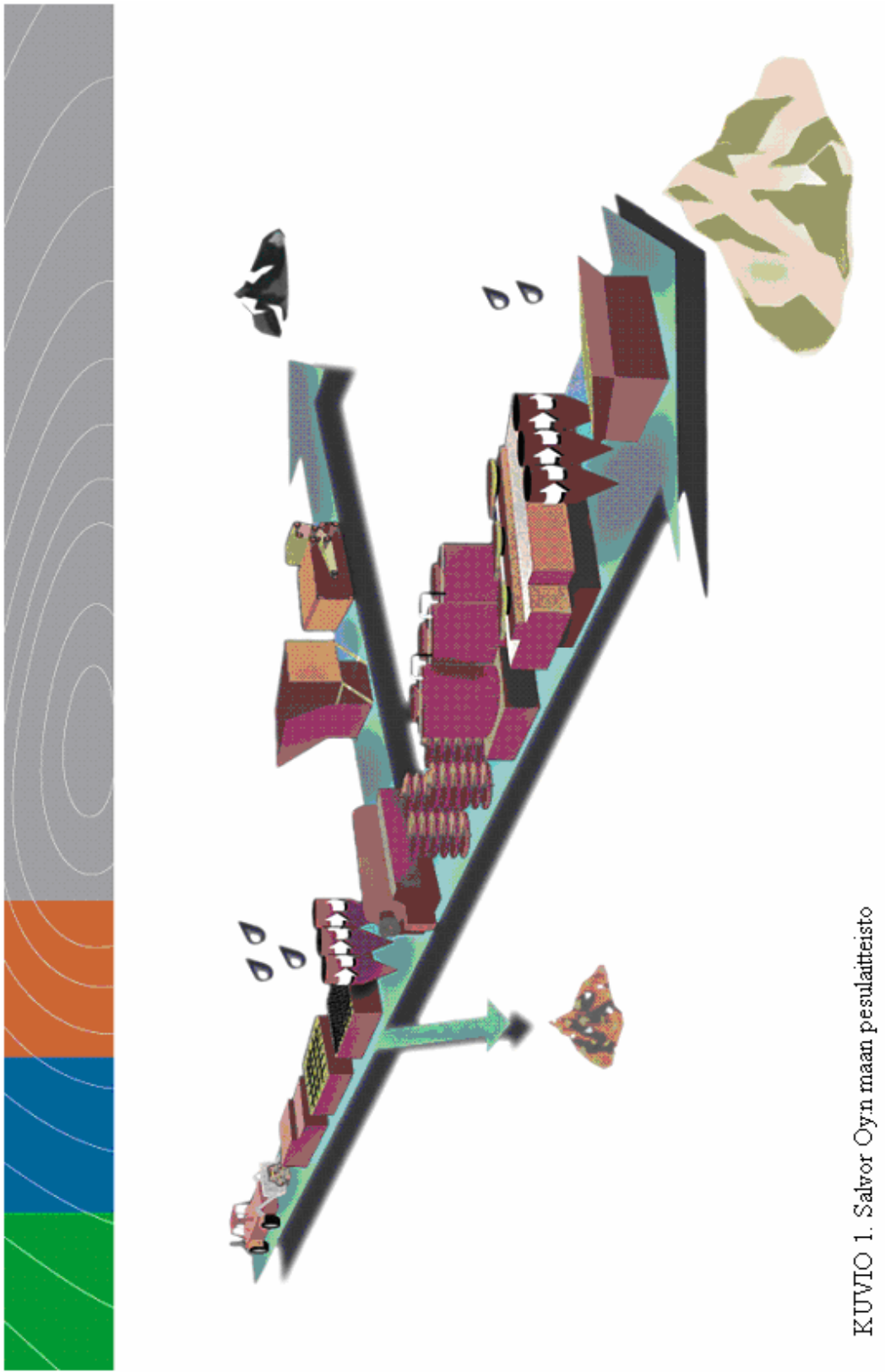
## 2 MAANPESUPROSESSIN ESITTELY

### 2.1 Salvor Oy:n maanpesuprosessi

Virkkalan maanpuhdistusyksikössä sijaitsevalla siirrettävällä pesulaitteistolla voidaan käsitellä sekä orgaanisia että epäorgaanisia epäpuhtauksia sisältävää maata (Salvor Oy 2004). Pesuprosessin ensimmäinen vaihe on maan pesuseulonta, jossa suurimmat kivet ja sora erotetaan hienommasta maa-aineksesta. Seulonnassa käytetään välppää tai tasoseulaa (2 mm), josta hienoin maa-aines ja pilaantuma menevät läpi paineveden avulla. Muodostunut liete erotetaan syklonilla ja ohjataan jätteen käsittelyyn. Likaisen jakeen käsittelyyn käytetään ainoastaan vettä ja synteettistä polymeeriä kiintoaineen erottamiseksi nesteestä. Hieno hiekka ohjataan magneettierotukseen, jossa osa raskasmetalleista saadaan erottumaan. Hiekkaa keveämmät ja raskaammat aineet erotetaan spiraaleilla. Tämän jälkeen hiekka ohjataan sekoitussäiliöön, jossa siihen lisätään tarvittavat kemikaalit ja vaahdotusaineet, ja samalla irrotetaan rakeiden pintaan tarttuneet aineet. Flotaatioyksikössä vaahdotusprosessin avulla nostetaan pintaan kupliin tarttuneet haitta-aineet, jotka johdetaan jätteenkäsittelylinjaan. Puhtaasta hienosta hiekasta poistetaan vesi syklonin ja vedenerotusseulan avulla. Puhdistettu karkea fraktio ja hieno hiekka ohjataan hyötykäyttöön tai palautetaan alkuperäiselle tontille. Jätelinjalla liettyneet maapartikkelit ja vesi erotetaan toisistaan lamellyksikön avulla, minkä jälkeen jäte kuivataan suotopuristusyksikössä. Salvor Oy:n maan pesulaitoksen prosessikaavio on esitetty kuviossa 1. (Salvor Oy 2004.)

Maan pesua toteutetaan vain lämpimänä vuodenaikana, toukokuun alkupuolelta marraskuun loppuun. Suotopuristinsakkaa syntyy arviolta 4000-10 000 tonnia vuodessa riippuen pesulaitteiston käyttöasteesta ja pestävän maan hienoainespitoisuudesta. (Keppo 2006)





KUVIO 1. Salvor Oyn maan pesulaitteisto

## 2.2 Suotopuristinsakan sijoitusvaihtoehdot

Salvor Oy:n pesulaitos ottaa vastaan erilaisia mineraaliöljyillä saastuneita maaeriä, joten pesussa muodostuva suotopuristinsakka voi sisältää esimerkiksi bensiiniä sekä kevyitä ja raskaita öljyjä. Sakka saattaa sisältää hyvin korkeita haitta-ainepitoisuuksia, jopa 10 000 mg/kg, ja siksi sen sijoittaminen on ongelmallista. Maata säilytetään kylmässä hallissa, kunnes maalle löydetään sopiva käyttökohde. Suotopuristinsakkaa on käytetty muun muassa stabiloinnin raaka-aineena ja viety ongelmajätteen kaatopaikalle, mutta tällainen loppusijoitus kuljetuksineen tulee melko kalliiksi.

Maan pilaantuneisuuden arviointiin käytetään saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojektin (SAMASE) mukaisia ohje- ja raja-arvoja. Jos haitta-ainepitoisuudet maassa ovat alle ohjearvon, maa luokitellaan puhtaaksi, ja se voidaan ohjata hyötykäyttöön tai palauttaa alkuperäiselle tontille. Jos taas haitta-ainepitoisuudet ylittävät raja-arvon, maa on kaatopaikkakelpoista. Salvor Oy:n suotopuristinsakka luokitellaan joskus ongelmajätteeksi suurien pitoisuuksien vuoksi ja sen käyttö esimerkiksi kaatopaikkarakenteen osana vaatii kohdekohtaisen ympäristöluvan. (Keppo 2006)

## 3 ÖLJY-YHDISTEET SAASTEENA

### 3.1 Yleistä öljyhiilivedyistä

Öljy-yhdisteet ovat hyvin yleisiä maaperän saasteita, joita joutuu maaperään öljyn tuotannon, jalostuksen, varastoinnin ja jakelun yhteydessä. Öljyt koostuvat erilaisista tyydyttyneistä ja tyydyttymättömistä, suorista ja haaroittuneista sekä yksi- ja monirenkaisista yhdisteistä (Tuomi & Vaajasaari 2004, 16). Öljy-yhdisteiden moninaiset ominaisuudet ja esimerkiksi polttoaineissa olevat

lisäaineet hankaloittavat öljyhiilivedyillä pilaantuneiden alueiden puhdistusta. Useasti saastuneessa kohteessa tarvitaankin eri menetelmiä yhdessä tai erikseen, jotta päästään riittävään puhdistustulokseen.

### 3.2 Mineraaliöljyjen ominaisuuksia

Mineraaliöljyiksi luokitellaan kaikki hiilivedyt, joiden kiehumispisteet ovat välillä 151 °C – 525 °C (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> – C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>). Mineraaliöljylaatuja ovat kevyt polttoöljy (dieselöljy), raskas polttoöljy ja voiteluöljy. (ISO TR 11046.) SAMASE-loppuraportin mukaan myös bensiini luetaan mineraaliöljyjen joukkoon. Taulukossa 1. on esitetty maaperän saastuneisuuden arvioinnissa käytettävät ohje- ja raja-arvot mineraaliöljyille.

TAULUKKO 1. Maaperän saastuneisuuden arvioinnissa käytettävät ohje- ja raja-arvot mineraaliöljyille (Puolanne, Pyy & Jeltsch 1994)

Haitta-aine	Ohjearvo maaperälle mg/kg	Raja-arvo maaperälle mg/kg
Bensiini	100	500
Kevyt polttoöljy	300	1000
Raskas polttoöljy	600	2000

Osa öljy-yhdisteistä on helposti haihtuvia ja lisäksi usein helposti syttyviä, mikä on otettava huomioon puhdistusmenetelmää valittaessa. (Kostia & Suni 2003, 164-165.) Esimerkiksi kevyt polttoöljy voi osittain haihtua ilmaan. Se on maaperässä biologisesti hajoavaa aerobisissa olosuhteissa. Kevyen polttoöljyn pääkomponenteilla, haarautumattomilla alkaaneilla (C<sub>16</sub>-C<sub>19</sub>), on kuitenkin taipumus sitoutua tiiviisti maa-ainekseen, mikä hankaloittaa maaperän puhdistamista haitta-aineesta. (OVA-ohje 2005.) Raskas polttoöljy puolestaan jähmettyy joutuessaan ympäristöön ja on sen jälkeen lähes haihtumatonta.

Maaperässä raskas polttoöljy ei kulkeudu, sillä se sitoutuu maa-ainekseen. Raskaan polttoöljyn hajoaminen on hidasta. (OVA-ohje 2005.)

### 3.3 Öljy-yhdisteiden biologinen hajoaminen

Öljy on luonnontuote, ja sen vuoksi öljy-yhdisteiden biohajoavuus on melko hyvä. Pilaantuneessa maassa haitta-aineen hajotukseen kykenevät mikrobit usein rikastuvat ja tehostavat siten öljyhiilivetyjen hajoamista. Hiilivetyjen koko ja rakenne kuitenkin vaikuttavat siihen, kuinka hyvin mikrobit pystyvät käyttämään eri öljy-yhdisteitä hiilen ja energianlähteenä. (Tuomi & Vaajasaari 2004, 15-16.) Öljyjen erilaisten hiilivetyjen suuren lukumäärän vuoksi öljyhaitta-aineiden hajottamiseen vaaditaan useita mikrobikantoja, sillä yksi laji ei pysty hajottamaan kaikkia yhdisteitä. (Kostia & Suni 2003, 164.)

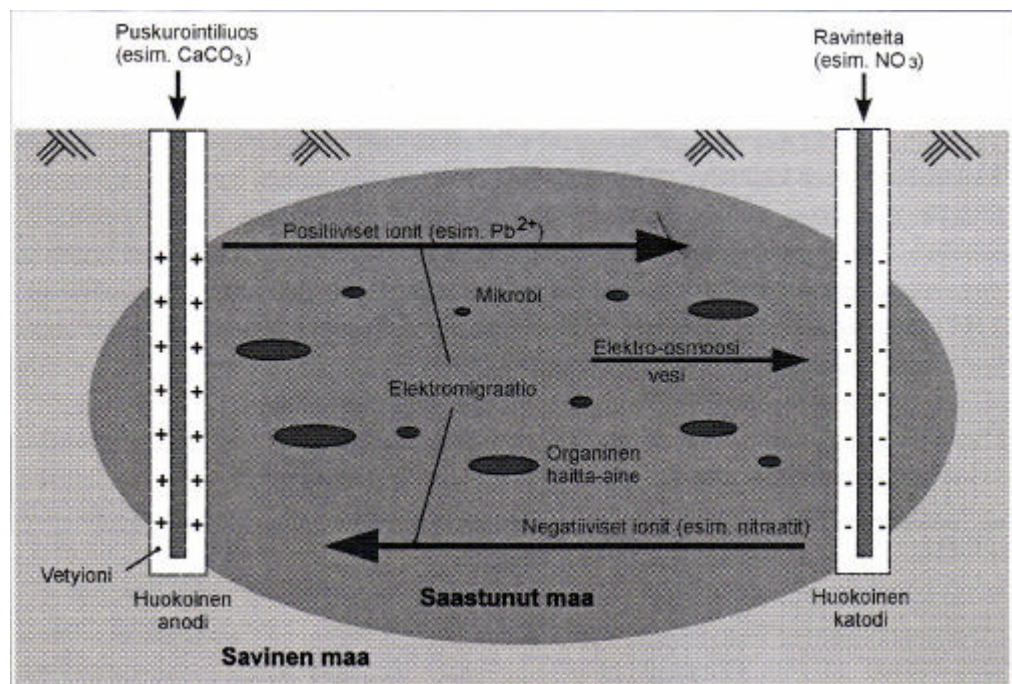
## 4 ELEKTROKINEETTISET MENETELMÄT MAAPERÄN PUHDISTUKSESSA

### 4.1 Menetelmän periaate

Elektrokineettisellä käsittelyllä voidaan sähkökemiallisia ja -kineettisiä prosesseja apuna käyttäen poistaa metalleja ja polaarisia orgaanisia haitta-aineita maasta. Elektrokineettiset menetelmät soveltuvat erityisesti maamateriaaleille, joiden läpäisevyys on alhainen. (Penttinen 2001, 30.)

Elektrokineettiset menetelmät perustuvat maahan asetettuihin elektrodeihin, anodiin ja katodiin, joiden avulla maan läpi johdetaan matalajännitteistä tasavirtaa (Latostenmaa, Sillanpää, Määttä, Hurme 2000, 21). Virta saa sähköisesti varautuneet haitta-aineet, kuten metallit ja polaariset orgaaniset yhdisteet, kulkeutumaan vastakkaisvarauksisen elektrodin läheisyyteen, josta ne voidaan

poistaa esimerkiksi kaivamalla. Tämän jälkeen haitta-aineiden hävittämiseen tarvitaan yleensä jokin muu menetelmä. (Penttinen 2001, 30; Bio-Häme-hanke 2003, 14.) Sähkövirta aiheuttaa pH-gradientin maaperässä siten, että anodin ympärille muodostuu hapan vyöhyke ja katodin ympärille emäksinen vyöhyke (Penttinen 2001, 30). Tämä on seurausta elektrodeilla tapahtuvista veden elektrolyysireaktioista (Relander, Aho, & Korkealaakso 1999, 55). Elektrokineettisen menetelmän periaate on esitetty kuviossa 2.



KUVIO 2. Elektrokineettisen menetelmän periaate (Relander ym. 1999, 55 mukailtu Thevanayagam & Rishindran 1998 pohjalta)

#### 4.2 Haitta-aineiden kulkeutumismekanismit

Haitta-aineiden kulkeutumiseen maaperässä sähkön vaikutuksesta vaikuttavat pääasiassa kaksi mekanismia, elektromigraatio ja elektro-osmoosi.

Elektromigraatiossa sähköisesti varautuneet partikkelit kulkeutuvat maaperän läpi kohti elektrodeja, kun taas elektro-osmoosissa aineet kulkeutuvat veden mukana elektrodeille. Varautuneiden hiukkasten kulkeutumisen suunta ja nopeus riippuvat

niiden varauksen suuruudesta ja polaarisuudesta. Elektro-osmoosissa myös veden virtausnopeus vaikuttaa aineiden kulkeutumiseen. Veden mukana voivat kulkeutua sähköisesti varautuneiden hiukkasten lisäksi myös varauksettomat orgaaniset ja epäorgaaniset yhdisteet. (Electrokinetic separation 2001.)

#### 4.3 Menetelmän soveltuvuus ja rajoitukset

Elektrokineettinen puhdistusmenetelmä soveltuu useille maatyypeille mutta menetelmä toimii parhaiten huonosti vettä läpäisevässä maa-aineksessa kuten savimaassa. Menetelmän käyttö edellyttää riittävää maa-aineksen kosteuspitoisuutta (optimi 14-18%), jotta elektrodien välinen sähköpiiri ei katkea. Puhdistustehokkuus vähenee huomattavasti kun kosteuspitoisuus laskee alle 10 %:n. Puhdistettavan maaperän ominaisuudet on tärkeää selvittää ennen kunnostusta, sillä maassa olevat kookkaat metallikappaleet tai kivet voivat vaikuttaa maan sähkönjohtokykyyn. Myös hyvin happamat tai emäksiset olosuhteet ja muutokset hapetus-pelkistysoloissa voivat heikentää menetelmän tehokkuutta. (Latostenmaa ym. 2000, 22; Penttinen 2001, 31.)

#### 4.4 Elektrokineettiikka bioteknisen puhdistuksen tehostajana

Orgaanisten haitta-aineiden kyseessä ollessa voidaan maaperän puhdistamiseen käyttää elektrokineetiikan bioteknistä sovellusta. Tällöin haitta-aineita ei poisteta maasta, vaan pyritään irrottamaan ne sähkövirran avulla maapartikkeleista, jolloin ne ovat paremmin saatavilla maaperän mikrobeille hajotettavaksi. (Penttinen 2001, 30.) Sähkövirran avulla voidaan myös kuljettaa mikrobeja ja ravinteita maaperään ja näin tehostaa haitta-aineiden biologista hajoamista. Bakteerien kulkeutumista maaperässä elektro-osmoosin avulla on tutkittu lupaavin tuloksin (Romantschuk & Suni 2004). Tiiviissä maassa, kuten savessa, sähkövirta parantaa maan neste-läpäisevyyttä ja sähköä avulla neste sekä ravinteet saadaan tasaisemmin kulkemaan tiheänkin maamassan läpi. Toinen sähköä käytön etu

bioremediaatiossa on sähkön lämmittävä vaikutus, jolloin puhdistusta voidaan toteuttaa läpi vuoden. (Romantschuk & Suni 2004, 52.)

#### 4.5 Bioteknisen puhdistuksen haasteita ja mahdollisuuksia

Osa maaperän biologisista puhdistusmenetelmistä perustuu luontaisten mikrobien hajotuskyvyn parantamiseen olosuhteita muuttamalla, sillä yleensä maaperässä on olemassa saasteen hajotukseen kykenevä mikrobisto, etenkin jos saastumisesta on ehtinyt kulua jo jonkin aikaa (Kostia & Suni 2003, 165). Maaperän olosuhteet eivät usein kuitenkaan ole optimaaliset biologiselle hajotukselle. Bioremediaation eli pilaantuneiden maiden biologisen puhdistuksen tehokkuutta voivat rajoittaa ravinteiden heikko esiintyminen, haitta-aineen biosaatavuus, anaerobiset olosuhteet, matala lämpötila ja hajotukseen kykenevien mikrobien alhainen määrä tai epätasainen jakautuminen. Haitta-aineen alueellinen jakautuminen suhteessa hajottaviin mikrobeihin sekä haitta-aineen liukoisuus ovat merkittäviä hajoamisen nopeuteen vaikuttavia tekijöitä. Pilaantuneessa kohteessa on usein riittämätön ravinnetasapaino ja mikäli haitta-aine on jokin öljyn kaltainen hiilivety ainakin tyyppistä saattaa ravinteena olla pulaa. Anaerobisissa olosuhteissa hajoaminen on hidasta mutta myös esimerkiksi Pohjoismaissa liian alhaisen lämpötilan vuoksi mikrobien aktiivisuus on huono. (Romantschuk, Sarand, Petänen, Peltola, Jonsson-Vihanne, Koivula, Yrjälä, Haahtela 2000, 180.)

Biotekniset menetelmät kehittyvät nopeasti ja niiden on toivottu laskevan kunnostustöiden hintatasoa tulevaisuudessa. Bioteknisillä menetelmillä on merkittäviä etuja verrattuna muihin menetelmiin mutta ne kaipaavat kuitenkin parantamista puhdistusnopeuden ja lopputuloksen suhteen. (Puolanne ym. 1994, 43.) Eräs tärkeä seikka verrattaessa biologista puhdistusta abioottisiin eli ei-biologisiin puhdistusmenetelmiin on, että bioremediaatio ei tuhoa maaperää biologisena kasvualustana, kuten esimerkiksi polttaminen tekee (Adriano, Bollag, Frankenberger, & Sims 1999, 1).

## 5 ELEKTROKINEETTISEN MENETELMÄN MALLINTAMINEN LABORATORIOSSA

### 5.1 Suotopuristinsakan soveltuminen elektro-osmoosikäsittelyyn

#### 5.1.1 Koejärjestelyt

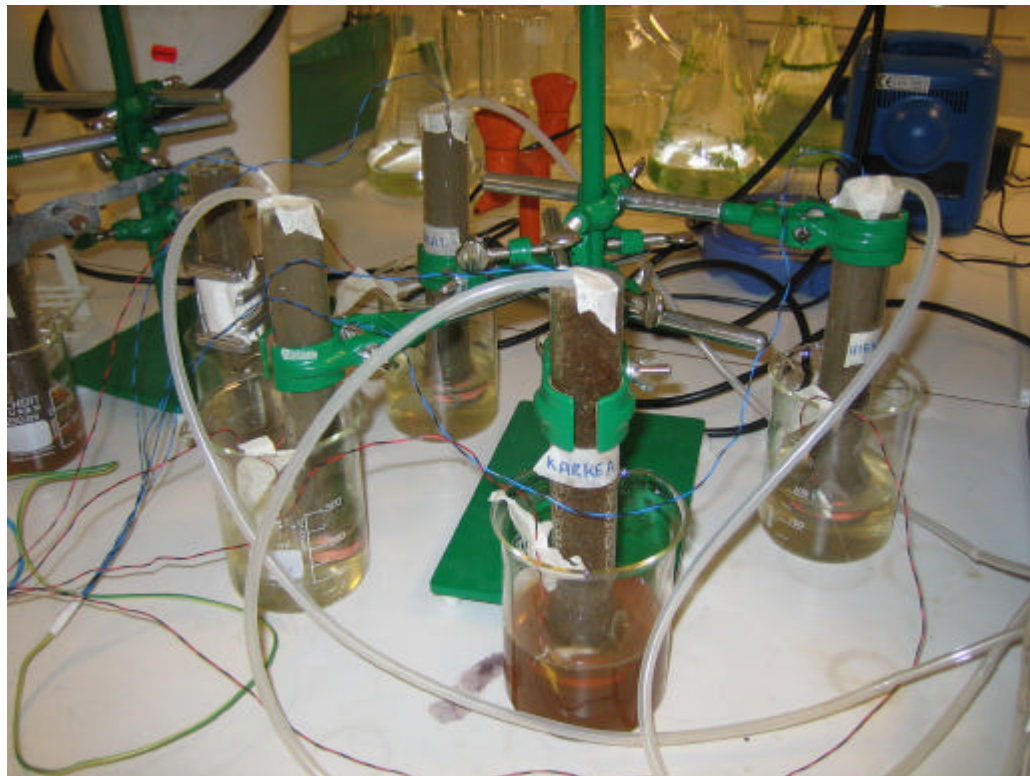
Nesteen ja mikro-organismien kulkeutumista tarkasteltavassa suotopuristinsakassa elektro-osmoosin avulla tutkittiin ”putkikokeilla”. Kokeet toteutettiin pystysuunnassa 20 cm:n mittaisissa lasiputkissa. Ennen putkien täyttämistä sakalla ja vertailumailla maa-aineksia autoklavoitiin eli höyrysteriloitiin 20 minuuttia 121 °C:een lämpötilassa ja 1 atm:n paineessa. Autoklavointi suoritettiin, jotta voitiin seurata ainoastaan putkiin syötettävään ravinneliuokseen lisättyjen mikrobien kulkeutumista. Elektro-osmoosin toimivuutta suotopuristinsakassa testattiin myös seuraamalla ammoniumin kulkeutumista maa-ainespatsaassa. Tämän vuoksi ravinneliuokseen lisättiin ammoniumnitraattia.

Tutkittavasta suotopuristinsakasta tehtiin kaksi rinnakkaista putkimääritystä ja vertailumaina käytettiin aikaisemmin testattuja, kreosoottiöljyllä saastuneita maita: karkeaa hiekkamaista maata (karkea maa eli negatiivinen kontrolli) ja hienompaa savimaista maata (hieno maa eli positiivinen kontrolli). Putkikokeet toteutettiin sekä sähköllä että ilman sähköä. Kuva koejärjestelyistä sähkön kanssa on esitetty kuviossa 3.

Putkien pohjat peitettiin nesteenläpäisevällä kankaalla. Anodina ja katodina käytettiin platinaelektrodeja, jotka asetettiin siten, että virran kulkusuunta oli alhaalta eli anodilta ylös katodille. Putket asetettiin astioihin, niin sanottuihin alapuskureihin, joissa oli ravinneliuosta (10 mM  $K_2HPO_4$  + 10 mM  $NaH_2PO_4$ ) 89 ml ja ammoniumnitraattiliuosta (0,5 M) 1 ml sekä suotopuristinsakasta rikastettuja mikrobeja 10 ml. Mikrobien rikastusohje löytyy liitteestä 1. Putkille, joissa käytettiin sähköä, laitettiin kaksinkertainen tilavuus alapuskuria (200 ml) pH:n laskun hidastamiseksi. Alhaista pH:ta anodilla pyrittiin neutraloimaan



natriumhydroksidin (0,5 M) avulla. Jännitteenä käytettiin 100 V:a, ja katodille kerääntynyt neste pumpattiin talteen analysointia varten.



KUVIO 3. Putkikoejärjestely sähkön kanssa

### 5.1.2 Näytteenotto

Katodille kerääntyneistä nesteistä eli yläpuskureista otettiin näytteet päivittäin mikrobimäärityksiä varten. Näytteistä mitattiin pH ja ammonium-pitoisuudet. Kokeen päätyttyä kaikki maapatsaat jaettiin kolmeen osaan, ja jokaisesta otettiin näyte, joista kaikista määritettiin mikrobiitiheys. Mikrobimääritykset tehtiin lisäksi sekä autoklavoimattomista että autoklavoiduista alkumaista ja astioissa olleista alapuskureista. Kaikista näytteistä mitattiin sekä pH että ammonium-pitoisuudet.

## 5.2 Suotopuristinsakan puhdistaminen haitta-aineesta elektro-osmoosin avulla

### 5.2.1 Koejärjestelyt

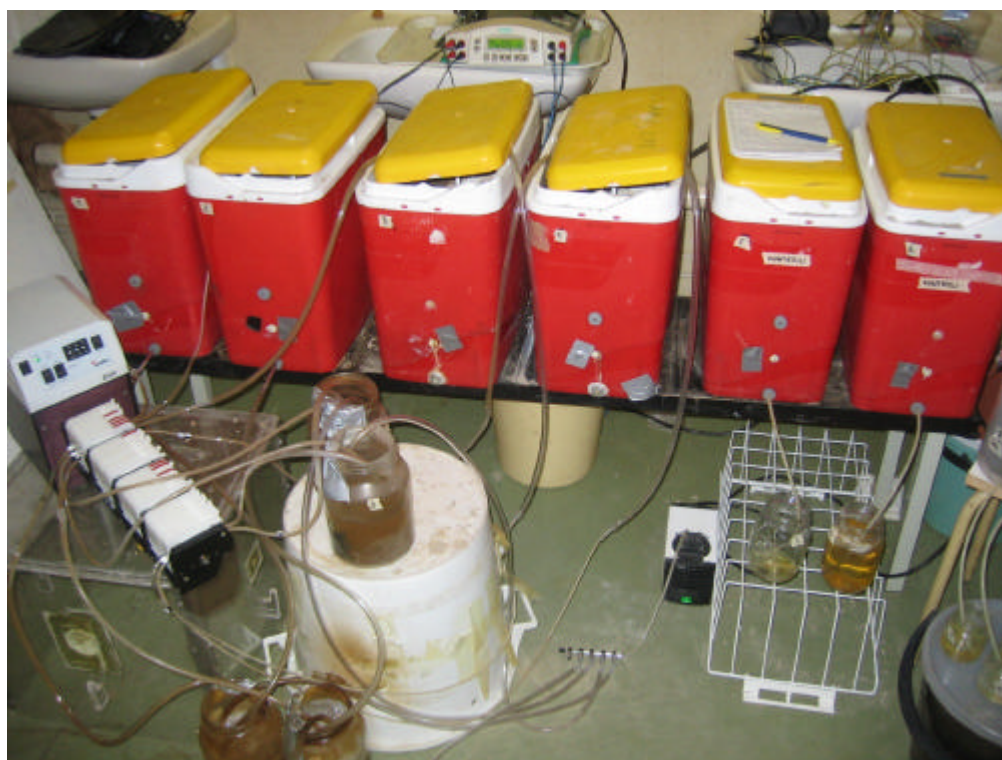
Suotopuristinsakan käsittelyä elektro-osmoosilla testattiin 20 litran reaktoreissa. Kokeiden tarkoituksena oli seurata mineraaliöljyjen hajoamista testattavassa maa-aineksessa yhdeksän viikon ajanjakson aikana. Lisäksi alun perin oli tavoitteena testata elektro-osmoosin toimivuutta pystysuunnassa alhaalta ylöspäin putkikokeita suuremmassa mittakaavassa.

Kokeet toteutettiin kylmälaukuissa, joihin kytkettiin sähkövirta. Reaktorin pohjalle laitettiin kvartsihiekkaa, jonka päälle asetettiin muovinen reikälevy ja sen päälle ruostumaton teräsverkko elektrodiksi. Verkon päälle lastattiin noin 10 litraa suotopuristinsakkaa siten, että sakkakerroksen korkeus oli 10-15 cm. Sakkakerroksen päälle asetettiin samanlainen teräsverkko elektrodiksi kuin edellä. Reaktorin alareunassa oli reikä, josta työnnettiin ohut siiviläputki kvartsihiekkakerrokseen nesteiden kuljettamista varten. Nesteenä käytettiin ravinneliuosta (10 mM  $K_2HPO_4$  + 10 mM  $NaH_2PO_4$  + 0,1 g urea-N/l), jonka tarkoituksena oli toimia myös pH-puskurina. Keskelle reaktoria upotettiin lämpömittari.

Aluksi nesteen kuljettamista kokeiltiin alhaalta ylös kytkemällä alempi elektrodi virtalähteeseen anodiksi ja ylempi katodiksi. Neste pyrittiin syöttämään reaktoriin alakautta lapolla ja keräämään suotopuristinsakkakerroksen päältä pumpulla. Nestettä ei kuitenkaan kerääntynyt sakkakerroksen pinnalle vaikka maa-aines kuitenkin kostui. Nesteen kulkemista yritettiin tehostaa nostamalla virtalähteen jännitettä 75:stä asteittain 200:aan V:iin, mutta tämän seurauksena maa-aines kuumeni niin paljon, ettei koetta voitu jatkaa näin.

Reaktoreita oli käytössä kaikkiaan kuusi, joista kahdessa virran kulkusuunta muutettiin ylhäältä alaspäin (reaktorit R1 ja R2) ja kahdessa sivusuuntaiseksi (reaktorit R3 ja R4). Kaksi jäljellä olevaa reaktoria toimivat kontrolleina (reaktorit

K5 ja K6), joihin ei kytketty sähköä lainkaan ja ravinneliuosta lisättiin vain sen verran, että maa-aines pysyi kosteana (KUVIO 4). Eräänlaiseksi kontrolliksi jätettiin kannelliseen ämpäriin seisomaan noin kahdeksan litraa suotopuristinsakkaa.



KUVIO 4. Reaktorikokeiden koejärjestelyt

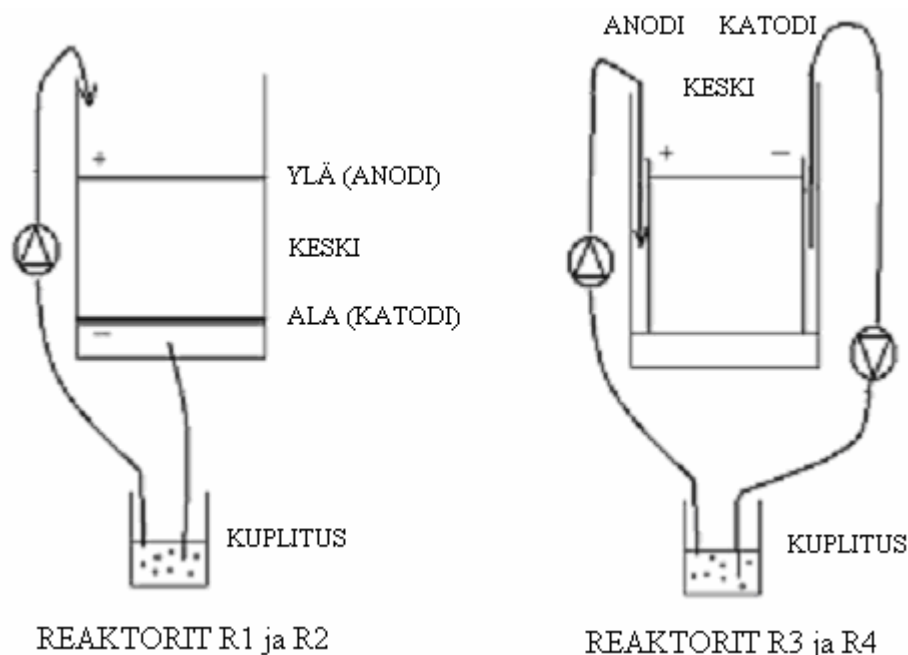
### 5.2.2 Reaktoreiden toimintaperiaate

Sähköllä varustettujen reaktoreiden toimintaperiaate on nähtävissä kuviossa 5.

Pystysuuntaisiin reaktoreihin asetettiin anodiverkon päälle Wettex -kangas, jonka tarkoituksena oli levittää syötettävä neste tasaisesti koko maapinta-alalle. Nesteen poisto reaktoreista tapahtui siiviläputken kautta painovoimaisesti.

Sivusuuntaisissa reaktoreissa elektrodien ja seinän väliin upotettiin sakkakerroksen puolen välin syvyydelle letkut nesteen syöttöä ja ulospumppausta varten.

Reaktoreista (R1-R4) ulostulevaa nestettä ilmastettiin akvaariopumpulla ja kierrätettiin takaisin reaktoreihin eli nesteensyöttö oli jatkuvaa. Reaktoreihin ei lisätty mikrobeja vaan pyrittiin tehostamaan suotopuristinsakassa jo olevien mikro-organismien hajotustoimintaa hapettamalla reaktoreihin syötettävää ravinneliuosta. Jännitteenä käytettiin 40 V:a.



KUVIO 5. Sähköllä varustettujen reaktoreiden toimintaperiaate

### 5.2.3 Nitraattilisäys

Toiseen pystysuuntaisista reaktoreista (reaktori R1) lisättiin nitraattiliuosta (10 mM  $K_2HPO_4$  + 10 mM  $NaH_2PO_4$  + 1,0 g nitraatti-N/l ( $KNO_3$ )) kerran viikossa (3 x 2 dl/vrk) ja samanaikaisesti virran suunta muutettiin alhaalta ylös vuorokauden ajaksi. Nitraattilisäykset aloitettiin neljän viikon kuluttua kokeiden aloittamisesta. Tämän tarkoituksena oli parantaa hapetus-pelkistyspotentiaalia etenkin reaktorin alaosissa, sillä nitraatti toimii monilla hapetta käyttävillä bakteereilla elektronien vastaanottajana hapen sijasta. Alaelektrodin toimiessa anodina haluttiin myös

seurata anodilla veden elektrolyysin seurauksena muodostuvan hapen vaikutusta reaktorin alaosan hajoitustehokkuuteen.

#### 5.2.4 Reaktoreiden seuranta ja näytteenotto

Reaktoreiden lämpötilat ja virran suuruus sekä reaktoreihin lisättyjen nesteiden määrät kirjattiin ylös päivittäin. Sähköllä varustettujen reaktoreiden nesteenkeräysastioihin jouduttiin lisäämään joko ravinneliuosta tai tislattua vettä riippuen, johtuiko nestevajaus reaktoreiden vuotamisesta vai haihtumisesta.

Reaktoreista otettiin näytteet suotopuristinsakkakerroksen kolmesta eri osasta, läheltä anodia, keskeltä ja katodin tuntumasta. Myös ulostulevasta nesteestä otettiin samalla näytteet. Ensimmäiset näytteet otettiin viikon kuluttua kokeiden pystytyksestä ja tästä eteenpäin kahden viikon välein. Näytteistä mitattiin pH, redox-potentiaali, mikrobi-ihäisyys ja mineraaliöljypitoisuus kaasukromatografisesti. Kaasukromatografialla pyrittiin seuraamaan, kuinka öljy hajosi kokeiden edetessä. Kolmen viikon kuluttua kokeiden aloittamisesta öljypitoisuudet mitattiin myös kierrätettävistä nesteistä, sillä haluttiin tietää, kulkeeko öljyä nesteen mukana ulos käsiteltävästä suotopuristinsakasta. Ämpäriässä seisoneesta suotopuristinsakasta sekä joistakin loppunäytteistä analysoitiin hiili- ja typpipitoisuudet.

#### 5.2.5 Menetelmän toimintaan liittyvät testaukset

Reaktorille R1 tehtiin nitraatin kulkeutumistesti siten, että reaktorin ylä-, keski- ja alaosista otetuista näytteistä seurattiin nitraattipitoisuuksia tiettyinä ajankohtina vuorokauden ajan. Reaktoriin kaadettiin päältä kaksi desilitraa nitraattiliuosta ( $10 \text{ mM K}_2\text{HPO}_4 + 10 \text{ mM NaH}_2\text{PO}_4 + 1,0 \text{ g nitraatti-N/l}$ ) ja samalla virran suunta vaihdettiin alhaalta ylös, jolloin nitraatti saatiin negatiivisen varauksen vuoksi kulkemaan anodille (pohjalle). Ensimmäiset näytteet otettiin ennen ja heti jälkeen lisäyksen. Seuraavat näytteet otettiin kolmen ja kuuden tunnin kuluttua lisäyksestä

ja viimeiset näytteet vuorokauden kuluttua lisäyksestä. Reaktori R2 toimi vertailuna R1:lle. R2:een ei lisätty nitraattia, ja virran suunta säilytettiin siinä ylhäältä alaspäin. R2:sta otettiin näytteet eri maa-aineskerroksista testin alussa ja vuorokauden kuluttua aloittamisesta. Näytteistä mitattiin nitraattipitoisuus liuskoilla sekä pH ja redox.

Sivusuuntaisissa reaktoreissa testattiin nesteen kulkeutumista sähkön avulla. Testi suoritettiin siten, että reaktorista R4 lopetettiin nesteensyöttö neljäksi tunniksi mutta sähkövirta jätettiin päälle. Reaktorista otettiin näytteet kuiva-ainemääritystä varten sekä anodilta että katodilta alkutilanteessa ja neljän tunnin kuluttua syötön lopettamisesta. Reaktorista R3 otettiin näytteet samalla tavalla, mutta R3:ssa oli nesteensyöttö koko ajan päällä. Näytteistä mitattiin kosteuden lisäksi pH. Näytteet otettiin suotopuristinsakan pintakerroksesta.

### 5.3 Laboratoriomallinuksista seurattavat parametrit

#### 5.3.1 Mikrobitiheys

Mikrobitiheyden määrittämiseksi maa- ja nestenäytteistä käytettiin 1/5 TGY-maljoja (TAULUKKO 2.), joihin lisättiin sykloheksimidiä (50 µg/ml) lähinnä homeiden kasvun estämiseksi. Maljauksilla pyrittiin selvittämään maassa olevien mikrobien kokonaismäärä ilman lajispesifisiä tunnistamisia. Maljoja kasvatettiin huoneenlämmössä viisi vuorokautta.

Sekä maa- että nestenäytteistä tehtiin maljausta varten laimennossarjat 0,9 %:seen NaCl-liuokseen. Mikrobimäärät pesäkkeitä muodostavina yksiköinä (pmy) laskettiin kuiva-ainegrammaa tai millilitraa nestettä kohti.

## TAULUKKO 2. Mikrobitiheyksien määrittämiseen käytetyn 1/5 TGY –alustan ohje

1/5 TGY-alusta	
Tryptoni	1,0 g
Hiivauute	0,5 g
Glukoosi	0,2 g
Agar	15,0 g
Täytetään tislattulla vedellä litraksi	

## 5.3.2 pH ja redox

pH-mittaukset sekä hapetus-pelkistyspotentiaalista kertovat redox-mittaukset tehtiin kannettavalla IQ150 pH-mittarilla (IQ Scientific Instruments). Molempien parametrien avulla pyrittiin seuraamaan maa-aineksessa ja nesteessä vallitsevia olosuhteita ja niiden vaikutusta biologiseen hajotustoimintaan. Redox-potentiaali kertoi tässä tapauksessa vapaiden elektronien määrän eli olivatko olosuhteet näytteessä hapettavat vai pelkistävät.

## 5.3.3 Kuiva-aine

Kaikista kiinteistä näytteistä määritettiin kuiva-ainepitoisuus. Määrittämistä varten homogenisoitua näytettä punnittiin tarkasti noin gramma alumiinivuokaan ja kuivatettiin lämpökaapissa 105 °C:ssa 24 tuntia. Kuiva-ainepitoisuuksien avulla seurattiin reaktorikokeissa kosteusgradientin muodostumista sähköllä käsiteltävässä suotopuristinsakassa. Lisäksi kuiva-ainepitoisuutta tarvittiin laskettaessa mikrobitiheyksiä sekä öljypitoisuuksia.

#### 5.3.4 Ammonium- ja nitraattipitoisuudet

Varauksellisten ammonium- ja nitraatti-ionien kulkeutumista ja pitoisuutta seurattiin mittaamalla niitä testiliuskoilla (MERCK), jotka osoittivat näytteessä olleen pitoisuuden liuskaan muodostuvan värin voimakkuuden perusteella. Molempia mittauksia varten näytteen on oltava nestemäisessä muodossa, joten maanäytteiden kohdalla homogenisoitua näytettä punnittiin tietty määrä ja sekoitettiin sopivaan määrään tislattua vettä. Tämän jälkeen liete sentrifugoitiin ja pitoisuus voitiin mitata nestekerroksesta. Testiliuskan antama tulos laskettiin kuiva-ainegrammaa kohti.

#### 5.3.5 Mineraaliöljypitoisuus

Mineraaliöljymääritykset suoritettiin Agilent Technologies 6890N – kaasukromatografilla (GC-FID) (KUVIO 6.). Kantokaasuna käytettiin heliumia. Injektiotilavuudeksi valittiin 1 µl ja injektointitavaksi suora-injektointi, sillä kiinnostuksen kohteena oli koko näytteen sisältämä hiilivetyjen määrä. Lämpötilaohjelman mukaan kolonnin lämpötila nousi 320 °C:een siten, että alkulämpötila oli 60 °C ja lämpötila nousi 8 °C minuutissa.





KUVIO 6. Agilent Technologies 6890N -kaasukromatografi

Uuttoliuksena käytettiin n-heksaania, johon oli lisätty sisäiset standardit n-nonaani ( $C_9H_{20}$ ) ja n-tetrakontaani ( $C_{40}H_{82}$ ). Ulkoisena standardina käytettiin lisäaineetonta dieselöljyä. Laite integroi kromatogrammista ainoastaan piikit, jotka sijoittuivat välille  $C_9H_{20}$  –  $C_{40}H_{82}$  ja piikkien kokonaispinta-alaa verrattiin ulkoisen standardin avulla tehtyyn kalibrointisuoraan, jolloin saatiin näytteen mineraaliöljypitoisuus. Jokaisessa ajossa oli mukana laadunvalvontanäyte, jonka valmistukseen käytettiin lisäaineellista dieselöljyä. Liuosten valmistusohjeet löytyvät liitteestä 2.

Suotopuristinsakkanäytteet esikäsiteltiin Kimax-putkissa, joihin punnittiin 4 g näytettä. Putkiin lisättiin 4 ml asetonia hyvin sekoittaen ja 2 ml sisäistä standardiliuosta. Näytteitä uutettiin ravistimessa 1 h. Uuton jälkeen putkiin lisättiin 4 ml ionivaihdettua vettä. Tämän jälkeen näytteet sekoitettiin hyvin ja sentrifugoitiin 4 minuuttia (3000 rpm) heksaanikerroksen erottamiseksi vesi-asetonikerroksesta. Sentrifugoinnin jälkeen ylin nestekerros (heksaani+uuttunut öljy) pipetoitiin tarkasti puhtaisiin Kimax-putkiin, joihin lisättiin noin 0,1 g vedetöntä natriumsulfaattia ( $Na_2SO_4$ ) lopun veden poistamiseksi näytteistä. Ravistelun jälkeen putkiin punnittiin vielä 0,3 g kuivaa florisiilia, jonka avulla

näytteet saatiin puhdistettua poolisista yhdisteistä kuten rasvoista ja vahoista. Putkia pidettiin ravistelussa 5 minuuttia, jonka jälkeen heksaanikerros pipetoitiin kaasukromatografian näyteampulliin.

Nestenäytteiden esikäsittelyä varten mitattiin erlenmeyerpulloon 300 ml näytettä, johon lisättiin 50 ml sisäistä standardiliuosta. Näyte sekoitettiin hyvin ja uutettiin ravistimessa 1 h. Tämän jälkeen näyte kaadettiin erotussuppiloon, jossa n-heksaanikerroksen ja vesikerroksen annettiin erottua toisistaan. Ylempi n-heksaanikerros otettiin talteen puhtaaseen erlenmeyerpulloon, johon lisättiin 2 g vedetöntä natriumsulfaattia ja 2 g kuivaa florisiilia. Viiden minuutin ravistelun jälkeen näytettä pipetoitiin 1,5 ml kaasukromatografian näyteampulliin.

#### 5.3.6 Hiili- ja typpipitoisuudet

Hiili- ja typpipitoisuudet määritettiin CNS -2000 -analysaattorilla (LECO Corporation). Laitteessa toimivat kantokaasuina happi ja helium. Määrittystä varten suotopuristinsakkanäyte homogenisoitiin, ja näytettä punnittiin 100-150 mg näyteastiaan. Kustakin näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista määrittystä. Laitteessa näytteen alkuaineet palavat oksideiksi 1350 asteen lämpötilassa. Hiilipitoisuus detektoidaan infrapunakennon avulla ja typpi TC-kennon avulla. Laite mittaa samalla myös alkuainerikin.

## 6 TULOKSET JA TULOSTEN TULKINTA

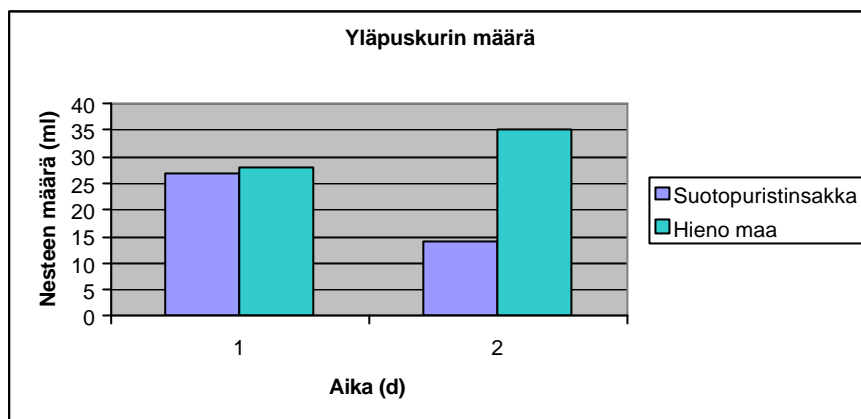
### 6.1 Suotopuristinsakan soveltuminen elektro-osmoosikäsittelyyn

Putkikokeiden tarkoituksena oli selvittää, toimiko elektro-osmoottinen nesteenkuljetus suotopuristinsakassa ja mahtuivatko mikrobit kulkemaan tiiviissä sakassa. Kuvioissa 7-9 on esitetty putkikokeiden tulokset.

Putkikokeiden kesto oli kaksi vuorokautta. Koetta oli tarkoitus jatkaa noin viikon verran tai kunnes mikrobit tulevat putkissa olevien maapatsaiden läpi katodille kerääntyvään nesteeseen. Koe kuitenkin keskeytettiin, kun suotopuristinsakkaa työntyi ulos sähköllä varustettujen putkien yläpäästä eikä yläpuskurin kerääminen onnistunut enää. Sakka oli ilmeisesti pakattu liian tiiviisti putkiin, jolloin sähkövirran aikaansaama nesteen pumppausvoima kykeni työntämään sakkaa nesteen yläpuolella.

#### 6.1.1 Nesteen kulkeutuminen

Kuviossa 7. on esitetty katodille kerääntyneiden nesteiden määrät sähköllä varustetuissa putkissa. Nestettä tuli maapatsaan läpi odotetusti suotopuristinsakan ja hienon maan putkista ja karkean maan putkesta ei ollenkaan. Tulokset osoittavat, että nesteen kuljetus sähköän avulla toimi suotopuristinsakan läpi lähes yhtä hyvin kuin vertailumaassa ensimmäisen vuorokauden nestemäärien perusteella. Toisen vuorokauden aikana suotopuristinsakkaa tuli ulos putkesta ja nesteenkeräys keskeytyi.



KUVIO 7. Elektro-osmoosi putkikokeissa sähköllä varustettujen putkien maapatsaiden läpi tulleet nestemäärät kahden vuorokauden aikana.

### 6.1.2 pH-arvojen muutokset

Verrattaessa pH-arvoja näytteissä ilman sähköä ja sähkön kanssa (KUVIO 8.(a) ja (c)), voidaan sanoa, että sähköllä varustettuihin suotopuristinsakan ja hienon maan maapatsaisiin muodostui voimakas pH-gradientti. Siten voidaan olettaa, että sähkövirta kulkee kyseisten maalajien läpi kuljettaen mahdollisesti mukanaan myös mikrobeja. Karkeassa maassa pH-lukemat eivät juuri poikenneet toisistaan huolimatta siitä, oliko putkessa sähkö vai ei. Käsittelemättömien alkumaiden pH-arvot mitattiin sekä autoklavoiduista että autoklavoimattomista näytteistä mutta tuloksissa on esitetty vain autoklavoitujen näytteiden pH-arvot sillä autoklavointi ei vaikuttanut tulokseen.

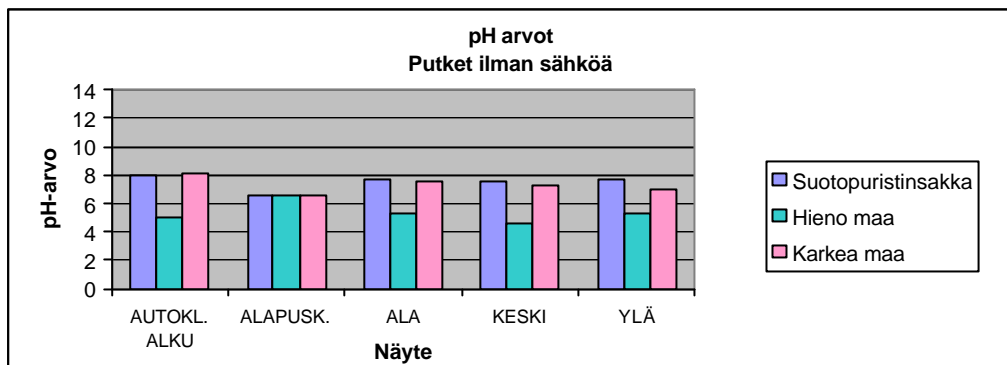
### 6.1.3 Mikrobin kulkeutuminen

Autoklavoinnilla saatiin tuhottua suotopuristinsakassa ja vertailumaissa olleet alkuperäiset mikrobit, joten näitä tuloksia ei esitetä kuviossa 8.

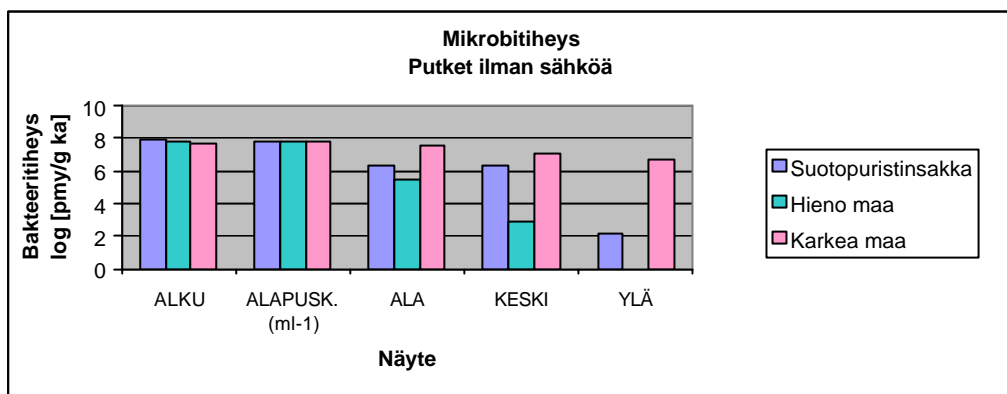
Mikrobitiheystuloksista (KUVIO 8.(b) ja (d)) havaitaan, että mikrobit kuolivat sähköllä varustettujen putkien alapuskureissa suotopuristinsakan ja hienon maan tapauksessa. Näin ollen mikrobeja esiintyi heikosti suotopuristinsakan maapatsaan

eri osanäytteissä. Sen sijaan hienossa maassa mikrobit ehtivät kulkeutua maapatsaan ala- ja keskiosaan. Yläpuskureihin mikrobit eivät ilmeisesti ehtineet kulkeutua missään putkessa vielä kahden vuorokauden aikana. Mikrobien kuoleamisen todennäköinen syy oli sähköllä varustetuissa putkissa sähkövirran aiheuttaman pH-gradientin muodostuminen (KUVIO 8.(c)). pH laski alapuskurissa neutraloinnista huolimatta niin voimakkaasti, että mikrobit eivät kyenneet siinä elämään eikä mikrobien kulkeutumista maapatsaassa sähköön vaikutuksesta pystytty seuraamaan. Karkeassa maassa ei oletettavasti muodostunut pH-gradienttia, jolloin alapuskuri oli suotuisa elinympäristö mikrobeille pH:n pysyessä neutraalin tuntumassa.

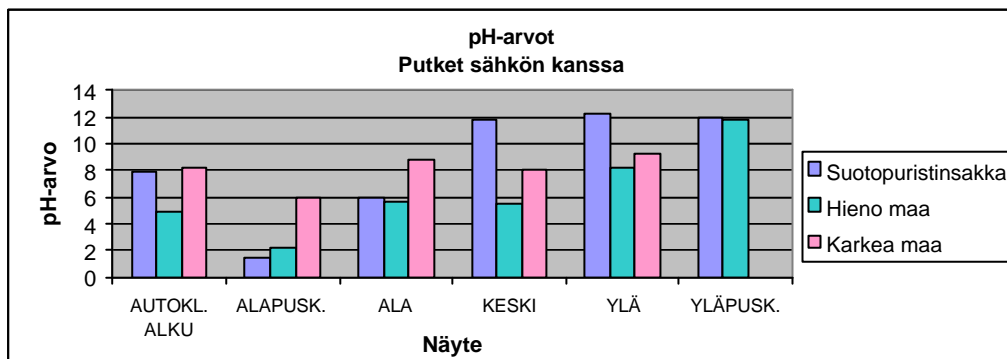
Mikrobitiheydet putkissa ilman sähköä (KUVIO 8.(b)) olivat osittain yllättäviä. Sekä hienossa maassa että suotopuristinsakassa mikrobit kulkeutuivat jonkin verran ilmeisesti kapillaarivoimien vaikutuksesta maapatsaassa ylöspäin. Tämä oli osoitus siitä, että mikrobit mahtuvat liikkumaan suotopuristinsakan kaltaisessa hyvin tiiviissä maa-aineksessa. Karkeassa maassa mikrobeja esiintyi yllättäen maapatsaan kaikissa osanäytteissä. Tosin nousivat mikrobit myös sähköllä varustetussa karkean maan putkessa, vaikka sähköllä ei oleteta olevan kovin suurta osuutta asiaan. Ilmeisesti neste nousi myös karkeassa maassa ylöspäin kapillaarivoimien vaikutuksesta.



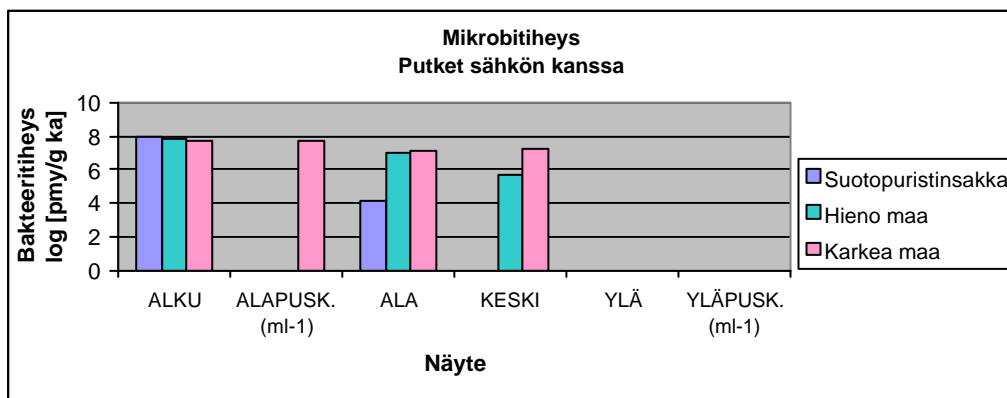
(a)



(b)



(c)

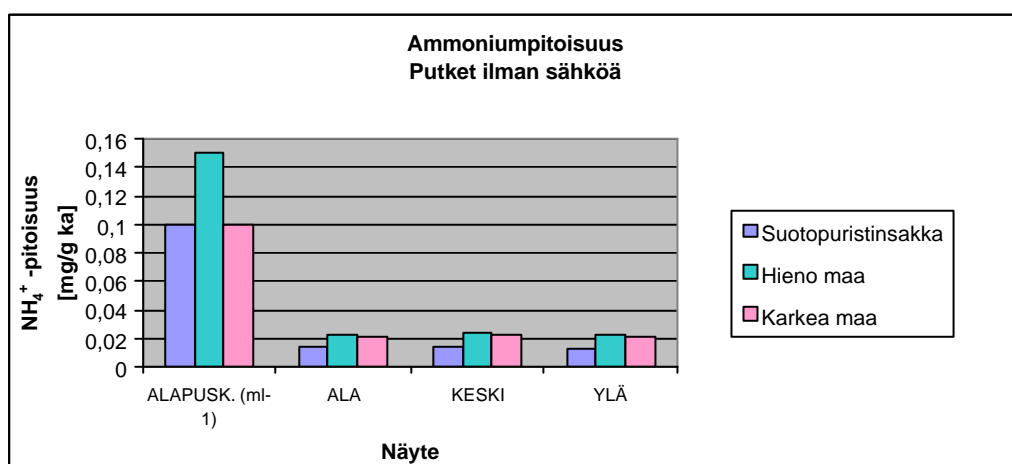


(d)

KUVIO 8. (a-d) Elektro-osmoosi putkikokeiden mikrobiitiheydet ja pH-arvot maapatsaiden osanäytteissä ja ala- sekä yläpuskureissa. (a-b) Näytteet putkista ilman sähköä, (c-d) näytteet putkista sähköän kanssa.

#### 6.1.4 Ammoniumin kulkeutuminen

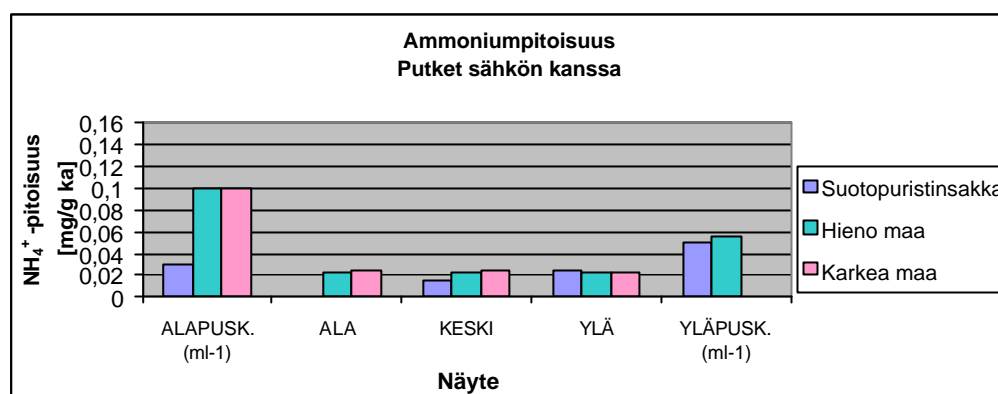
Ammonium-tulokset (KUVIO 9.(a-b)) ovat suuntaa antavia sen suhteen, että suotopuristinsakassa on mahdollista sähköän avulla kuljettaa varauksellisia ioneja, esimerkiksi ionimuodossa olevia ravinteita. Vaikka pitoisuuserot ovat hyvin pieniä, on silti havaittavissa, että sähköllä varustetuissa suotopuristinsakka- ja hieno maa -putkissa ammoniumia kulkeutui yläpuskuriin asti. Putkissa ilman sähköä ammonium jäi pääosin alapuskuriin. Käsittelemättömässä suotopuristinsakassa ja vertailumaissa ei alun perin ollut ammoniumia ollenkaan, joten nämä tulokset on jätetty pois kuviosta 9.



(a)

(jatkuu)

KUVIO 9. (jatkuu)



(b)

KUVIO 9. (a-b) Elektro-osmoosi putkikokeiden ammoniumpitoisuudet maapatsaiden osanäytteissä ja ylä- sekä alapuskureissa. (a) Näytteet putkista ilman sähköä, (b) näytteet putkista sähköän kanssa

#### 6.1.5 Yhteenveto tuloksista ja kehitysehdotukset mallintamiseen

Putkikokeiden lyhyestä kestosta huolimatta voitiin päätellä, että elektro-osmoosi toimii tiiviissä suotopuristinsakassa nesteen ja ammoniumin kulkeutumistulosten perusteella. Näin pienessä mittakaavassa ongelmaksi kuitenkin muodostui mikrobien kuoleminen alapuskurin matalassa pH:ssa. Mikrobeja kannattaisi lisätä syöttönesteen sijaan vaikkapa maapatsaan ala- tai keskiosaan, jossa happamuus ei tapa niitä. Nestettä voisi myös kokeilla kierrättää, jolloin katodilta pumpattava emäksinen neste neutraloisi maahan syötettävää hapanta nestettä. Lisäksi alapuskurin suurempi tilavuus voisi hidastaa pH-gradientin muodostumista.

Mikrobimääritykset osoittivat, että suotopuristinsakassa on sellaisenaan kohtalaisen paljon mikrobeja. Tämän vuoksi mikrobeja ei välttämättä tarvitsisi lisätä maa-ainekseen vaan siinä jo olevien mikro-organismien hajotustehokkuutta voitaisiin parantaa esimerkiksi kuljettamalla maahan happea ja ravinteita.



## 6.2 Suotopuristinsakan puhdistaminen haitta-aineesta elektro-osmoosin avulla

Reaktorikokeissa mielenkiinnon kohteena oli haitta-aineen väheneminen suotopuristinsakassa. Samalla seurattiin mikrobimääriä ja reaktoreissa vallitsevia olosuhteita sekä niiden yhteyttä haitta-aineen hajoamiseen.

Kahdella ensimmäisellä näytteenotokerralla (viikot 1 ja 3) rinnakkaisista reaktoreista otettiin yhdistetyt näytteet siten, että pystysuuntaisista reaktoreista (R1+R2) sekä kontrolleista (K5+K6) näytteet otettiin ylhäältä, keskeltä ja alhaalta. Sivusuuntaisista reaktoreista (R3+R4) näytteet otettiin anodilta, keskeltä ja katodilta sakkakerroksen puolesta välistä. Tästä eteenpäin näytteet otettiin erikseen jokaisesta reaktorista eri kohdista, kuten edellä on kuvattu. Mikrobimäärityksiä ei ollut tarpeen tehdä jokaisella näytteenotokerralla, ja ne tehtiin yleensä yhdistetyistä näytteistä lukuun ottamatta viimeistä näytteenotokertaa (viikko 9).

Tulosten tarkasteluun on otettu mikrobihiheystulokset kaikilta näytteenotokerroilta. pH- ja redox-mittausten osalta on esitetty tulokset kokeiden alusta, keskivaiheilta ja lopusta. Tulokset muilta näytteenotokerroilta on esitetty liitteessä 3 ja mikrobihiheystulokset lukuina on nähtävissä liitteessä 4. Reaktoreille lisätyt nestemäärät löytyvät liitteestä 5.

### 6.2.1 pH- ja redoxolosuhteet

pH- ja redox mittaustulokset kulkivat käsi kädessä koko kokeen ajan. Redox-potentiaali kertoo näytteessä olevien hapetus- tai pelkistysaineiden määrän mutta mittaus riippuu vahvasti pH:sta, joten redox-tulokset eivät ole yksiselitteisiä.

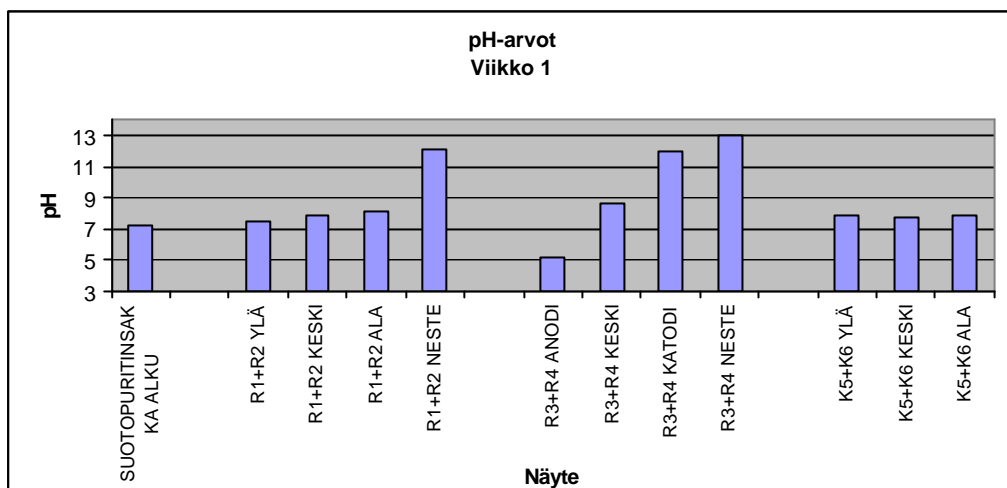
Käsitlemättömässä suotopuristinsakassa pH oli neutraali, ja kontrolleissakin pH pysyi seitsemän tuntumassa kokeiden alusta loppuun (KUVIO 10.(a-c)). Sähköllä varustetuissa reaktoreissa sen sijaan tapahtui suuriakin pH-muutoksia.

Ravinneliuoksen kierrätyksellä pyrittiin tasoittamaan pH-eroja ja -gradientin muodostumista sähköllä varustetuissa reaktoreissa. Pystysuuntaisissa reaktoreissa tämä saattoi onnistua hieman paremmin, sillä pH-erot eivät olleet yhtä merkittäviä kuin reaktoreissa R3 ja R4 (KUVIO 10. (a-b)). On kuitenkin mahdollista, että pystysuuntaisiin reaktoreihin muodostui alun perin heikompi pH- gradientti kuin sivusuuntaisiin reaktoreihin, jolloin reaktorit eivät ole verrattavissa keskenään. Viimeiset näytteet (KUVIO 10.(c)) otettiin viikonlopun jälkeen, jolloin nesteensyöttö oli loppunut, mikä saattoi vaikuttaa tavallista voimakkaampien pH - erojen muodostumiseen.

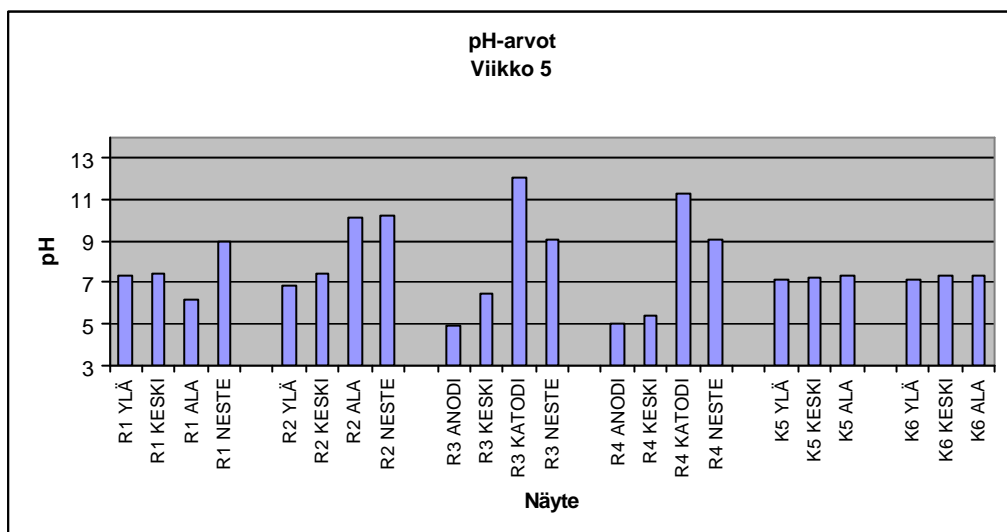
Reaktoreista poistetun nesteen pH riippui siitä, saiko näytteen sillä hetkellä reaktorista tulevasta letkusta vai pitikö näyte ottaa astiasta, jossa kierrätettävää nestettä kuplitettiin. Viikolla viisi mitatut nestenäytteet otettiin astioista R2:ta lukuun ottamatta ja viikolla yhdeksän mitatut letkuista (KUVIO 10.(b-c)). Nesteen pH siis vaikutti laskevan hieman kuplitusastiassa, mikä voisi olla seurausta siitä, että ilmasta liukeni hapen lisäksi hiilidioksidia nesteeseen neutraloiden emäksistä nestettä. Tällöin nesteen neutralointikyky anodille syötettäessä ei välttämättä ollut kovin merkittävä.

Elektrodien ruostumattomuudesta huolimatta anodilla tapahtunut pH:n lasku sähköön aiheuttaman hapetuksen johdosta aiheutti anodielektrodien voimakasta syöpymistä kaikissa sähköllä varustetuissa reaktoreissa ja elektrodit jouduttiin vaihtamaan noin neljän viikon kuluttua kokeiden aloittamisesta. Sivusuuntaisista reaktoreista ei voida tietää, kuinka kauan elektrodit olivat ehtineet olla huonokuntoisia ennen kuin syöpyminen huomattiin. On siis mahdollista, että virta ei kulkenut suotopuristinsakan läpi kunnolla ja neste saattoi seistä reaktorissa.

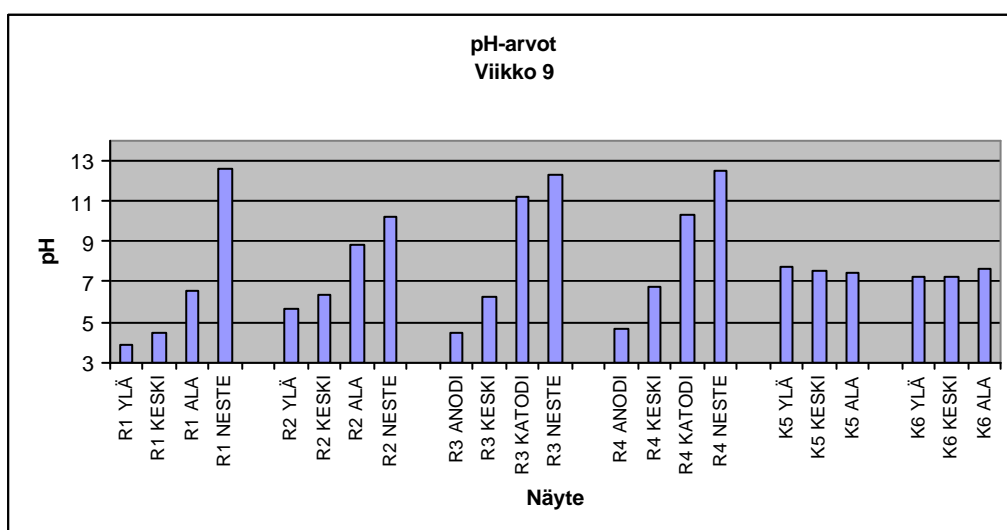
Viidennen viikon näytteet (KUVIO 10.(b)) otettiin vuorokausi R1:seen tehtyjen nitraattilisäysten jälkeen, jolloin virran suunta oli yön yli alhaalta ylöspäin ennen näytteenottoa. Tuloksissa on näkyvissä jonkinlaisia vaikutuksia suunnan vaihdosta, sillä pH laski reaktorin alaosissa (anodilla) ja samalla redox-potentiaali (KUVIO 11.(b)) nousi. Ei voida kuitenkaan sanoa johtuiko redox-olosuhteiden parantuminen nitraatin lisäämisestä vai pH:n muutoksesta.



(a)



(b)

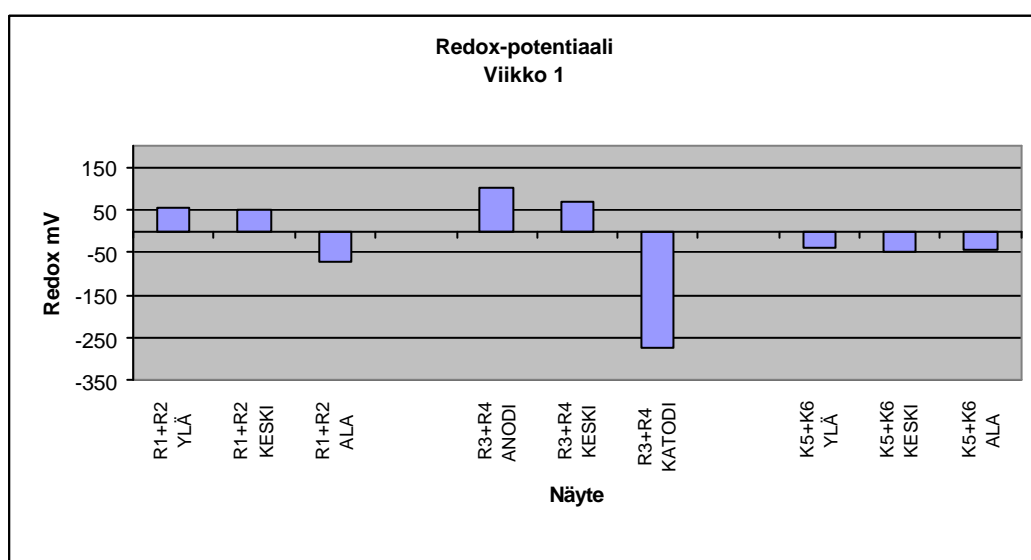


(c)

KUVIO 10. (a-c) Elektro-osmoosi reaktorikokeiden pH-arvot näytteissä, jotka on otettu viikon, viiden viikon ja yhdeksän viikon kuluttua kokeiden aloittamisesta

Verrattaessa pH- ja redox-tuloksia keskenään redox-potentiaali saa negatiivisen arvon, kun pH on yli seitsemän ja positiivisen arvon pH:n ollessa happaman puolella (KUVIO 10.(a-c) ja KUVIO 11.(a-c)). Redox-tuloksien perusteella kontrolleissa vallitsi pelkistävät olosuhteet koko kokeen ajan. Todellisuudessa kontrolleihin kuitenkin pääsi paremmin ilmaa kuin muihin reaktoreihin, minkä voisi olettaa aiheuttaneen hapettavat olosuhteet. Sähköllä varustetuissa reaktoreissa neste kyllästi osittain tai kokonaan tiiviin suotopuristinsakan huokostilat aiheuttaen niihin anaerobiset olosuhteet. Edellä esitettyjen ristiriitaisuuksien perusteella redox-tulokset eivät tässä kerro suoraan näytteessä vallitsevista hapettavista tai pelkistävistä olosuhteista.

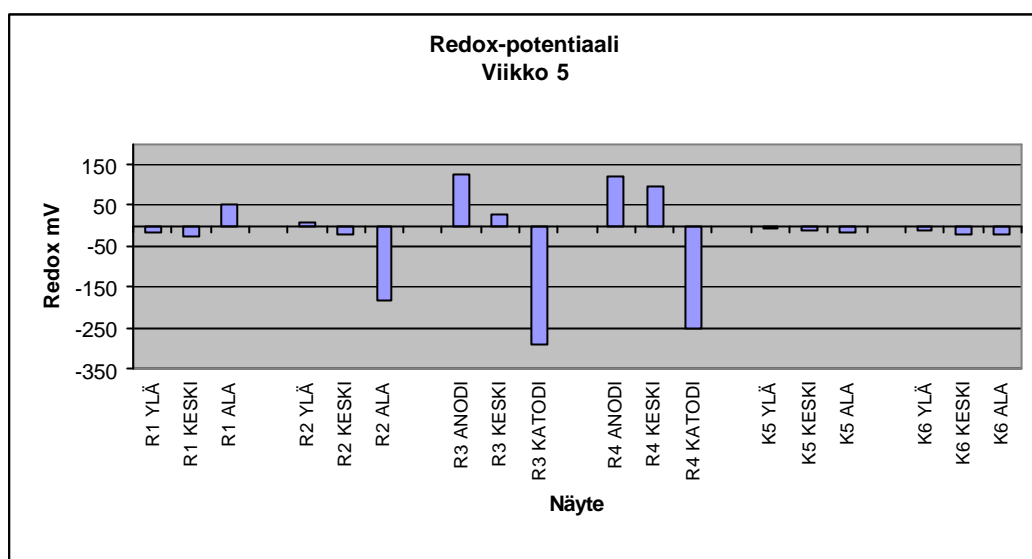
Sähköllä varustetuissa reaktoreissa anodin läheisyydestä otetut näytteet kertovat hapetus-potentiaalista ja katodilta otetut näytteet pelkistys-potentiaalista, mutta kuten sanottu, pH:n vaikutus redox-tuloksiin on huomattava.



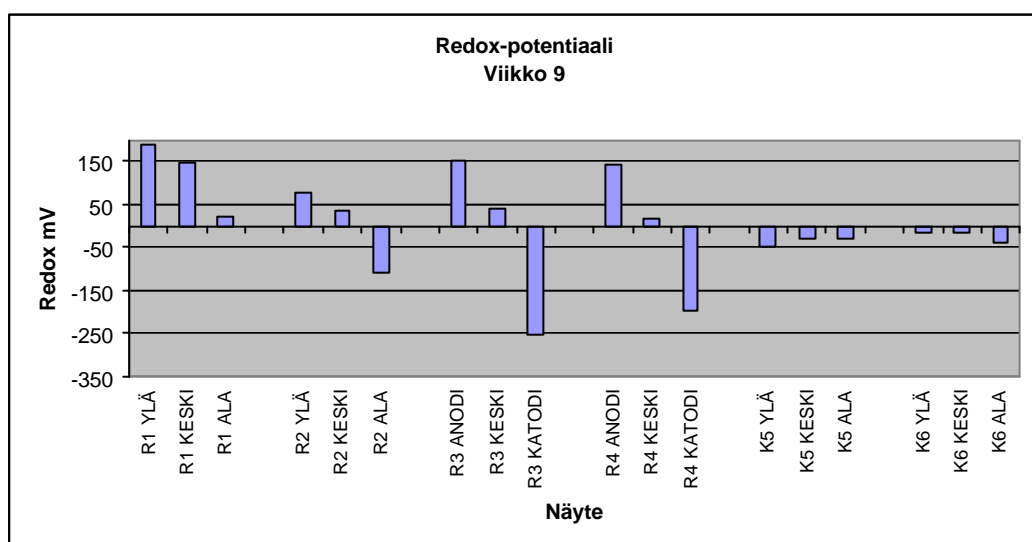
(a)

(jatkuu)

KUVIO 11. (jatkuu)



(b)



(c)

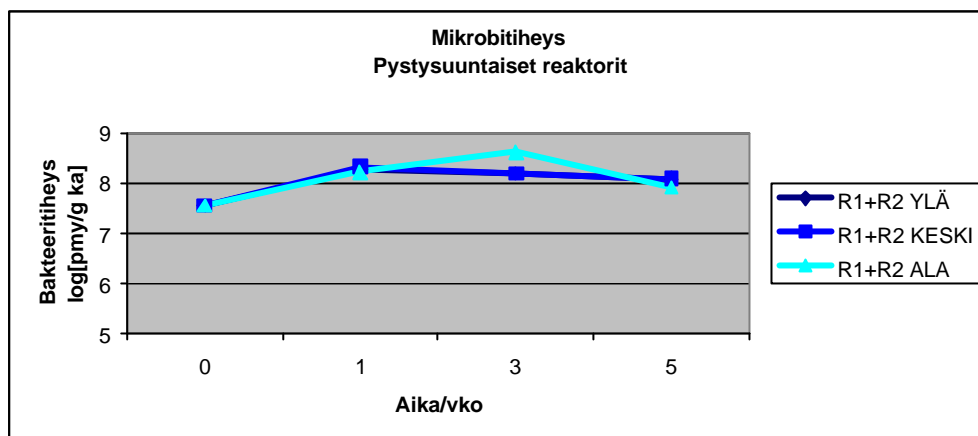
KUVIO 11. (a-c) Elektro-osmoosi reaktorikokeiden redox -potentiaalit näytteissä, jotka on otettu viikon, viiden viikon ja yhdeksän viikon kuluttua kokeiden aloittamisesta

### 6.2.2 Mikrobitiheys

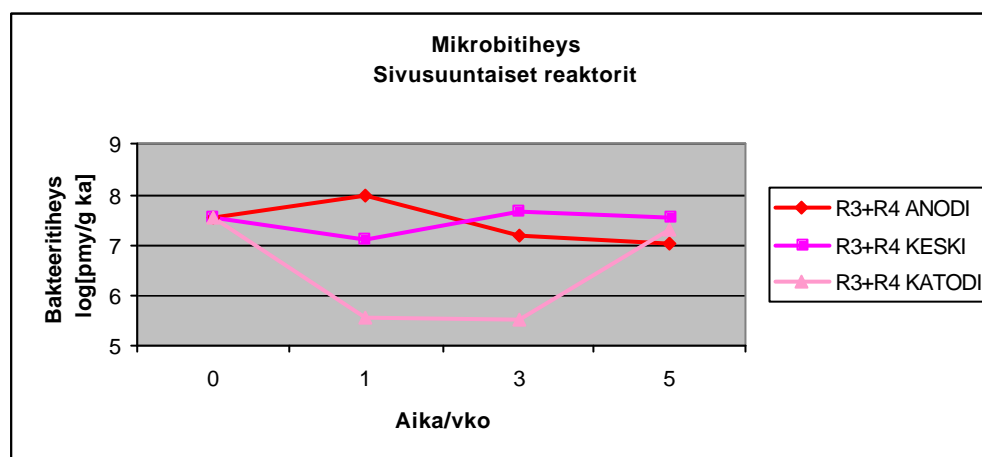
Pystysuuntaisissa reaktoreissa bakteerimäärät olivat kokeen ensimmäisten viikkojen aikana jopa korkeammat kuin alkuperämaassa (KUVIO 12.(a)). pH- ja ravinne- sekä lämpötilaolosuhteet lienee olleet kyseisissä reaktoreissa bakteereille suotuisat. Loppunäytteissä (KUVIO 13.) sen sijaan R1:ssä bakteerimäärät olivat huomattavasti pienempiä kuin R2:ssa. Tosin tämä oli ainut näytteenottokerta, jolloin mikrobimääritykset tehtiin jokaisesta reaktorista erikseen. Rinnakkaisten pystysuuntaisten reaktoreiden käsittely poikkesi toisistaan vain R1:een tehdyn viikolla viisi aloitetun nitraattilisäyksen suhteen. Nitraattiliuoksen lisäys ja napojen vaihto vuorokaudeksi suurensivat virtaa reaktorissa, ja samalla reaktorin lämpötila nousi väliaikaisesti. Tämän seurauksena saattoi käydä niin, että bakteerit eivät sopeutuneet viikoittain toistuneisiin olosuhdemuutoksiin, jolloin niiden kasvu ja lisääntyminen kärsivät ja sen seurauksena hajotustehokkuus huonontui.

Sivusuuntaisissa reaktoreissa (KUVIO 12.(b)) ensimmäisen näytteenottokerran jälkeen bakteerit vaikuttivat viihtyvän parhaiten reaktoreiden keskiosassa, jossa pH pysytteli lähinnä seitsemää (KUVIO 10.(a-c)). Anodilla ja katodilla bakteerimäärät vaihtelivat jonkin verran siten, että katodilta otetuissa näytteissä bakteerimäärät olivat pienimmät. Tähän voi olla syynä reaktoreihin muodostunut pH-gradienti. Käsittlemättömän suotopuristinsakan pH oli noin seitsemän, joten suuret poikkeamat siitä luultavasti aiheuttivat epäedulliset olosuhteet sakassa olleille mikro-organismeille.

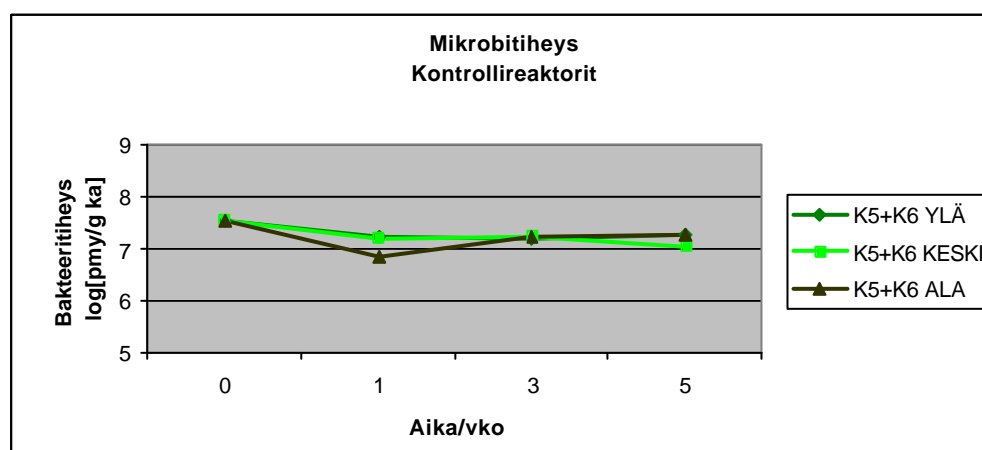
Kontrollireaktoreissa (KUVIO 12.(c)) ei juuri tapahtunut muutoksia mikrobimäärien suhteen koko kokeen aikana.



(a)



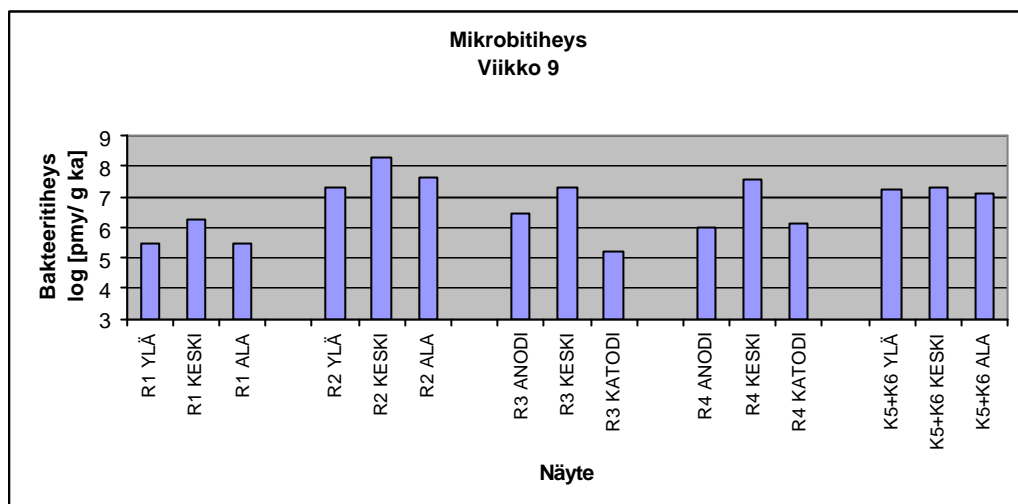
(b)



(c)

KUVIO 12. (a-c) Elektro-osmoosi reaktorikokeiden mikrobiitiheydet ajan

funktiona viiden ensimmäisen viikon ajalta (a) pystysuuntaisissa reaktoreissa, (b) sivusuuntaisissa reaktoreissa ja (c) kontrollireaktoreissa. Viikon 0 tulos tarkoittaa käsittelemättömässä suotopuristinsakassa olleiden bakteerien määrää.



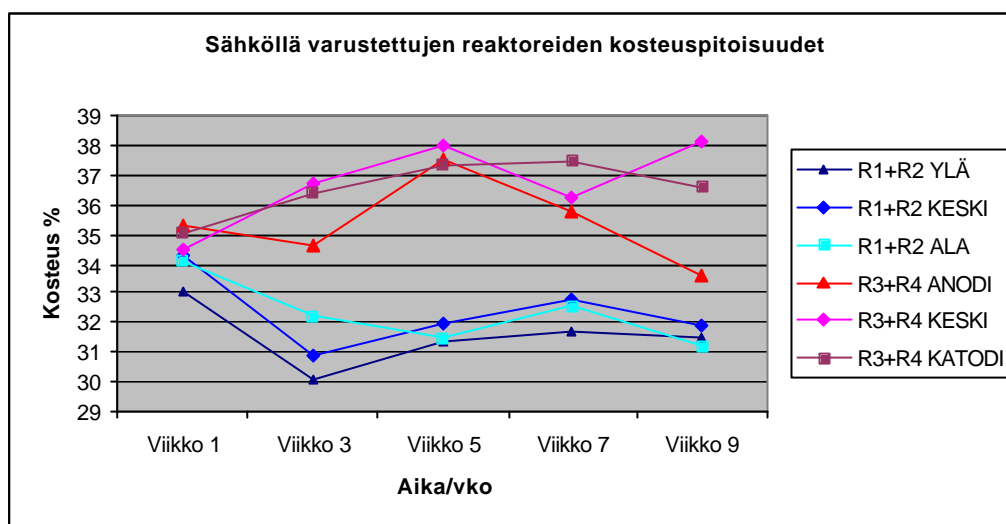
KUVIO 13. Elektro-osmoosi reaktorikokeiden mikrobiitiheydet näytteissä, jotka on otettu yhdeksän viikon kuluttua kokeiden aloittamisesta (loppunäytteet).

### 6.2.3 Kosteuspitoisuudet

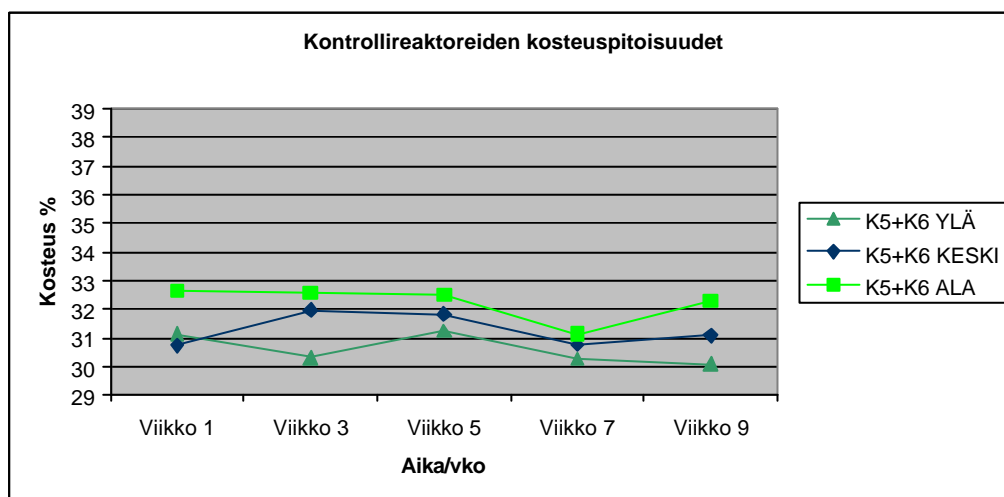
Kuviossa 14 (a-b). on esitetty rinnakkaisista reaktoreista otettujen näytteiden kosteuspitoisuuksien keskiarvot kullakin näytteenotokerralla. Tuloksien perusteella sivusuuntaiset reaktorit olivat selvästi kosteampia kuin pystysuuntaiset reaktorit tai kontrollit. Ero oli myös silmin nähden havaittavissa. Näköhavaintojen perusteella reaktoreissa R3 ja R4 huokostila oli lähes koko kokeen ajan nesteen kyllästämä ja sama ilmiö oli ajoittain havaittavissa pystysuuntaisissa reaktoreissa. Tämän seurauksena etenkin sivusuuntaisissa reaktoreissa suotopuristinsakassa vallitsi pintakerrosta lukuun ottamatta anaerobiset olosuhteet, jotka saattoivat yhdessä epäedullisten pH-olosuhteiden kanssa vaikuttaa mikrobien esiintymiseen ja aktiivisuuteen.



Kuvion 14 (a) tuloksista voidaan havaita jonkinasteinen kosteusgradientin muodostuminen sähköllä varustetuissa reaktoreissa. Sivusuuntaisissa reaktoreissa anodilla sakka on näytteenottohetkellä ollut kuivempaa kuin muualla reaktorissa ja sama on nähtävissä pystysuuntaisissa reaktoreissa, joissa yläosa on kuivin. Käsittelemättömän suotopuristinsakan kosteuspitoisuus oli 28 %.



(a)

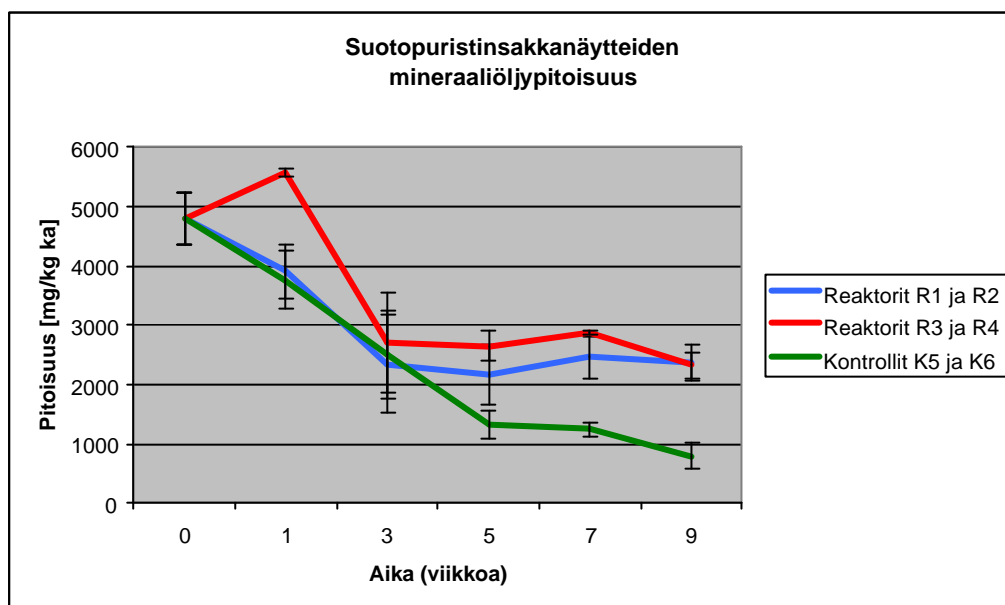


(b)

KUVIO 14. Reaktorikokeista otettujen näytteiden kosteuspitoisuudet ajan funktiona. Rinnakkaisten reaktoreiden osanäytteistä on laskettu keskiarvot. (a) Sähköllä varustetut reaktorit, (b) kontrollireaktorit

#### 6.2.4 Mineraaliöljypitoisuuksien väheneminen

Kuvioon 15. on laskettu rinnakkaisten reaktoreiden mineraaliöljypitoisuuksien keskiarvot jokaisella näytteenotokerralla yhdeksän viikon ajalta. On selkeästi nähtävissä, että kaikissa reaktoreissa öljypitoisuus laski vähintään puoleen alkuperäisestä arvosta. Mielenkiintoista on kuitenkin se, että kontrollireaktoreissa öljyn hajoaminen oli tehokkainta ja niiden osalta saavutettiin 1000 ppm:n raja.



KUVIO 15. Reaktorikokeista otettujen suotopuristinsakkanäytteiden mineraaliöljypitoisuuksien kehitys ajan funktiona. Rinnakkaisten reaktoreiden pitoisuuksista on laskettu keskiarvot ja keskiarvojen keskivirheet

Käsittlemättömän suotopuristinsakan mineraaliöljypitoisuudeksi saatiin kolmen rinnakkaisen määrittelyn perusteella 4795 mg/kg. Kontrollireaktoreissa rinnakkaisten reaktoreiden pitoisuuksien keskiarvo oli viimeisellä näytteenotokerralla 794 mg/kg. Pystysuuntaisissa reaktoreissa loppupitoisuudeksi saatiin 2371 mg/kg ja sivusuuntaisissa 2325 mg/kg. Ämpärisä seisoenen suotopuristinsakan pitoisuus oli myös laskenut yhdeksässä viikossa yllättävän paljon, loppupitoisuus oli 1580 mg/kg. Kierrätetyissä nesteissä öljypitoisuudet

olivat hyvin pieniä. Yksittäisten näytteiden lasketut mineraaliöljypitoisuudet ovat liitteessä 6.

Selkeimmät erot reaktoreiden eri osista otetuissa näytteissä oli kontrollireaktoreissa, joissa haitta-ainepitoisuudet vähenivät parhaiten maan pintakerroksessa. Todennäköinen syy tähän on, että pinta oli kosketuksissa ilman kanssa, jolloin aerobisilla bakteereilla oli sopivat olosuhteet hajotukselle. Toinen todennäköinen syy on kevyimpien hiilivetyjen haihtuminen, mikä oli kontrolleissa helpompaa kuin muissa nesteellä kyllästyneissä reaktoreissa.

Reaktoreiden eri osista otettujen näytteiden pitoisuuksissa oli pieniä eroja myös reaktoreissa R1-R4, mutta on mielekkäämpää tarkastella näitä reaktoreita kokonaisuutena. Menetelmää ei ole tarkoitettu näin suurille pitoisuuksille, joten tulokset ovat suuntaa antavia. Lisäksi pienen, neljän gramman, näytekoon käyttö aiheutti epävarmuutta tuloksiin. Trendi kuitenkin selkeästi osoitti pitoisuuksien pienenemisen ajan kuluessa.

Kokeissa pyrittiin seuraamaan R1:een tehdyn nitraattilisäyksen vaikutusta hajotustoimintaan. Jos reaktoreiden R1 ja R2 pitoisuuksien keskiarvoja (LIITE 6.) verrataan keskenään viikosta 5 lähtien, ei voida sanoa, että nitraattilisäyksestä olisi ollut hyötyä haitta-aineen vähenemisessä. Päinvastoin reaktori R2 vaikuttaa toimineen paremmin. On mahdollista, että R1:ssä nitraattilisäys ja siihen yhdistetty virran suunnan vaihto aiheuttivat liian suuria muutoksia mikrobien elinolosuhteissa, jolloin ne eivät kyenneet tehokkaaseen hajotustoimintaan. Edelliseen liittyen on syytä huomioda, että kolmen ensimmäisen viikon aikana eli ennen nitraattilisäyksen aloittamista mineraaliöljypitoisuudet laskivat kuvion 15 perusteella kontrolleissa ja pystysuuntaisissa reaktoreissa samankaltaisesti.

Jatkuvalla ravinteiden lisäyksellä reaktoreihin R1-R4 ei tulosten perusteella ollut tehostavaa vaikutusta öljyjen hajoamisessa. Kontrolleihin lisättiin joka tapauksessa jonkin verran ravinneliuosta kosteuden säilyttämiseksi, joten sopiva ravinnelisäys saattoi vauhdittaa hajoamista verrattaessa kontrollien pitoisuuksia ämpärissä seisoneen suotopuristinsakan pitoisuuksiin. Ämpärissä seissyt sakka ei tosin ollut täysin vertailukelpoinen kontrolli reaktoreille, sillä sakkaa olisi pitänyt

olla saman verran ja kosteus olisi pitänyt säätää samalle tasolle kuin kontrollireaktoreissa.

Muutamista näytteistä tehdyt hiili- ja typpianalyysit osoittivat, että hiili-typpisuhde oli tarkasteltavassa maa-aineksessa melko hyvä (TAULUKKO 3.). Typpipitoisuus oli sopiva jo ämpäriässä seisonessa käsittelemättömässä suotopuristinsakassa, johon ei ollut lisätty ravinteita.

TAULUKKO 3. Suotopuristinsakasta määritettyjä hiili- ja typpipitoisuuksia.

Ensimmäiset näytteet ovat ämpäriässä seisonesta käsittelemättömästä sakasta ja reaktorinäytteet on otettu kokeiden loppupuolella.

Näyte	Hiili% /kuiva-aine	Rinnakkais- ten ka.	Typpi% /kuiva-aine	Rinnakkais- ten ka.	C:N
Ämpäri suotopuristinsakka	1,21		0,11		
Ämpäri suotopuristinsakka	1,17	1,19	0,13	0,12	9,8
Reaktori R1	1,25		0,13		
Reaktori R1	1,36	1,30	0,13	0,13	10,1
Reaktori R3	1,05		0,14		
Reaktori R3	1,08	1,06	0,10	0,12	8,7
Kontrolli K5	1,06		0,13		
Kontrolli K5	1,12	1,09	0,11	0,12	9,1

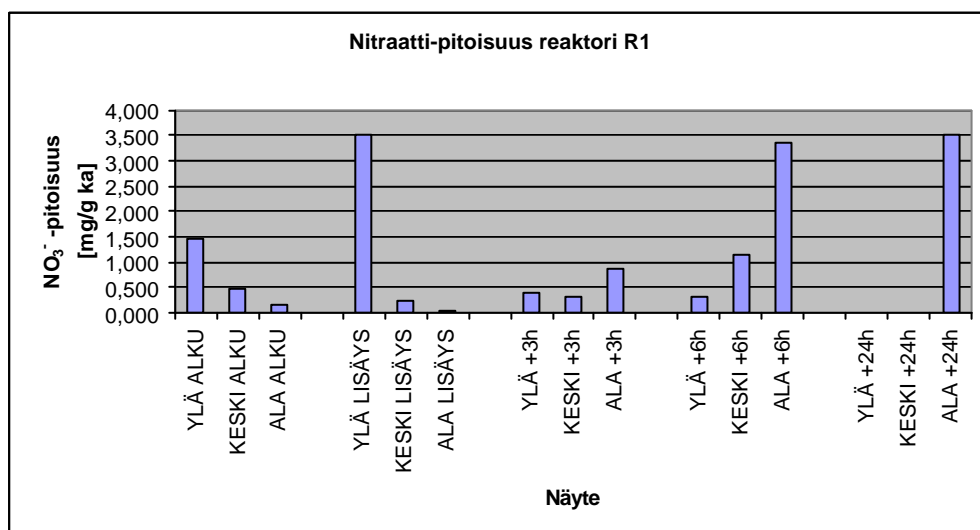
#### 6.2.5 Nitraatin kulkeutuminen

Kuviossa 16. (a-c) on esitetty nitraatin kulkeutumistestiin liittyvät tulokset reaktorissa R1. Nitraattipitoisuuksien muutokset suotopuristinsakkakerroksen eri osissa osoittavat selkeästi, että nitraatti kulkeutuu vuorokauden aikana sakkakerroksen läpi katodilta anodille. Tämä on positiivinen tieto pyrittäessä suuremmassakin mittakaavassa kuljettamaan ravinteita ja parantamaan nitraattilisäyksellä maa-aineskerroksen alaosien useasti anaerobisia olosuhteita. pH- ja redox-tulosten perusteella olosuhteet muuttuivat reaktorissa huomattavasti nitraattilisäyksen ja virran suunnanvaihdon seurauksena. Erityisesti reaktorin

alaosissa mutta myös keskellä sakkakerrosta pH laski ja samalla redox-potentiaali nousi. Vuorokauden kuluttua lisäyksestä mitatut pH-tulokset olivat erikoisen korkeita verrattuna edellisen vuorokauden aikana mitattuihin tuloksiin. On tietysti mahdollista, että pH-olosuhteet muuttuivat yön aikana happamasta emäksisen puolelle koko maa-aineskerroksessa, mutta myös näytteen edustavuudella voi olla merkitystä. Näytteet otettiin aina eri kohdasta reaktoria ja näytemäärä oli melko pieni, joten näytteenotto saattoi osua kohtaan, jossa olosuhteet olivat paikallisesti erilaiset kuin muualla reaktorissa.

Kuviossa 17. on vertailun vuoksi esitetty normaalitilanne reaktorissa R2. R2:een ei lisätty missään vaiheessa nitraattia, joten sitä ei ole siellä juuri lainkaan. pH- ja redox-olosuhteet pysyivät reaktorissa vuorokauden ajan hyvin vakaina ja odotetun kaltaisina eli pH-arvot nousivat sakkakerroksessa anodilta katodille mentäessä ja samalla redox-potentiaali pieneni.

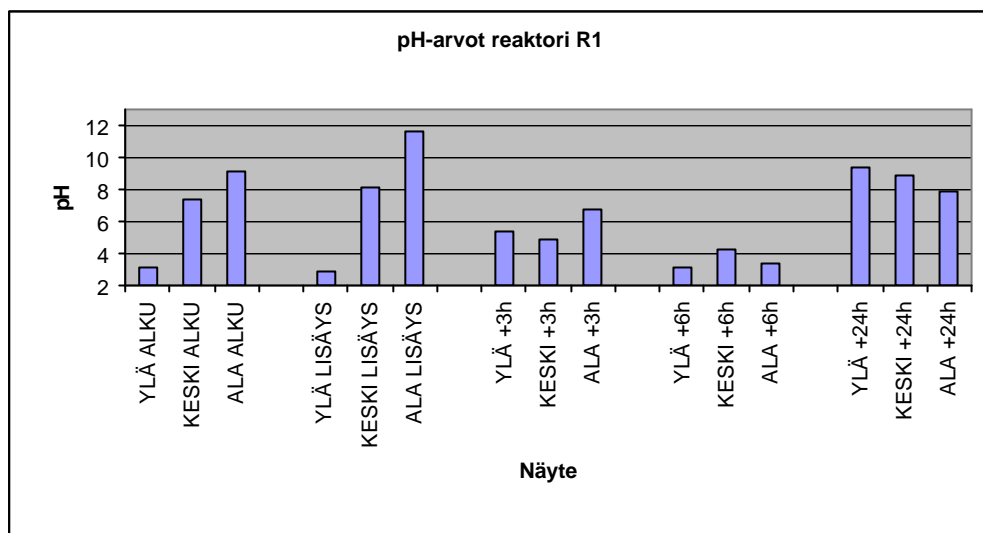
Nitraatin kulkeutuminen suotopuristinsakassa toimi hyvin, mutta kuten sanottu, nitraattilisäyksellä ei tässä tapauksessa voitu osoittaa olevan vaikutusta haitta-aineen hajoamisessa.



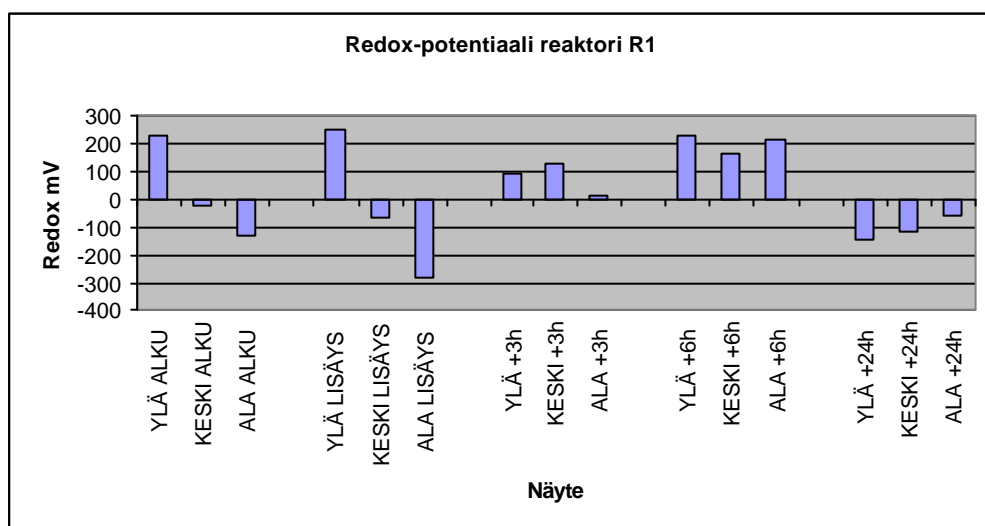
(a)

(jatkuu)

KUVIO 16. (jatkuu)

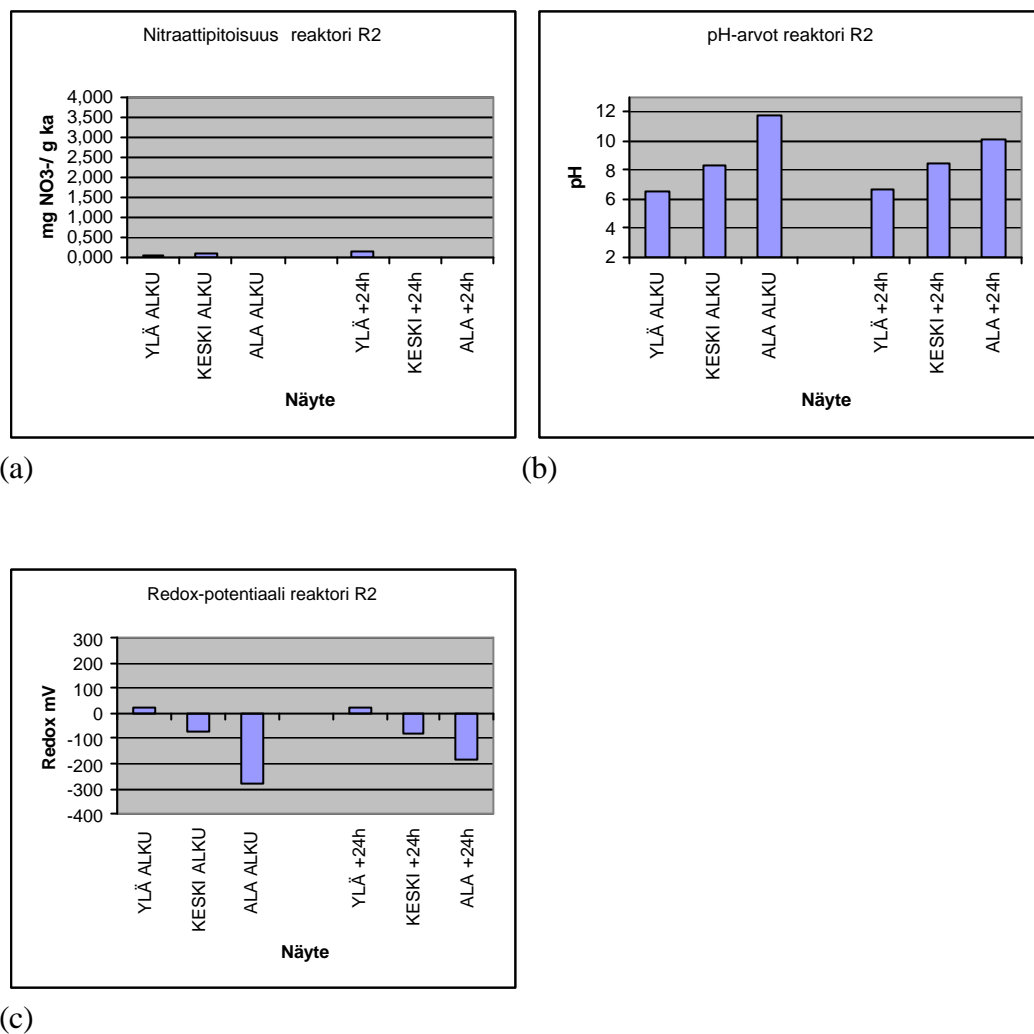


(b)



(c)

KUVIO 16. (a-c) Nitraatin kulkeutumiseen liittyvät tulokset reaktorissa R1.



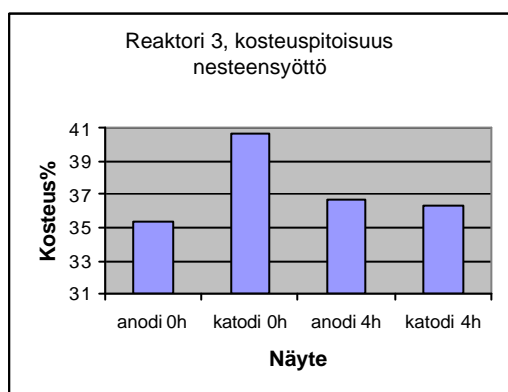
KUVIO 17. (a-c) Nitraatin kulkeutumiseen liittyvät tulokset reaktorissa R2.

### 6.2.6 Nesteen kuljetus sähkön avulla sivusuunnassa

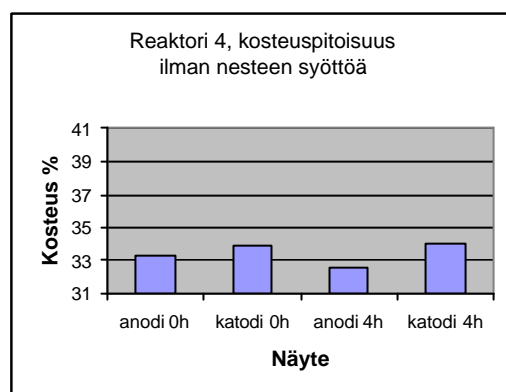
Kuviossa 18. on esitetty suo topuristinsakan kosteuspitoisuudet sivusuuntaisissa reaktoreissa anodilla ja katodilla, nesteensyötöllä (a) ja ilman syöttöä (b).

Reaktorissa R4, jossa nesteensyöttö kytkettiin pois päältä, havaitaan että anodilla maa-aines jonkin verran kuivui ja katodilla kostui neljän tunnin aikana. Tämä on suuntaa antava tulos sen suhteen, että elektro-osmoosi toimii myös sivusuunnassa. Neljän tunnin aikana ei kuitenkaan ehtinyt tapahtua suuria muutoksia. Reaktori R3 kuvaa normaalitilannetta, jossa kosteuspitoisuudet anodilla ja katodilla riippuvat nesteensyötöstä ja pois pumppaamisesta.

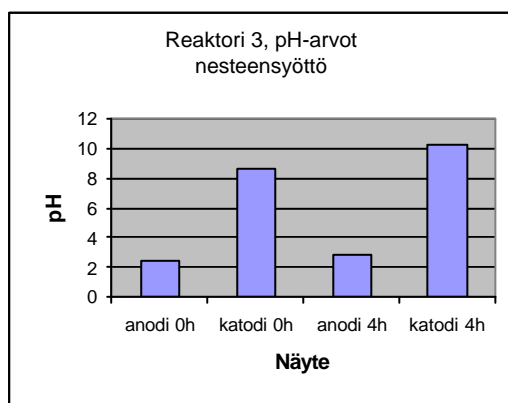
Kosteusnäytteet otettiin reaktoreiden pinnasta, sillä syvemmällä sähkön vaikutus todennäköisesti oli vähäisempi. Pohjalla reaktorit olivat hyvin märkiä ja jotta nesteenkuljetus toimisi paremmin, tarvittaisiin luultavasti suurempi virta ja poistoletkut tulisi sijoittaa syvemmälle kuin puoleen väliin testattavaa maakerrosta. Purettaessa koejärjestelyjä sivusuuntaisten reaktoreiden pohjat olivat todella märkiä ja olosuhteet pohjalla olivat luultavasti olleet kehnot mikrobitoimintaa ajatellen. Sivusuunnassa tapahtuva elektro-osmoosi kaipaa kehittelyä, jotta saadaan parannettua reaktorin alaosien olosuhteita. Näytteistä mitatut pH-tulokset eivät juuri poikkea toisistaan reaktoreissa R3 ja R4, ja ne ovat normaalitilanteen kaltaiset.



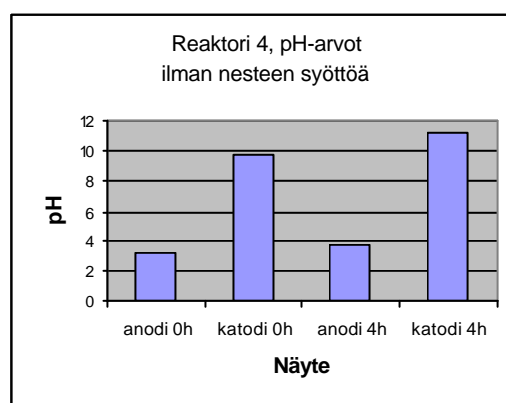
(a)



(b)



(c)



(d)

KUVIO 18. (a-d) Suotopuristinsakan kosteuspitoisuudet, pH-arvot sivusuuntaisissa reaktoreissa (a,c) nesteensyötöllä ja (b,d) ilman syöttöä



### 6.2.7 Yhteenveto tuloksista

Haitta-aineen vähenemisen kannalta saatiin siis yllättäviä tuloksia, kun kontrollireaktoreissa hajotus toimi paremmin kuin elektro-osmoosilla tehostetuissa reaktoreissa. Perusteluita odottamattomille tuloksille voisi olla se, että suotopuristinsakassa oli alun perin runsaasti mikrobeja, jotka todennäköisesti pystyivät käyttämään haitta-ainetta hiilen- ja energianlähteenään. Voidaan olettaa, että nämä hajotukseen kykenevät mikrobit olivat aerobisia, sillä hiilivedyt eivät hajoa hapettomissa olosuhteissa ja haitta-aineen pitoisuus oli sitä pienempi mitä paremmin maa-aines oli tekemisissä ilman kanssa. Tosin haihtumisen osuutta haitta-aineiden vähenemisessä ei voitu määrittää. On kuitenkin epätodennäköistä, että haitta-aineen väheneminen johtuisi merkittävästi haihtumisesta, sillä oletetut haitta-aineet, mineraaliöljyt, eivät ole kovin helposti haihtuvia bensiiniä lukuunottamatta. Vaikka mineraaliöljymäärityksessä olisi ollut mukana helposti haihtuvia bensiinin hiilivetyjä, ne eivät olisi vaikuttaneet kokonaispitoisuutta osoittavien integroitujen piikkien pinta-alaan, sillä ne tuskin näkyisivät integroitavalla alueella. Eri hiilivetyjen tunnistaminen olisi vaatinut tarkempaa analytiikkaa, jonka perusteella olisi voitu arvioida öljylaatujen haihtumis- ja hajoamisominaisuuksia.

Merkittävimiksi tekijöiksi haitta-aineen hajoamisessa nousivat aerobisuus, sopiva kosteus ja stabiilit olosuhteet. Jatkuva nesteensyöttö ei luultavasti sovellu ainakaan hyvin tiiviille maa-ainekselle vaan nesteensyöttöä voisi jaksottaa, jotta reaktori pääsisi välillä kuivumaan ja ilmastumaan. Laboratoriomallinnus tapahtui sisätiloissa ja esimerkiksi kontrollireaktoreissa lämpötilat pysyivät koko kokeen ajan 20 °C:ssa. Jotta olisi voitu tutkia lämpötilan vaikutusta hajotustoiminnan tehokkuuteen, olisi täytynyt sijoittaa vertailukontrolli kylmään tilaan. Joka tapauksessa on todennäköistä, että sähköllä on tärkeä lämmittävä vaikutus, kun puhdistus toteutetaan ulko-olosuhteissa.

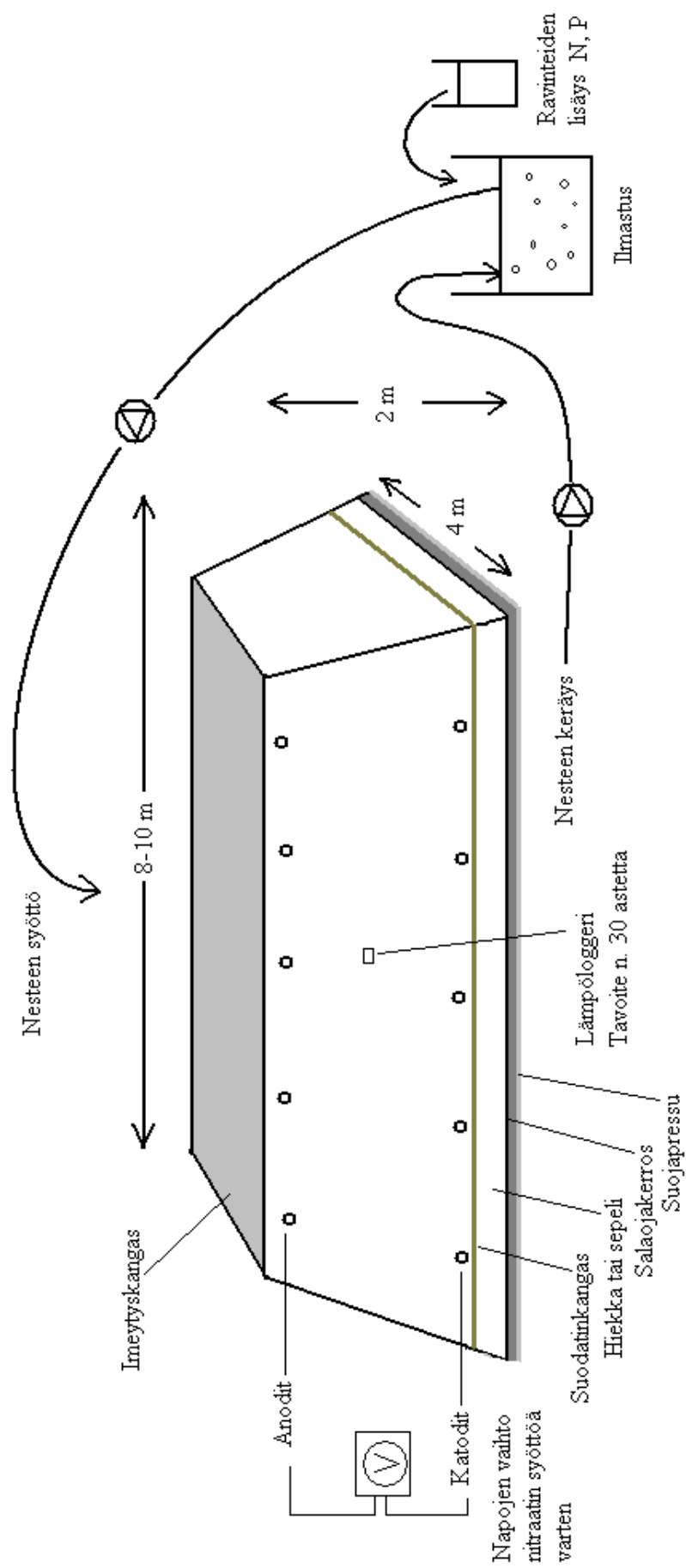
## 7 PILOTMITTAKAAVAN SUUNNITELMA VIRKKALAAAN

Virkkalan maanpuhdistusyksikössä tullaan rakentamaan pilotmittakaavan puhdistuskokeilu maan pesuprosessista syntyvälle suotopuristinsakalle. Koe toteutetaan kylmässä hallissa, minkä vuoksi puhdistuksen ajankohdaksi valittiin myöhempi kevät, jolloin hallissa säilytetty sakka on ehtinyt sulaa. Myös kierrätettävän nesteen sulana pysyminen oli huomioitava ajankohtaa valittaessa.

Puhdistus on tarkoitus toteuttaa käyttäen hyväksi biologista hajoamista ja elektrokinetiikkaa. Ennen käsittelyn aloittamista eri pesueristä tulevat sakat homogenisoidaan haitta-ainepitoisuuksien tasoittamiseksi. Osa homogenisoidusta sakasta jätetään halliin seisomaan sellaisenaan, jolloin se toimii vertailukohteena käsiteltävälle suotopuristinsakkaerälle.

Todennäköisin tapa toteuttaa puhdistuskoe on sijoittaa käsiteltävä sakka hallissa kahdella betoniseinällä erotettuun tilaan. Suorakaiteen muotoisen tilan pituus on noin kymmenen metriä ja leveys neljä metriä. Käsiteltävän suotopuristinsakan määrä voisi siten olla noin  $50 \text{ m}^3$ , kun koeaumasta rakennetaan kahden metrin korkuinen. Kuviossa 19. on esitetty Virkkalassa toteutettavan koejärjestelyn rakenne.

Rakennelman pohjalle levitetään pressu, jonka päälle asetetaan salaojaputket. Seuraavaksi laitetaan kerros karkeaa hiekkaa, joka erotetaan päälle kasattavasta suotopuristinsakasta suodatinkankaalla. Alaelektrodit eli teräksestä valmistetut tangot sijoitetaan karkean kerroksen ja suotopuristinsakkakerroksen väliin. Yläelektrodit sijoitetaan sakkakerroksen yläosaan. Koeauman päälle laitetaan vettä läpäisevä kangas, jonka tarkoituksena on levittää neste tasaisesti koko pintalalle. Maa-ainesmassan keskelle sijoitetaan lämpöloggeri, joka mittaa ja tallentaa maa-aineksen sisällä olevan lämpötilan, jotta sitä voidaan seurata.



KUVIO 19. Virkkalassa toteutettavan koepuhdistuksen rakenne

Koeauman päälle pumpataan jaksoittain ravinnepitoista (fosfori ja typpi) nestettä siten, että suotopuristinsakka saa välillä kuivua. Sähkön avulla auma pidetään lämpimänä, tavoitteena 30 °C. Suotopuristinsakan läpi kulkeutunut neste kerätään kuution kokoiseen tankkiin, jossa nestettä ilmastetaan pumpun avulla ja tarvittaessa lisätään ravinteita. Toinen vaihtoehto nesteen keräystä varten on lattiakaivo, jonka vetoisuus on vajaa kuutio. Neste valuisi omalla painollaan kaivoon lattiassa olevan kallistuksen vuoksi. Tällöin on huomioitava, että kaivoon ei valu muita vesiä. Alkuvaiheessa suotopuristinsakan läpi tulleelle nesteelle voidaan tehdä öljynerotus, jos siihen on tarvetta. Koeaumassa voidaan haluttaessa toteuttaa nitraattilisäys ja virran suunnan vaihto, jolloin anodilla (pohjalla) pyritään tuottamaan elektrolyyttisesti happea syötettäväksi maahan.

Koeaumasta tullaan ottamaan näytteitä, joista seurataan seuraavia parametreja: hiilivetypitoisuus, pH, happi ja redox, lämpötila, mikrobitiheys, nesteen kulkeutumisenopeus maassa ja maan sekä kierrätettävän nesteen ravinnepitoisuus.

## 8 JOHTOPÄÄTÖKSET JA SUOSITUKSET

Laboratoriomallinnusten perusteella biotekninen elektro-osmoosikäsitely soveltuu maan pesuprosessista syntyvän suotopuristinsakan jatkokäsittelymenetelmäksi, mutta se vaatii jonkin verran säätöä.

Suotopuristinsakan soveltavuuden testaamiseen käytetyt laboratoriomallinnukset antoivat tärkeää tietoa sakan ominaisuuksista ja hajottavien mikrobien olosuhdevaatimuksista. Putkikokeet toimivat hyvin lyhyenä esikokeena, jolla voitiin testata suotopuristinsakan ominaisuuksia nesteen sekä mikrobien ja ravinteiden kulkeutumisen suhteen. Putkikokeissa tulee kuitenkin kiinnittää huomiota nopeasti muuttuviin pH-olosuhteisiin, jotta todella voidaan selvittää mikrobien kulkeutumista putkessa ilman, että mikrobit kuolevat ennen aikojaan.

Eräs tärkeä tulos laboratoriomallinnuksista oli, että elektro-osmoosilla pystytään tehokkaasti kuljettamaan ravinteita suotopuristinsakan kaltaisessa hyvin tiiviissä maa-aineksessa. Positiivinen tulos oli myös se, että suotopuristinsakassa itsessään oli runsaasti mikrobeja, jolloin niitä ei tarvitsisi lisätä. Ilmeisesti sakkaan kehittyi oma mikrobipopulaatio sakan seisoessa hallissa.

Vaikka haitta-aineen hajoaminen oli tehokkainta reaktoreissa, joihin lisättiin vain vähän ravinneliuosta eikä kytketty sähköä ollenkaan, ravinnelisäyksestä tai sähköön lämmittävästä vaikutuksesta tuskin on haittaa suuremmassa mittakaavassa. Bioremediaation tehon parantamiseksi olisi selvitettävä suotopuristinsakan puhdistumista edistävät tekijät tarkemmin, jotta olosuhteet pystytään optimoimaan. Lisäksi olisi mielenkiintoista jollakin tavalla seurata haihtumisen osuutta haitta-aineiden vähenemisessä reaktorikokeissa.

Nähtäväksi jää, kuinka suotopuristinsakan puhdistaminen käytännössä onnistuu, sillä suuressa mittakaavassa ja ulko-olosuhteissa voi tulla esiin täysin uudenlaisia ongelmia. Virkkalan maanpuhdistusyksikössä toteutettavan puhdis tuskokeilun jälkeen voidaan todeta kuinka hyvin laboratoriomallinnuksissa esiin tulleiden asioiden soveltaminen suurempaan mittakaavaan onnistui. Puhdistuskokeilun

tulosten perusteella voidaan myös arvioida onko elektro-osmoosi tulevaisuudessa yrityksen kannalta kannattava suo topuristinsakan jatkokäsittelymenetelmä.

## LÄHTEET

- Adriano, D.C., Bollag, J.M., Frankenberger, Jr., W.T. & Sims, R.C. 1999. Bioremediation of contaminated soils. American Society of Agronomy, Inc., Agronomy;37.
- Finnenco Ympäristökonsultointi. Bio-Häme-hanke. 2003. Selvitys likaantuneen maaperän ja pohjaveden biotekniseen kunnostukseen liittyvistä tutkimus- ja kehitystarpeista.
- FRTR. Electrokinetic separation [verkkodokumentti], 2001 [viitattu 24.3.2006]. Saatavissa: [http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4\\_6.html](http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_6.html)
- ISO TR 11046, First edition 1994-06-01, Soil quality-Determination of mineral oil content-Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method.
- Keppo, M. Suullinen tiedonanto. 21.2.2006.
- Keppo, M. Sähköpostitiedustelu. 9.4.2006.
- Kostia, S., Suni, S. 2003. Biotekninen maaperän puhdistus, teoksesta Ympäristönsuojelun Biotekniikka. Laukkanen, T. (toim), Hartikainen, T., Kostia, S., Rautio, M., Mikkelin ammattikorkeakoulu, Mikkeli.
- Latostenmaa, P., Sillanpää, M., Määttä, R., Hurme, M. 2000. Maaperä puhtaaksi sähköllä. Ympäristö ja terveys-lehti 9/2000. 21-25.
- Penttinen, R. 2001. Maaperän ja pohjaveden kunnostus- yleisimpien menetelmien esittely. Helsinki: Suomen Ympäristökeskus, Suomen Ympäristökeskuksen moniste-sarja; 227.
- Puolanne, J. Pyy, O., Jeltsch, U. (toim.) 1994. Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa. (Saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojekti; loppuraportti,) Ympäristöministeriö, ympäristönsuojeluo sasto, muistio 5.
- Relander, A., Aho, J., & Korkealaakso, J. 1999. Saastuneen maaperän ja pohjaveden in-situ puhdistusmenetelmät, Katsaus kansainväliseen tarjontaan ja sovelluksiin. VTT tiedotteita. Valtion teknillinen tutkimuskeskus. Espoo.
- Romantschuk, M., Sarand, I., Petänen, T., Peltola, R., Jonsson-Vihanne, M., Koivula, T., Yrjälä, K., Haahtela, K. 2000. Means to improve the effect of in situ bioremediation of contaminated soil: an overview of novel approaches. Environmental Pollution 107. 179-185.
- Romantschuk, M., Suni, S. 2004. Mobilisation of bacteria in soils by electro-osmosis. FEMS Microbiology Ecology 49. Elsevier B.V. 51-57.
- Salvor Oy. Pesutekniikka [verkkodokumentti]. 2004 [viitattu 4.4.2006]. Saatavissa: [http://www.salvor.fi/palvelut/pilaantuneet\\_maat/kasittelymenetelmat/pesutekniikka.htm](http://www.salvor.fi/palvelut/pilaantuneet_maat/kasittelymenetelmat/pesutekniikka.htm)
- Salvor Oy. Pesulaitteisto [verkkodokumentti]. 2004 [viitattu 4.4.2006]. Saatavissa: [http://www.salvor.fi/palvelut/pilaantuneet\\_maat/kasittelymenetelmat/pesulaitteisto.htm](http://www.salvor.fi/palvelut/pilaantuneet_maat/kasittelymenetelmat/pesulaitteisto.htm)
- Tuomi, P., Vaajasaari, K. 2004. Monitoroidun luontaisen puhdistumisen (MPL) käyttö pilaantuneiden alueiden kunnostuksessa 681. Suomen Ympäristökeskus, Helsinki.
- Työterveyslaitos. OVA-ohje: Kevyt polttoöljy [verkkodokumentti]. 2005 [viitattu 7.3.2006]. Saatavissa: <http://www.ttl.fi/internet/ova/kepoltto.html>

Työterveyslaitos. OVA-ohje: Raskas polttoöljy [verkkodokumentti]. 2005 [viitattu 7.4.2006]. Saatavissa: <http://www.occuphealth.fi/internet/ova/rapoltto.html>



## LIITTEET

## LIITE 1.

Mikrobien rikastukseen käytetyt liuokset

M9 -alusta (5x)	
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	30 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	15 g
NH <sub>4</sub> Cl	5 g
NaCl	2,5 g
Tislatulla vedellä litraksi	

1 M MgSO<sub>4</sub>

0,1 M CaCl<sub>2</sub>

Rikastuksen valmistus	
M9 (5x)	100 ml
1 M MgSO <sub>4</sub>	1 ml
0,1 M CaCl <sub>2</sub>	1 ml
maa+vesilietettä	100 ml
Tislatulla vedellä litraksi	

Kasvatus erlenmeyerpulloissa (200-300 ml/ pullo) ja ravistelussa 16 °C:ssa.  
Kasvatukseen lisätään välillä dieseliä (2-4 ml).

## LIITE 2.

Sisäinen standardiliuos eli uuttoliuos	
n-tetrakontaani	30 mg
n-nonaani	30 µl
n-heksaanilla litraksi	

Ensin punnitaan n-tetrakontaani ja liuotetaan se sopivaan määrään n-heksaania, jonka jälkeen lisätään n-nonaani ja täytetään merkkiin asti n-heksaanilla. Säilytys huoneenlämmössä.

## Standardien valmistus

Kantaliuos (10 240 mg/l)

Punnitaan tarkasti noin 50 mg lisäaineetonta dieselöljyä 5 ml:n mittapulloon ja täytetään merkkiin asti sisäisellä standardiliuoksella

## Kalibrointistandardilaimennokset

Standardiliuos	Pitoisuus	Pipetoidaan kantaliuosta ampulliin
Std 1	0 mg/l	0 µl
Std 2	10,24 mg/l	1,5 µl
Std 3	51,2 mg/l	7,5 µl
Std 4	256 mg/l	37,5 µl
Std 5	460,8 mg/l	67,5 µl
Std 6	665,6 mg/l	97,5 µl
Std 7	870,4 mg/l	127,5 µl
Std 8	1075,2 mg/l	157,5 µl

Ampullit täytetään 1,5 ml:n merkkiin sisäisellä standardiliuoksella.

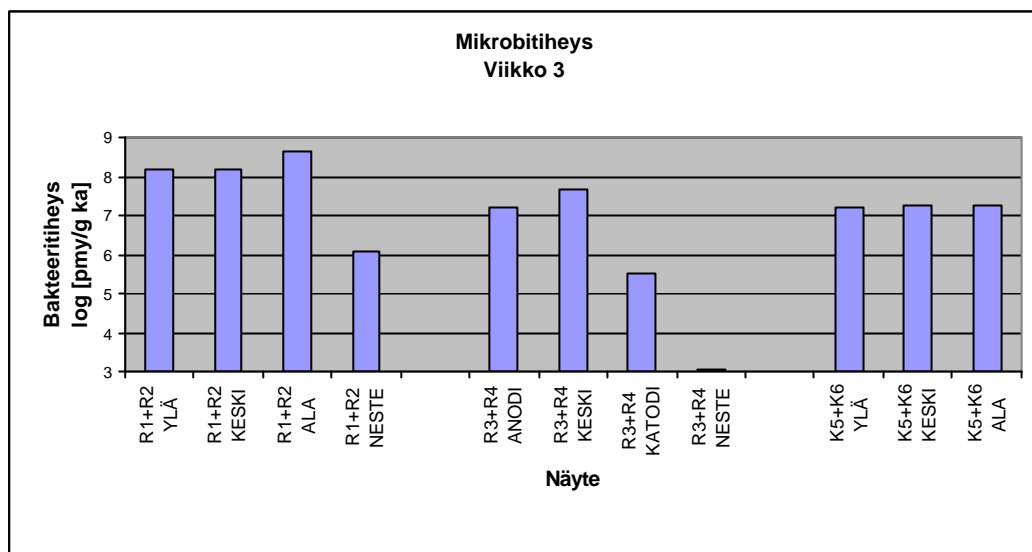
## Laadunvalvontanäytteen valmistus

Kantaliuos (10 300 mg/l)

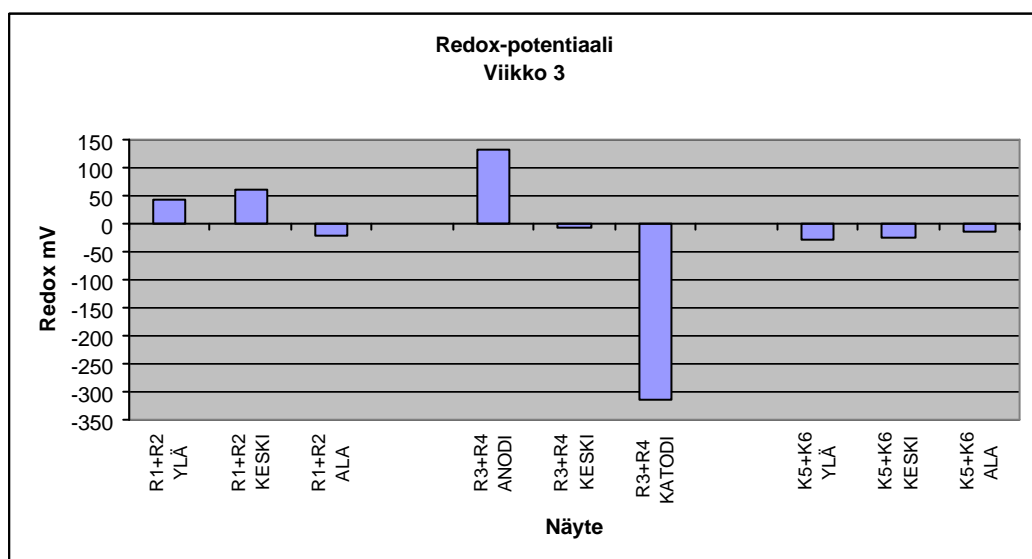
Punnitaan tarkasti noin 50 mg lisäaineellista dieselöljyä 5 ml:n mittapulloon ja täytetään merkkiin asti sisäisellä standardiliuoksella.

Pipetoidaan 30 µl kantaliuosta ampulliin ja täytetään merkkiin asti sisäisellä standardiliuoksella. Pitoisuus 206 mg/l.

## LIITE 3.

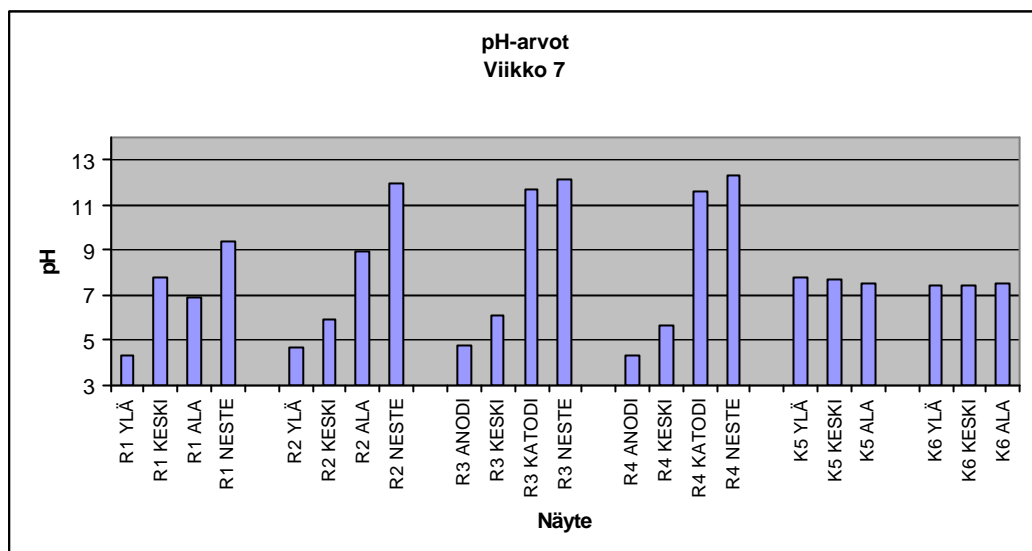


(a)

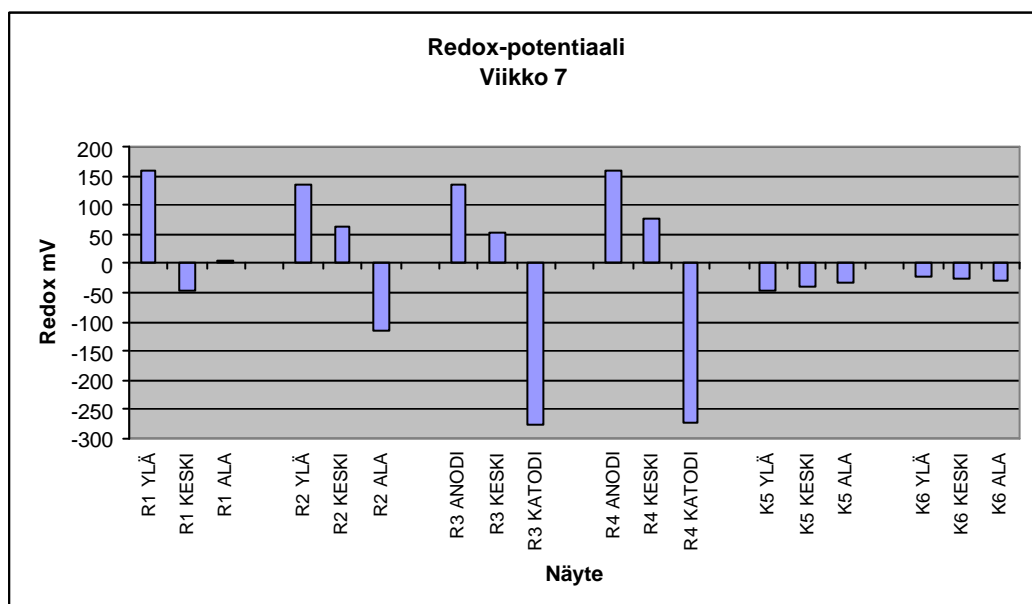


(c)

KUVIO 20. Reaktorikokeiden tuloksia kolmen viikon kuluttua kokeen aloittamisesta



(a)



(b)

KUVIO 21. Reaktorikokeiden tuloksia seitsemän viikon kuluttua kokeen aloittamisesta

## LIITE 4.

NÄYTE	Mikrobimäärät pmy/g ka			
	Viikko 1	Viikko 3	Viikko 5	Viikko 9
R1 ylä				$2,98 \times 10^5$
R1 keski				$1,79 \times 10^6$
R1 ala				$2,90 \times 10^5$
R1 neste ( $\text{ml}^{-1}$ )	$1,4 \times 10^4$	$2,47 \times 10^6$		
R2 ylä	$1,84 \times 10^8$	$1,58 \times 10^8$	$1,25 \times 10^8$	$2,07 \times 10^7$
R2 keski	$2,12 \times 10^8$	$1,55 \times 10^8$	$1,20 \times 10^8$	$1,86 \times 10^8$
R2 ala	$1,68 \times 10^8$	$4,23 \times 10^8$	$8,47 \times 10^7$	$4,07 \times 10^7$
R2 neste ( $\text{ml}^{-1}$ )	$1,4 \times 10^3$	yli		
R3 anodi				$2,90 \times 10^6$
R3 keski				$1,91 \times 10^7$
R3 katodi				$1,61 \times 10^5$
R3 neste ( $\text{ml}^{-1}$ )	0	0		
R4 anodi	$1,00 \times 10^8$	$1,59 \times 10^7$	$1,11 \times 10^7$	$1,04 \times 10^6$
R4 keski	$1,32 \times 10^7$	$4,84 \times 10^7$	$3,59 \times 10^7$	$3,93 \times 10^7$
R4 katodi	$3,56 \times 10^5$	$3,30 \times 10^5$	$2,13 \times 10^7$	$1,38 \times 10^6$
R4 neste ( $\text{ml}^{-1}$ )	$1,5 \times 10^4$	$1,2 \times 10^3$		
K5 ylä				
K5 keski				
K5 ala				
K6 ylä	$1,72 \times 10^7$	$1,67 \times 10^7$	$1,93 \times 10^7$	$1,70 \times 10^7$
K6 keski	$1,68 \times 10^7$	$1,75 \times 10^7$	$1,12 \times 10^7$	$1,91 \times 10^7$
K6 ala	$7,00 \times 10^6$	$1,79 \times 10^7$	$1,90 \times 10^7$	$1,24 \times 10^7$
Alkumaa	$3,6 \times 10^7$			

Viikoilla 1, 3 ja 5 rinnakkaisten reaktoreiden näytteet yhdistettiin mikrobimäärityksiä varten. Viikolla 9 mikrobimääritykset tehtiin erikseen kaikista sähköllä varustetuista reaktoreista. Nesteistä mikrobimääritykset tehtiin erikseen reaktoreista R1-R4.

## LIITE 5.

PVM	Reaktori 1	Reaktori 2	Reaktori 3	Reaktori 4	Kontrolli 5	Kontrolli 6	HUOMI
9.1.	1,8	1,8	1,8	1,8	1,2	1,2	K5 ja K6 nestettä lisätty 2 dl kerrallaan kummes nestettä tuli läpi
10.1.		0,6	2,1	2,1			R2, R3, R4 vuotavat
11.1.	1				0,2	0,2	R3 ja R4 nestettä tullut läpi, kuplitus ja kierrätys käynnin
12.1.			0,5	0,5			
13.1.					0,2	0,2	R1 ja R2 nestettä tullut läpi, kuplitus ja kierrätys käynnin
16.1.		0,5			0,2	0,2	R2 vuotaa
18.1.	0,2	0,2	0,2	0,2			
19.1.		0,2					
20.1.	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	
23.1.	0,2	0,4	0,4	0,4			
24.1.		0,2			0,2	0,2	
26.1.	0,2	0,2	0,1	0,1			
27.1.	0,1	0,3	0,2	0,2			
30.1.	0,2	0,2	0,2	0,2			
1.2.	0,1	0,2	0,125	0,125			
3.2.	0,25	0,25	0,25	0,25	0,2	0,2	R1 vaihdettu uusi anodilevy
6.2.	Nitraattili- säys 3x0,2						R2 vaihdettu uusi anodilevy
7.2.		0,2	0,2	0,2			
10.2.	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	
13.2.	Nitraattili- säys 3x0,2	0,1	0,1	0,1			

15.2.	0,1 rav.luos 0,2 vettä	0,1 rav.luos 0,2 vettä	0,1 rav.luos 0,2 vettä	0,1 rav.luos 0,2 vettä				
17.2.					0,2		0,2	
20.2.	0,15 vettä	0,15 vettä	0,15 vettä	0,15 vettä				
	0,1 rav.luos	0,1 rav.luos	0,1 rav.luos	0,1 rav.luos				
21.2.	0,1 vettä	0,1 vettä	0,1 vettä	0,1 vettä				
22.2.	Nitraattili- säys 3x0,2							
24.2.								R1 ja R2 vaihdettu uudet anodilevyt
27.2.	0,2 vettä	0,2 vettä	0,2 vettä	0,2 vettä				R3 ja R4 vaihdettu uudet anodilevyt
28.2.	0,2 vettä	0,2 vettä	0,2 vettä	0,2 vettä				
2.3.	0,1 vettä	0,1 vettä	0,1 vettä	0,1 vettä				R1 virran suunta vaihdettu vuorokaudeksi
3.3.	0,25 vettä	0,1 rav.luos 0,1 vettä			0,2		0,2	
8.3.	0,2 vettä	0,2 vettä		0,1 vettä				
9.3.	0,2 nitraatti- luos		0,1	0,1				R1 nitraattinkulkeutumisesta
10.3.		0,1 rav.luos	0,1 rav.luos	0,1 rav.luos				
		0,1 vettä	0,1 vettä	0,1 vettä	0,2		0,2	
13.3.	0,25	0,25	0,25	0,25				
	0,1 rav.luos	0,1 rav.luos	0,1 rav.luos	0,1 rav.luos				
15.3.	0,1 vettä	0,1 vettä	0,1 vettä	0,1 vettä				
	0,05	0,05	0,05	0,05				
17.3.	rav.luos 0,1	rav.luos 0,1	rav.luos 0,1	rav.luos 0,1	0,2		0,2	
20.3.	Nitraattili- säys 3x0,2							
YHTEENSÄ	8,85	8,1	8,325	8,425	3,4		3,4	3,4

## LIITE 6.

NÄYTE	PITOISUUS (mg/kg ka)	KESKIARVO	HUOM!
Suotopuristinsakka alku (3.1.2006)			
Näyte 1	3758,7		
Näyte 2	5584,8		
Näyte 3	5041,8	4795,1	
Suotopuristinsakka ämpäri (6.3.2006)			
Näyte 1	1776,3		Sakka seisonut ämpärissä noin yhdeksän viikkoa
Näyte 2	1382,7	1579,5	
Viikko 1			
R1+R2 y	3109,6		
R1+R2 k	4958,8		
R1+R2 a	3639,9	3902,8	
R3+R4 anodi	5533,1		
R3+R4 keski	5482,4		
R3+R4 katodi	5702,4	5572,6	
K5+K6 y	2713,9		
K5+K6 k	3812,6		
K5+K6 a	4762,8	3763,1	
Viikko 3			
Neste R1	15,7		
Neste R2	15,9		
Neste R3	16,0		
Neste R4	17,3		
R1+R2 y			Putki hajosi
R1+R2 k	3507,5		
R1+R2 a	1189,3	2348,4	
R3+R4 anodi	3877,7		
R3+R4 keski	1510,6		
R3+R4 katodi		2694,2	Putki hajosi
K5+K6 y	1463,2		
K5+K6 k			Putki hajosi
K5+K6 a	3549,4	2506,3	
Viikko 5			
R1 y	2449,6		
R1 k	2520,0		
R1 a	3088,6	2686,0	
R2 y	1820,6		
R2 k	1566,2		
R2 a	1569,4	1652,1	
R3 anodi	1739,0		
R3 keski	3825,2		
R3 katodi	2678,8	2747,7	
R4 anodi	2556,8		
R4 keski	2661,5		
R4 katodi	2397,8	2538,7	
K5 y	766,4		
K5 k	1329,9		
K5 a	1328,3	1141,6	



K6 y	719,2		
K6 k	1398,8		
K6 a	2389,0	1502,3	
Viikko 7			
R1 y	3008,1		
R1 k	2981,1		
R1 a	3307,8	3099,0	
R2 y	1196,5		
R2 k	1309,7		
R2 a	2995,2	1833,8	
R3 anodi	2923,6		
R3 keski	2968,1		
R3 katodi	2666,5	2852,7	
R4 anodi	2976,7		
R4 keski	2828,8		
R4 katodi	2872,3	2892,6	
K5 y	858,4		
K5 k	1377,2		
K5 a	1605,9	1280,5	
K6 y	1052,9		
K6 k	1065,2		
K6 a	1545,4	1221,1	
Viikko 9			
R1 y	1791,6		
R1 k	2904,6		
R1 a	2963,3	2553,2	
R2 y	2848,9		
R2 k	1021,2		
R2 a	2694,3	2188,1	
R3 anodi pinta	2726,7		
R3 keski pinta	2940,0		
R3 katodi pinta	2363,1	2676,6	
R3 anodi pohja	3236,7		
R3 keski pohja	1415,4		
R3 katodi pohja	2168,6	2273,6	
R4 anodi pinta	3141,6		
R4 keski pinta	1369,0		
R4 katodi pinta	1843,3	2118,0	
R4 anodi pohja	3406,8		
R4 keski pohja	1100,0		
R4 katodi pohja	2194,3	2233,7	
K5 y	288,1		
K5 k	481,0		
K5 a	1820,0	863,1	
K6 y	394,8		
K6 k	550,9		
K6 a	1231,5	725,7	