

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Ympäristötekniikka

Tutkintotyö

Marika Ruhanen

**ÖLJYHIILIVEDYILLÄ PILAANTUNEEN MAAPERÄNÄYTTEEN
BIOKUNNOSTUKSEN MENETELMÄVERTAILU**

Työn ohjaaja
Työn teettäjä
Tampere 2007

Lehtori Eeva-Liisa Viskari
Doranova Oy, valvojana DI Ari Laitinen ja Ins. Jarno Laitinen

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Ympäristötekniikka

Ruhanen, Marika

Öljyhiilivedyillä pilaantuneen maaperänäytteen biokunnostuksen menetelmävertailu

Tutkintotyö

47 sivua + 13 liitesivua

Työn ohjaaja

Lehtori Eeva-Liisa Viskari

Työn teettäjä

Doranova Oy, valvojana DI Ari Laitinen ja Ins. Jarno Laitinen

Kesäkuu 2007

Hakusanat

biologinen puhdistaminen, biohajoaminen, pilaantunut maaperä, öljy

TIIVISTELMÄ

Tässä tutkintotyössä vertailtiin laboratoriomittakaavassa neljän eri menetelmän vaikutusta öljyhiilivedyillä pilaantuneen maanäytteen biologiseen puhdistamiseen. Vertailtavina menetelminä oli kaksi kaupallista valmistetta ja kaksi Doranova-menetelmää, joiden tarkoituksena oli kiihdyttää mikrobien toimintaa öljyhiilivetyjen biohajotuksessa. Verrokkina käytettiin maanäytettä, jolle ei tehty biohajotusta kiihdyttäviä toimia, joten se kuvasi öljyhiilivetyjen luontaista biohajoamista. Tutkimuksen alussa ja lopussa maanäytteistä analysoitiin öljyhiilivedyt (C10–C40) ja biohajotuksen edistymistä seurattiin tutkimusten aikana CO₂ -päästömittauksin. Työ suoritettiin aerobisissa olosuhteissa kahdessa lämpötilassa (7 °C ja 20 °C), joista ensimmäinen on maaperän vuotuinen keskimääräinen lämpötila Suomessa. Pilaantunut maanäyte oli peräisin vanhan huoltoaseman kunnostusalueelta. Tutkimus kesti 4,5 kuukautta ja se suoritettiin Tampereen ammattikorkeakoulun tiloissa 8.12.2006–17.4.2007. Työn toimeksiantajana oli Doranova Oy.

Tutkimusten tuloksena oli, että Doranova 2 -menetelmällä saavutettiin paras puhdistustulos. Se kiihdytti luontaista biohajoamista 19 % 7 °C lämpötilassa ja 47 % 20 °C lämpötilassa. Doranova 1 -menetelmän puhdistustulos oli melkein sama, mutta Doranova 2 -menetelmä saavutti tulokset lyhyemmässä ajassa. Huonoiten biohajoamista kiihdyttivät kaupalliset valmisteet, joiden vaikutus jäi alle 16 % molemmissa lämpötiloissa. Työn tuloksia voidaan hyödyntää öljyhiilivedyillä pilaantuneen maan kunnostuksessa.

TAMPERE POLYTECHNIC

Chemical engineering

Environmental engineering

Ruhanen, Marika Bioremediation of oil contaminated soil sample

Engineering Thesis 47 pages, 13 appendices

Thesis Supervisors Senior Lecturer Eeva-Liisa Viskari

Commissioning Company Doranova Oy. Supervisor: DI Ari Laitinen, Jarno Laitinen

June 2007

Keywords bioremediation, biodegradation, contaminated soil, oil

ABSTRACT

This thesis compares four different bioremediation methods in enhancing biodegradation of oil contaminated soil sample. The methods compared were two commercial products and two so called Doranova methods. Blank sample was also included to research series. In the beginning and at the end of study oil hydrocarbons (C10–C40) were analyzed from the samples. Progress of biodegradation was monitored by measuring sample CO₂ formation during the test. Study was performed in aerobic conditions in two temperatures 7 °C and 20 °C. Average annual soil temperature in Finland is 7 °C. Oil contaminated soil sample was from remediation site of old fuelling station. Study duration was 4,5 months and it was performed at Tampere Polytechnic, University of Applied Sciences. Study was commissioned by Doranova Oy.

Result of this study was that Doranova 2 method enhanced natural biodegradation 19 % at 7 °C and 47 % at 20 °C temperature. Commercial product enhanced natural biodegradation less than 16 % in both temperatures. These results can be utilized in remediation of oil contaminated soils.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

1 JOHDANTO	5
2 HIILIVEDYT	7
2.1 ÖLJYN KOOSTUMUS	9
2.2 ÖLJYN KULKEUTUMINEN JA YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET MAAPERÄSSÄ JA VESISTÖSSÄ.....	11
3 MIKROBIT JA MAAPERÄ	12
3.1 MAAN MIKROBIT	12
3.2 HIILIVETYJEN BIOHAJOAMINEN MIKROBIEN KAUTTA	13
3.3 MIKROBIEN KASVUUN JA ÖLJYN BIOHAJOTUKSEEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT	16
4 MAAPERÄN PUHDISTAMINEN	19
4.1 BIOLOGISET PUHDISTUSMENETELMÄT MAAPERÄN PUHDISTAMISESSA.....	20
4.1.1 <i>In-situ-puhdistusmenetelmiä</i>	20
4.1.2 <i>Ex-situ puhdistusmenetelmiä</i>	24
4.2 BIOLOGISTEN IN-SITU-PUHDISTUSMENETELMIEN SOVELTUVUUS SUOMEN OLOSUHTEISIIN....	26
4.3 PILAANTUNEEN MAAN TUTKIMINEN JA KUNNOSTUS	27
5 MENETELMÄT	33
5.1 MENETELMÄN KUVAUS	33
5.2 TYÖN SUORITUS.....	34
6 TULOKSET	36
7 PÄÄTELMÄT.....	43
LÄHTEET.....	45
LIITTEET	
1 Valmisteiden ja menetelmien sisältö	
2 DoBact -menetelmä	
3 Analyysisertifikaatti 21.12.2006	
4 Analyysisertifikaatti 26.04.2007	

1 JOHDANTO

Suomessa on noin 20 000 aluetta, jotka ovat pilaantuneet alueella tapahtuneen tai tapahtuvan toiminnan kautta. Näistä kolmasosa on pilaantunut öljyhiilivedyillä. Vuosittain aloitetaan noin 250 - 400 puhdistushanketta, joista 90 % suoritetaan massanvaihdoilla. Massanvaihdossa pilaantunut maa-aines kaivetaan ylös ja kuoppa täytetään puhtaalla maalla. Ongelma on ratkaistu paikan päällä, mutta itse likaantuneelle maa-ainekselle ei usein tehdä mitään vaan ne läjitetään kaatopaikoille. Maamassojen kaivaminen ei ole kuitenkaan vaihtoehto silloin kun pilaantuma on levinnyt myös pohjaveteen tai jos alueen laajuus tai sen sijainti ei salli kaivamista. /31; 34/

Yksi puhdistusmenetelmä öljyllä pilaantuneelle maalle on biologinen *in-situ*-puhdistaminen. Siinä pyritään kiihdyttämään öljyn luontaista biohajoamista, joka tarkoittaa maassa olevien öljyhiilivetyjen hajoamista mikrobien toiminnan kautta hiilidioksidiksi ja vedeksi. Biologisella *in-situ*-puhdistuksella voidaan alue puhdistaa ilman maamassojen kaivamista eikä ongelmaa tällöin vain siirretä muualle. Biologinen puhdistusmenetelmä on usein halvempi vaihtoehto, mutta kunnostaminen kestää yleensä paljon pidemmän aikaa kuin muut fyysiset menetelmät. Biologista puhdistamista voidaan siis käyttää kohteissa, jotka ovat pilaantuneet orgaanisella haitta-aineella ja niiden puhdistamisella ei ole kiire. /19; 20/

Tässä tutkintotyössä on tutkittu laboratoriomittakaavassa öljyhiilivedyillä pilaantuneen maanäytteen biologista puhdistamista neljällä eri luontaista biohajoamista kiihdyttävällä menetelmällä. Tutkittavia menetelmiä olivat kaksi kaupallista valmistetta sekä kaksi Doranova-menetelmää. Näiden tuloksia verrattiin nollanäytteeseen, johon ei tehty biohajoamista kiihdyttäviä toimia. Nollanäyte kuvasi siis maanäytteen öljyhiilivetyjen luontaista biohajoamista. Pilaantunut maanäyte oli peräisin vanhan huoltoaseman massanvaihdosta. Tutkimus suoritettiin aerobisissa olosuhteissa kahdessa lämpötilassa, 7 °C:ssa ja 20 °C:ssa Tampereen ammattikorkeakoulun tiloissa 8.12.2006 - 17.4.2007. Työn toimeksiantajana on Doranova Oy.

Doranova Oy

Doranova Oy on suomalainen ympäristötekniikan alan yritys, joka on erikoistunut pilaantuneen maaperän kunnostukseen, kaasun puhdistukseen ja vesien käsittelyyn. Yritys on perustettu vuonna 1995 ja sen toiminta on alkanut vuonna 1996. Doranovassa työskentelee tällä hetkellä kahdeksan henkilöä. Sen pääkonttori sijaitsee Pirkkalassa sekä lisäksi sillä on varastotilat Heinolassa. Palveluihin kuuluvat riskikartoitukset, -arvioinnit ja kiinteistökauppoihin liittyvät Due Diligence -vastuuserelvitykset, ympäristöluvitukset ja ilmoitusmenettelyt, kunnostusprojektit ja kustannusarviot sekä näytteenotto, valvontatyöt ja analysointipalvelut. Doranova on Suomen suurimpia pilaantuneiden pohjavesien puhdistajia ja *in-situ*-puhdistustekniikoissaan se on edelläkävijä Suomen markkinoilla. Yrityksen toiminta kattaa koko maan ja asiakkaina ovat yritykset, julkinen sektori ja yksityiset henkilöt. Doranovan liikevaihto vuonna 2006 oli 2,5 milj. euroa. /19/

2 HIILIVEDYT

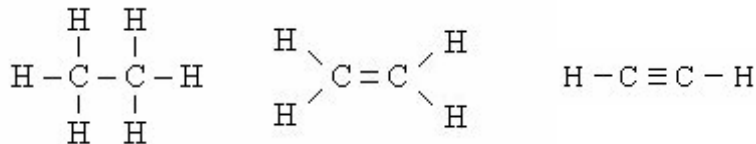
Hiilivedyt ovat orgaanisia yhdisteitä koostuen hiili- ja vetyatomeista, jotka ovat sitoutuneet toisiinsa kovalenttisin sidoksien. Näiden lisäksi yhdisteissä voi olla happea, typpeä, rikkiä, fosforia ja jodia. Fluoria, bromia ja klooria sisältävät yhdisteet ovat lähinnä synteettisiä. Hiilivedyt voidaan jakaa alifaattisiin ja aromaattisiin yhdisteisiin IUPAC-suosituksen mukaisesti. Alifaattisia yhdisteitä ovat avoketjuiset ja rengasrakenteiset (sykliset) hiilivedyt. Aromaattiset yhdisteet sisältävät bentseenirenkaan. /11, s. 11–12; 28/

Hiilivetyjen välillä voi olla yksinkertaisia, kaksinkertaisia tai kolminkertaisia sidoksia. Pelkästään yksinkertaisista sidoksista koostuvia yhdisteitä kutsutaan tyydyttyneiksi, kun taas kaksinkertaisia ja kolminkertaisia sidoksia sisältäviä yhdisteitä kutsutaan tyydyttymättömiksi yhdisteiksi. /12, s. 14/

Alifaattiset hiilivedyt jaotellaan alkaaneihin, alkeeneihin ja alkyyneihin. Alkaanit (C_nH_{2n+2}) sisältävät vain yksinkertaisia sidoksia ja niitä sanotaan parafiineiksi. Alkaanit voivat olla avoketjuisia (n -alkaanit), haaroittuneita (isomeria) tai rengasrakenteisia. Alkaanit ovat kaikki vettä kevyempiä, värittömiä ja melko inerttejä tavallisissa lämpötiloissa. Huoneenlämmössä ja normaalipaineessa metaani, etaani, propaani ja butaani ($CH_4 \rightarrow C_4H_{10}$) ovat kaasumaisia. Nestemäisiä ovat pentaanista heksadekaaniin ($C_5H_{12} \rightarrow C_{16}H_{34}$) ja kaikki muut n -alkaanit ovat kiinteitä tai vahamaisia. Alkaaneja voidaan polttaa korotetussa lämpötilassa, jossa ne reagoivat voimakkaan eksotermisesti hapen kanssa. Mikäli palamisessa ei ole riittävästi happea, syntyy hiilidioksidin sijasta hiilimonoksidia eli häkää. /12, s. 15 - 30/

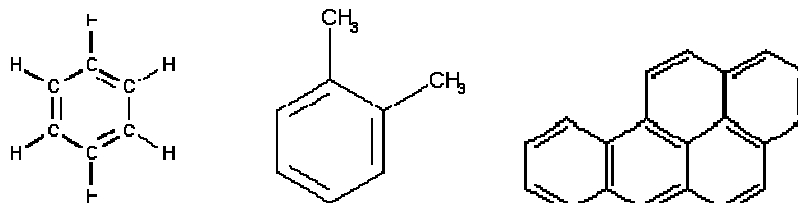
Alkeenit (C_nH_{2n}) sisältävät kaksoissidoksen ja niitä sanotaan olefiineiksi. Kaksoissidoksen takia alkeenit ovat hyvin reaktiivisia, ja reaktiot ovat pääasiassa additio- eli liittymisreaktio ja hapettumisreaktio. Öljyssä alkeeneja tulee lähinnä krakkaus käsittelyssä. Alkeenit voivat olla myös syklorakenteisia. Dieenit sisältävät kaksi kaksoissidosta ja polyeenit useita kaksoissidoksia. Alkyynit (C_nH_{2n-2}) sisältävät kolmoissidoksen ja, kuten alkeeneissa, kolmoissidoksia voi esiintyä

useita kappaleita hiiliketjussa. Additioreaktiot ovat alkyyneille tyypillisiä. Alifaattiset yhdisteet eivät ole kovinkaan haitallisia terveydelle. Kuvassa 1 on alifaattisia hiilivetyjä. /12, s. 38 - 45, 51; 27/



Kuva 1. Alifaattisia hiilivetyjä: alkaani (etaani), alkeeni (eteeni) ja alkyyni (etyyni) /35/

Aromaattisten hiilivetyjen perusta on bentseenirengas C_6H_6 . Aromaattisia yhdisteitä ovat esimerkiksi bentseeni, tolueni, etyylibentseeni ja ksyleeni (BTEX-yhdisteet). Polyaromaattiset hiilivedyt (PAH) sisältävät useita bentseenirenkaita. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi naftaleeni, antraseeni ja fenantreeni. Pyreenit sisältävät vähintään neljä bentseenirengasta. Bentseenirengas on hyvin kestävä yhdiste ja reaktiot tapahtuvat yleensä yhdisteen sivuketjuihin. Aromaattiset yhdisteet ovat haitallisia, ja esimerkiksi bentseeni on syöpävaarallinen aine. Osalla yhdisteistä on alhainen kiehumispiste ja ne voivat höyrystyä ilmaan. Tällöin tulisi varoa yhdisteiden hengittämistä. Myös ihokostetusta tulisi välttää, sillä se voi aiheuttaa ihon kuivumista ja ärsytystä sekä aiheuttaa ihomuutoksia. Bentseenin, toluenin ja ksyleenin on todettu voivan imeytyä ihon kautta elimistöön. Kuvassa 2 on aromaattisia yhdisteitä. /11, s. 120; 12, s. 58; 27/



Kuva 2. Aromaattisia yhdisteitä: bentseeni, ksyleeni ja bentso[a]pyreeni /35/

2.1 Öljyn koostumus

Raakaöljy koostuu tuhansista hiilivety-yhdisteistä, pääasiassa tyydyttyneistä alkaaneista (parafiinit), tyydyttymättömistä rengasyhdisteistä (nafteenit) sekä aromaattisista yhdisteistä. Näiden hiilivety-yhdisteiden yhteisnimityksenä käytetään yleisesti öljyhiilivedyt. Yhdisteiden suhteellinen osuus vaihtelee öljyn alkuperän mukaan, ja jopa saman alueen öljyesiintymillä voi olla merkittäviä eroja koostumuksessaan. Raakaöljy sisältää lisäksi muita alkuaineita kuten rikkiä (0,1 - 7,0 %), typpeä (0,01 - 0,9 %) ja happea (0,06 - 0,4 %), sekä metalleista vanadiinia (1 - 1500 mg/kg) ja nikkeliä (1 - 100 mg/kg). Edellä mainitut aineet ovat öljyyn kemiallisesti sitoutuneita. Lisäksi raakaöljyyn on sekoittuneena suolaa, vettä ja sedimenttejä, jotka ovat peräisin öljykentästä tai muualta tulleita kuljetuksen aikana. /8, s. 31/

Raakaöljy käsitellään öljynjalostamalla ennen varsinaista käyttöä. Ensin siitä poistetaan epäpuhtaudet, jonka jälkeen se tislataan. Tislauksessa öljy jaetaan eri jakeihin alenevan haihtuvuuden mukaan ja sitä kautta hiiliketjun pituuden mukaan seuraavanlaisesti:

- C1 - C4 = luonnonkaasu, kiehumispiste < 0 °C
- C5 - C10 = bensiini, kiehumisalue 40 - 180 °C, alkaaneja, sykloalkaaneja ja alkyylibentseenejä
- C11 - C12 = kerosiini
- C13 - C25 = dieselöljy, kiehumisalue 250 - 400 °C
- C26 - C28 = voiteluöljyt ja vahat, kiehumispiste erittäin korkea
- C29 - C50 = tislausjäännös, asfaltti ja bitumi /9, s. 10/.

Tislauksen jälkeen jakeiden ominaisuuksia parannetaan jatkokäsittelyillä, kuten reformoinnilla, alkyloinnilla ja krakkauksella. Valmiit tuotteet ovat yleensä seoksia, jossa eri tuotefakeita sekoitetaan haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Myös muita lisäaineita lisätään ominaisuuksien parantamiseksi. /8, s. 39; 14/

Öljyjakeita ovat C10 - C40, joka koostuu keskitisleistä (C10 - C21) ja raskaista öljyjakeista (C21 - C40). Keskitisleeseen kuuluva dieselöljy on niukkaliukoinen

veteen ja se on myrkyllinen vesieliöille. Se koostuu sadoista erilaisista C13 - C25 hiilivedyistä ja lisäaineista, sisältäen petrolijakeita ja kaasuöljyjakeita. Dieselöljy on kirkasta, kellertävää tai ruskehtavaa nestettä. Tuore dieselöljy sisältää noin 30 % aromaattisia yhdisteitä. Maahan joutuessaan dieselöljy haihtuu hitaasti maan pinnalta ja se voi läpäistä maaperän ja kulkeutua pohjaveteen. Biologisesti diesel on hitaasti hajoava ja anaerobisissa olosuhteissa hajoaminen on erittäin hidasta. Dieselöljy ja kevyt polttoöljy ovat teknisesti lähes samaa tuotetta, mutta kevyt polttoöljy värjätään punaiseksi eikä siitä peritä veroa. Dieselöljyä käytetään tieliikenteen, työkoneiden, laivojen ja junien polttoaineena. Kevyitä polttoöljyjä käytetään lämmitykseen, teollisuuden kuivaus-, sulatus- ja polttouuneissa sekä energiantuotannon varapolttoaineena. Kevyiden polttoöljyjen käyttö liikenteen polttoaineena ei ole sallittua. /24; 25; 26; 27; 34/

Raskaat polttoöljyt koostuvat C19 - C35-hiilivedyistä ja ne ovat kevyitä polttoöljyjä raskaampia ja sisältävät enemmän rikkiä. Ominaisuuksiltaan ne ovat ruskeita tai mustia ja niiden viskoosisuus vaihtelee melko juoksevasta hyvin jäykkäliikkeisiin nesteisiin. Raskaita polttoöljyjä käytetään lämmityspolttoaineena, teollisuuden voimanlähteenä sekä veturien ja laivojen polttoaineena. /25/

Bensiini koostuu sadoista erilaisista C5 - C10 hiilivedyistä sekä muista lisäaineista, joita lisätään sen ominaisuuksien parantamiseksi esim. metyyli-tert-butyylieetteriä (MTBE), etyyli-tert-butyylieetteriä (ETBE) ja etanolia. Bensiinin liukenevuus veteen on hyvin heikko, mutta eräät yhdisteet liukenevat osittain veteen. Joutuessaan maahan tuote haihtuu helposti maan pinnalta. Aromaattisten yhdisteiden osuus tuoreessa bensiinissä on noin 30 %. Bentseenipitoisuus bensiinissä on 1 - 5 % luokkaa. Osa bensiinin yhdisteistä on myrkyllisiä vesieliöille. Bensiini voi läpäistä maaperän ja kulkeutua pohjaveteen, jossa liukoisimmat ainesosat leviävät laajemmalle alueelle. Biologinen hajoaminen on hidasta ja jotkut yhdisteet hajoavat erittäin hitaasti (MTBE, BTEX). Bensiini on tieliikenteen tärkein polttoaine. /24; 25; 27/

2.2 Öljyn kulkeutuminen ja ympäristövaikutukset maaperässä ja vesistöissä

Maaperään öljyä pääsee lähinnä vahinkovuotona huoltoasemilta, lämmityskattiloista, öljynjalostamolta, korjaamojen vuotavista autoista ym. Suurin osa öljystä imeytyy maahan ja 1 - 2 % siitä haihtuu ilmaan. Öljyn viskoosisuus, maan laatu ja rakenne vaikuttavat öljyn imeytymiseen maahan. Korkeaviskoosinen voiteluöljy tai raskas polttoöljy eivät esimerkiksi imeydy maahan juuri lainkaan, kun taas kevyet öljytuotteet kuten kevyt polttoöljy, petroli ja bensiini imeytyvät tuntien tai vain minuuttien kuluessa. Kun öljy imeytyy maahan, se painuu alaspäin, kunnes kohtaa läpäisemättömän maakerroksen tai saapuu pohjaveden vaikutusalueelle. Öljyä hyvin läpäiseviä maalajeja ovat hiekka- ja sormaa. Savi, hiesu, moreeni tai kallio ovat öljyä huonosti läpäiseviä maalajeja, mutta öljy voi kulkeutua maalajin pinnan mukaisesti. Imeydyttyään maahan öljy ei häviä sieltä ja se voi säilyä maassa vuosikymmeniä. Maan mikrobit hajottavat vuosikymmenien kuluessa hitaasti hiilivetyjä, mutta suurena vaarana on öljyn kulkeutuminen pohjaveteen ja vesistöihin. /9, s. 39; 15/

Ympäristövaikutukset ovat merkittävät öljyn päästessä pohjaveteen, koska pieni määrä öljyä riittää pilaamaan pohjaveden käyttötarkoituksen juomavetenä vaikuttaen veden makuun ja hajuun. Esimerkiksi bensiinin sisältämän MTBE:n hajukynnys vedessä on 15 µg/l ja makukynnys on 40 µg/l. Pohjaveteen päästessään kevyet öljytuotteet jäävät pohjaveden pinnan kapillaarivyöhykkeeseen vettä kevyempinä. Öljy jää yleensä vahinkopaikan läheisyyteen, mutta liukenevat yhdisteet pystyvät kulkeutumaan laajemmalle alueelle. Mikäli pohjaveden pinnankorkeus vaihtelee, voi öljy päästä virtaavan pohjaveden vyöhykkeeseen. Öljyn kulkeutuessa vesistöihin se tuhoaa mikrobeja ja vaikuttaa ekosysteemiin. Linnuilla öljy tuhoaa höyhenpeitteen lämmöneristyksen. Viemäriverkoston joutuessaan öljy voi tuhota jätevesialtaan biologisen puhdistuksen bakteerikannan ja aiheuttaen siten suuria vahinkoja. /10, s. 60; 15; 27/.

3 MIKROBIT JA MAAPERÄ

Maaperä koostuu irtomaasta, joka sijaitsee kallioperän päällä. Irtomaan koostuu pääasiassa murskautuneesta ja hienontuneesta kiviaineksesta eli kivennäis-maalajeista. Eri maalajeja ovat moreeni, sora, hiekka ja savi. Irtomaan päällä on maannos, joka on maaperän pintaosa. Maannos on muodostunut kasvien ja eläinten jäänteistä. Maannoksen maalajit ovat siis eloperäisiä ja näitä ovat multa, turve, lieju ja muta. /29/

3.1 Maan mikrobit

Maaperässä on runsas mikrobipopulaatio ja mikrobibiomassan määrä on noin 1 % viljelysmaan tilavuudesta (Suomessa). Suurin osa mikrobeista on bakteereja, joita on yli 1 000 000 kpl/g maata. Toiseksi suurin mikrobilajisto on sienet, joilla on sienirihmastoja 1000 m/g maata, tosin elävää sienirihmastoja tästä on vain noin 0,1–1 %. Maassa on eniten ns. aktinobakteereja eli sädesieniä. Suurin osa mikrobeista elää maannoksen hienojuurten ja maamurujen pinnoilla lähellä maanpintaa. /2, s. 385 - 388; 18/

Mikrobien hajottavat maaperässä orgaanista ainesta epäorgaanisiksi yhdisteiksi. Orgaaniset hiiliyhdisteet hajotetaan hapellisissa oloissa hiilidioksidiksi, vedeksi, humusaineiksi ja ravinnesuoloiksi. Hiilidioksidia syntyy mikrobien hajottaessa orgaanista ainesta, mitä kutsutaan maahengitykseksi. Mitä aktiivisempia mikrobit ovat, sitä enemmän hiilidioksidia syntyy. Maaperän kasvillisuus, kosteus, lämpötila ja pH vaikuttavat mikrobien aktiivisuuteen. Myös maaperän happipitoisuus vaikuttaa aerobisten mikrobien toimintaan ja sen määrä maassa vähenee alaspäin mentäessä. Hapettomissa oloissa elävät anaerobiset mikrobit käyttävät hapen sijasta hengitykseen muita yhdisteitä, ja ne tuottavat aineenvaihdunnassaan mm. metaania ja hiilidioksidia. /2, s. 385 - 388; 18/

3.2 Hiilivetyjen biohajoaminen mikrobien kautta

Mikrobit voivat käyttää hiilenlähteenään orgaanisia hiilivetyjä, kuten öljyhiilivetyjä ja hajottaa niitä hapettamalla aineenvaihduntansa kautta. Täydellisessä mikrobiologisessa hajoamisessa öljyn hiilivedyt hajoavat hiilidioksidiksi ja vedeksi. Tosin täydellistä hajoamista ei juuri tapahdu ja hajoamisessa syntyy välituotteita. Hiilivedyt hajoavat siis usean eri välivaiheen kautta ja jokaisessa välivaiheessa syntyy erilaisia tuotteita. Koska öljyssä on tuhansia erilaisia hiilivetyjä, tarvitaan öljyn hajottamiseen monimuotoinen mikrobipopulaatio, koska yksi mikrobilaji ei pysty hajottamaan välttämättä kuin yhdenlaisia hiilivety-yhdisteitä. Mikrobikannan tulee lisäksi pystyä hajottamaan yhdisteiden välituotteet. Haitta-aineiden biohajoamiseen vaikuttavat hajottamiseen kykenevien mikrobien runsaus ja aktiivisuus, mikrobien kasvuun ja hajotustoimintaan tarvittavien ravinteiden ja energian saanti, haitta-aineiden biosaatavuus ja kasvua edistävien tekijöiden läsnäolo. /3, s. 9; 9, s. 16/

Haitta-aineiden biosaatavuuteen vaikuttavat hiilivety-yhdisteiden molekyyli rakenne ja saatavuus maaperässä. Vaikeasti hajoavia öljyhiilivetyjä ovat syklorakenteet ja aromaattiset yhdisteet. Helpoiten hajoavat pitkäketjuiset ($C_{10} - C_{24}$) *n*-alkaanit. Alkaaniketjujen haaroittuneisuus vähentää biohajoavuutta. Lyhyt ketjuiset *n*-alkaanit ($C_1 - C_9$), joita esimerkiksi bensiini sisältää, ovat useimmille mikrobeille myrkyllisiä, mutta koska ne ovat haihtuvia, ne eivät juuri aiheuta haittaa mikrobeille. Mikrobit ottavat ravintonsa niitä ympäröivästä vesifaasista, joten kuivassa maassa yhdisteiden saanti mikrobeille heikkenee. Koska hiilivedyt ovat veteen huonosti liukenevia, ei niiden pääsy mikrobin ravinnoksi ole helppoa. Mikrobit voivat käyttää ravinnoksi hiilivetyjä, jotka ovat lienneet veteen tai silloin kun hiilivedyt ovat suorassa kosketuksessa mikrobisoluun. Mikrobien on todettu voivan erittää erilaisia pinta-aktiivisia aineita (lipidejä), jotka parantavat hiilivetyjen liukenevuutta veteen. /9, s. 10 - 11; 17/

On löydetty ainakin 100 mikrobilajia, jotka pystyvät hajottamaan hiilivetyjä. Mikrobit, jotka hajottavat hiilivetyjä voivat olla bakteereja, sieniä, hiivoja, leviä ja alkueläimiä, joista bakteerit ovat yleisimpiä ja osaltaan tärkeimpiä. Kun maaperä on

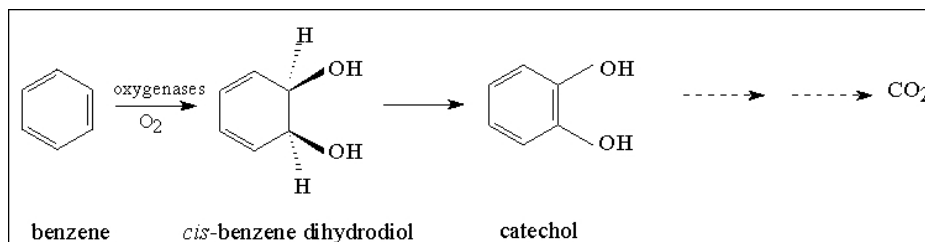
pilaantunut öljyllä, hiilivetyjä hajottavien mikrobien aktiivisuus ja määrä kasvaa. Esimerkiksi puhtaassa maaperässä hiilivetyjä hajottavien mikrobien osuus on 0,1 %, kun niiden osuus saastuneessa maassa voi olla jopa 100 %. Biohajoaminen on sitä nopeampaa, mitä suurempi haitta-ainepitoisuus on. Kun haitta-aineiden pitoisuus pienenee, myös hajoaminen hidastuu. Tämä tulee ottaa huomioon kunnostusajan arvioinnissa. /3, s. 9; 16; 17/

Hiilivety-yhdisteiden hajoamisessa syntyvät välituotteet voivat olla jopa haitallisempia kuin alkuperäinen haitta-aine esim. kloorattujen liuottimien (PCE, TCE) hajotuksessa syntyy haitallisempaa vinyylikloridia (VC). Tällöin ongelmana on välituotteiden kertyminen. Öljyhiilivetyjen biohajotuksessa ei suuremmin ole tätä ongelmaa, sillä välituotteina syntyvät pienimolekyyliset hiilivety-yhdisteet hajoavat nopeammin kuin suurimolekyyliset yhdisteet. /3, s. 9/

Aerobinen biohajoaminen

Aerobinen eli hapellinen biohajoaminen on yleisin hiilivetyjen hajoamistapahtuma. Siinä hiilivety hajoaa mikrobin aineenvaihdunnassa hapetus-pelkistys - reaktioissa, jossa hiilivety hapetetaan ja elektronien vastaanottaja eli happi pelkistetään. Esimerkkinä mainittakoon n-alkaanin hajoamistie: n-alkaani hapetetaan ensin vastaavaksi alkoholiksi, sen jälkeen aldehydiksi ja edelleen karboksyylihapoksi (kuva 3). Pitkäketjuinen karboksyylihapo on rasvahappo, joka hapetetaan edelleen β -oksideaatiassa, jossa hiiliketjusta katkeaa kahden hiilen jakso (kuva 4). β -oksideaatio jatkuu niin kauan, kunnes koko rasvahappo on pilkottu osiin. Pilkotut tuotteet hapettuvat edelleen mikrobin aineenvaihdunnassa ja lopputuotteena syntyy hiilidioksidia, vettä ja energiaa mikrobin toimintoihin. Yleisimpiä hiilivetyjä aerobisesti hajottavia bakteerisukuja ovat *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium* ja *Xanthomonas* (gram-negatiivisia) sekä *Nocardia*, *Mycobacterium*, *Corynebacterium*, *Arthrobacter* ja *Bacillus* (gram-positiivisia). /13, s. 31; 17/

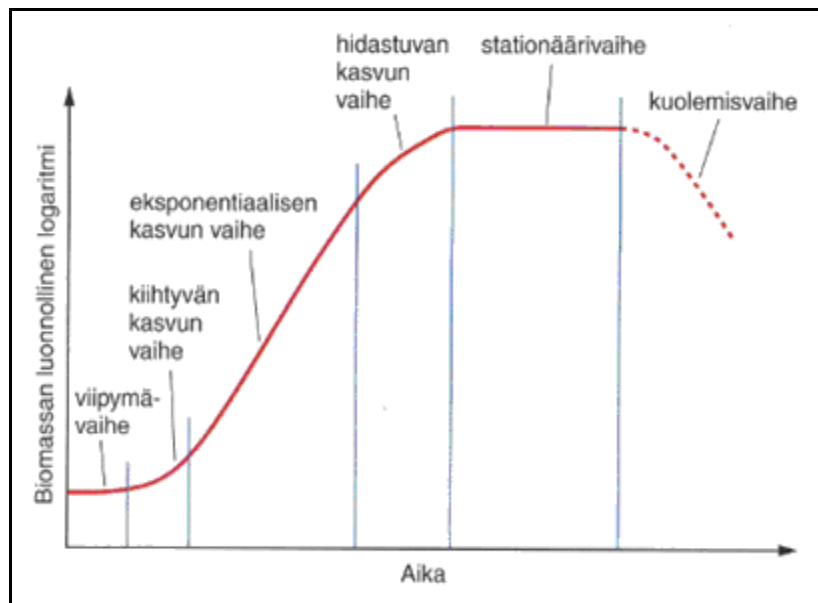
bentseeni) pystyvät hajoamaan anaerobisesti. Anaerobisessa hajotuksessa mikrobit käyttävät elektronin vastaanottajana hapen sijasta jotain toista yhdistettä kuten rautaa, nitraattia tai sulfiittia ja yhdisteiden hajotus tehdään pelkistämällä. Tällöin energiaa ei muodostu niin paljon kuin aerobisessa aineenvaihdunnassa eikä hiilenlähteen hajoaminen ole täydellistä. Lopputuotteina syntyy metaania ja hiilidioksidia. Kuvassa 5 on bentseenin anaerobinen hajoaminen hiilidioksidiksi. Anaerobisia bakteereja, jotka hajottavat hiilivetyjä ovat *Thauera aromatica*, *Azoarcus tolulyticus*, *Geobacter metallireducens*, *Desulfobacula toluolica* ja *Desulfobacterium cetonicum*. /4, s. 58; 17; 13, s. 31/



Kuva 5. Bentseenin anaerobinen biohajoaminen hiilidioksidiksi /30/

3.3 Mikrobien kasvuun ja öljyn biohajotukseen vaikuttavat tekijät

Mikrobien kasvuun vaikuttavia tekijöitä ovat mm. lämpötila, kosteus, pH ja ravinteiden määrä. Optimaalisissa olosuhteissa mikrobit ovat aktiivisia ja niiden lukumäärä kasvaa. Tällöin myös yhdisteiden biohajotus on parhaimmillaan. Mikrobien lukumäärän kasvua kutsutaan mikrobien kasvuksi. Kuvassa 6 on esitetty mikrobien kasvun eri vaiheet. Kun mikrobeja aletaan kasvattaa tai olosuhteet luonnossa tulevat niiden kasvun kannalta optimaalisiksi, ne eivät heti ala lisääntyä. Tätä kutsutaan viipymävaiheeksi. Mikrobien alkaessa lisääntyä, ensin vain muutama mikrobi lisääntyy (kiihtyvän kasvun vaihe). Kun kaikki solut jakaantuvat tasaisin aikavälein, kasvu on eksponentiaalista. Hidastuvan kasvun vaiheessa ja stationäärivaiheessa mikrobien kasvu hidastuu ja lakkaa lopulta, kun esimerkiksi jokin ravinne loppuu. Tämän jälkeen solut kuolevat. /2, s. 183; 13, s. 125 - 127/



Kuva 6. Mikrobin kasvatuksen eri vaiheet /13, s. 216/

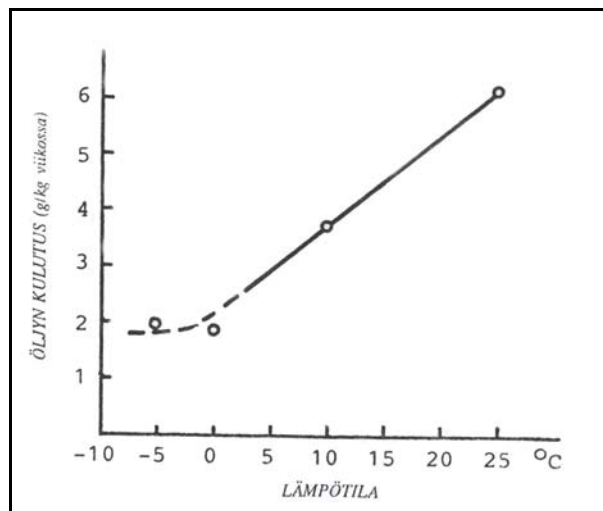
Ravinteet

Aerobisessa hajotuksessa mikrobit tarvitsevat happea hengitykseen, mutta ne tarvitsevat toimiakseen hiilen ja hapen ohella myös muita ravinteita, kuten typpeä, fosforia ja kaliumia, sekä pieniä määriä hivenaineita. Hivenaineita ovat mm. sinkki, jodi, kromi, seleeni, kupari, fluori, bromi ja kloori. Mikäli jokin tärkeistä ravinteista ei ole mikrobin saatavilla, sen aktiivisuus voi laskea, jolloin yhdisteiden hajotus myös hidastuu. /9, s. 30/

Lämpötila

Lämpötila on yksi tärkeimmistä tekijöistä mikrobin aktiivisuuden vaikuttavista tekijöistä. Lämpötila vaikuttaa mikrobin aktiivisuuteen ja populaation koostumukseen sekä öljyn fysikaaliseen tilaan. Biohajoavuus on parhaimmillaan 18 - 37 °C lämpötiloissa. Tätä alemmat lämpötilat alentavat mikrobin aktiivisuutta ja kasvua, vähentävät öljyn liukoisuutta veteen sekä nostavat öljyn viskositeettia, jolloin se ei ole niin hyvin mikrobin tavoitettavissa. Lisäksi haihtuvien yhdisteiden haihtuvuus vähentyy ja mikrobit altistuvat niiden myrkyllisille vaikutuksille. Jos lämpötila on yli 40 °C, öljyn myrkylliset pienimolekyyliset yhdisteet haihtuvat pois ja öljyn viskositeetti laskee. Yli 40 °C :n lämpötilat ovat kumminkin hyvin

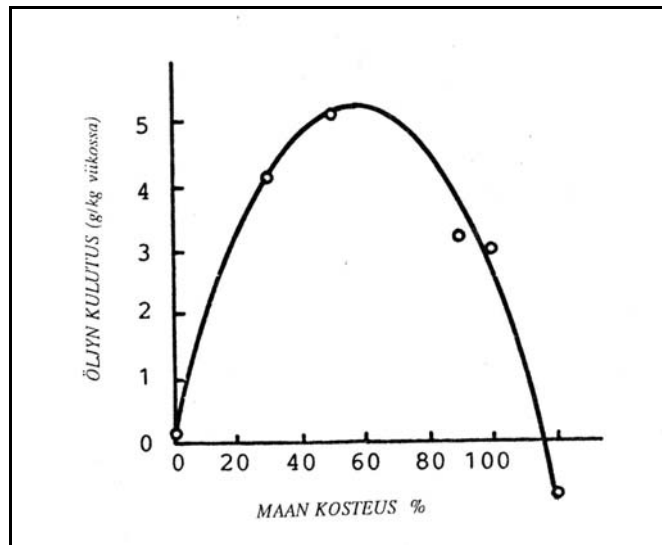
haitallisia mikrobeille, sillä silloin niiden kasvu tyrehtyy ja solun entsyymit pilkkoutuvat aiheuttaen mikrobin elintoimintojen heikkenemistä. Biohajoamista on todettu tapahtuvan $-2 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötila-alueella. Psykrofiilit mikrobit toimivat parhaiten alhaisissa lämpötiloissa $-2 - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, mesofiilit $25 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja termofiilit korkeissa lämpötiloissa $40 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kuvassa 7 on kaaviokuva lämpötilan vaikutuksesta öljyn mikrobiologiseen hajotukseen. /9, s. 27 - 28; 6, s. 227 - 229; 7, s.85 - 86/



Kuva 7. Lämpötilan vaikutus öljyn mikrobiologiseen hajotukseen /9, s. 27/

Kosteus

Maan kosteus on myös yksi tärkeimmistä vaikuttavista tekijöistä mikrobien aktiivisuuden vaikuttavista tekijöistä. Mikäli maa on liian kuivaa, orgaaniset yhdisteet ja ravinteet ovat mikrobien ulottumattomissa, koska vesi toimii yhdisteiden välittäjänä mikrobeille. Vähäinen vesipitoisuus rajoittaa myös mikrobien kasvua ja toimintaa. Jos maa on liian märkää, maan ilmahuokokset täyttyvät vedellä ja siitä seuraa hapettomuutta. Kuvassa 8 on kosteuden vaikutus öljyn mikrobiologiseen hajotukseen. Optimaalisin maankosteus biohajotukseen on todettu olevan 50 - 75 % maan vedenpidätyskyvystä. Maan tyyppillinen kosteus on 15 - 35 %, joten biohajoamisen toimimiseksi maata tulee kastella. /7, s. 86; 9, s. 28 - 29; 6, s. 221/



Kuva 8. Maan suhteellisen kosteuden vaikutus öljyn mikrobiologiseen hajotukseen. Kosteus on ilmoitettu prosentteina maan kenttäkapasiteetista. /9, s. 29/

pH

Useimmille mikrobeille paras pH-alue on lähellä neutraalia pH 6.5 - 7.8. Tällöin niiden toiminta ja kasvu on parhaimmillaan, ja siten myös biohajoaminen on tehokkaimmillaan. pH vaikuttaa myös ravinteiden esim. fosforin liukoisuuteen. /9, s. 33 - 34; 7, s. 85/

4 MAAPERÄN PUHDISTAMINEN

Maaperä voidaan puhdistaa fysikaalisesti, kemiallisesti ja biologisesti. Fysikaalisia ja kemiallisia menetelmiä ovat mm. massanvaihto, pilaantumien eristäminen, kiinteytys, maan pesu, stabilointi ja terminen käsittely. Menetelmät voidaan suorittaa *in-situ* (maassa paikan päällä), *on-site* (maa kaivetaan ylös ja käsitellään paikan päällä) tai *ex-situ* / *off-site* (maa siirretään muualle käsiteltäväksi). Tässä osassa käsitellään biologisia puhdistusmenetelmiä *in-situ* ja *ex-situ*.

4.1 Biologiset puhdistusmenetelmät maaperän puhdistamisessa

Biologisissa puhdistusmenetelmissä tarkoituksena on puhdistaa pilaantunut maa orgaanisista haitta-aineista tehostamalla luonnollista biologista toimintaa. Tämä tarkoittaa maaperän olosuhteiden muuttamista optimaaliseksi mikrobikannalle ja samalla biologiselle hajoamiselle. Maaperän olosuhteita voidaan muuttaa pumpaamalla maaperään happea ja ravinteita sekä kastelemalla kuivaa maata. Haitta-aineet eivät vähene maaperästä pelkästään luonnollisen biohajoamisen kautta, vaan myös muiden prosessien kautta, kuten laimenemisen, sorption, haihtumisen tai kemiallisten reaktioiden kautta. /3, s. 7; 19; 31/

Biologiset puhdistusmenetelmät voidaan suorittaa *in-situ* eli maata siirtämättä, jolloin haitta-aineiden hajoaminen tapahtuu maan alla, tai *ex-situ*, jolloin maa siirretään ja puhdistetaan muualla biologisin menetelmin. *In-situ*-puhdistusmenetelmän etu on se, että pilaantuneita maamassoja ei tarvitse kaivaa ylös. Menetelmällä voidaan puhdistaa myös sellaisia kohteita, joita ei voida muilla menetelmillä puhdistaa tai kustannukset nousevat liian korkeiksi. Esimerkiksi rakennusten alla tai lähietäisyydellä olevien pilaantumisen puhdistaminen on helpointa ja halvinta suorittaa biologisilla *in-situ*-puhdistusmenetelmillä. Menetelmän etuina on, ettei se tuota jätettä, haitta-aineet hajoavat kokonaan eikä ongelmaa vaan siirretä muualle. Menetelmiä voidaan käyttää myös muiden kunnostustekniikoiden ohessa. Haittapuolina on puhdistamisen pitkä kesto ja riskinä haitta-aineiden leviäminen laajemmalle alueelle, pohjaveteen, ilmaan tai sedimenttiin. Yhtenä riskinä on lisäksi haitta-aineiden hajoaminen haitallisemmiksi yhdisteiksi. /3, s. 7 - 8; 19; 20; 31/

4.1.1 *In-situ*-puhdistusmenetelmiä

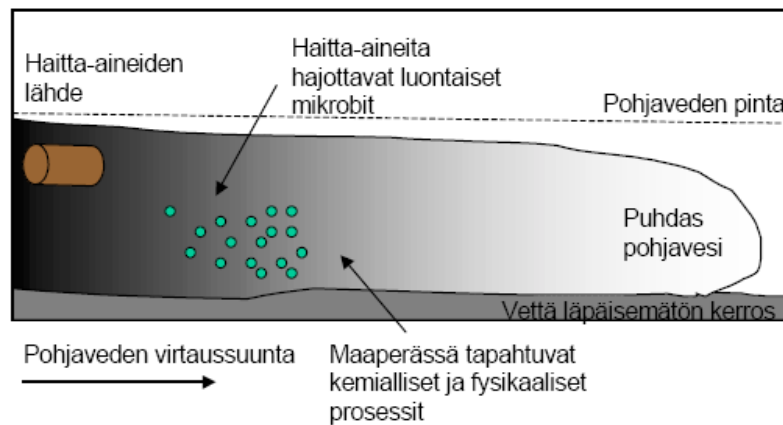
Monitoroitu luontainen biohajoaminen

Monitoroitu luontainen biohajoaminen (MLP) perustuu orgaanisten aineiden luonnolliseen puhdistumiseen maaperästä biologisten, kemiallisten ja fysikaalisten prosessien seurauksena. Siinä pilaantumista aiheuttavien aineiden annetaan olla

maaperässä ja luonnollisesti puhdistua hyväksyttävälle tasolle. Menetelmän ehtona on, että pilaantuma ei kulkeudu alueelta ja aineiden pitoisuuksien vähenemistä todella tapahtuu. Tämä vaatii kohteen huolellista alueellista selvittämistä ja pitkäaikaista seurantaa, sillä kunnostus voi kestää vuosia. Menetelmän edullisuus perustuu siihen, että aktiivisia kunnostustoimia, kuten hapen ja ravinteiden syöttöä, ei tarvitse tehdä. Menetelmän toimivuutta ja luotettavuutta on tutkittu paljon, mutta koska viranomaiset eivät pidä menetelmää kunnostusvaihtoehtona, on menetelmälle vasta laadittu tai laaditaan ohjeistusta eri Euroopan maissa kuten Englannissa, Hollannissa ja Saksassa. Yhdysvalloissa menetelmä on ollut pisimpään hyväksytty. Pohjois-Euroopassa tutkitaan vielä menetelmän toimivuutta näissä ilmastollisissa, geologisissa ja hydrogeologisissa olosuhteissa. /3, s. 5; 20; 32/

Suomen Ympäristökeskus teki vuosina 2003 - 2006 tutkimushankkeen MLP:n käyttökelpoisuudesta Suomen olosuhteissa öljyllä pilaantuneille maille EU:n LIFE -rahoituksella. Siinä tutkittiin Hangon Trollbergetin kaatopaikan puhdistamista MLP:n avulla. Kaatopaikan toiminta oli lopetettu ja alueella oli öljyhiilivedyillä pilaantuneita maita. Tutkimus osoitti, että öljyhiilivetyjen hajoamista tapahtui kohteessa ja MLP:n käyttö kunnostustoimenpiteenä soveltuu myös Suomen olosuhteisiin. Pilaantuneelle alueelle oli kehittynyt mikrobiyhteisö, joka hajotti öljyhiilivetyjä niin hapellisissa kuin hapettomissakin oloissa alle 10 °C lämpötilassa metaaniksi, hiilidioksidiksi ja vedeksi. Tutkimus myös osoitti, että pilaantuneessa maassa mikrobien toiminta oli moninkertaisesti vilkkaampaa kuin puhtaissa näytteissä. Alueen puhdistuminen kestää kymmeniä vuosia, joten MLP:n käyttö ei sovi kohteisiin, joissa tarvitaan kiireellisiä toimenpiteitä. Suomessa MLP -menetelmän ohjeistusta on alettu laatimaan vuonna 2006. Kuvassa 9 on menetelmän periaatekuva. /32; 33/

Menetelmän haittapuolena on Suomessa talviajan alhainen lämpötila, jolloin puhdistaminen hidastuu. Myös puhdistamisen pitkä kesto, joka voi olla vuosia pilaantumaa laajuuden mukaan voi olla haittana joissain tapauksissa. Haitta-aineet voivat myös muuntua haitallisempaan muotoon mikrobien aineenvaihdunnan tuloksena. Menetelmä soveltuu vain yhdisteille, jotka ovat biohajoavia ja jotka eivät ole toksisia mikrobeille. /20/

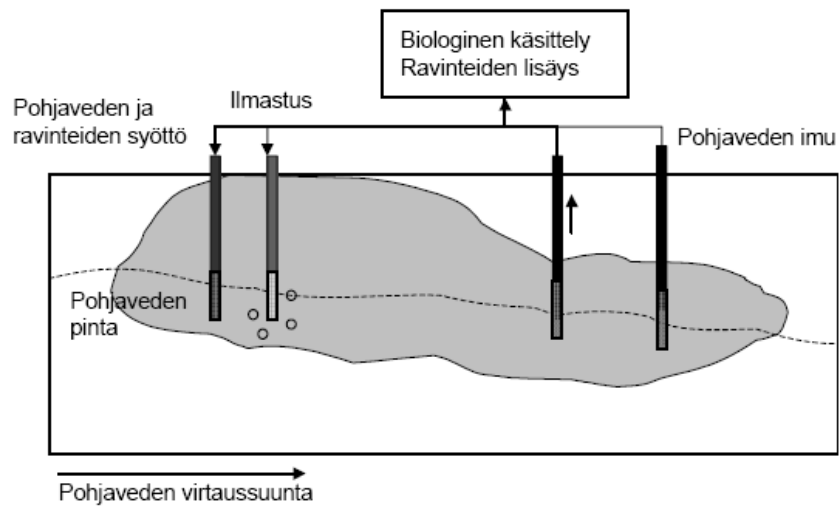


Kuva 9. Luontaisen biohajoamisen periaate. /20 /

Tehostettu biologinen puhdistus

Tehostetun biologisen puhdistuksen periaate on sama kuin MLP:ssa, mutta luonnollista biohajoamista pyritään kiihdyttämään syöttämällä happea ja ravinteita maaperään putkilinjojen avulla (kuva 10). Syöttöputket ovat maan alla, jolloin ne ovat suojassa jäätymiseltä ja mekaanisilta vaikutuksilta. Puhdistumista tarkkaillaan ja monitoroidaan, mutta alueella voidaan silti suorittaa normaalia toimintaa, sillä puhdistaminen aiheuttaa vain vähäistä häiriötä. Menetelmällä voidaan saada sekä maaperä että pohjavesi puhdistettua. Tällöin pohjavesi pumpataan ylös, puhdistetaan ja siihen lisätään ravinteita ja muita aineita, jonka jälkeen se lasketaan maahan. Kulkeutuessaan maaperän läpi vesi parantaa maaperän olosuhteita biohajoitukselle, sekä samalla se liuottaa veteen liukenevia aineita, jolloin maaperän haitta-aineiden pitoisuus laskee. /19; 20/

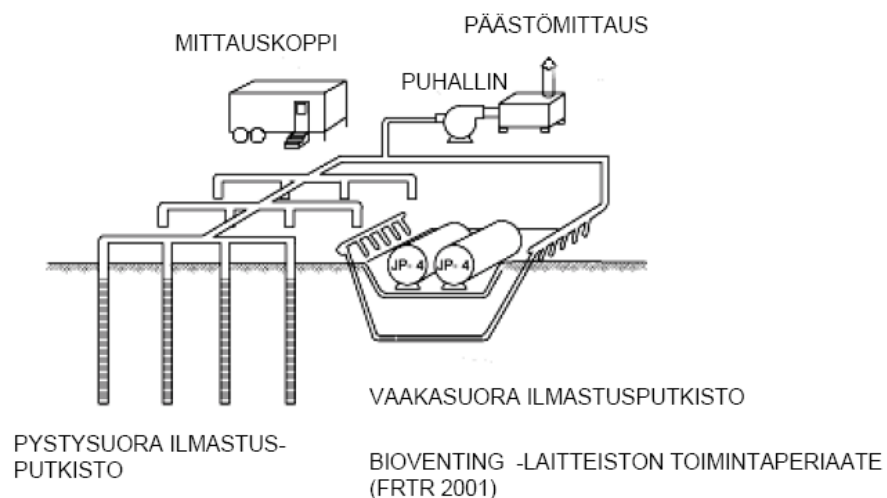
Menetelmän haittapuolet ovat samoja kuin MLP:ssä. Lisäksi kustannukset ovat korkeammat johtuen hapen ja ravinteiden syötöstä ja putkilinjojen rakentamisesta. Menetelmällä on alhaiset käyttökustannukset asennuksen jälkeen, ja sillä saadaan pilaantunut maaperä puhdistettua nopeammin kuin MLP:ssa. /19; 20/



Kuva 10. Biologisen in-situ puhdistuksen periaate. /20/

Bioventing eli ilmahuuhtelu

Bioventing on osaltaan samanlaista kuin tehostettu biologinen puhdistus, mutta siinä syötetään vain happea tai ilmaa maaperään pohjaveden pinnan yläpuoliseen osaan, ilman ravinteiden lisäystä. Hapen syöttäminen maaperään alhaisella paineella parantaa maan aerobisia olosuhteita kiihdyttämällä siten mikrobin aktiivisuutta ja kuljettaa haihtuvia yhdisteitä biologisesti aktiiviseen kerrokseen. Menetelmät edut ja haitat ovat samat kuin tehostetun biologisen puhdistuksen. Kuvassa 11 on menetelmän toimintaperiaatekuva. /20/

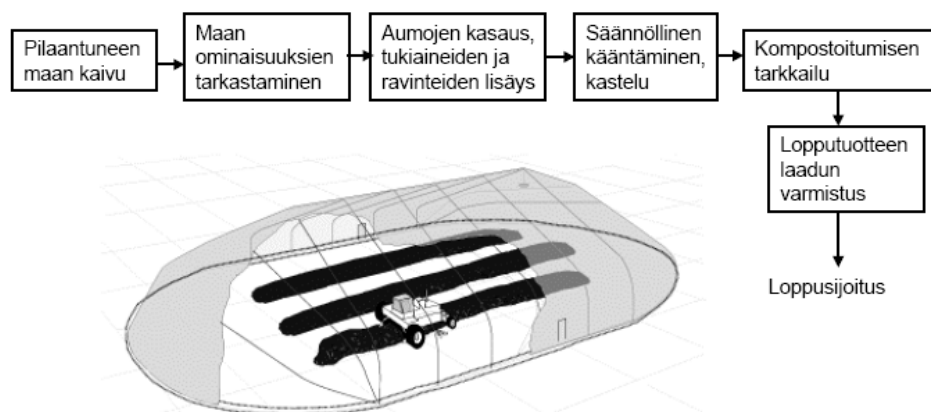


Kuva 11. Bioventing laitteiston toimintaperiaate. /20/

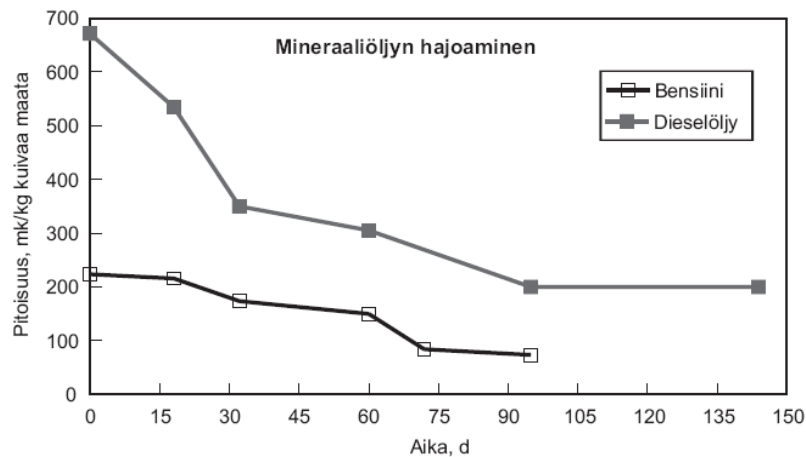
4.1.2 *Ex-situ* puhdistusmenetelmiä

Kompostointi

Kompostoinnissa käytetään samaa periaatetta kuin tehostetussa biologisessa puhdistuksessa, eli mikrobitoimintaa kiihdytetään lisäämällä ravinteita ja takaamalla aerobiset olosuhteet. Kompostoinnissa pilaantunut maa kaivetaan ylös, sijoitetaan kompostointiaumoihin, ja hapetus voi tapahtua maata sekoittamalla mekaanisesti tai ilmastointiputkillla. Maa-aines voidaan seuloa, jotteivät sekoituksessa kivet aiheuta vahinkoa sekoittimille. Pilaantuneeseen maahan lisätään kuohkeuttavia aineita (puun kuorta, lastuja tai olkia) ilmavuuden parantamiseksi. Kompostoinnissa voidaan tarkkailla pH:ta ja lisätä kosteutta. Kuvassa 12 on kompostoinnin periaate ja kuvassa 13 on erään kompostoinnin tulokset kaaviona mineraaliöljyn bio-hajoamisesta. Kompostointi soveltuu hyvin suhteellisen helposti hajoavien öljyhiilivetyjen käsittelyyn. PAH-yhdisteiden ja kloorifenolien kompostointi on pitkäkestoisempaa kuin öljyn. Menetelmän haittoina ovat, että kompostiläjittäminen vie tilaa, vaatii huolellista hoitoa, se ei saa aiheuttaa ilmapäästöjä sekä suotovesien keräys ja käsittely on järjestettävä. Kompostointi ei sovi haihtuville yhdisteille eikä epäorgaanisille aineille. /20; 5, s.18/



Kuva 12. Kompostoinnin periaate. /20/



Kuva 13. Mineraaliöljyn hajoaminen kompostoinnissa. /5, s. 24/

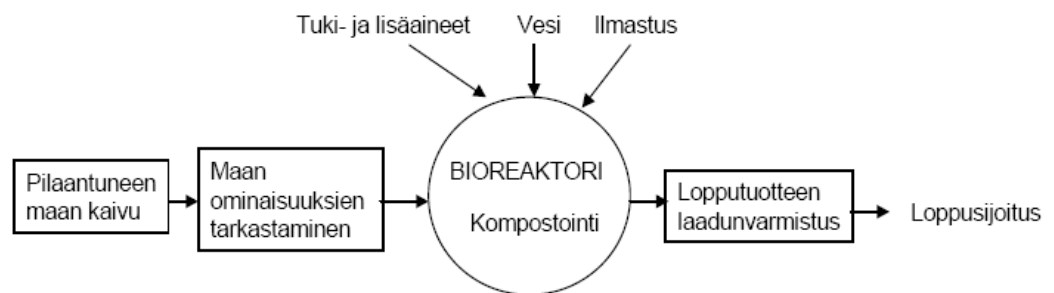
Peltokäsittely

Peltokäsittely on yksinkertainen *ex-situ*-puhdistusmenetelmä, jossa pilaantunut maa tai yleisemmin liete levitetään pellolle ja maata muokataan biohajoamisen edistämiseksi. Tulokset eivät ole yhtä hyviä kuin kompostoinnissa, mutta tarkoituksena on vain haitta-aineiden määrän vähentäminen. Peltoa voidaan muokata tavallisilla peltokäsittelylaitteilla, lisätä ravinteita ja pH:ta voidaan säätää kalkituksella. Menetelmässä tulee kiinnittää huomiota, ettei haitta-aine pääse leviämään alueelta esimerkiksi valumavesien tai käsittelyalueen pohjan kautta pohjaveteen. Tämän takia valumavedet tulisi käsitellä ja alueen pohja eristettävä esimerkiksi savi- ja hiekkakerroksella. Menetelmää on sovellettu lähinnä öljyisten lietteiden käsittelyyn, eikä se sovi haihtuville aineille ilmapäästöjen takia. Menetelmän haittoina on, että se vie paljon tilaa ja puhdistustulos jää usein alhaiseksi. Hyvänä puolena ovat menetelmän alhaiset kustannukset. /20/

Bioreaktori

Bioreaktori on suljettu kompostointisysteemi, jossa pilaantunut maa-aines puhdistetaan hallituissa olosuhteissa biohajoavuutta kiihdyttäen. Bioreaktori voi olla pyörivä (rumpukompostori), sekoittava (märkäreaktori) tai staattinen. Muodoltaan se voi olla säiliö, kontti tai allas. Siinä pilaantunut maa-aines on sekoitettu veteen ja hajotusolosuhteet on säädelty lämpötilan, happipitoisuuden, kosteuden ja ravin-

teiden osalta. Lisäksi voidaan käyttää muita tehosteita kuten entsyymilisäyksiä tai otsonia. Kuvassa 14 on bioreaktorin toimintaperiaate. Bioreaktori on hyvin tehokas orgaanisten haitta-aineiden puhdistamisessa, sillä sen puhdistusaika on vain viikkoja, kun muissa menetelmissä aikaa voi kulua kuukausista vuosiin. Se soveltuu öljyllä, PAH-yhdisteillä ja kloorifenoleilla pilaantuneen maan puhdistamiseen. Haittapuolina on pyörivien laitteiden mekaaninen kestävyys ja hienojakoisen maan tiivistyminen. Menetelmä ei sovellu maaperässä syvällä olevien pilaantumien kunnostamiseen, koska niiden kaivaminen on liian kallista. Suotovesien talteenotto ja käsittely järjestettävä. /20/



Kuva 14. Bioreaktorin toimintaperiaate. /20/

4.2 Biologisten *in-situ*-puhdistusmenetelmien soveltuvuus Suomen olosuhteisiin

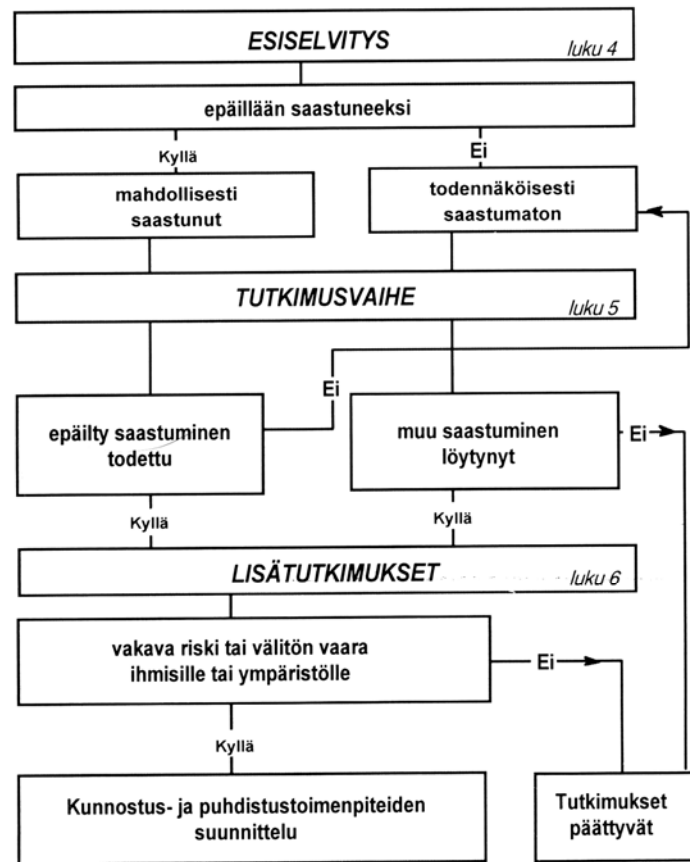
Suomessa on noin 20 000 pilaantunutta aluetta, joista 35 - 40 % liittyy öljyhiilivetyihin. Nämä pilaantumukset ovat yleisesti pistelähteitä, esimerkiksi rikkoutuneesta maanalaisesta polttoainesäiliöstä. Kun maaperä pilaantuu öljyhiilivedyillä tai muulla orgaanisella haitta-aineella, maassa olevat haitta-ainetta hajottavat mikrobit aktivoituvat ja alkavat hajottamaan aineita. Mikrobit kykenevät tekemään tätä niin hapellisissa kuin hapettomissakin oloissa, mutta hapellisissa oloissa hajoaminen on nopeampaa. SYKE:n tekemässä tutkimuksessa Hangon vanhalla kaatopaikalla huomattiin, että kun maaperän öljypitoisuus oli yli 1 000 mg/kg, hapellisissa oloissa öljyn luontainen biohajoamisnopeus oli 900 - 14 000 mg/kg/vuosi, kun hapettomissa oloissa hajoamisnopeus oli 550 - 5 000 mg/kg/vuosi. Tehostetussa biologisessa *in-situ*-puhdistuksessa voidaan maahan pumpata ilmaa,

jolloin saadaan hapelliset olosuhteet pilaantuma-alueelle ja näin saadaan parempi biohajoamisnopeus. /3, s. 36; 33/

Haitta-aineiden biohajoaminen on tehokkainta lämpimissä olosuhteissa, mutta Suomen viileät olosuhteet eivät estä öljyn biohajoamista *in-situ*-tekniikoissa. Kylmän ilmaston mikrobit ovat sopeutuneet elämään kylmissä olosuhteissa ja öljyn biohajotus on tehokasta roudan alapuolella ja kesäisin. Suomen pitkä routa-kausi hidastaa biologista toimintaa, mutta syvemmillä maaperässä on tasainen keskilämpötila 7 °C, joka osaltaan mahdollistaa oloihin sopeutuneiden mikrobien toiminnan öljyjen biohajotuksessa ympärivuotisesti. Alhaisten lämpötilojen huonona puolena on öljyn lisääntynyt viskoosisuus, joka vaikuttaa öljyn saatavuuteen mikrobeille. Suomen oloissa muita maaperän ominaispiirteitä on vähäinen ravinteiden määrä ja happamuus. Tehostetussa biologisessa puhdistuksessa voidaan näiden vaikutusta mikrobien toimintaan vähentää syöttämällä maahan ravinteita sekä neutraalia tai lievästi emästä ainetta pH:n korottamiseksi. /3, s. 36; 33/

4.3 Pilaantuneen maan tutkiminen ja kunnostus

Pilaantuneen maan tutkiminen jakaantuu neljään toisiaan seuraaviin vaiheisiin: esiselvitys, tutkimusvaihe, lisätutkimukset ja riskinhallinta. Esiselvityksen tarkoituksena on määrittää maaperän pilaantumisen todennäköisyys. Tutkimusvaiheessa pilaantuneisuus selvitetään näytteiden avulla. Lisäselvitysvaihe on tarpeellinen, mikäli lisätutkimuksia esim. pilaantumisen levinneisyydestä tarvitaan. Näiden vaiheiden jälkeen seuraa riskinhallinta, jossa tunnistetaan ja määritetään pilaantumisen aiheuttamat vaarat sekä riskit alueella ja sen ympäristössä. Riskinhallinnassa arvioidaan myös kunnostustoimenpiteiden tarpeellisuutta. Kuvassa 15 on pilaantuneen maan tutkimusvaiheet ISO 10381-5-standardin mukaisesti. Pilaantuneen maan kunnostuksessa tehdään kunnostussuunnitelma, joka tulee olla viranomaisten hyväksymä. /1, s. 16 - 17/



Kuva 15. Pilaantuneen maan tutkimusvaiheet. /1, s. 16/

Esiselvitys

Esiselvityksen päävaiheita ovat seuraavat:

1. selvittää alueen toiminnallinen historia
2. selvittää geologisten rakenteiden ja hydrogeologiset ominaisuudet
3. arvioida alueella esiintyvät haitta-aineet
4. tehdä päätelmät myöhempien tutkimusten suorittamisesta. /1, s. 19/

Alueen toiminnallisen historian selvittämisessä etsitään tietoja alueella tapahtuneista toiminnoista kuten tehtaista, varastoista ja muista toiminnoista. Jos alue on ollut vain asuinalueena, voidaan keskittyä polttoainevuotojen aiheuttamiin haittoihin. Mikäli taas alueella on ollut teollista toimintaa selvitetään toiminnan eri vaiheet, käytetyt materiaalit ja kemikaalit sekä muu toiminta, kuten lastaus- ja purkualueet, tankkauspaikat, materiaalien kuljetuslaitteistot jne. /1, s. 19/

Maaperän geologisesta rakenteesta ja hydrogeologisista ominaisuuksista kerätään tietoa maaperän kerrosrakenteesta kuten maalajeista, täytemaista, maalajien raekokojakaumasta, kallioperän ominaisuuksista, pohjaveden pinnan syvyydestä ja virtaussuunnista, lähteiden ja kaivojen sijainnista, orsiveden esiintymisestä, pintaveden kulkureiteistä sekä aiemmin tehdyistä maaperätutkimuksista. /1, s. 20/

Lähdeaineistona esiselvitykseen kahteen ensimmäiseen vaiheeseen voi käyttää

- alueen lupa- ja valvonta-asiakirjoja
- kunnan, ympäristökeskuksen ja tiepiirin ympäristöselvityksiä
- pohjatutkimuksia ja pohjarakennussuunnitelmia
- karttoja kuten perus-, maaperä-, pohjavesialue- kallioperä-, sora- ja hiekkavarakarttoja, sekä topografisia ja geoteknisiä karttoja.
- haastatteluita. /1, s. 20/

Jos alue on esiselvityksen perusteella todennäköisesti pilaantumaton, suoritetaan vielä tutkimusvaihe tämän varmistamiseksi. Jos pilaantumista ei löydy, tutkimukset lopetetaan. Mikäli taas alue oletetaan esiselvityksessä mahdollisesti pilaantuneeksi, selvitetään yksityiskohtaisemmin mahdollinen päästölähde, päästön luonne ja haitta-aineiden laatu ja määrä. Haitta-aineen jakautuminen ja kulkeutuminen alueella määritetään ja siihen tarvittavia tietoja ovat:

- haitta-aineen ominaispaine, viskositeetti, haihtuvuus, liukeneminen veteen, sekä vuorovaikutus saven ja humuksen kanssa
- päästöstä kulunut aika ja kuinka kauan päästöä on tullut
- geologiset rakenteet kuten: maaperän kerrosrakenne, sen vedenläpäisevyys ja vesipitoisuus, pintamaannoksen ominaisuudet ja maalajien routimisominaisuudet
- hydrogeologiset tiedot kuten pohjaveden pinnankorkeus ja virtaussuunta
- alueella tehdyt maanrakennustyöt ja maanmuokkauksesta johtuvat muutokset maaperän pintaosissa

Esiselvityksestä tehdään kirjallinen raportti, josta selviää pilaantuneisuusoletus perusteluineen. /1, s. 21 - 22/

Tutkimusvaihe

Tutkimusvaiheessa varmistetaan esiselvityksen oletus pilaantumisesta. Alueen tutkimussuunnitelma tehdään esiselvityksessä tulleiden tietojen perusteella. Tutkimussuunnitelmassa määritetään analysoitavat haitta-aineet, kairaus- ja näytteenottoosyvyys, näytteenottoalueen koko, maaperä- vesi- ja rinnakkaisnäytteiden määrä, sekä käytetäänkö kokoomanäytteitä. Mikäli ei ole varmuutta maaperän pilaantumisesta aiheuttavista aineista määritetään näytteistä yleisimmät haitta-aineet kuten raskasmetallit, arseeni, haihtuvat orgaaniset yhdisteet, PAH-yhdisteet, adsorboituvat tai uuttuvat orgaaniset halogeenit (EOX/AOX), mineraaliöljyt, fenolit, syanidit, sulfaatit ja kloridit, sekä pH ja sähkönjohtavuus. Myös jokaisesta maalajista määritetään raekokojakauma ja orgaanisen aineksen osuus. Alueen taustapitoisuudet määritetään ottamalla näyte saastumattomalta alueelta. Mikäli alue on pohjavesialueella, otetaan näytteet myös pohjavedestä ja eri syvyyksistä. Jos analyysitulokset ovat yli haitta-aineen raja- ja ohjearvojen, on alue pilaantunut. Mikäli esiselvityksen pilaantumisoletus (todennäköisesti saastumaton/mahdollisesti saastunut) ja tutkimustulokset näyttävät samaa, voidaan oletus hyväksyä ja kirjata tutkimusraporttiin. Tutkimusraporttiin kirjataan myös tiedot näytteenotosta (menetelmä, näytteenottoapaikat ja esikäsittelytoimenpiteet), analyysitulokset, alueen geologinen rakenne ja pohjavesiolosuhteet, sekä lisätutkimusten tarve. /1, s. 22 - 29/

Lisätutkimukset

Lisätutkimukset suoritetaan saastuneeksi todetulle alueelle. Tutkimusten tavoitteena on tarkentaa pilaantumisen sijainti, laajuus ja haitallisuus, antaa tietoa riskinarvioimiseen, sekä kunnostuksen ja käsittelytoimenpiteiden suunnitteluun ja suorittamiseen. Lisätutkimuksien tulokset raportoidaan. /1, s. 30 - 31/

Riskinhallinta

Alueen kunnostustarvetta arvioidaan riskienhallinnassa, ja sen tarkoituksena on vähentää alueesta johtuvia haittoja. Riskienhallinta tehdään esiselvityksessä,

tutkimusvaiheessa ja lisätutkimuksissa kerättyjen tietojen ja tulosten perusteella. Riskienarvioinnissa määritetään terveyshaitan todennäköisyys. Riskienhallinta on systemaattista toimintaa riskien tunnistamiseksi, arvioimiseksi ja pienentämiseksi. Molemmat osa-alueet koostuvat riskianalyysistä ja riskin hyväksyttävyyden määrittämisestä. Riskinhallinnassa suoritetaan lisäksi toimenpiteitä, joiden tavoitteena on riskin pienentäminen. Riskienarvioinnissa arvioidaan pilaantuneen maaperän aiheuttamia terveydellisiä ja ekologisia riskejä. /1, s. 31 - 32/

Terveydelliset riskit kohdistuvat ihmisiin ja niiden arvioinnin perusteella määritetään alueen kunnostusvaatimukset. Terveysriskien arviointiin vaikuttavat maa-alueen käyttötarkoitus, saastumisen vakavuus ja luonne sekä useat alueen sisäiset ja ulkoiset tekijät. Terveysriskien arviointi koostuu haitta-aineiden tunnistamisesta, päästö-, kulkeutumis- ja altistumisanalyysistä, altistuvien väestöryhmien määrittämisestä, riskin estimoinnista, epävarmuustarkastelusta ja riskin arvioinnista. Ekologiset riskit kohdistuvat alueen eliöstöön, ja sen arviointi sisältää samat vaiheet kuin terveysriskin arviointi. /1, s. 34 - 42/

Kunnostus

Kunnostus voidaan toteuttaa, kun riskinhallinnassa on määritetty kunnostusvaatimukset ja kunnostussuunnitelma on tehty. Kunnostussuunnitelma sisältää yleisten kunnostustavoitteiden asettamisen, käsittely- ja kunnostustoimien suunnittelun ja kunnostusmenetelmän valinnan. /1, s. 101/

Ennen kunnostamista tulee pilaantuneen maa-aineen käsittelyyn hakea ympäristölupa. Lupaa haetaan pääasiassa alueelliselta ympäristökeskukselta, mutta poikkeustapauksissa luvan voi myöntää kunnan ympäristösuojeluviranomaiset tai ympäristölupavirastot. Lupaa haettaessa tulee maaperän pilaantumisen aste ja laajuus olla riittävästi selvitettyä, puhdistusmenetelmän tulee olla yleisesti hyväksytty eikä kunnostuksesta saa aiheutua muuta pilaantumista ympäristöön. Lupaa on haettava viimeistään 30 vuorokautta ennen kunnostuksen aloittamista. /23/

Kunnostuksen toteutusta varten tehdään lisäksi vielä yksityiskohtaiset suunnitelmat työn suorittamiselle, laadunvalvonnalle ja työsuojelulle. Kunnostus tulee toteuttaa siten, ettei siitä aiheudu ympäristöhaittoja. Jätteet kuten maamassat ja jätevedet tulee käsitellä ja sijoitettava asianmukaisesti. Kunnostuksen toteutus tulee dokumentoida selkeästi ja sen tulee kattaa kaikki työvaiheet. /1, s. 109 - 121/

Lainsäädäntö

Valtionneuvosto on antanut uuden asetuksen maaperää pilaavien haitta-aineiden ohjearvoista, joka tulee voimaan 1.6.2007. Ohjearvoja käytetään apuna arvioidessa maaperän pilaantuneisuutta ja kunnostustarvetta. Taulukossa 1 on öljyhiilivetyjen ohjearvot kuivapainoa kohti. Kynnysarvo tarkoittaa haitallisen aineen arvioitua, riskien kannalta merkityksetöntä pitoisuutta maaperässä. Kun haitallisten aineiden pitoisuudet ylittävät kynnysarvon, tulee ympäristöriskien mahdollisuus arvioida. Ylempää ohjearvoa käytetään teollisuus-, varasto- ja liikennealueilla. Alempaa ohjearvoa käytetään muilla alueilla, kuten virkistys- ja asuma-alueilla. /34/

Taulukko 1. PIMA asetus 2007 /34/

Öljyhiilivetyjakeet	Kynnysarvo, mg/kg	Alempi ohjearvo, mg/kg	Ylempi ohjearvo, mg/kg
Bensiinijakeet (C5–C10)		100	500
Keskitisleet (>C10–C21)		300	1000
Raskaat öljyjakeet (>C21–C40)		600	2000
Öljyjakeet (>C10–C40)	300		

5 MENETELMÄT

5.1 Menetelmän kuvaus

Työssä tutkittiin öljyllä pilaantuneiden maanäytteiden puhdistamista biologisesti aerobisissa laboratorio-olosuhteissa kahdessa eri lämpötilassa, 7 °C ja 20 °C. Työn tarkoituksena oli vertailla neljän eri menetelmän tehokkuutta toisiinsa öljyn luontaisen biohajoamisen kiihdyttämisessä. Vertailtavina menetelminä olivat kaksi kaupallista valmistetta sekä kaksi Doranovan omaa menetelmää. Vertailunäytteenä oli nollanäyte, jolle ei tehty biohajoamista kiihdyttäviä toimia. Nollanäyte kuvasi siis maanäytteen öljyhiilivetyjen luontaista biohajoamista. Tutkimuksen alussa ja lopussa maanäytteistä analysoitiin öljyhiilivetyttöisyys. Mitä alempi öljyhiilivetyttöisyys oli näytteessä jäljellä tutkimuksen lopulla, sitä tehokkaampi menetelmä oli.

Vertailtavat menetelmät

- Kaupallinen valmiste 1 oli bakteerivalmiste, joka sisälsi öljyhiilivetyjen biohajoamiseen erikoistuneita mikrobeja. Tuotteen luvattiin hajottavan pitkät öljyhiilivedyt ensin pienemmiksi yhdisteiksi ja lopulta hiilidioksidiksi ja vedeksi. Menetelmän tarkemmat tiedot ovat liitteessä 1.
- Kaupallinen valmiste 2 oli ravinneseos, joka lupasi tasapainottaa maaperän hiilityyppi-fosforisuhteita, lisätä mikrobien aktiivisuutta ja siten nopeuttaa maaperän puhdistumista. Menetelmän tarkemmat tiedot ovat liitteessä 1.
- Doranovan menetelmä 1 oli DoNutri-menetelmä, joka sisältää Doranovan ravinteita. Menetelmän tarkemmat tiedot ovat liitteessä 1.
- Doranovan menetelmä 2 oli BioClean-menetelmä, joka koostui kahdesta osasta: DoNutri + DoBact = BioClean. Doranovan uusi menetelmä, jota ei ollut ennen kokeiltu. Menetelmän tarkemmat tiedot ovat liitteessä 1 ja 2.

Maanäyte ja sen käsittely

Maanäyte oli peräisin vanhalta huoltoasemalta, johon oli tehty massanvaihto vuonna 2002. Maa oli pilaantunut polttoöljyillä ja sitä oli säilytetty Doranovan varastolla massanvaihdosta lähtien eli noin viiden vuoden ajan. Sen maalaji oli hiekka. Näyte seulottiin (2 mm mesh) ja sekoitettiin homogeeniseksi ennen työn aloitusta. Maanäytettä säilytettiin kylmähuoneessa tutkimusten aloittamisesta aina viimeisten näytteiden ottamiseen.

5.2 Työn suoritus

Tutkimusten alussa alkuperäisestä maanäytteestä tehtiin kokoomanäyte, ja se lähetettiin analyysilaboratorioon (Analytico Milieu B.V., Alankomaat), jossa siitä analysoitiin öljyhiilivedyt (TPH, C10 - C40). Bensiinijakeita (C5 - C9) ei analysoitu, koska ne ovat haihtuvia ja niiden oletetaan haihtuneen jo säilytyksen aikana. Kokoomanäyte kuvasi maanäytteen keskimääräistä öljyhiilivetyttöisyyttä, jota pidettiin kaikkien näytteiden lähtöpitoisuutena.

Kylmän lämpötilan tutkimussarjaan punnittiin 0,5 kg pilaantunutta maanäytettä 1,5 litran pakastetölkkiin, joka sijoitettiin jääkaappiin 6,5 - 7,0 °C lämpötilaan. Lämpimän olojen tutkimussarjaan punnittiin 2,0 kg pilaantunutta maanäytettä 5 litran kannelliseen sankoon, joka sijoitettiin huoneenlämpöön 18 - 22 °C lämpötilaan. Jokaisesta näytteestä oli rinnakkaisnäyte. Näytteisiin lisättiin tutkittavan menetelmän mukaiset ainekset ja näyteastiat suljettiin ilmatiiviisti. Näytteistä mitattiin vaihtelevasti 3 päivän - viikon välein muodostunut hiilidioksidipitoisuus kaasuanalyysaattorilla (Infra-red Gas Analyser GA 94 A, Geotechnical Instruments Ltd.). Tätä varten tölkkien ja sankojen kansiin oli tehty tiivistysholkeilla suljettava läpimenoreikä kaasumittausta varten. Kuvassa 16 on hiilidioksidin mittaus näytesangosta. Kuvan taka-alalla näkyy 20 °C:n mittaussarjan näytesangot ja kuvassa 17 on 7 °C:n mittaussarjan näyteastiat. Mittausten jälkeen näytteet ilmastettiin kantta avaamalla aerobisten olosuhteiden ylläpitämiseksi. Kaikkien näytteiden pH:tä tarkkailtiin ja muiden paitsi nollanäytteen pH:tä säädettiin kalkin avulla opti-

maallisen biohajotuksen pH-alueelle 6,5 - 7,8. Myös kosteutta tarkkailtiin silmämääräisesti, etteivät näytteet olisi tulleet liian vesipitoisiksi.

Tutkimus kesti 4,5 kuukautta 8.12.2006 - 17.4.2007. Doranova 2 -menetelmä aloitettiin myöhemmin kuin muut näytteet, ja sen tutkimus kesti 3 kk 18.1.2007 - 17.4.2007. Samaan aikaan aloitettiin myös nollanäyte 2 vertailtavuuden takia. Tutkimuksen loputtua rinnakkaisnäytteet yhdistettiin ja sekoitettiin homogeeniseksi, jonka jälkeen niistä otettiin näyte. Näytteestä analysoitiin öljyhiilivetytitoisuudet kuten kokeen alussa.



Kuva 16. Hiilidioksidin mittaus näytesangosta kaasuanalyssaattorilla



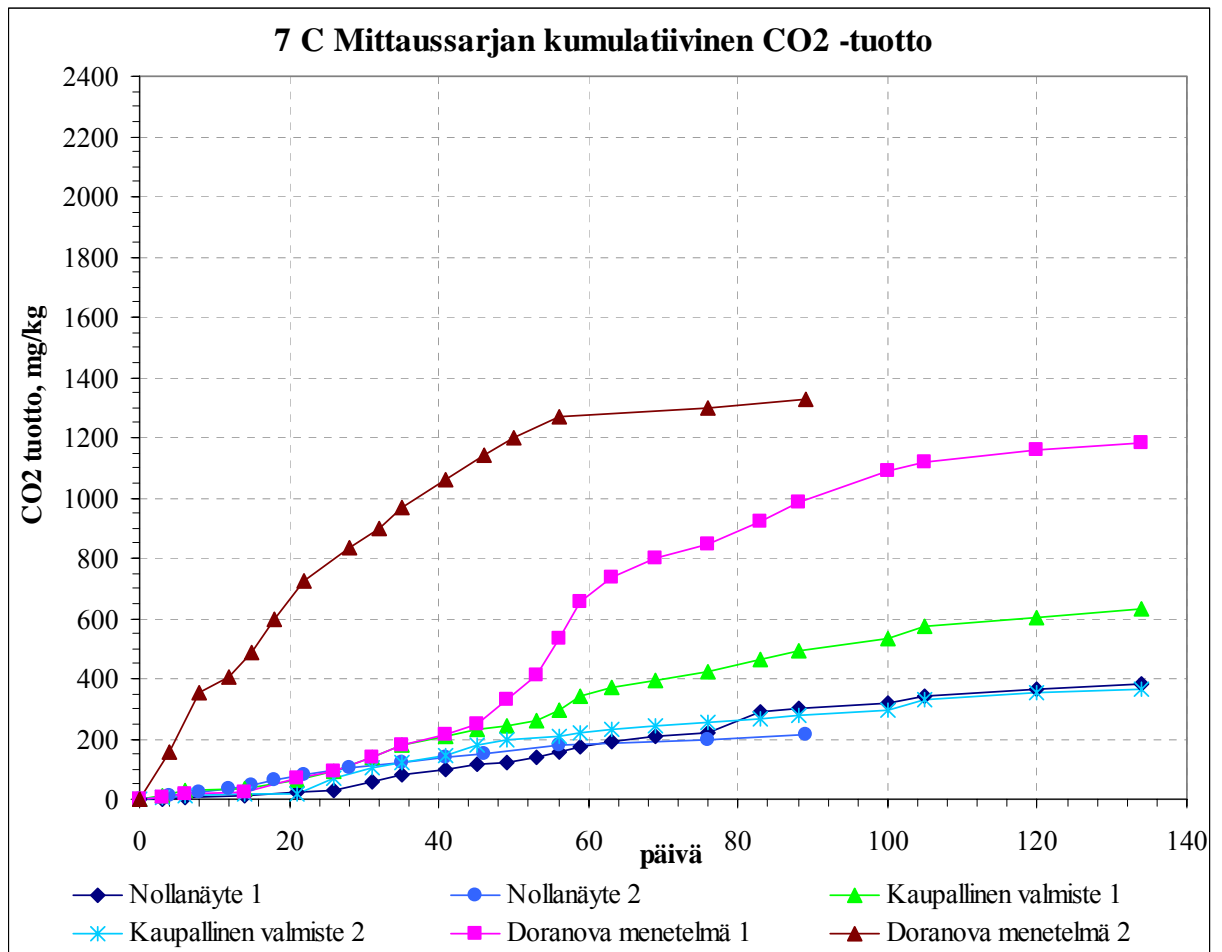
Kuva 17. 7 °C:n mittaussarjan näyteastiat jääkaapissa

6 TULOKSET

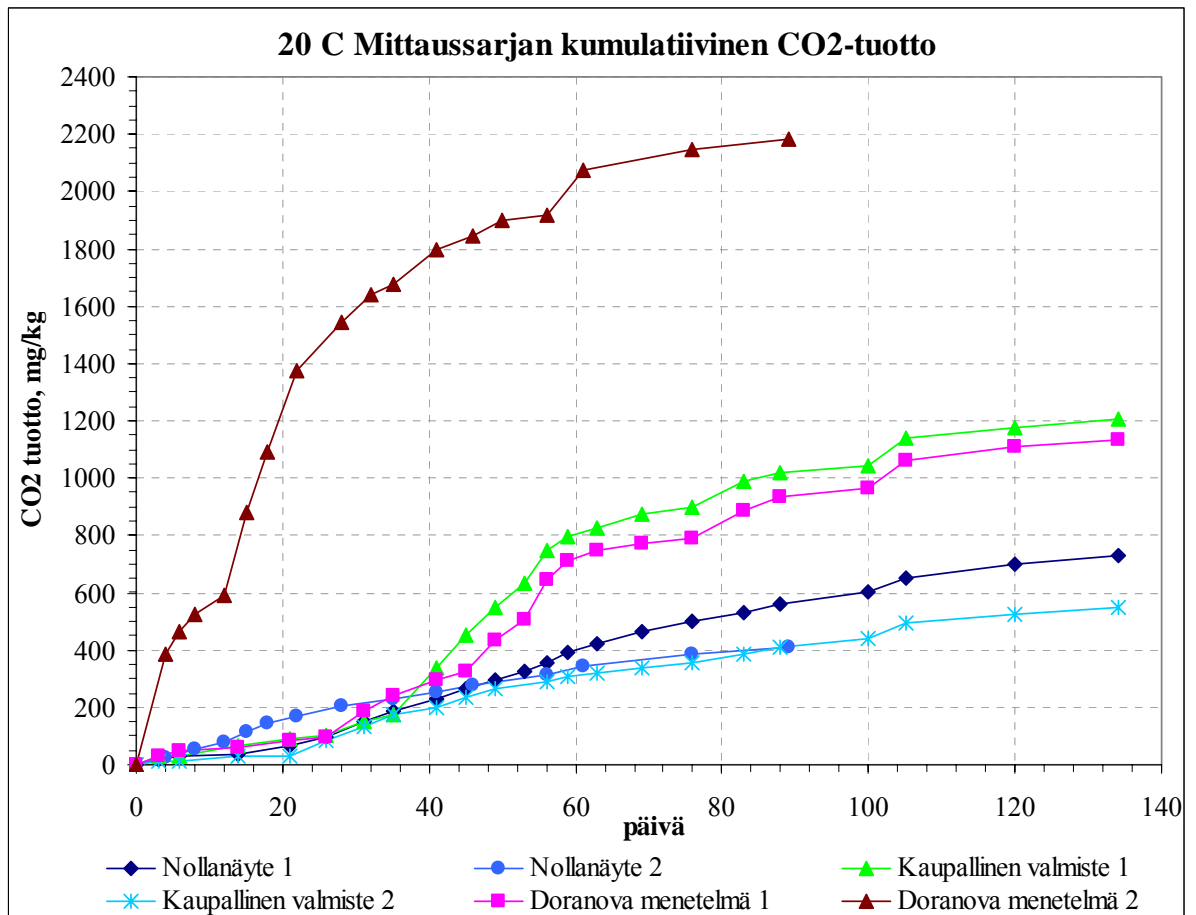
CO₂ -pitoisuusmittauksien tulokset

Näytteistä mitattiin muodostunut CO₂-pitoisuus säännöllisesti. Muodostunut hiilidioksidi kuvasi mikrobien aktiivisuutta sekä epäsuorasti biohajotuksen edistymistä. Heti mittausten alussa havaittiin, että 7 °C:n mittaussarjan hiilidioksidin tuotto oli vähäisempää kuin 20 °C:n mittaussarjassa. Tämä johtuu siitä, että 20 asteen lämpötila on mikrobien toiminnalle optimaalisempi. Kuvissa 18 ja 19 on esitetty kaaviona mittaussarjojen kumulatiivinen CO₂-tuotto sekä taulukossa 2 on muodostuneet CO₂-pitoisuudet. Hiilidioksidin tuotto ja pitoisuudet on ilmaistu mg(CO₂)/kg(maanäytettä). Kaavioista ja taulukosta huomataan, että eniten hiilidioksidia muodostui Doranova 2 -menetelmästä ja lyhyemmässä ajassa kuin muista näytteistä. Kaavioista nähdään myös sen, että Doranova 2 -menetelmän biohajotus käynnistyi molemmissa mittaussarjoissa muita nopeammin ja sen CO₂-tuotto 20 asteessa oli melkein kaksinkertaisesti suurempi kuin muilla menetelmillä. 7 °C:n mittaussarjassa Doranova 1 -menetelmä tuotti seuraavaksi eniten hiilidioksidia, ja sen tuotto oli yhtä paljon molemmissa lämpötiloissa. Lämpötilan muutos ei siis vaikuttanut menetelmän tehokkuuteen alentavasti. Kaupallinen valmiste 1 biohajotus oli parhaimmillaan 20 asteessa, mutta viileässä lämpötilassa sen

puhdistustulos jäi heikoksi. Kaupallisen valmisteen 2 CO₂-tuotto jäi molemmissa mittaussarjoissa yhtä alhaiseksi tai jopa alemmaksi kuin nollanäytteen, eli menetelmä ei nostanut mikrobin aktiivisuutta suuremmaksi kuin luontaisessa biohajotuksessa. Tämä voi johtua valmisteen aiheuttamasta happamuudesta, joka ei edes pH:n nostolla saavuttanut pysyvästi neutraaleja olosuhteita. Kaupallisen valmisteen 2 pH oli 3,3. Kuvista huomaa, että tutkimusten loppupuolella kaikissa menetelmissä CO₂-tuotto hidastui. Tätä havainnoillistavat kuvat 20 ja 21, joissa on näytteiden mitatut hiilidioksidipitoisuudet.



Kuva 18. Kumulatiivinen CO₂-tuotto 7 °C:n mittaussarjassa eri testimenetelmillä



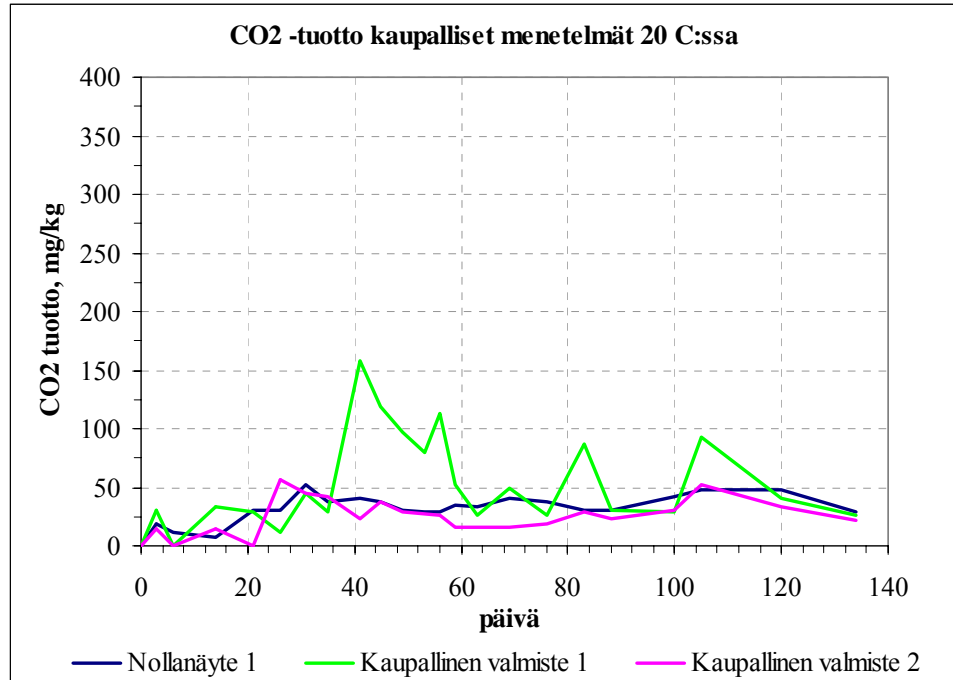
Kuva 19. Kumulatiivinen CO₂-tuotto 20 °C:n mittaussarjassa eri testimenetelmillä

Taulukko 2. Muodostunut CO₂-pitoisuus mg/kg

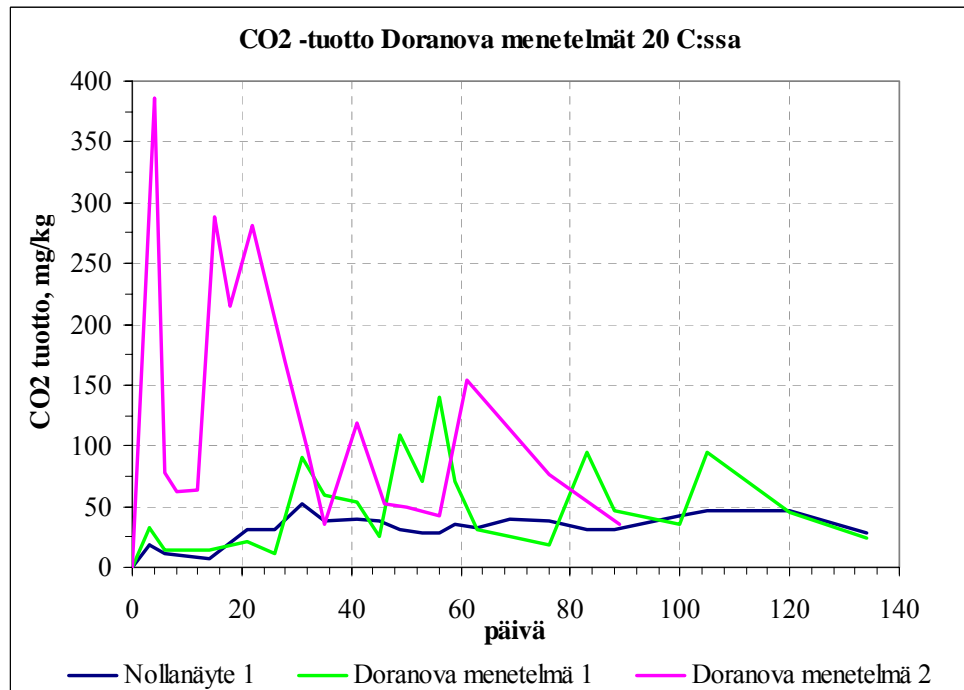
Menetelmä	Muodostunut CO ₂ , mg/kg	
	Mittaussarja	
	7 °C	20 °C
Nollanäyte 1	380	730
Nollanäyte 2	210	410
Kaupallinen valmiste 1	630	1200
Kaupallinen valmiste 2	370	550
Doranova menetelmä 1	1180	1130
Doranova menetelmä 2	1330	2180

Kuvista 20 ja 21 näkee, kuinka CO₂-tuotto on vaihdellut tutkimusten aikana. Eri menetelmien aikaansaamat ajoittaiset CO₂-tuoton kohoumat johtuivat ravinteiden ja valmisteiden lisäyksestä, pH:n ja kosteuden säädöstä sekä sekoittamisesta näiden lisäysten yhteydessä. Eli kaikki ulkoinen häiriö nosti CO₂-tuottoa muutamaksi

päiväksi. Doranova 2 -menetelmällä oli voimakasta CO₂-tuottoa heti tutkimusten aloituksessa. Tämä johtui DoBact-tuotteesta (liite 2).



Kuva 20. Kaupallisten valmisteiden CO₂-tuotto tutkimusten aikana



Kuva 21. Doranova menetelmien CO₂-tuotto tutkimusten aikana

Analyysitulokset

Taulukossa 3 on analyysitulokset näytteiden öljyhiilivetyypitoisuuksista sekä puhdistumisprosentti. Taulukossa 4 on eri menetelmien aikaansaama luontaisen biohajoamisen kiihdytys prosentteina. Pilaantuneen maanäytteen öljyhiilivetyypitoisuus oli tutkimuksen alussa 2200 mg/kg. Sen pitoisuus oli laskenut nollanäytteissä 27 % 7 °C lämpötilassa ja noin 40 % 20 °C lämpötilassa eli maanäytteen öljyhiilivetyjen luontainen biohajoaminen oli tämän suuruista. Parhaiten öljyhiilivetyjä oli hajottanut Doranova-menetelmät. Doranova-menetelmät kiihdyttivät luontaista biohajoamista 19 % 7 °C lämpötilassa ja 20 °C lämpötilassa Doranova 1 -menetelmä kiihdytti biohajoamista 38 % ja Doranova 2 -menetelmä 47 %. Kaupalliset valmisteet kiihdyttivät luontaista biohajoamista alle 13 % 7 °C lämpötilassa ja alle 15 % 20 °C lämpötilassa. Doranova 2 -menetelmä aloitettiin 1,5 kk myöhemmin kuin muut menetelmät, jolloin sen aikaansaama biohajoaminen on tapahtunut lyhyemmässä ajassa kuin muut. Tulokset vastaavat CO₂-mittausten tuloksia. Missä menetelmässä oli paras CO₂-tuotto, siinä oli öljyä myös hajonnut eniten.

Taulukko 3. Öljyhiilivetyypitoisuudet kokonaispitoisuuksina ja eri hiilijakeiden pitoisuudet kuivapainoa kohti sekä puhdistumisprosentti jokaiselle menetelmälle

Näyte	TPH kokonaispitoisuus, mg/kg	TPH C10-C16, mg/kg	TPH C16-C22, mg/kg	TPH C22-C30, mg/kg	TPH C30-C40, mg/kg	Puhdistus-tulos kok. pitoisuudesta, %
TPH pitoisuus alussa*	2200	1000	850	200	99	
TPH pitoisuus lopussa						
7 °C tutkimussarja						
Nollanäyte 1 (4,5 kk)	1600	660	670	170	89	27
Nollanäyte 2 (3 kk)	1600	710	650	160	82	27
Kaupallinen valmiste 1	1400	690	480	130	74	36
Kaupallinen valmiste 2	1500	770	560	140	71	32
Doranova 1	1300	600	510	160	77	41
Doranova 2	1300	580	490	140	66	41
20 °C tutkimussarja						
Nollanäyte 1 (4,5 kk)	1300	460	530	170	94	41
Nollanäyte 2 (3 kk)	1400	610	560	160	88	36
Kaupallinen valmiste 1	1100	480	450	120	69	50
Kaupallinen valmiste 2	1200	550	480	140	71	45
Doranova 1	800	290	350	100	61	64
Doranova 2	690	210	310	110	60	69

* Kokoomanäyte, sama alkupitoisuus kaikissa näytteissä

Taulukko 4. Luontaisen biohajoamisen kiihdytys prosentteina eri menetelmille

Näyte	Luontaisen hajoamisen kiihdytys, %
7 °C tutkimussarja	
Kaupallinen valmiste 1	13
Kaupallinen valmiste 2	6
Doranova 1	19
Doranova 2	19
20 °C tutkimussarja	
Kaupallinen valmiste 1	15
Kaupallinen valmiste 2	8
Doranova 1	38
Doranova 2	47

Kun tuloksista laskee jokaiselle menetelmälle keskimääräisen öljyjen hajoamisnopeuden kuukaudessa (taulukko 5), voidaan sen perusteella arvioida hajotuksen keston siihen kunnes näyte on 90 %:sesti puhdistunut (taulukko 6). Tuloksista näkyy, että lämpötilan lasku pidentää puhdistusaikaa noin kolmasosalla. 2200 mg/kg pitoisen öljypilaantumisen puhdistumiseen 90-prosenttisesti 7 °C lämpötilassa kestäisi luontaisella biohajoamisella vuoden ja 3 kuukautta kun se Doranova 2 -menetelmällä kestäisi 8,5 kuukautta. Eli puhdistuminen nopeutuisi Doranova 2 -menetelmällä 43 %. Taulukon 5 ja 6 laskelmissa on otettu huomioon Doranova 2 ja nollanäyte 2 maanäytteen 1,5 kuukauden säilytys kylmähuoneessa. Tällöin on oletettu, että säilytyksen aikana öljyhiilivedyt ovat biohajonneet luontaisen hajotuksen mukaisesti eli saman verran kuin 7 °C lämpötilan mittaus-sarjan nollanäytteessä on biohajoamisnopeus.

Taulukko 5. Keskimääräinen öljyn biohajoamisnopeus kuukaudessa

	Keskimääräinen öljyn biohajoamisnopeus mg/kk	
	Mittausarja	
Menetelmä	7 °C	20 °C
Nollanäyte 1	133	200
Nollanäyte 2 *	134	200
Kaupallinen valmiste 1	178	244
Kaupallinen valmiste 2	156	222
Doranova menetelmä 1	200	311
Doranova menetelmä 2 *	234	437
* laskuissa otettu huomioon 1,5 kk säilytys kylmähuoneessa		

Taulukko 6. Arvioitu biohajoamisaika näytteille 90 % puhdistustuloksen saavuttamiseksi, kun 2200 mg/kg pitoisuus vähenee 220 mg/kg:aan

Menetelmä	Hajoamisaika / kk		Ero hajoamisajassa lämpötilojen välillä, %
	Mittausarja		
	7 °C	20 °C	
Nollanäyte 1	14,9	9,9	33
Nollanäyte 2 *	14,8	9,9	33
Kaupallinen valmiste 1	11,1	8,1	27
Kaupallinen valmiste 2	12,7	8,9	29
Doranova menetelmä 1	9,9	6,4	35
Doranova menetelmä 2 *	8,5	4,5	47

* laskuissa otettu huomioon 1,5 kk säilytys kylmähuoneessa

7 PÄÄTELMÄT

Tutkimuksessa ilmeni eroja eri menetelmien puhdistustuloksissa, eli työn tavoite saavutettiin. CO₂-mittaustulokset olivat yhteneväiset öljyhiilivetyjen puhdistustulosten kanssa. Doranova-menetelmät kiihdyttivät eniten luontaista biohajoamista etenkin Doranova 2 -menetelmä eli BioClean-menetelmä, jonka kiihdyttävä vaikutus oli 19 % 7 °C lämpötilassa ja 47 % 20 °C lämpötilassa. Kaupalliset valmisteet kiihdyttivät luontaista biohajoamista alle 16 prosentin molemmissa lämpötiloissa. Puhdistustuloksissa Doranova 2- ja Doranova 1 -menetelmillä ei ollut kovinkaan paljoa eroa, mutta Doranova 2 -menetelmä aloitettiin 1,5 kuukautta myöhemmin, joten sen aikaansaama biohajotus oli ollut nopeampaa.

Lämpötila vaikutti puhdistustuloksiin ennaltaodotetusti. 7 °C lämpötilassa puhdistustulokset jäivät pienemmiksi kuin 20 °C lämpötilassa, paitsi Doranova 1 -menetelmän näytteissä, joihin lämpötilan aleneminen ei vaikuttanut puhdistustulokseen. 7 °C:n lämpötila kuvaa Suomen maaperän vuotuista keskimääräistä lämpötilaa, joten sen mittausarjan tuloksia voidaan käyttää hyväksi maankunnostusprojekteissa. Tätä varten tulee kuitenkin ottaa huomioon, että biohajotus voi olla suurempaa laboratorio-olosuhteissa näytteen häiriintymisen takia.

Vaihteleva CO₂ -muodostuminen voi viitata siihen, että menetelmillä olisi voitu saada vielä parempia tuloksia, mikäli tiettyjä toimia olisi tehty useammin. Näitä toimia olivat ravinteiden ja valmisteiden lisäys sekä pH:n säätö. Koska kaikki em. aineet ja valmisteet olivat nestemäisessä muodossa, ei niitä voinut lisätä kovinkaan usein näytteisiin, sillä silloin näytteiden vesipitoisuus olisi kasvanut liian korkeaksi ja haitannut biohajotusta. Maaperässä tämä ei haittaa, koska vesi kulkeutuu maakerroksien läpi. Myös maan ollessa kuivaa nesteen lisääminen parantaa mikrobien toimintaa.

Tehostetulla biologisella maaperän puhdistuksella saadaan parempi puhdistustulos kuin monitorioidulla luontaisella hajoamisella (MLP). Tehostetussa puhdistuksessa öljyhiilivetyjen biohajoamista kiihdytetään lisäämällä maaperään ravinteita ja happea, nostamalla maan vesipitoisuutta sekä happaman maan pH:ta korottamalla neutraaliksi. Lisäksi tämän tutkimuksen myötä biohajoamista voidaan kiihdyttää Doranovan BioClean-menetelmällä, jolloin saadaan aikaan maaperän puhdistumista lyhyemmässä ajassa. Tulevaisuudessa Doranova Oy jatkaa BioClean-menetelmän tutkimista. Menetelmä on helppo toteuttaa ja edullinen, joten sitä voidaan käyttää yhtenä osana pilaantuneen maaperän tehostetussa biologisessa *in-situ*-puhdistuksessa.

LÄHTEET

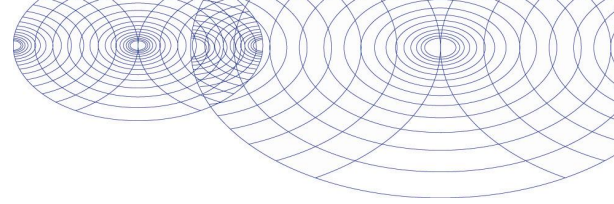
Painetut lähteet

- 1 Mroueh, Ulla-Maija – Järvinen, Hanna-Liisa – Lehto, Olli, Saastuneiden maiden tutkiminen ja kunnostus. Teknologian kehittämiskeskus. Paino-Center Oy. ISSN 951-53-0743-0. Helsinki 1996. 193 s.
- 2 Salkinoja-Salonen, Mirja, Mikrobiologian perusteita. Gummerus Kirjapaino Oy. ISBN 951-45-9502-5. Jyväskylä 2002. 760 s.
- 3 Tuomi, Pirjo – Vaajasaari, Kati, Monitoroidun luontaisen puhdistumisen (MLP) käyttö pilaantuneiden maiden kunnostuksessa. Suomen Ympäristökeskus. Redita Prima Oy. ISBN 952-11-1637-4. Helsinki 2004. 60 s.
- 4 Singh, A. – Ward, O.P., Soil Biology: Biodegradation and bioremediation. Springer. ISBN 1613-3382. Germany 2004. 309 s.
- 5 Puustinen, Jukka – Jorgensen, Kirsten – Strandberg, Tapio – Suortti, Anna-Mari, Bioremediation of oil contaminated soil from service stations. Evaluation of biological treatment. Vesi- ja Ympäristöhallinnon julkaisuja – sarja A. Painatuskeskus. ISBN 951-53-0080-0. Helsinki 1995. 46 s.
- 6 Riser- Roberts, Eve, Remediation of Petroleum Contaminated Soils. Biological, Physical and Chemical processes. Lewis Publishers. ISBN 0-87371-858-5. USA 1998. 542 s.
- 7 Eweis, J. – Ergas, S. – Chang, D. – Schroeder, Edward, Bioremediation Principles. McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering. ISBN 0-07-115719-0. Malaysia 1998. 296 s.
- 8 Neste - Öljystä muoveihin. Neste Oy. Kolmas painos. Frenckellin Kirjapaino Oy. ISBN 952-9553-06-4 Espoo 1992. 244 s.
- 9 Pasanen, Jaana, Öljyisen maan ja jätteen mikrobiologinen puhdistus. Vesi- ja Ympäristöhallitus. Vesi ja ympäristöhallituksen julkaisuja - sarja A. ISBN 951-47-4720-8. Helsinki 1991. 79 s.
- 10 Aatelo, Marja, Lähteiltä tuotteiksi – öljyn tie. Kemianteollisuus ry, Taloudellinen Tiedotustoimisto, Suomen Muoviteollisuusliitto, Öljyalan Keskusliitto. Tammer-Paino Oy. ISBN 952-9597-35. Tampere 1995. 159 s.
- 11 Napari, Pirjo, Orgaaninen kemia. Opetushallitus. 2.-4. painos. Oy Edita AB. ISBN 951-37-1568-X. Helsinki 1999. 330 s.
- 12 Mälkönen, Pentti, Orgaaninen kemia. Perusoppijakso. Seitsemäs painos. Kustannusosakeyhtiö Otava. ISBN 951-1-10574-4. Keuruu 1989. 285 s.
- 13 Aittomäki, Esa – Eerikäinen, Tero – Ojamo, Heikki - Suominen, Ilari – von Weymarn, Niklas, BIOprosessitekniikka. 1. painos. WS Bookwell Oy. ISBN 951-0-26995-6. Porvoo 2002.

Sähköiset lähteet

- 14 Neste Oil. Liiketoiminnot – Öljynjalostus – Öljynjalostusprosessi.[www-sivu]. [viitattu 11.01.2007] Saatavissa: <http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,109,186,1402>
- 15 Ympäristöhallinto. Ympäristönsuojelu – Öljy- ja kemikaalivahinkojen torjunta – Öljyvahinkojen torjunta maa-alueilla – Öljyn käyttäytyminen maaperässä. [www-sivu]. [viitattu 19.1.2007] Päivitetty: 17.11.2005. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=3033&lan=fi>
- 16 Säger, Eija, Tolueenin ja orto-nitrotolueenin luontainen biohajoaminen. Hämeen ammattikorkeakoulu. [www-sivu]. [viitattu 18.1.2007] Päivitetty: 1.7.2004. Saatavissa: http://www.lahtisbp.fi/easydata/customers/lahti/files/Klusterikuvat/MNA_EijaS_0107041.doc
- 17 Kotiaho, Mirkka, Hiilivedyistä ja mikrobeista niiden hajottajina. Helsingin Yliopisto. Maatalous – metsätieteellinen tiedekunta. [www-sivu]. [viitattu 19.1.2007] Päivitetty 4.4.2005. Saatavissa: http://www.mm.helsinki.fi/users/lindstro/Opetus/Mikro_400/Seminaarityot/mirkahtm.htm
- 18 Pietikäinen, Janna, Mikrobiologiaa – erityisesti metsämaissa. Helsingin Yliopisto. Metsäekologian laitos. [www-sivu]. [viitattu 19.1.2007] Päivitetty 28.11.2006. Saatavissa: http://www.mm.helsinki.fi/mmeko/KURSSIT/ME102/11_Maamikrobiologiaa.pdf
- 19 Doranova Oy. [www-sivu]. [viitattu 21.1.2007] Saatavissa: <http://www.doranova.fi>
- 20 Penttinen, Riina, Maaperän ja pohjaveden kunnostus. Yleisimpien menetelmien esittely. Suomen Ympäristökeskus. Helsinki 2001. [www-sivu]. [viitattu 21.1.2007] Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=12461&lan=fi>
- 21 Princeton University. Kuva alkeiden ja sykloalkeiden hajoamisesta karboksyylihapoiksi. [www-sivu]. [viitattu 27.1.2007] Saatavissa: <http://www.princeton.edu/~chm333/2004/Bioremediation/Hydrocarbons%20biological%20processes.htm>
- 22 Virginian Yliopisto. Kuva β-oksiaatiosta. [www-sivu]. [viitattu 27.1.2007] Saatavissa: <http://www.web.virginia.edu/Heidi/chapter24/chp24.htm>
- 23 Valtion ympäristöhallinto. Ilmoitus pilaantuneen maaperän puhdistamisesta. [www-sivu]. [viitattu 1.3.2007] Päivitetty 18.8.2006. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=81535&lan=fi>
- 24 Neste Oil. Tuotteet ja palvelut – Tuotteet. [www-sivu]. [viitattu 21.3.2007] Saatavissa: <http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,63,310,380>
- 25 Helsingin Yliopisto. Kemian laitos. Dieselöljyt ja kevyet polttoöljyt. [www-sivu]. [viitattu 21.3.2007] Saatavissa: <http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/oljytuotteet/dieseloljyt.htm>
- 26 Dieselin käyttöturvallisuustiedote. [www-sivu]. [viitattu 21.3.2007] Saatavissa: <http://www.st1.fi/Diesel.pdf>
- 27 Etelä-Savon Ympäristökeskus. Päätös pilaantuneen maaperän puhdistamisesta. [www-sivu]. [viitattu 24.3.2007] Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=37885&lan=FI>

- 28 Helsingin Yliopisto. Kemian laitos. Alifaattiset yhdisteet IUPAC suositus. [www-sivu]. [viitattu 24.3.2007] Saatavissa: http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/palvelut/kysykemiasta/arkisto/alifaattiset_yhdisteet.htm
- 29 Finfood. Oppimateriaali. Maaperä. [www-sivu]. [viitattu 24.3.2007] Saatavissa: <http://www.finfood.fi/finfood/ffom.nsf/0/CEDF9176D427548CC2256E5B0029D993?opendocument&lng=Suomi&sh=Kaikille&cat1=Ylli&cat2=Luonto&cat3=Maaperä>
- 30 Wageningen Yliopisto. Kuva bentseenin anaerobisesta biohajoamisesta. [www-sivu]. [viitattu 2.4.2007] Saatavissa: www.ftns.wau.nl/.../Sander%20Weelink.htm
- 31 Valtion ympäristöhallinto. Öljyllä pilaantunut maa voi puhdistua itsestään – puhdistuminen vaatii pitkän ajan. [www-sivu]. [viitattu 29.4.2007] Päivitetty 11.12.2002. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=49165&lan=fi>
- 32 Suomen ympäristökeskus. Luontaisen puhdistumisen (MLP) havainnollistaminen kunnostusmenetelmänä – DEMO-MNA. [www-sivu]. [viitattu 10.5.2007] Päivitetty: 11.4.2007. Saatavissa: <http://www.environment.fi/default.asp?contentid=136913&lan=fi>
- 33 Suomen ympäristökeskus. Maaperän omat mikrobit kunnostavat tehokkaasti pilaantunutta maaperää. [www-sivu]. [viitattu 10.5.2007] Päivitetty: 11.4.2007. Saatavissa: <http://www.environment.fi/default.asp?contentid=160987&lan=FI>
- 34 Ympäristöministeriö. Maaperää pilaaville haitallisille aineille ohjeavot. [www-sivu]. [viitattu 10.3.2007] Päivitetty: 11.4.2007. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=224700&lan=fi>
- 35 Turun opetusverkko. [www-sivu]. [viitattu 20.5.2007] Saatavissa: <http://www.tkukoulu.fi/~outipa/kemia/hiilivedyt.htm>



Doranova Oy
Vastaanottaja Marika Ruhanen
Hämeenpuisto 15 A
SF-33210 Tampere
FINLAND

Analyysisertifikaatti

Päivämäärä: 21-12-2006

Ohessa lähetämme seuraavien analyysien tulokset.

Sertifikaatin numero	2006114797
Projektin numero	Tutkintotyö
Projektin nimi	Tutkintotyö
Tilauksen numero	
Näytteet vastaanotettu	13-12-2006

Tätä analyysisertifikaattia saa käyttää vain kokonaisuutena.

Tätä analyysisertifikaattia koskevat lisätiedot löytyvät Analytico-asiakirjasta "Specifications of Methods of Analysis". Kopioita on saatavilla asiakaspalvelustamme.

Maaperänäytteet säilytetään valvotuissa olosuhteissa kuusi viikkoa ja vesinäytteet kaksi viikkoa siitä lähtien, ne ovat saapuneet laboratorioomme. Kun edellä mainittu aika on kulunut, näytteet hävitetään, ellei niiden jatkosäilytystä erikseen pyydetä. Jos haluatte, että Analytico säilyttää näytteenne pidempään, täyttäkää tämä sivu ja palauttakaa se Analytico-laboratorioon vähintään viikkoa ennen säilytysajan umpeutumista. Pidennetystä säilytysajasta koituvat kustannukset on ilmoitettu hinnastossamme.

Säilytysaika:

Päivämäärä:

Nimi:

Allekirjoitus:

Toivomme, että olemme toimittaneet tilauksen odotusten mukaisesti. Mikäli teillä on kysyttävää analyysisertifikaatista, voitte ottaa yhteyden asiakaspalveluumme.

Ystävällisin terveisin,

Analytico Milieu B.V.



Ins. A. Veldhuizen
Laboratorion johtaja

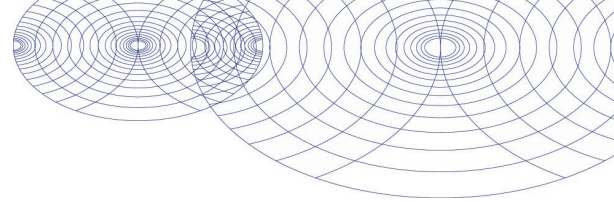
Analytico Milieu B.V.

Gildeweg 44-46
3771 NB Barneveld
P.O. Box 459
3770 AL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
Fax +31 (0)34 242 63 99
E-mail info@analytico.com
Site www.analytico.com

ABN AMRO 54 85 74 456
VAT/BTW No.
NL 8043.14.883.B01
KvK No. 09088623

Analytico Milieu B.V. on ISO 9001-sertifioitu vuonna 2000 Lloyd's RQA:n toimesta ja sen ovat hyväksyneet Flanderin alue (OVAM ja AMINAL), Brysselin alue (IBGE/BIM), Wallonian alue (DGRNE-OWD) ja Ranskan (MEDD) sekä Luxemburgin (MEV) viranomaiset .



Analyysisertifikaatti

Projektin numero	Tutkintotyö	Sertifikaatin numero	2006114797
Projektin nimi	Tutkintotyö	Aloituspäivä	14-12-2006
Tilauksen numero		Raportointipäivä	21-12-2006/17:16
Näytteenottopäivä	12-12-2006	Liite	A, C
Näytteen ottaja	Marika Ruhanen	Sivu	1/1

Analyysi	Yksikkö	1
Ominaisuudet		
Q Kuiva-aines	% (w/w)	92.9
Mineraaliöljyt		
Q Öljyhiilivedyt C10-C16	mg/kg dm	1000
Q Öljyhiilivedyt C16-C22	mg/kg dm	850
Q Öljyhiilivedyt C22-C30	mg/kg dm	200
Q Öljyhiilivedyt C30-C40	mg/kg dm	99
Q Öljyhiilivedyt Summa	mg/kg dm	2200

Nro Näytteen kuvaus

1 M1

Analytico-nr
2890949

Analytico Milieu B.V.

Gildeweg 44-46
3771 NB Barneveld
P.O. Box 459
3770 AL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
Fax +31 (0)34 242 63 99
E-mail info@analytico.com
Site www.analytico.com

ABN AMRO 54 85 74 456
VAT/BTW No.
NL 8043.14.883.B01
KvK No. 09088623

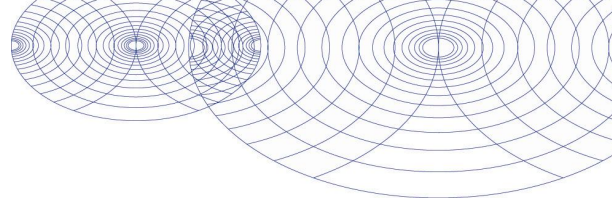
Q: Alankomaiden valtuuttavan elimen (RvA) hyväksymä toimenpide
A: AP04-valtuutettu toimenpide

Tämän sertifikaatin saa jäljentää vain kokonaisuutena

Allekirjoitus
Pr.koord.
H.A.

Analytico Milieu B.V. on ISO 9001-sertifioitu vuonna 2000 Lloyd's RQA:n toimesta ja sen ovat hyväksyneet Flaanderin alue (OVRM ja AMINAL), Brysselin alue (IBGE/BIM), Wallonian alue (DGRNE-OWD) ja Ranskan (MEDD) sekä Luxemburgin (MEV) viranomaiset .





Liite (A) sisältää osanäytteiden tiedot, jotka liittyvät analyysisertifikaattiin 2006114797

Sivu 1/1

Analytico-nr	Näytepisteen n	Kuvaus	Jostaki	Johonki	Viivakoodi	Näytteen kuvaus
2890949					0503408331	M1



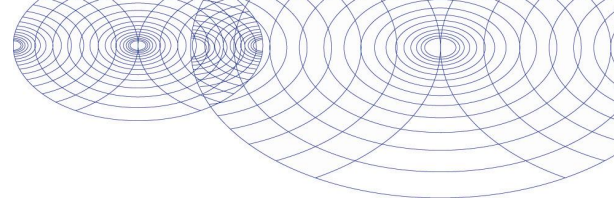
Analytico Milieu B.V.

Gildeweg 44-46
3771 NB Barneveld
P.O. Box 459
3770 AL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
Fax +31 (0)34 242 63 99
E-mail info@analytico.com
Site www.analytico.com

ABN AMRO 54 85 74 456
VAT/BTW No.
NL 8043.14.883.B01
KvK No. 09088623

Analytico Milieu B.V. on ISO 9001-sertifioitu vuonna 2000 Lloyd's RQA:n toimesta ja sen ovat hyväksyneet Flaanderin alue (OVAM ja AMINAL), Brysselin alue (IBGE/BIM), Wallonian alue (DGRNE-OWD) ja Ranskan (MEDD) sekä Luxemburgin (MEV) viranomaiset .

**Liite (C) sisältää analyysisertifikaattiin liittyvät menetelmäreferenssit 2006114797**

Sivu 1/1

Analyysi	Menetelmä	Tekniikka	Referenssimenetelmä
Kuiva-aines	W0104	Gravimetria	Vastaa standardia ISO 11465 / EN 12880
öljyhiilivedyt GC	W0202	GC/FID	Sisäinen menetelmä

Lisätietoja käytetyistä menetelmistä sekä mittaustulosten tarkkuudesta löytyy liitteestä "Specification of methods of analyses", versio tammikuu 2004.

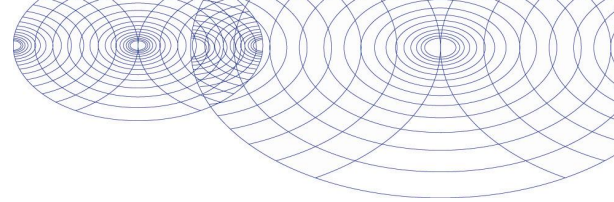
**Analytico Milieu B.V.**

Gildeweg 44-46
3771 NB Barneveld
P.O. Box 459
3770 AL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
Fax +31 (0)34 242 63 99
E-mail info@analytico.com
Site www.analytico.com

ABN AMRO 54 85 74 456
VAT/BTW No.
NL 8043.14.883.B01
KvK No. 09088623

Analytico Milieu B.V. on ISO 9001-sertifioitu vuonna 2000 Lloyd's RQA:n toimesta ja sen ovat hyväksyneet Flaanderin alue (OVAM ja AMINAL), Brysselin alue (IBGE/BIM), Wallonian alue (DGRNE-OWD) ja Ranskan (MEDD) sekä Luxemburgin (MEV) viranomaiset.



Doranova Oy
Attention Marika Ruhanen
Hämeenpuisto 15 A
SF-33210 Tampere
FINLAND

Certificate of analysis

Date: 04-26-2007

Please find enclosed the analytical results of the following analysis.

Certificate number	2007044289
Your project number	Tutkintotyö
Your project name	Tutkintotyö
Your order number	
Samples received on	04-18-2007

This Certificate of Analysis may only be used in its entirety.
Additional information concerning this Certificate of Analysis can be found in the Analytico document 'Specifications of Methods of Analysis'. Copies are available from our Customer Service department.

Soil samples will be stored under controlled conditions for a period of 6 weeks and water samples for a period of 2 weeks after receipt of the samples at our laboratory. Without any additional request, samples will be disposed when the above periods have expired. If you require Analytico to store the samples for a longer period, please complete this page and return it to Analytico at least one week before the period is due to expire. The costs of prolonged storage periods may be found in our fees overview.

Storage period:

Date:

Name:

Signature:

We trust that we have performed the order in accordance with your expectations. If you have any remaining questions concerning this Certificate of Analysis, please don't hesitate to contact our Customer Service.

Yours sincerely,

Analytico Milieu B.V.



Ing. A. Veldhuizen
Laboratory Manager

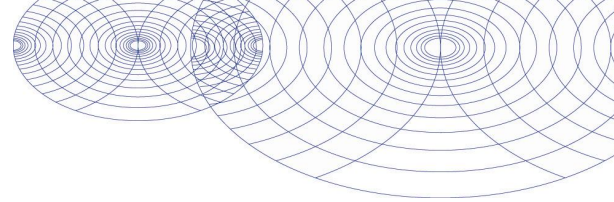
Analytico Milieu B.V.

Gildeweg 44-46
3771 NB Barneveld
P.O. Box 459
3770 AL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
Fax +31 (0)34 242 63 99
E-mail info@analytico.com
Site www.analytico.com

ABN AMRO 54 85 74 456
VAT/BTW No.
NL 8043.14.883.B01
KvK No. 09088623

Analytico Milieu B.V. is ISO 9001: 2000 certified by Lloyd's RQA and qualified by the Flemish Region (OVAM and Dep. LNE), the Brussels Region (IBGE/BIM), the Walloon Region (DGRNE-OWD) and by the Governments of France (MEDD) and Luxembourg (MEV).



Certificate of analysis

Your project number	Tutkintotyö	Certificate number	2007044289
Your project name	Tutkintotyö	Start date	04-18-2007
Your order number		Report date	04-26-2007/17:53
Date sampling	04-17-2007	Enclosure	A, C
Sampled by	Marika Ruhanen	Page	1/3

Analysis	Unit	1	2	3	4	5
Characteristics						
Q Dry matter	% (w/w)	93.9	85.6	83.8	84.6	83.9
TPH						
Q TPH C10-C16	mg/kg dm	460	290	480	550	210
Q TPH C16-C22	mg/kg dm	530	350	450	480	310
Q TPH C22-C30	mg/kg dm	170	100	120	140	110
Q TPH C30-C40	mg/kg dm	94	61	69	71	60
Q TPH GC (Sum)	mg/kg dm	1300	800	1100	1200	690

No. Sample description

1	S1	3105155
2	S2	3105156
3	S3	3105157
4	S4	3105158
5	S5	3105159

Q: Dutch Accreditation Council (RvA) accredited operation
A: AP04 accredited operation

This certificate shall not be reproduced except in full.

Analytico Milieu B.V.

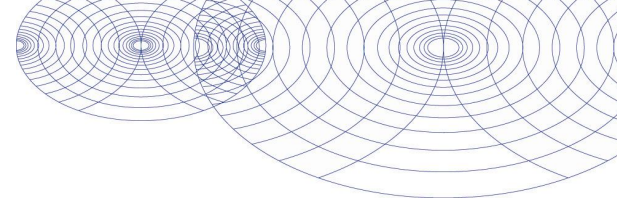
Gildeweg 44-46
3771 NB Barneveld
P.O. Box 459
3770 AL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
Fax +31 (0)34 242 63 99
E-mail info@analytico.com
Site www.analytico.com

ABN AMRO 54 85 74 456
VAT/BTW No.
NL 8043.14.883.B01
KvK No. 09088623

Analytico Milieu B.V. is ISO 9001: 2000 certified by Lloyd's RQA and qualified by the Flemish Region (OVAM and Dep. LNE), the Brussels Region (IBGE/BIM), the Walloon Region (DGRNE-OWD) and by the Governments of France (MEDD) and Luxembourg (MEV).





Certificate of analysis

Your project number	Tutkintotyö	Certificate number	2007044289
Your project name	Tutkintotyö	Start date	04-18-2007
Your order number		Report date	04-26-2007/17:53
Date sampling	04-17-2007	Enclosure	A, C
Sampled by	Marika Ruhanen	Page	2/3

Analysis	Unit	6	7	8	9	10
Characteristics						
Q Dry matter	% (w/w)	93.4	94.1	79.9	80.3	83.0
TPH						
Q TPH C10-C16	mg/kg dm	610	660	600	690	770
Q TPH C16-C22	mg/kg dm	560	670	510	480	560
Q TPH C22-C30	mg/kg dm	160	170	160	130	140
Q TPH C30-C40	mg/kg dm	88	89	77	74	71
Q TPH GC (Sum)	mg/kg dm	1400	1600	1300	1400	1500

No. Sample description

6	S6	Analytico-#	3105160
7	T1		3105161
8	T2		3105162
9	T3		3105163
10	T4		3105164

Q: Dutch Accreditation Council (RvA) accredited operation
A: AP04 accredited operation

This certificate shall not be reproduced except in full.

Analytico Milieu B.V.

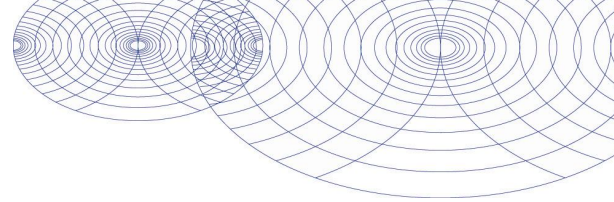
Gildeweg 44-46
3771 NB Barneveld
P.O. Box 459
3770 AL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
Fax +31 (0)34 242 63 99
E-mail info@analytico.com
Site www.analytico.com

ABN AMRO 54 85 74 456
VAT/BTW No.
NL 8043.14.883.B01
KvK No. 09088623

Analytico Milieu B.V. is ISO 9001: 2000 certified by Lloyd's RQA and qualified by the Flemish Region (OVAM and Dep. LNE), the Brussels Region (IBGE/BIM), the Walloon Region (DGRNE-OWD) and by the Governments of France (MEDD) and Luxembourg (MEV).





Certificate of analysis

Your project number	Tutkintotyö	Certificate number	2007044289
Your project name	Tutkintotyö	Start date	04-18-2007
Your order number		Report date	04-26-2007/17:53
Date sampling	04-17-2007	Enclosure	A, C
Sampled by	Marika Ruhanen	Page	3/3

Analysis	Unit	11	12
Characteristics			
Q Dry matter	% (w/w)	80.6	92.5
TPH			
Q TPH C10-C16	mg/kg dm	580	710
Q TPH C16-C22	mg/kg dm	490	650
Q TPH C22-C30	mg/kg dm	140	160
Q TPH C30-C40	mg/kg dm	66	82
Q TPH GC (Sum)	mg/kg dm	1300	1600

No. Sample description

11 T5
12 T6

Analytico-#
3105165
3105166

Q: Dutch Accreditation Council (RvA) accredited operation
A: AP04 accredited operation

This certificate shall not be reproduced except in full.

Initials
Pr. coord.
GS

Analytico Milieu B.V.

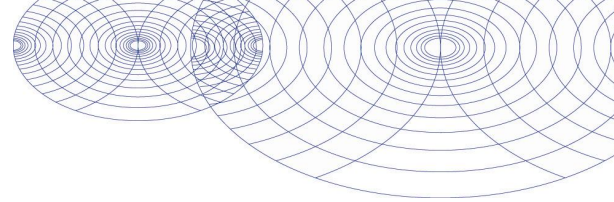
Gildeweg 44-46
3771 NB Barneveld
P.O. Box 459
3770 AL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
Fax +31 (0)34 242 63 99
E-mail info@analytico.com
Site www.analytico.com

ABN AMRO 54 85 74 456
VAT/BTW No.
NL 8043.14.883.B01
KvK No. 09088623

Analytico Milieu B.V. is ISO 9001: 2000 certified by Lloyd's RQA and qualified by the Flemish Region (OVAM and Dep. LNE), the Brussels Region (IBGE/BIM), the Walloon Region (DGRNE-OWD) and by the Governments of France (MEDD) and Luxembourg (MEV).

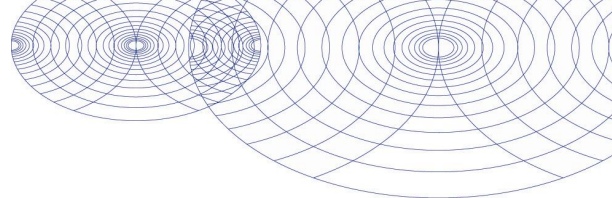




Enclosure (A) concerning subsample information referring to certificate of analysis 2007044289

Analytico-#	Drill-#	Description	From	To	Barcode	Sample description
3105155					0503409698	S1
3105156					0503409697	S2
3105157					0503409565	S3
3105158					0503409705	S4
3105159					0503409701	S5
3105160					0503409584	S6
3105161					0503409659	T1
3105162					0503409638	T2
3105163					0503409641	T3
3105164					0503407988	T4
3105165					0503407921	T5
3105166					0503407955	T6



**Enclosure (C) concerning method references referring to certificate of analysis 2007044289**

Page 1/1

Analysis	Method	Technique	Method reference
Dry matter	W0104	Gravimetry	Equivalent to ISO 11465 (soil) / EN 12880
TPH (GC)	W0202	GC/FID	In house method

Further information about the applied methods as well as the classification of the accuracy, are listed in our supplement: "Specification of methods of analyses", version January 2004.

**Analytico Milieu B.V.**

Gildeweg 44-46
3771 NB Barneveld
P.O. Box 459
3770 AL Barneveld NL

Tel. +31 (0)34 242 63 00
Fax +31 (0)34 242 63 99
E-mail info@analytico.com
Site www.analytico.com

ABN AMRO 54 85 74
456
VAT/BTW No.
NL 8043.14.883.B01
KvK No. 09088623

Analytico Milieu B.V. is ISO 9001: 2000 certified by Lloyd's RQA and qualified by the Flemish Region (OVAM and Dep. LNE), the Brussels Region (IBGE/BIM), the Walloon Region (DGRNE-OWD) and by the Governments of France (MEDD) and Luxembourg (MEV).