

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/328829563>

Metallipitoisten hulevesien ja käsiteltyjen jätevesien puhdistustehokkuuden parantaminen luonnonmateriaaleilla (HuJa) Loppuraportti

Technical Report · September 2018

DOI: 10.13140/RG.2.2.28375.52644

CITATION

1

READS

181

7 authors, including:



Heini Postila
University of Oulu

41 PUBLICATIONS 434 CITATIONS

SEE PROFILE



Elisangela Heiderscheidt
University of Oulu

44 PUBLICATIONS 344 CITATIONS

SEE PROFILE



Tiina Leiviskä
University of Oulu

92 PUBLICATIONS 2,055 CITATIONS

SEE PROFILE



Piia Juholin
University of Oulu

7 PUBLICATIONS 91 CITATIONS

SEE PROFILE



**Metallipitoisten hulevesien ja käsiteltyjen jätevesien
puhdistustehokkuuden parantaminen**

luonnonmateriaaleilla

(HuJa)

Loppuraportti 21.09.2018

**Tekijät: Postila, Heini (osat 1 ja 2), Leiviskä, Tiina (osa 1),
Juholin, Piia (osa 3), Heidersheidt, Elisangela (osa 1), Iso-
Junno Karoliina (osa 2 mikrobiologia), Väisänen Virpi (osa
3), Pitkäaho Satu (osa 3)**

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

ALKUSANAT

Tämä loppuraportti kirjoitettiin osana EAKR-rahoitteista hanketta: Metallipitoisten hulevesien ja käsiteltyjen jätevesien puhdistustehokkuuden parantaminen luonnonmateriaaleilla (HuJa). Hanke toteutettiin 1.10.2016 - 30.9.2018. HuJa-hanke jakaantui kolmeen osatavoitteeseen, joista ensimmäisessä oli tarkoitus laboratorio- ja pilot-testauksin selvittää raskasmetallien puhdistumista mm. hulevesistä sekä teollisuuden jätevesistä luonnonmineraaleja ja kehitettäviä modifioituja biomateriaaleja (mm. sahanpuru) käyttämällä. Toisessa oli tarkoitus koekentän avulla selvittää, paljonko pajujen kasvatuksella voidaan vähentää käsiteltyjen jätevesien ravinne- ja (raskasmetalli)pitoisuuksia. Samalla selvitetään lajien sopivuus (selviäminen, biomassa). Kolmannessa osatavoitteessa selvitettiin kirjallisuuskatsauksena, missä vaiheessa raskasmetallipitoisuuksia olisi mahdollista ja taloudellisinta vähentää, ettei niitä päätyisi niin paljon lietteeseen. Raportti jaettiin tavoitteiden mukaisesti kolmeen osaan.

Hankkeen toteuttivat Oulun yliopiston vesi- ja ympäristötekniikan, kemiallisen prosessitekniikan sekä ympäristö- ja kemiantekniikan tutkimusyksiköt. Hanketta rahoitti Euroopan aluekehitysrahasto (EAKR) Pohjois-Pohjanmaan Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksen kautta. Hankkeen muina rahoittajina ja yhteistyökumppaneina toimivat Outokumpu Chrome Oy, Oulun Jätehuolto Oy, Pudasjärven vesiosuuskunta, Taivalkosken vesihuolto, Oulun Vesi, Pölkky Oy, Kuusamon energia- ja vesiosuuskunta, Naturpolis Oy, Kuusamon kaupunki, Vesilaitosyhdistyksen kehittämisrahasto, Maa- ja vesitekniikan tuki ry., Ranuan Vesihuolto Oy, Napapiirin Energia ja Vesi Oy, Vesikolmio Oy, Aquamaterials Finland Oy ja Oulun yliopisto. Lämmin kiitos kaikille tehdystä yhteistyöstä.

Heini Postila

SISÄLLYSLUETTELO

ALKUSANAT

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLIT JA LYHENTEET

1. Osa 1: Raskasmetallien puhdistaminen mm. hule- ja jätevesistä kehitettäviä modifioituja biomateriaaleja (mm. sahanpuru, turve) ja luonnonmineraaleja käyttämällä	6
1.1. Taustaa ja tavoite.....	6
1.2. Materiaalit ja menetelmät.....	8
1.2.1. Laboratoriotestaukset.....	8
1.2.2 Sekoitus ja laskeutustyyppinen pilottikoe	17
1.2.3 Suodatintyyppisen pilottirakenteen testaus.....	20
1.3 Tulokset ja pohdinta.....	27
1.3.1 Laboratoriotestaukset.....	27
1.3.2 Sekoitus ja laskeutustyyppinen pilottikoe	41
1.3.3 Suodatintyyppisen pilottirakenteen testaus.....	45
1.4 Johtopäätökset.....	50
1.5. Lähteet.....	53
Osa 2: Pajukosteikon käyttömahdollisuudet käsiteltyjen yhdyskuntajätevesien ravinteiden pidättämisessä pohjoisissa olosuhteissa ja siihen sopivien pajulajien selvittäminen	55
2.1 Taustaa ja tavoitteet.....	55
2.2 Materiaali ja menetelmät	56
2.2.1 Pajukosteikon perustaminen	56
2.2.2 Pajukosteikon käyttö, huolto ja muutostyöt.....	61
2.2.3 Virtaama-, pinnankorkeus ja sadantamittaukset.....	62

2.2.4 Kuormituksen ja puhdistustehokkuuden määrittäminen.....	63
2.2.5 Viipymääajan määrittäminen.....	63
2.2.6 Maaperän alkuainepitoisuuksien määrittäminen.....	64
2.2.7 Roudan ja lumen syvyyden mittaukset.....	64
2.2.8 Pajujen selviytymisen ja talven aiheuttamien tuhojen tarkastelu.....	64
2.2.9 Pajujen biomassan tuoton määrittäminen.....	65
2.2.10 Pajujen alkuainepitoisuuksien määrittäminen.....	66
2.2.11 Pajujen juuriston mikrobianalyysi.....	66
2.3 Tulokset ja tulosten tarkastelu.....	71
2.3.1 Pajukosteikon virtaamat, viipymä, puhdistustehokkuus ja kuormitus pajukosteikolle.....	71
2.3.2 Roudan ja lumensyvyyden mittaukset.....	74
2.3.3 Pajujen selviytyminen ja biomassan tuotto.....	75
2.3.4 Pajujen ja maaperän ravinnepitoisuudet.....	77
2.3.5 Pajujen juuriston mikrobianalyysi.....	80
2.4 Johtopäätökset ja pohdinta.....	95
2.5 Lähteet.....	98
3. Osatehtävä 3: Lietteen raskasmetallien poiston taloudellisimmat vaihtoehdot.....	101
3.1 Hankesuunnitelman mukaiset tavoitteet.....	101
3.2 Taustaa.....	102
3.2.1 Raskasmetallit jätevesilietteissä.....	102
3.2.2 Ravinteet jätevesilietteissä.....	103
3.3 Jätevesien ja hulevesien raskasmetallilähteitä.....	105
3.3.1 Jätevesien raskasmetallit.....	105
3.3.2 Hulevesien raskasmetallit.....	107
3.4 Muodostuvat Lietemäärät ja lietteiden hyötykäyttö.....	109

3.5 Raskasmetallit lietteissä	113
3.5.1 Raskasmetallien spesiaatio	113
3.5.2 Raskasmetallien sitoutuminen kiintoaineeseen	115
3.6 Raskasmetallien erotusmenetelmät lietteistä.....	117
3.6.1 Bioliuotus.....	117
3.6.2 Kemiallinen uutto	118
3.6.3 Ylikriittinen uutto	119
3.6.4 Elektrokineettinen menetelmä	120
3.6.5 Fytoremediaatio	122
3.7 Vedenkäsittelymenetelmät lietteiden käsittelyssä.....	124
3.8 Online-mittaukset veden ja lietteiden analysoinnissa	124
3.9 Yhteenveto	126
3.9 Lähteet.....	129

SYMBOLIT JA LYHENTEET

°C	Celsius
C_o	Alkuperäinen metallikonsentraatio
C_r	Jäännösmetallikonsentraatio
CA	Sitruunahappo, $C_6H_8O_7$
CA-SD	Sitruunahapolla modifioitu sahanpuru
HCl	Suolahappo
HCl-P	Suolahapolla modifioitu turve
Kok. N	Kokonaistyyppi
Kok. P	Kokonaisfosfori
m	Massa
NH_4-N	Ammoniumtyppi
$NO_{2+3}-N$	Nitriitti-nitraattitypen summa
Palpower M10	AQM PalPower M10
PO_4-P	Fosfaattifosfori
Q	Sorptio kapasiteetti
SD	Sahanpuru
T5M5 magnetite	PalPower T5M5 magnetite
V	Liuoksen tilavuus

1. Osa 1: Raskasmetallien puhdistaminen mm. hule- ja jätevesistä kehitettäviä modifioituja biomateriaaleja (mm. sahanpuru, turve) ja luonnonmineraaleja käyttämällä

1.1. TAUSTAA JA TAVOITE

Teollistuminen ja väestönkasvu ovat huonontaneet luonnonvesien laatua. Teollisuusvedet ja kaupunkien hulevedet sisältävät monia raskasmetalleja ja aiheuttavat siten vaaraa sekä ympäristölle että ihmisille rikastuessaan ravintoketjuun. Teollisuusvesien tyypillisiä raskasmetallipäästöjä ovat nikkeli, kadmium, lyijy, arseeni, elohopea, sinkki, kromi, kupari ja hopea (Akpor *et al.* 2014).

Erityisesti laimeiden jätevesien käsittely on haastavaa pienten pitoisuuksien ja suurien vesivirtausten vuoksi. Laimeiden metallipitoisten vesien käsittelyyn on tarvetta kehittää kustannustehokkaita ja ympäristöystävällisiä menetelmiä. Vedenkäsittelymateriaalien kehittäminen jätemateriaaleista tai uusituvista biomassoista tukee kestäväen kehityksen periaatteita. Yleensä materiaaleille pitää tehdä esikäsittely tai modifiointi lisäämään niiden metallien pidätyskapasiteettia. (Baek *et al.* 2010; Fine *et al.* 2005). Biosorptio -termillä tarkoitetaan prosessia, jossa komponentteja, esim. metalleja, voidaan kiinnittää biosorbentin pintaan. Biosorbentin pääraaka-aine on jokin biopohjainen materiaali. Biosorptiossa voidaan hyödyntää lukuisia mekanismeja kontaminanttien poistoon, kuten fysikaalista adsorptiota, kemisorptiota, ioninvaihtoa ja mikrosaostusta (Robalds *et al.* 2016). Huokoskoko, pinta-ala ja aktiivisten funktionaalisten ryhmien esiintyminen ovat tärkeimpiä sorbenttien ominaisuuksia (Gautam *et al.* 2014).

Tähän selvitykseen mukaan valittiin biomateriaaleista sahanpuru ja turve, koska niitä on saatavilla Suomessa. Taulukossa 1.1 on esitetty esimerkkejä, millaisia metallien poistokapasiteetteja voidaan saavuttaa kemiallisesti modifioidulla sahanpurulla. Täytyy kuitenkin muistaa, että kyseessä on maksimikapasiteetti, joka on yleensä saavutettu vahvalle metalliliuokselle. Laimeille ja monia komponentteja sisältävälle jätevedelle kapasiteetti voi olla huomattavasti pienempi. Mineraalipohjaisista sorbenteista valittiin tutkimukseen AQM PalPower M10, PalPower T5M5 magnetite ja kierrätysmineraali ALOXrc, jotka

saatiin Aquaminerals Finland Oy:n kautta sekä OKTO-murske, OKTO JT-hiekka ja OKTO JT-filleri, jotka saatiin Outokumpu Chrome Oy:ltä. Osatehtävän 1 päätavoite oli selvittää, miten voitaisiin lisätä raskasmetallien puhdistumista mm. raskasmetallipitoisista hule- ja jätevesistä sekä teollisuuden jätevesistä mineraaleja ja modifioituja biomateriaaleja käyttämällä ja tätä varten tehtiin testejä sekä laboratoriossa (ravistelukoheet, maksimikapasiteetin määrittäminen, sekoitus- ja laskeutustestaus JAR-testilaitteistolla ja kolonnikoheet) että maastossa pilot-testejä.

Taulukko 1.1. Esimerkkejä sahanpurun kemiallisesta modifioinnista ja saavutetuista metallien poistokapasiteeteista.

Modifiointi-kemikaali	Biomassa	Metalli	Maksimikapasiteetti	Lähde
Sitruunahappo	Sahanpuru	Pb(II)	304 mg/g	Salazar-Rabago <i>et al.</i> 2016
	Sahanpuru	U(VI)	71.9 mg/g	Zou <i>et al.</i> 2012
	Sahanpuru	Pb(II) Cu(II) Zn(II) Ni(II) Cd(II)	48.5 mg/g 15.1 mg/g 9.2 mg/g 9.8 mg/g 16.2 mg/g	Baek <i>et al.</i> 2010
Viinihappo	Sahanpuru	Pb(II)	38.3 mg/g	Baek <i>et al.</i> 2010
		Cu(II)	11.2 mg/g	
		Zn(II)	9.2 mg/g	
		Ni(II)	7.6 mg/g	
		Cd(II)	11.8 mg/g	
HCl	Sahanpuru	Cu(II)	3.6 mg/g	Argun <i>et al.</i> 2007
		Ni(II)	3.4 mg/g	
		Cr(VI)	1.8 mg/g	
H ₂ SO ₄	Sahanpuru	Cu(II)	14 mg/g	Acar and Eren 2006
Formaldehydi + H ₂ SO ₄	Sahanpuru	Pb(II)	9.8 mg/g	Taty-Costodes <i>et al.</i> 2004
		Cd(II)	9.3 mg/g	
NaOH	Sahanpuru	Cd(II)	73.6 mg/g	Memon <i>et al.</i> 2007
	Sahanpuru	V(V)	130 mg/g	Leiviskä <i>et al.</i> 2015

1.2. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

1.2.1. Laboratoriotestaukset

Käytetyt materiaalit

Aquamaterials Finland Oy:ltä saimme laboratoriotutkimuksiin kaksi luonnonmineraalipohjaista tuotetta: AQM PalPower M10 (jatkossa käytetään nimitystä Palpower M10) ja PalPower T5M5 magnetite (jatkossa T5M5 magnetite). PalPower M10:stä käytettiin ravistelukoikeissa ja sekoitus- laskeutustestauksissa jauhemaista (0-63 µm) tuotetta ja kolonnikoikeissa raekoon 1-4 mm ja 5-15 mm tuotteita. Sahanpuru ja turve saatiin Kemian Stora Ensolta, ja ensiksi ne kuivattiin 80 °C:ssa 24 h, jonka jälkeen sahanpuru jauhettiin pienempään partikkelikokoon. Sahanpuru ja turve seulottiin, ja modifioinnissa käytettiin 90–250 µm partikkelikokoa.

Sahanpuru modifioitiin sitruunahapolla. Sahanpurua (SD) (30 g) sekoitettiin vedessä (250 ml) 30 min 60 °C:ssa. Tämän jälkeen lisättiin 50 ml liuosta, johon oli liuotettu 12 g sitruunahappoa (CA) ja 2,4 g natriumhypofosfiittiä. Sekoitusta jatkettiin 60 min 60 °C:ssa. Seosta kuivattiin uunissa 105 °C:ssa 22 h ja sen jälkeen 120 °C:ssa 3h. Lopuksi tuote, CA-SD, pestiin runsaalla vedellä ja kuivattiin 60 °C:ssa yön yli.

Turve modifioitiin suolahapolla. Turvetta (15 g) sekoitettiin 0,2 M suolahapossa (250 ml) kaksi tuntia huoneenlämmössä, jonka jälkeen turve pestiin runsaalla vedellä. Tuote (HCl-P) kuivattiin 60 °C:ssa yön yli.

Käsiteltävät vedet

Teollisuusvesi otettiin Outokumpu Oy:ltä Tornioista (prosessissa kiertävä vesi) huhtikuussa 2016. Hulevesien metallipitoisuuksia selvitettiin aluksi neljästä paikasta Oulun alueelta otetuista näytteistä. ja metallipitoisuudet olivat alhaisia kaikissa näytteissä. Tutkimukseen valittiin vesi, joka oli peräisin Ruskosta (Kuva 1.1). Tätä vettä kerättiin ensimmäisen kerran toukokuussa 2016. Huleveden kromi-, kupari- ja sinkkipitoisuuksia päätettiin nostaa lisäämällä kyseisiä metalliliuoksia veteen. Hulevedessä oli paljon rautasakkaa, jonka annettiin ensin laskeutua. Kirkastunut vesi siirrettiin toiseen kanisteriin ja siihen lisättiin 100 ppb Cr, 70 ppb Cu ja 100 ppb Zn. Konsentraatio valittiin kirjallisuuden

perusteella (Järveläinen, 2014; Inha *et al.* 2013; Jokela, 2008). Tätä vettä käytettiin ravistelukoikeissa ja sekoitus- laskeutustestauksissa. Kolonnikoikeisiin hulevettä kerättiin 900 litraa marraskuussa 2016 samasta paikasta. Tähän veteen lisättiin vastaavasti Cr, Cu ja Zn, mutta ennen näiden lisäystä ei tehty sakan laskeutusta ja siirtoa toiseen astiaan. Kaikista näistä kolmesta näytteistä määritettiin sekä kokonaispitoisuudet että liukoiset pitoisuudet, jotka oli analysoitu 0,45 µm ruiskusuodattimella suodatetusta näytteestä. Tutkimuksessa käytetyt vesianalyysimenetelmät on esitetty taulukossa 1.2. Taulukossa 1.3 on esitetty tämän muunnellun huleveden analyysitulokset, kuten myös teollisuusveden. Kun verrataan muunnellun huleveden metallipitoisuuksia kirjallisuudessa esitettyihin raja-arvoihin Zn, Cr ja Cu ylittää raja-arvot, mutta nikkeli ei (Taulukko 1.4). Muunneltua hulevettä käytettiin kokeissa ja siitä käytetään jatkossa vain nimitystä “hulevesi”.



Kuva 1.1. Huleveden näytteenottoa paikan sijainti (Ruskontien vierestä, johtaa Pyykösjärveen) ja valokuva pisteestä. (Valokuva: Elisangela Heiderscheidt)

Taulukko 1.2. Tutkimuksessa käytetyt vesianalyysimenetelmät.

Parametri	Laite	Standardi
Alkuaineet	ICP-MS tai ICP-OES	SFS-EN ISO 17294-2:2005; SFS-EN ISO 11885:2009; SFS-EN 11885:2009
Kok.N, Kok.P, PO ₄ -P	Jatkuvan virran analysaattori (CFA) Skalar SAN ++	SFS-EN ISO 15681-2:2005
NO ₃ -N, NO ₂ -N	Jatkuvan virran analysaattori (CFA) Skalar SAN ++	SFS-EN ISO 13395:1997
NH ₄ -N	Jatkuvan virran analysaattori (CFA) Skalar SAN ++	Skalar Methods Ammonia Catnr.158-001w/r issue 100714/WK/99292044
Sameus	Hach Ratio/XR sameusmittari	
pH	Metrohm 744 pH mittari	
Johtokyky	VWR Phenomenal PC 5000H	

Taulukko 1.3. Teollisuusveden ja muunnellun huleveden kemiallinen koostumus (2016).

	Teollisuus- vesi	Teollisuus- vesi suod.	Hulevesi (touko- kuu)	Hulevesi suod. (tou- kokuu)	Hulevesi (mar- raskuu)	Hulevesi suod. (marras- kuu)
Sameus (NTU)	3,3		7,6	1,19		
Johtokyky (mS/cm)	2,87		0,540	0,538		
pH	7,98		6,24	6,35		
Kok.N (µg/l)	38000	37000	15000	15000		
NO ₂₃ -N(µg/l)	28000	28000				
NO ₃ -N(µg/l)			2200	2300		
NO ₂ -N (µg/l)			10	9		
NH ₄ -N (µg/l)	8000	8000	13000	14000		
Kok.P (µg/l)	23	8	<5	6		
PO ₄ -P (µg/l)	<2	<2	<3	<3		
Cl (mg/l)	120	110	13	14		
SO ₄ (mg/l)	440	440	39	39		
Al (µg/l)	13,9	13,6	50,4	23,2	234	<5
As (µg/l)	3,1	3,1	0,11	0,074	0,79	0,12
B(µg/l)	452	459	29,8	29,5	32,7	31,6
Ba (µg/l)	45,7	45,6	59,5	59,4	59,9	51,3

Be (µg/l)	< 0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cd (µg/l)	0,04	<0,02	0,61	1,1	0,056	<0,02
Co (µg/l)	5,1	5,1	27,9	28	12,6	11
Cr (µg/l)	22,1	16,4	78,1	35,6	54,3	0,91
Cu (µg/l)	4,8	5,5	62,6	57,7	68,8	28,7
Mo (µg/l)	25	25,2	<0,05	<0,05	0,27	0,61
Mn (µg/l)	893	891	1210	1240	1170	1220
Fe (µg/l)	45,1	31,9	1260	51,6	26600	137
Sb (µg/l)	30,3	30,4	<0,05	<0,05	0,27	0,19
Pb (µg/l)	2,7	0,77	0,074	<0,05	0,48	<0,05
Ni (µg/l)	42,4	42,9	93,9	94,1	39,2	35,1
Se (µg/l)	18,8	20,2	<0,1	<0,1	0,14	<0,1
Sn (µg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
V (µg/l)	16,3	16,4	0,66	0,34	3,8	0,51
Zn (µg/l)	311	242	174	211	210	90,2
Hg (µg/l)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
U (µg/l)	0,14	0,14	0,053	0,023	0,28	0,014
Sr (µg/l)	247	248	166	168	192	186
Tl (µg/l)	0,06	0,02	0,056	0,057	0,021	0,016
Ca (mg/l)	18,1	18,5	31,9	31,8	31,2	30,8
K (mg/l)	238	239	8,79	8,76	10,6	10,7
Mg (mg/l)	167	166	16,5	16,4	17,7	17,5
Na (mg/l)	93,4	94,4	14,6	14,6	18,7	19
S (mg/l)	137	136	62,6	62,6	77	76,5
Si (mg/l)	44,6	<0,050	8,47	8,43	10,6	8,18

Taulukko 1.4. Muunnellun huleveden metallipitoisuuksien vertailu kirjallisuudessa esitettyihin raja-arvoihin (Genc-Fuhrman *et al.* 2007; Sage *et al.* 2015)

	Hulevesi (toukokuu) (µg/l)	Hulevesi (marraskuu) (µg/l)	Raja-arvot Lontoossa (2001) (µg/l)	Raja-arvot Tanskassa (1996) (µg/l)
Zn	174	210	50	110
Ni	93,9	39,2	ei mainittu	160
Cr	78,1	54,3	ei mainittu	7
Cu	62,6	68,8	40	2.6

Vedenkäsittelymateriaalien karakterisointi

Sahanpuru- ja turvenäytteille analysoitiin ennen ja modifioinnin jälkeen FTIR spektri. Näytteet jauhettiin huumareessa ennen analyysiä. FTIR spektri määritettiin Bruker Vertex V80 FT-IR spectrometrilla. Mineraalisorbenttien kemiallinen koostumus analysoitiin XRF:llä (Bruker AXS S4 Pioneer X-ray fluorescence). Koska tuotteet olivat jauhemaisia, niitä ei tarvinnut jauhaa analyysiä varten.

Ravistelukoe

Vedenkäsittelymateriaalia punnittiin muovipulloon tietty määrä ja tutkittava vesi pipetoitiin pulloon. Pullot laitettiin sekoittajaan tietyksi ajaksi. Sekoituksen jälkeen näyte sentrifugoitiin (2500–4000 rpm, 10 min), jonka jälkeen vesinäyte pipetoitiin pinnalta analyysieihin. Tarvittaessa näyte vielä suodatettiin (0,45µm). Jokaiselle koepisteelle tehtiin kaksi toistoa.

Annoksen vaikutusta testattiin huoneen lämpötilassa annoksilla 0,15–0,5 g/l ja kontaktiajan ollessa 24 h. Kontaktiajan (15 min, 30 min, 60 min, 24 h) vaikutusta testattiin huoneen lämpötilassa annoksilla, jotka valikoitiin annoskokeiden perusteella. Biosorbentteja annosteltiin 0,5 g/l ja mineraalisorbentteja 0,1–0,2 g/l.

Maksimikapasiteetin määrittäminen

Nikkelin maksimikapasiteetti määritettiin biopohjaisille sorbenteille (CA-SD ja HCl-P). Biosorbenttien annos oli 1 g/l ja nikkelin konsentraatio vaihteli välillä 2–120 mg/l. Nikkeli lisättiin nikkelinitraattisuolana. Liuoksen alku-pH oli 5,6–6,0. Jokaiselle konsentraatiolle tehtiin kolme toistoa. Sekoitusaika oli 24 h ja kokeet tehtiin huoneen lämpötilassa. HCl-P sorbenttien alku-pH säädettiin välille 5,8–6,0 yhden tunnin sekoituksen jälkeen, jotta pH pysyisi lähes vakiona (tavoite ~6). Sorptiokapasiteetti Q (mg/g) laskettiin seuraavalla yhtälöllä:

$$Q = \frac{V(C_0 - C_r)}{m} \quad (1.1)$$

jossa V on nikkeliliuoksen tilavuus (l), C_0 on nikkelin alkuperäinen pitoisuus (mg/l), C_r on nikkelin jäännöspitoisuus (mg/l) ja m on biosorbenttien massa (g).

Kolonnikokeet

Kolonnikokeilla, jotka toteutettiin marras-joulukuussa 2016, testattiin alustavasti eri materiaalien soveltuvuutta suodatintyyppiseen ratkaisuun. Testattavat materiaalit olivat PalPower M10 (1-4 mm ja 5-15 mm) sekä suolahapolla modifioitu turve (HCl-P) (90-250 µm). Testeissä käytettiin marraskuussa 2016 kerätystä hulevedestä (900 l) muunneltua hulevettä, jonka laatu on esitetty taulukossa 1.3. Tämä säilytettiin 1 m³ säiliössä, josta se

pumpattiin kolonneihin, ja pumpun ottoletkun suuaukolle oli laitettu suodatinverkkoa estämään isoimpien kiintoainepartikkeleiden pääsyä letkuun. Testit kestivät noin kolme viikkoa, eli niin kauan kuin vettä säiliössä riitti.

Testeissä käytettyjen kolonnien (Kuva 1.2) halkaisijat olivat 10,4 cm (PalPower M10 5-15 mm yksi kolonni) ja 5,2 cm (PalPower M10 1-4 mm ja HCl-P, molempia kaksi kolonnia), niin että halkaisija oli vähintään viisi kertaa suurempi kuin keskimääräinen partikkelikoko (CEN ISO/TS 17892-11). Kolonnien korkeudet olivat vastaavasti 20,8 cm (halk. 10,4 cm) ja 31 cm (halk. 5,2 cm), ja niihin laitettiin testattavaa materiaalia niin, että testattavan materiaalin korkeus oli 15 cm (PalPower M10 1-4 mm), 11 cm (PalPower M10 5-15 mm) ja 10 cm (HCl-P). Pienempiin kolonneihin lisäksi asetettiin 3 cm kerros inerttiä materiaalia eli käytännössä kvartsihiekkää (3-5 mm) testattavan materiaalin ylä- ja alapuolelle, jotta vedenvirtaus olisi mahdollisimman tasainen ja jotta materiaali (HCl-P) ei lähtisi kellumaan. Lisäksi näihin asetettiin suodatinkangasta (huokoskoko noin 90 µm) materiaalikerrosten välille estämään materiaalien sekoittumista ja karkaamista ulosvirtauksen mukana. Isompaan kolonniin (PalPower M10 raekoko 5-15 mm) kvartsihiekkää ei lisätty, koska sitä ei tarvita.



Kuva 1.2. Kolonnit 8.12.2016. (Kuva: Heini Postila)

Testauksissa hulevesi pumpattiin 1 m³ säiliöstä alakautta kolonneihin (materiaalit vedellä kyllästyneessä tilassa), niin että vedensyöttönopeus oli 3,5 ml/min, 14 ml/min and 2,5

m/min PalPower M10 (1-4 mm), PalPower M10 (5-15 mm) ja HCl-P kolonneihin, vastaavasti. Syöttönopeuden arvot oli laskettu arvioitujen materiaalien huokoskokoarvojen perusteella siten, että tavoitteena oli noin 30 min viipymä 10 cm testattavan materiaalin kerroksessa. Testin alussa viipymäaika arvioitiin PalPower M10 materiaaleille sillä perusteella, miten nopeasti vedenpinnantasoo nousi testattavassa materiaalissa vedensyötön alussa, koska se on helppo silmämääräisesti nähdä. HCl-P materiaalilla täytetyllä kolonnilla tätä ei voitu tehdä, koska vedenpinnantasoo nousua materiaalissa ei voitu riittävän selkeästi nähdä. Testien loputtua viipymäaika määritettiin ruokasuolalla (NaCl) toteutetulla merkkiainekokeella, jossa 2 g/l vahvuista ruokasuolaliuosta syötettiin 4-5 minuutin pulssina kolonniin (kts. laskenta kohdasta 2.2.5 Viipymäajan määrittäminen). Saadusta keskimääräisestä viipymäajasta vähennettiin kolonnin muiden osien läpi kulkemiseen vedellä kulunut aika.

Materiaalien puhdistustehokkuuksien arvioimiseksi kolonneista lähtevästä vedestä on otettu näytteet 2-3 h, 24 h ja 48 h testin alusta, ja tämän jälkeen 2-5 vuorokauden välein testin loppuun saakka, niin että yhteensä on otettu kymmenen näytettä. Tulevasta vedestä näytteet on otettu testin alussa, noin kahden viikon kuluttua ja testin lopussa, koska veden laatu muuttuu jonkin verran säiliössä. Näistä ensimmäistä arvoa on käytetty ensimmäisen kolmen lähtevän veden näytteen aikaisena tulevan veden arvona, ensimmäisestä ja toisesta arvosta laskettua keskiarvoa, seuraavan kolmen lähtevän veden näytteen aikaisena tulevan veden arvona ja toista ja kolmatta vastaavasti lähtevän veden näytteiden 7-8 ja 9-10 aikaisena tulevan veden arvona. Näytteistä analysoitiin As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ja Zn kokonaispitoisuudet akkreditoidussa laboratoriossa (SFS-EN ISO 11885:2009 ja ICP-MS menetelmä). Metallien puhdistustehokkuus laskettiin näistä pitoisuuksien (R_1) ja kuormitusten (R_2) perusteella:

$$R_1 = \frac{C_{in\ i} - C_{out\ i}}{C_{in\ i}} * 100\% \quad (1.2)$$

$$R_2 = \frac{\sum_{i=1}^n C_{in\ i} * V_{in\ i} - \sum_{i=1}^n C_{out\ i} * V_{out\ i}}{\sum_{i=1}^n C_{in\ i} * V_{in\ i}} * 100\% \quad (1.3)$$

joissa $C_{in\ i}$ on näytteenottohetken i tulevan veden pitoisuus (mg/l), $C_{out\ i}$ on näytteenottohetken i lähtevän veden pitoisuus (mg/l), $V_{in\ i}$ on edellisestä näytteenottohetkestä tähän

hetkeen laskettu pumpatun veden määrä (I) ja $V_{out i}$ on edellisestä näytteenottohetkestä tähän hetkeen laskettu lähtevän veden määrä (I).

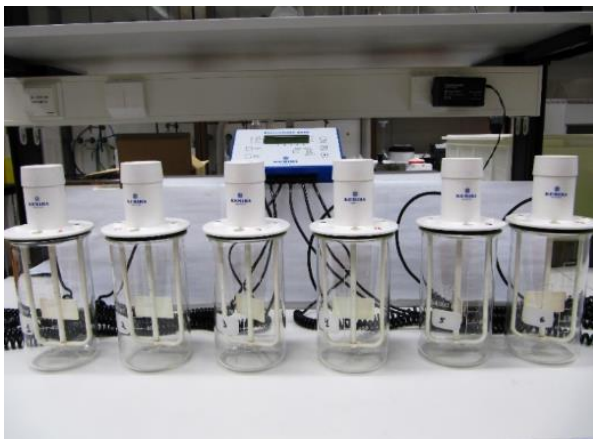
Kun lähtevän veden näytteet on otettu, myös vedenjohtavuus on laskettu mittaamalla tiettyssä ajassa ulosvirtaavaa veden määrää. Tämä mittaus on tehty kolonnin yläosan tyhjän vesitilavuuden avulla, josta on mahdollista seurata siihen asennetun mitta-asteikon avulla vedenpinnan laskemiseen kuluvaa aikaa. Sen jälkeen vedenjohtavuuden, K (cm/s), suuruusluokka voidaan laskea yhtälöllä 1.4 (Tie- ja vesirakennushallitus, 1974):

$$K = \frac{(Q * L)}{(t * A * H)} \quad (1.4)$$

jossa Q on läpivirtaavan veden määrä (cm³), t on mittausaika (s), L on testimateriaalin korkeus (cm), A on testimateriaalin poikkipinta-ala (cm²) ja H on painekorkeus (cm)

Sekoitus- ja laskeutustestaus JAR-testilaitteistolla

Sekoitus- ja laskeutustestaukset tehtiin JAR-testilaitteistolla (Kuva 1.3) PalPower M10 (partikkelikoko 0-63 µm) modifioidulle turpeelle HCl-P (partikkelikoko ennen modifiointia 90-250 µm) ja modifioidulle sahanpurulle CA-SD (partikkelikoko ennen modifiointia 90-250 µm), jotta voitaisiin simuloida sekoitus- ja laskeutusvaiheiden toimintaa sekoitus- ja laskeutuspilotin suunnittelua varten. JAR-testilaitteistossa oli kuusi litran pulloa, joissa oli ohjelmoitava sekoitin Flocculator 2000 (Kemira Kemwater). Testeissä käytettiin huhtikuussa 2016 kerättyä teollisuusalueen vettä ja toukokuussa 2016 kerättyä muunneltua hulevettä, joiden pitoisuudet on esitetty taulukossa 1.3.



Kuva 1.3. JAR-testilaitteisto.

Testeissä käytettiin tehtyjen ravistelukokeiden perusteella toimivimmiksi arvioituja materiaaleja ja annostusta teollisuusvedelle (HCl-P (0,5 g/l) ja PalPower M10 (0,2 g/l) ja hulevedelle (CA-SD (0,5 g/l) ja PalPower M10 (0,15 g/l). Annostelu toteutettiin litran pulloihin ja toistoja (replikaatteja) kullekin yhdistelmälle oli kaksi. Myös mahdollisimman optimaalista kontakti(sekoitus)aikaa käytettiin (15 min, 40 rpm). Kun sekoitus pysähtyi, materiaalien annettiin laskeutua 30 min, jonka jälkeen astian yläosan vettä (2 cm pinnan alapuolelta) kerättiin 250-300 ml analyysihin pipetin avulla. Osasta näytteistä analysoitiin omassa laboratorioissa sameus (EN 27027:1994; Hach Ratio/XR Turbidity meter), väri (ISO 7887:1994; Lovibond Nessleriser Daylight 2000), pH (SFS-EN 13037:1994; WTW Universal Meter Multiline P4 Sensor: WTW Electrode Sentix 81), kiintoaine (1,2 µm suodatus, SFS-EN 872:2005) ja liukoinen orgaaninen hiili (DOC) (Sievers 900 Portable TOC Analyser). Näytteet DOC:ia varten oli suodatettu (0,45 µm, ruiskusuodatin) ennen analyysijä ja analyysit toteutettiin sen jälkeen laitteen toimittajan ohjeiden mukaan. Loppu kerätystä vedestä jaettiin kahteen alanäytteeseen, joista toinen suodatettiin (0,45 µm, ruiskusuodatin) (2 rinnakkaisnäytettä) ja toista ei suodatettu (yksi rinnakkaisnäyte). Näistä näytteistä analysoitiin As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ja Zn kokonaispitoisuudet akkreditoidussa laboratorioissa (SFS-EN ISO 11885:2009 ja ICP-MS menetelmä)

Jotta voitaisiin arvioida materiaalin uudelleenkäyttömahdollisuuksia, yläosan vesinäytteiden keräämisen jälkeen loppu pullon sisällöstä (vesi ja testattava materiaali) siirrettiin sentrifugiin sopivaan pulloon ja sitä sentrifugoitiin 5 min ajan (4500 rpm). Tämän jälkeen loput ylijäävästä vedestä poistettiin ja jäljelle jäänyt testattava sorptiomateriaali asetettiin alumiiniastian ja sen annettiin kuivua huoneenlämmössä (20 ± 3 °C). Saman käsittelyn (materiaali ja puhdistettava vesi) yhdistettiin (yksi rinnakkaisnäyte) ja edellisessä kappaleessa kuvattu JAR-testikäsitteily toistettiin sille.

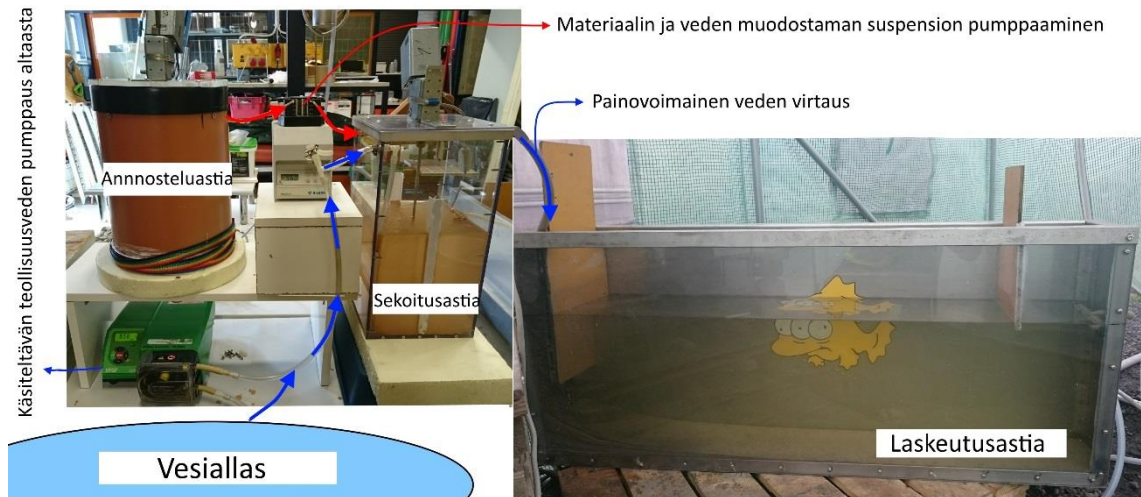
Materiaalin laskeutumisominaisuuksien saamiseksi selville materiaalien laskeutumista testattiin Bratby (2006) kuvaavan menetelmän mukaan. Tällöin aiemmassa kappaleessa kuvatun menetelmän mukaan toteutettiin JAR-testi. 30 minuutin laskeutumisvaiheen aikana kerättiin 8 cm korkeudelta pohjasta 30 ml näytteet 1, 2, 3, 4, 6, 8, 11, 14, 17, 25 minuutin kuluttua laskeutumisen alkamisesta (2 rinnakkaisnäytettä). Näille näytteille tehtiin sameusmittaukset, joiden tuloksia käytetään indikoimaan kiintoainepartikkelien pitoisuutta suspensiossa.

1.2.2 Sekoitus ja laskeutustyyppinen pilottikoe

Testausrakenne ja käytettävät materiaalit

Sekoitus- ja laskeutustestaus toteutettiin elo-syyskuussa 2017 Outokumpu Chrome Oy:n tehtaiden alueella Torniossa, niin että testit kestivät yhteensä noin neljä viikkoa. Testattavat materiaalit olivat HCl-P (90-250 µm ennen modifiointia), PalPower M10 (<125 µm) ja OKTO JT-filleri (<5600 µm), joka saatiin Outokumpu Chrome Oy:ltä. Näistä muille materiaaleille sopiva tavoite annosmäärä (HCl-P 0,50 g/l ja PalPower M10 0,15 g/l) ja lyhyin viipymäaika (sekoitusaika) tehokkaan puhdistustehokkuuden saavuttamiseksi (15 min) on määritetty aiemmin kuvatuissa ravistelutesteissä ja OKTO JT-fillerille se olisi 0,15 g/l ja 15 min tehtyjen etukäteisravistelutestien mukaan.

Pilottiyksikkö koostui annosteluastiasta, sekoitusastiasta ja laskeutusastiasta (Kuva 1.4), ja joiden mitoitus (esim. muoto, geometriset suhteet, sekoittimen mitat) tehtiin Reynolds ja Richards (1996) ohjeiden mukaan (Taulukko 1.5). Teollisuusvettä pumpattiin pilottiyksikkö vieressä sijaitsevasta vesialtaasta 1,1 l/min. Sorbenttimateriaalin ja veden muodostama suspensioliuos valmistettiin annosteluastiaan, josta sitä pumpattiin sekoitusastiaan etukäteen määritetty määrä tietyssä aikayksikössä, jotta sekoitusastiaan saatiin haluttu annostelu veden käsittelemiseksi. Sekoitusastiasta vesi virtasi painovoimaisesti laskeutusastiaan. PalPower M10 materiaalin kokonaistesteaika oli 120 h ja siinä oli kolme keskeytystä. HCl-P materiaalin testin pituus (21 h) oli määritetty materiaalin saatavuuden mukaan. OKTO JT-fillerillä tehdyissä testeissä oli yksi keskeytys ja kokonaistesteaika oli 165 h.



Kuva 1.4. Kuva sekoitus- ja laskeutuspilottisysteemistä.

Taulukko 1.5. Sekoitus- ja laskeutustestauksen pilottisysteemin yksiköiden mitoitus ja toiminnalliset parametrit. (D = yksikön halkaisija, H = yksikön korkeus, W = yksikön leveys, d = sekoittimen halkaisija, w = sekoittimen leveys, V_{kok} = yksikön kokonaistilavuus ja $V_{\text{käyt.}}$ = käytetyn vesikorkeuden perusteella yksikön käytetty tilavuus).

Yksikkö	Muoto	Mitoitus	Muut tiedot	Viipymäaika (t_r)
Annosteluastia	Pyöreä	$D = 29.5 \text{ cm}$ $H = 39.5 \text{ cm}$ $V_{\text{kok.}} = 27 \text{ l}$ $V_{\text{käyt.}} = 22,5 \text{ l}$	Sekoittimen mela $d = D/3 = 10 \text{ cm}$ $w = d/4 = 2,5 \text{ cm}$ Meloja (4) $L = D/10 = 3 \text{ cm}$	Suspension pitoisuuden ja sorpenttimateriaalin annostelun mukaan määräytyvä
Sekoitusastia	Suorakulmainen	$W = 25 \text{ cm}$ $L = 25 \text{ cm}$ $H = 40 \text{ cm}$ $V_{\text{kok.}} = 25 \text{ l}$ $V_{\text{käyt.}} = 16,5 \text{ l}$	Sekoittimen mela $d = W/3 = 8 \text{ cm}$ $w = d/4 = 2 \text{ cm}$	$t_r = 15 \text{ min}$
Laskeutusastia	Suorakulmainen	$W = 20 \text{ cm}$ $L = 120 \text{ cm}$ $H = 40 \text{ cm}$ $V_{\text{kok.}} = 95 \text{ l}$ $V_{\text{käyt.}} = 70 \text{ l}$	Virtauksen estolevy asetettu 5 cm päähän sisään- sääntulosta, niin että se ulottuu 10 cm päähän pohjasta. Toinen vir- tauksen estolevy ase- tettu pohjalle 15 cm päähän ulostulosta, niin että vesi voi virrata yli 3 cm korkeudelta ylä- osasta.	$t_r = 60 \text{ min}$

Testin toteutus ja seuranta

Testin alussa laskeutusallas ja sekoitusallas täytettiin teollisuusvedellä. Sorbenttimateriaalin suspensio annostelutankkiin tehtiin hanavedestä ja etukäteen punnitusta määrästä sorbenttimateriaalia. Annostelupumppu asetettiin pumppaamaan suspensiota sekoitusastiaan haluttu määrä. Veden sähkönjohtavuutta (HOBO-loggers) ja pH:ta (WTW Multi 350i) seurattiin jatkuvatoimisesti (datan tallennus 15 min välein) teollisuusveden altaasta veden ottokohdasta ja laskeutusaltaasta lähtevästä vedestä. Veden kokonaisviipymä systeemissä (sekoitus- ja laskeutusastiat) oli noin 75 min, joten lähtevän veden näytteet kerättiin noin 75 min tulevan veden näytteiden keräämisen jälkeen. Tulevan ja lähtevän veden näytteet kerättiin ensimmäisen kerran kaksi tuntia testin käynnistämisen jälkeen (75 min viipymäaika huomioiden) ja sen jälkeen päivittäin. Ensimmäisellä ja viimeisellä kerralla kerättiin kaksi näytettä, joista toinen suodatettiin (0,45 µm, ruiskusuodatin) ja toista ei ja muuten lähetettiin suodattamattomat näytteet akkreditoituun laboratorioon, jossa niistä analysoitiin As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ja Zn (SFS-EN ISO 11885:2009 ja ICP-MS menetelmä). Ensimmäisellä ja viimeisellä kerralla otettiin näytteet myös kiintoainemääritykseen (SFS-EN 872:2005; 1,2 µm suodatus). Tulevan veden laadussa oli suurta vaihtelua (Taulukko 1.6). Jos testi keskeytyi, esim. sähkön syötön katkeamisesta tai annosteluputken tukkeutumisesta johtuen, astiat tyhjennettiin ja testi käynnistettiin ihan alusta samaa, tässä kuvattua, menetelmätapaa noudattaen. Koska annosteluastiaan tehdyn suspension sorbenttimateriaalin pitoisuus oli korkea ja pumppausmäärät ja nopeus pieniä, tapahtui annosteluputkessa ei toivottua PalPower M10 ja OKTO JT-fillerin sedimentaatiota. Tästä syystä syötetyn suspensioliuoksen määrä pieneni testien alussa suunnitellusta annostelusta. Tätä ongelmaa korjattiin, ja testien loppupuolella kullakin materiaalilla annostelu oli enemmän tavoitteenmukaista.

Taulukko 1.6. Tulevan teollisuusveden mittausarvoja.

Parametri	Teollisuusvesi (suodatamaton) Keskiarvo \pm keskihajonta n = 18	Teollisuusvesi (suodatettu) Keskiarvo \pm keskihajonta n = 6
As ($\mu\text{g/l}$)	2,7 \pm 0,7	1,8 \pm 0,3
Cd ($\mu\text{g/l}$)	0,198 \pm 0,170	0,025 \pm 0,000
Cr ($\mu\text{g/l}$)	235 \pm 330,6	6,3 \pm 1,8
Cu ($\mu\text{g/l}$)	17,8 \pm 25,3	9,1 \pm 15,5
Pb ($\mu\text{g/l}$)	25,5 \pm 16,9	4,1 \pm 3,1
Ni ($\mu\text{g/l}$)	35,9 \pm 5,2	33,9 \pm 3,8
Zn ($\mu\text{g/l}$)	3629 \pm 1838	2959 \pm 1915
DOC (mg/l)		
Sähkönjohtavuus (mS/cm)	0,14-1,3 ^a	
pH	6,5-9,1 ^a	
Kiintoaine (mg/l)	11,0 \pm 9,4 ^b	

^ajatkuvatoimisesti (15 min välein mitattu) Minimi- ja maksimi-arvot esitetty. ^b n=6.

Materiaalien karakterisointitutkimukset

HCl-turpeelle tehtiin FTIR spektri laboratoriotestausten yhteydessä. Pilotoinnin jälkeen HCl-turve karakterisointiin uudelleen määrittämällä FTIR spektri. Mineraalisorbenttien kemiallinen koostumus analysoitiin valmistamalla sulate ja analysoimalla koostumus ICP-OES:lla (Varian Vista 735 ICP) ja ICP-MS:llä (Perkin Elmer Sciex ELAN 9000). Mineraloginen koostumus määritettiin Panalytical X'Pert Pro diffraktometrillä. Pilotoinnin jälkeen näytteitä kerättiin laskeutusastian pohjalta. Sakka ensin sekoitettiin ja sitten otettiin näyte karakterisointia varten.

1.2.3 Suodatintyyppisen pilottirakenteen testaus

Testusrakenne ja käytetyt materiaalit

Sorptiomateriaalit sijoitettiin muuttolaatikoiden, joiden koko oli noin 55 cm*35 cm*35 cm (pituus*leveys*korkeus) keskelle, niin että sorptiomateriaalipatjan koko on noin 35 cm*35 cm*15 cm (Kuva 1.5). Sorptiomateriaaliosa on erotettu alku- ja loppupään vesitilavuudesta muovilevyllä, joka on reitetty (reiät noin 5 mm 2,5-3 cm välein). Lisäksi reikälevyä vasten on laitettu 1 mm reikäkoon muoviverkko. Sisääntulopään ja ulosmenopään vesitilan avulla, oli tarkoitus saada rakenteesta mahdollisimman hyvin luonnollista ojaa, ja siihen asetettua materiaalisuodatinta, vastaava. Sisääntulopään koko on 9 cm

* 31,5 cm ja sinne voi asentaa vesisäiliöstä tulevan letkun (sisähalkaisija 4 mm) kolmelle eli korkeudelle yläosasta katsottuna noin 1 cm, 5,5 cm ja 10 cm korkeuksille, jotta painekorkeutta ja siten virtaaman määrää voidaan tarvittaessa säätää. Lähtöpään vesitilan keskiosan koko on 9,5 cm * 20 cm ja päätyosien (2 kpl) koko 7,5 cm * 7 cm. Lähtöpäästä lähtee 12 cm korkeudelta pohjasta katsottuna poistoletku, jota varten on tehty 8 mm reikä (suurennettu osassa 10 mm reiäksi tukkeutumisen välttämiseksi testin alun jälkeen), niin että letkun sisähalkaisija oli 6-8 mm. Poistoletku on suojattu 1 mm verkolla laatikon sisäpuolelta roskien sisäänpääsyn estämiseksi. Poistoletkusta vedet valuvat näyteastiaan. Laatikot oli peitetty kannella, roskien (esim. puiden lehdet) pääsyn vähentämiseksi, sillä ne voisivat tukkia putkien reikiä yms.



Kuva 1.5. ALOXRc kierrätetyllä mineraalituotteella (2-4 mm) ja OKTO JT-hiekalla (2-4 mm) täytetyt suodatinpilottilaatikot ennen vedensyötön aloitusta (Kuva: Heini Postila).

Testattavia materiaaleja oli neljä:

1. ALOXRc kierrätetty mineraalituote (2-4 mm, Aquaminerals Finland Oy), joka on röntgendiffraktiomenetelmän (XRD) mukaan amorfinen, alumiinioksidia sisältävä materiaali. Tämä tuote on teollisuudessa jo kertaalleen käytetty katalyytti. Materiaalia (18,60 kg ja 0,018 m³) testattu 13.6-11.10.2017 yhteensä 120 päivän ajan, testit lopetettu tukkeutumiseen.
2. OKTO JT-hiekka (2-4 mm, Outokumpu Chrome Oy), jonka pääasiallinen ainesosa oli kalsiumi, ja XRD:n mukaan siinä oli myös seuraavia yhdisteitä (akermanite-gehlenite,

larniitti, bredigiitti, merwiniitti, monticellite, cuspidiini, magnesiumkromiitti ja periklaasi). Materiaalia (29,74 kg ja 0,019 m³) testattu 13.6-16.8.2017 yhteensä 64 päivän ajan, testit lopetettu tukkeutumiseen.

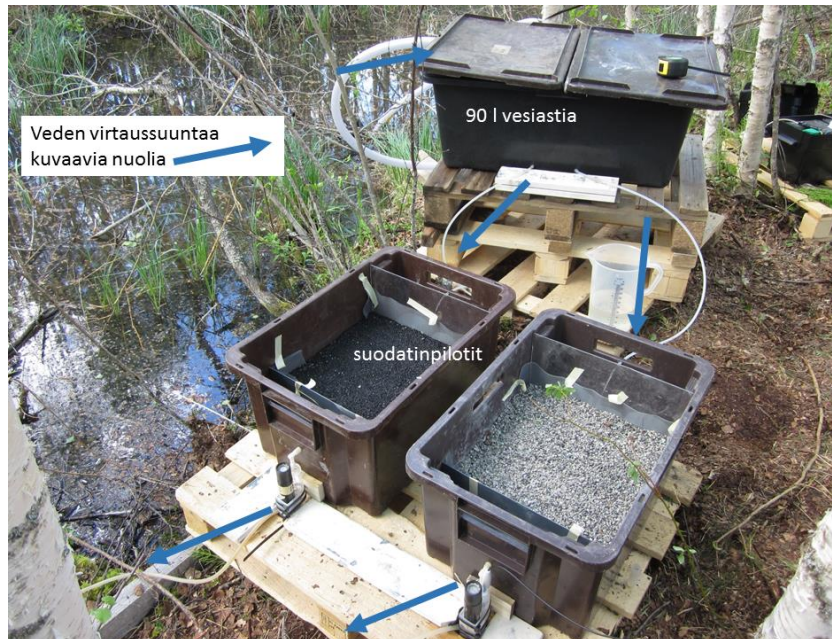
3. PalPower M10 (5-15 mm, Aquaminerals Finland Oy), joka XRD analyysin mukaan koostui pääasiassa magnesiitista ja kvartsista, mutta siinä oli myös mm. biotiittia, kloriittia, talkkia, kalsiittia, periklaasia ja portlandiittia. Materiaalin (20,79 kg ja 0,018 m³) testaus aloitettu 16.8.2017 ja testaus lopetettu 23.10.2017 jäätymiseen. Koska viimeisen kerran pilottia toimivana seurattiin 11.10.2017, jolloin otettiin myös vesinäytteet, on varsinaisena testausaikana laskelmissa käytetty 16.8.-11.10.2017 (49 vrk).

4. OKTO JT-murske (4-6 mm, Outokumpu Chrome Oy), jonka pääasiallinen ainesosa oli kalsium, ja mukaan siinä oli myös seuraavia yhdisteitä (akermanite-gehlenite, larniitti, bredigiitti, merwiniitti, monticellite, cuspidiini, magnesiumkromiitti ja periklaasi). Materiaalin (31,27 kg ja 0,019 m³) testaus aloitettu 16.8.2017 ja testaus lopetettu 23.10.2017 jäätymiseen. Koska viimeisen kerran pilottia toimivana seurattiin 11.10.2017, jolloin otettiin myös vesinäytteet, on varsinaisena testausaikana laskelmissa käytetty 16.8.-11.10.2017 (49 vrk).

Testattavien materiaalien täydelliset alkuainekoostumusmääritysten tulokset on esitetty liitteessä 1. Testit aloitettiin aluksi vain hienommilla materiaaleilla, kun niiden puhdistustehon pitäisi yleisen tietämyksen perusteella olla parempi kuin isomman raekoon materiaalien, mm. suuremman materiaalin ja veden välisen kontaktipinta-alan vuoksi. Tiedossa toisaalta myös oli, että hienomman raekoon materiaalit voivat tukkeutua helpommin, kuin karkeamman raekoon materiaalit, joten oli varauduttu tarvittaessa vaihtamaan isomman raekoon materiaalia testiin, niin kuin myös tehtiin elokuun puolivälissä.

Testien toteutuksen aikana vettä pumpattiin ojasta 90 litran vesiastiaan yhden (kun testissä oli kaksi pilottiyksikköä) tai kahden (kun testissä oli yhtäaikaaisesti kolme pilottiyksikköä) pilssipumpun (Biltema: model 25-2751) avulla. Pumppu täytti 90 l vesiastian 1,5 h välein 2 min pumppausjakson aikana (kaksi pilottiyksikköä testissä) tai vuorotellen, niin että säiliö täyttyi aina 45 min välein 2 min pumppausjakson aikana (kolme pilottiyksikköä testissä). 90 litran vesiastiasta vesi valui painovoimaisesti suodatinpilottien sisään-tulo-osaan (Kuva 1.6). Suodatinpilottiyksiköt oli asetettu noin 0,5-1,5% kaltevuuteen, jotta vesi virtasi myös niiden sisällä painovoimaisesti. Suodatinpilottiyksiköistä vesi valui lähtevää letkua myöten pieneen astiaan, josta voitiin tehdä mm. sähkönjohtavuus- ja pH-

mittauksia, ja sieltä edelleen takaisin ojaan, mutta alavirtaan vedenottokohdasta. Vedenpinnantasoo 90 l vesiaastiassa vaihteli pumppausten välissä, mikä vaikuttaa veden virtausnopeuteen, jolloin suodatinpilottiyksiköihin tulevan veden määrä jonkin verran vaihteli pumppausyöklin sisällä. Tämä otettiin laskelmissa huomioon.



Kuva 1.6. Suodatinpilottitestausten toteutus. (Kuva: Heini Postila)

Testauksissa käytetty vesi

Suodatinpilottitestaukset toteutettiin suljetulla kaivosalueella ja vesi testeihin otettiin ojasta, jonne tuli suotovesiä vanhalta rikastusjätealueelta. Tulevasta vedestä otettiin testien aikana yhteensä 13 kertaa vesi metallien kokonaispitoisuuksien analysointiin, ja näistä viitenä kertana metallipitoisuudet määritettiin myös suodatetusta vesinäytteestä (0,45 µm). Näytteistä analysoitiin akkreditoidussa laboratorioissa: Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Tl, U, V, Zn (SFS-EN ISO 11885:2009 ja ICP-MS menetelmä) (Taulukko 1.7). Koska metallien kokonaispitoisuudet on määritetty selvästi useammin kuin liukoiset pitoisuudet, niin määritysten perusteella ei voida muodostaa suoraa korrelaatiota kokonais- ja liuenneiden pitoisuuksien välille. Kaksi kertaa tulevasta vedestä on analysoitu akkreditoidussa laboratorioissa myös: Kokonaistyyppi (Kok.N), nitraatti- ja nitriittitypen summa (NO₂₊₃-N), ammoniumtyppi (NH₄-N), liukoinen orgaaninen hiili (DOC), kokonaisfosfori (Kok.P), fosfaattifosfori (PO₄-P) ja kloridi (Cl) sekä kerran sulfaatti (SO₄). Lisäksi kenttäkynneillä on mitattu pH ja sähkönjohtavuus kenttämittarilla (WTW Multi 350i).

Taulukko 1.7. Suodatinpilottitestauksissa käytetyn veden laatu. Keskiarvoa ei laskettu, jos yli puolet mitatuista arvoista olivat tietyllä parametrilla määrittämissä alapuolella. Jos joku mitatuista arvoista oli määrittämissä alapuolella, tämän arvona on keskiarvon laskennassa käytetty 80% määrittämissä arvosta eli esimerkiksi 4, jos määrittämissä raja on <5. Liukoiset pitoisuudet määritetty suodatetusta (0,45 µm) näytteestä. n = näytteiden lukumäärä.

Parametri	Kes- kiarvo	Min	Max	n	Parametri	Kes- kiarvo	Min	Max	n
pH	7.5	7.1	7.7	13	EC (mS/cm)	3,51	3,24	3,65	13
Kok. Al (µg/l)	11,3	6,3	20,8	5	Liuk. Al (µg/l)	5,5	<5,0	8,5	5
Kok. As (µg/l)	0,085	0,073	0,110	13	Liuk. As (µg/l)	0,077	0,064	0,087	5
Kok. B (µg/l)	432	395	473	5	Liuk. B (µg/l)	435	396	481	5
Kok. Ba (µg/l)	10,7	9,4	11,4	5	Liuk. Ba (µg/l)	10,7	9,4	11,5	5
Kok. Be (µg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	5	Liuk. Ba (µg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	5
Kok. Ca (µg/L)	491	451	519	5	Liuk. Ca (µg/l)	496	454	546	5
Kok. Cd (µg/l)	0,44	0,30	0,64	13	Liuk. Cd (µg/l)	0,19	0,12	0,24	5
Kok. Co (µg/l)	0,38	0,20	0,54	5	Liuk. Co (µg/l)	0,40	0,19	0,57	5
Kok. Cr (µg/l)	n.a.	<0,2	3,30	13	Liuk. Cr (µg/l)	n.a.	<0,2	0,21	5
Kok. Cu (µg/l)	1,8	1,1	3,8	13	Liuk. Cu (µg/l)	0,9	0,7	1,1	5
Kok. Fe (µg/l)	270	169	375	5	Liuk. Fe (µg/l)	46	18	105	5
Kok. Hg (µg/l)	<0.1	<0.1	<0.1	5	Liuk. Hg (µg/l)	<0.1	<0.1	<0.1	5
Kok. K (µg/l)	23,8	22,2	28,4	5	Liuk. K (µg/l)	23,9	22,0	28,9	5
Kok. Mg (µg/l)	383	349	400	5	Liuk. Mg (µg/l)	389	353	426	5
Kok. Mn (µg/l)	100	43	195	5	Liuk. Mn (µg/l)	102	42	194	5
Kok. Mo (µg/l)	1,6	1,3	1,8	5	Liuk. Mo (µg/l)	1,6	1,3	1,8	5
Kok. Na (µg/l)	48,0	43,1	54,5	5	Liuk. Na (µg/l)	47,7	41,6	55,7	5
Kok. Ni (µg/l)	8,1	6,3	11,4	13	Liuk. Ni (µg/l)	8,4	6,9	9,5	5
Kok. Pb (µg/l)	0,29	<0,05	2,10	13	Liuk. Pb (µg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	5
Kok. Sb (µg/l)	0,21	0,20	0,23	5	Liuk. Sb (µg/l)	0,202	0,18	0,22	5
Kok. Se (µg/l)	n.a.	<0,01	0,25	5	Liuk. Se (µg/l)	0,122	<0,1	0,16	5
Kok. Si (µg/l)	5,4	4,2	6,6	5	Liuk. Si (µg/l)	5,5	4,3	6,9	5
Kok. Sn (µg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	5	Liuk. Sn (µg/l)	<0,05	<0,05	<0,05	5
Kok. Sr (µg/l)	1002	923	1070	5	Liuk. Sr (µg/l)	996	913	1070	5
Kok. Tl (µg/l)	0,023	0,021	0,025	5	Liuk. Tl (µg/l)	0,023	0,022	0,024	5
Kok. U (µg/l)	61,6	55,3	67,3	5	Liuk. U (µg/l)	60,6	55,5	66,3	5
Kok. V (µg/l)	<0,15	<0,15	<0,15	5	Liuk. V (µg/l)	<0,15	<0,15	<0,15	5
Kok. Zn (µg/l)	542	339	794	13	Liuk. Zn (µg/l)	589	412	791	5
Kok. N (µg/l)	1050	1000	1100	2	Kok. P (µg/l)	11	10	12	2
NO ₂₊₃ -N (µg/l)	915	870	960	2	PO ₄ -P (µg/l)	<3	<3	<3	2
NH ₄ -N (µg/l)	100	9	190	2	Cl (mg/l)	12	11	12	2
DOC (mg/l)	3,7	3,6	3,7	2	SO ₄ (mg/l)	2400	2400	2400	1

Suodatinpilottiyksikköjen tarkkailu

Sähkönjohtavuutta seurattiin jatkuvatoimisesti sekä 90 l vesiastiasta, että suodatinpiloteista lähtevästä vedestä (HOBO-loggerit). Lisäksi vastaavista pisteistä määritettiin pH ja sähkönjohtavuus kenttämittareilla maastokäyntien yhteydessä. Maastokäyntejä tehtiin heti suodatinpilottiyksikköjen asennusta seuraavana tai sitä seuraavana päivänä ja sen jälkeen aina kahden viikon välein, jolloin mm. tehtiin suodatinpilottiyksiköiden huoltotöitä (esim. puhdistettiin tukkeutuneita letkuja), seurattiin yksiköiden toimintaa ja otettiin vesinäytteet. Suodatinpilottiyksiköistä lähtevästä vedestä tehtiin samat analyysit kuin tulevasta vedestäkin (kts. edellinen kappale ”Testauksissa käytetty vesi”)

Suodatinpilottiyksiköihin tulevan veden määrä määritettiin mittaamalla tietyssä ajassa (esim. 3 min) mitta-astiaan valuva vesi testausten alkupuolella. Mittaus toistettiin eri painetasoilla (vedenpinnantaso 90 litran vesiastiassa) ja mittausarvojen perusteella laskettiin keskimääräinen virtaama huomioiden vedenpinnanvaihtelu 90 l säiliössä pumppausyhteyden aikana. Jos häiriöitä veden virtauksessa havaittiin, tulevan veden virtausmäärä arvioitiin sen perusteella, miten vedenpinnantaso oli 90 l vesiastiassa laskenut pumppausyhteyden aikana. Tällöin keskimääräisenä tulevan veden virtausmääränä maastokäyntien välisenä aikana käytettiin keskiarvoa, joka on laskettu edellisen käynnin virtausmäärästä ja uuden käynnin virtausmäärästä. Suodatinpiloteista lähtevän veden määrän oletettiin kuormituslaskennoissa olevan saman verran kuin tulevan veden määränkin, koska suodatinpilotti on pieni, eikä siitä tapahdu merkittävää haihduntaa. Metallien keskimääräisenä pitoisuutena maastokäyntien välisellä ajalla käytettiin keskiarvoa, joka laskettiin edellisen maastokäynnin ja uuden maastokäynnin pitoisuuksista. Metallien kuormitus laskettiin näiden keskimääräisten pitoisuuksien ja virtaamien arvoista. Puhdistustehokkuus (R_3) laskettiin näistä kuormitusarvoista:

$$R_3 = \frac{L_{in} - L_{out}}{L_{in}} * 100\% \quad (1.5)$$

jossa L_{in} on suodatinpilottiyksikköön tulevan veden kuormitus (mg) ja L_{out} on suodatinpilottiyksiköstä lähtevän veden kuormitus (mg)

Veden viipymäaika sorptiomateriaaliyksiköissä määritettiin sekä suodatinpilottitestien käynnistyksen yhteydessä, että testien loputtua, kunhan näyte materiaalien karakterisointiksi oli otettu. Testien alussa viipymäaika, t_r ja siihen liittyvä näytteen huokoisuus, n laskettiin seuraavien yhtälöiden avulla:

$$t_r = \frac{V_n * n}{Q_{in}} \quad (1.6)$$

$$n = \frac{((t_{in} - t_{out}) * Q_{in}) - V_v}{V_n} \quad (1.7)$$

joissa V_n on näytteen tilavuus (ml) 12 cm korkeudelle asti, sillä ulostuloaukko on 12 cm korkeudella pohjasta Q_{in} on veden sisäänvirtausmäärä (ml/min), t_{in} on aika, jolloin vettä alkoi testin käynnistyksen yhteydessä ensimmäisen kerran virrata sorptiomateriaaliyksiköön (min), t_{out} on aika, jolloin vettä virtasi ensimmäisen kerran ulos pilotista (min) ja V_v on veden tilavuus (ml) suodatinpilottiyksikön alkupään ja loppupään osissa 12 cm korkeudelle asti

Testien loputtua viipymäaika määritettiin ruokasuolalla (NaCl) toteutetulla merkkiainekokeella. 0,5 l ruokasuolaliuosta (3,5 g NaCl) syötettiin 1-2 minuutin pulssina suodatinpilottisäiliöön (kts. laskenta kohdasta 2.2.5 Viipymääjan määrittäminen). Saadusta keskimääräisestä viipymääjasta vähennettiin suodatinpilottin alkupään ja loppupään vesiosien läpi kulkemiseen kulunut aika. Koska isomman raekoon suodatinpilottisäiliöissä vesi oli päässyt jäätyämään lokakuun lopussa, laatikot kuljetettiin Oulun yliopiston laboratoriotiloihin ja niiden annettiin sulaa ennen merkkiainekokeen toteutusta. Merkkiainekoe toteutettiin ojasta mukaan otetun veden avulla.

Materiaaleille tehdyt karakterisointitutkimukset

Mineraalisorbentit karakterisoitiin samalla tavalla kuin sekoitus ja laskeutustyyppisessä pilottikokeessa (kpl 1.2.2). Pilotoinnin jälkeen näytteitä kerättiin suodatinmateriaalista karakterisointiin (alkupäästä) noin 10 cm etäisyydeltä ja 3-7 cm syvyydeltä.

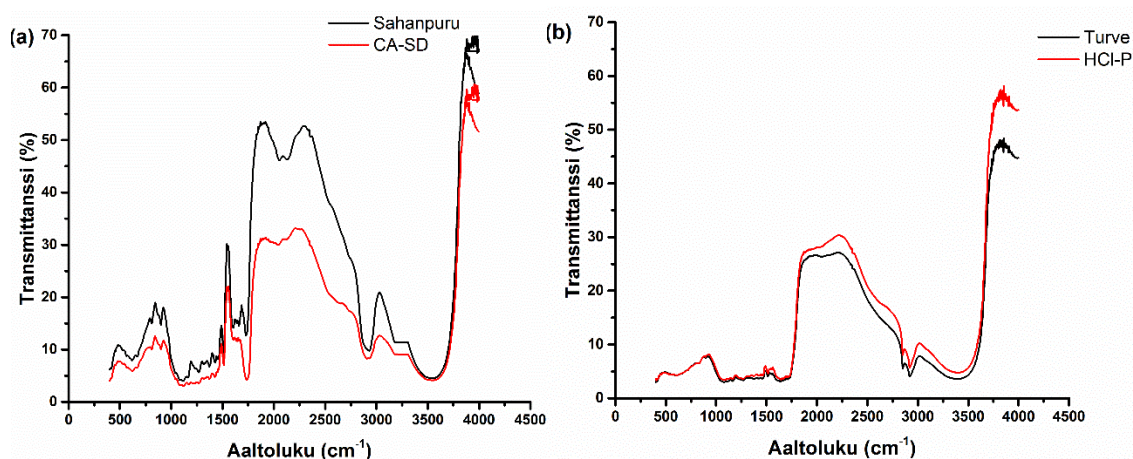
1.3 TULOKSET JA POHDINTA

1.3.1 Laboratoriotestaukset

Sorbenttien karakterisointi

Biosorbenttien FTIR analyysit

FTIR spektrit on esitetty Kuvassa 1.7. Hydroksyyli- ja vetysidosten läsnäolo voidaan havaita laajoista piikeistä aaltoluilla 3529 cm^{-1} (sahanpuru) ja 3421 cm^{-1} (turve) (Nakanishi, 1962; Williams and Flemings, 1995). Aaltoluilla 2920 cm^{-1} (sahanpuru) ja 2921 cm^{-1} (turve) esiintyvät terävät piikit ovat todennäköisesti $-\text{OCH}_3$ ryhmästä johtuvaa C-H värähtelyä (Herbert, 1960). Turpeen spektrissä aaltoluilla 2852 cm^{-1} oleva piikki voi johtua myös C-H värähtelyistä (Bartczak *et al.* painossa). Sahanpurun terävä piikki SD aaltoluilla 1730 cm^{-1} johtuu todennäköisesti karbonyyliryhmän C=O venytyksestä (Bodírlau *et al.* 2009). Terävä piikki CA-SD:n spektrissä aaltoluilla 1747 cm^{-1} on peräisin ehkä asetyyli- ja karboksyylihappojen C=O ryhmistä (Colom *et al.* 2003). Suurimmat muutokset ei-modifioidun ja modifioidun sahanpurun spektreissä sijaitsivat alueella 1853–2380 cm^{-1} . Modifioinnin seurauksena piikkien lukumäärä väheni, mikä johtuu todennäköisesti funktionaalisten ryhmien määrän vähenemisestä (Keränen *et al.* 2013).



Kuva 1.7. (a) Sahanpurun ja sitruunahapolla modifioidun sahanpurun (CA-SD) FTIR spektrit; (b) Turpeen ja suolahapolla modifioidun turpeen FTIR spektrit.

Alkuperäisen ja modifioidun turpeen FTIR spektrit ovat hyvin samanlaisia. Piikki aaltoluvulla 1650 cm^{-1} osoitti karboksyylihapon ($-\text{COO}^-$) karbonyyliryhmien läsnäolon (Bulgariu *et al.* 2011). Piikki molemmissa spektreissä aaltoluvulla 1091 cm^{-1} on todennäköisesti peräisin C-O värähtelystä (Bartczak *et al.* painossa).

Mineraalisorbenttien kemiallinen koostumus

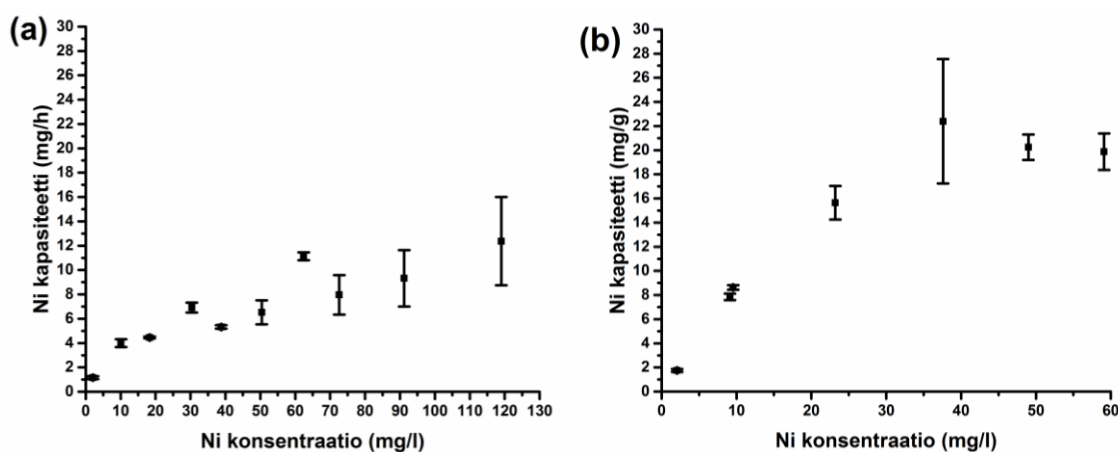
Mineraalisorbenttien kemiallinen koostumus on esitetty taulukossa 1.5. Palpower M10 sisältää pääasiassa magnesiumia, piitä ja rautaa. T5M5 magnetite sisältää huomattavasti enemmän piitä ja vähemmän magnesiumia ja rautaa kuin Palpower M10. Molemmat mineraalisorbentit sisälsivät myös jonkin verran alumiinia ja kalsiumia sekä monia muita alkuaineita pieninä pitoisuuksina.

Taulukko 1.5. Mineraalisorbenttien pääasiallinen kemiallinen koostumus, sekä muutamia alkuaineita, joita on pienempiä pitoisuuksia.

	Palpower M10	T5M5 magnetite
F (%)	0,05	0,00
Na₂O (%)	0,00	0,00
MgO (%)	56,71	34,73
Al₂O₃ (%)	1,21	1,18
SiO₂ (%)	16,31	53,99
P₂O₅ (%)	0,00	0,01
S (%)	0,80	0,00
Cl (ppm)	73	65
K₂O (%)	0,08	0,02
CaO (%)	1,21	0,07
TiO₂ (%)	0,05	0,05
V (ppm)	60	40
Cr₂O₃ (%)	0,45	0,38
MnO (%)	0,25	0,14
FeO (%)	14,37	5,93
Ni (ppm)	1934	3099
Zn (ppm)	116	149
As (ppm)	231	28
Zr (ppm)	17	17
Ta (ppm)	44	51
Pb (ppm)	6	34

Maksimikapasiteetti

CA-SD:n maksimikapasiteetiksi saatiin noin 13 mg Ni/g (Kuva 1.8). HCl-P:n maksimikapasiteetti oli suurempi, noin 22,4 mg Ni/g. Tuloksissa oli hajontaa etenkin suurilla nikkelikonsentraatioilla, mikä voi johtua materiaalia heterogeenisyydestä, joka vaikuttaa etenkin silloin kun punnitaan pieniä määriä tutkimukseen.

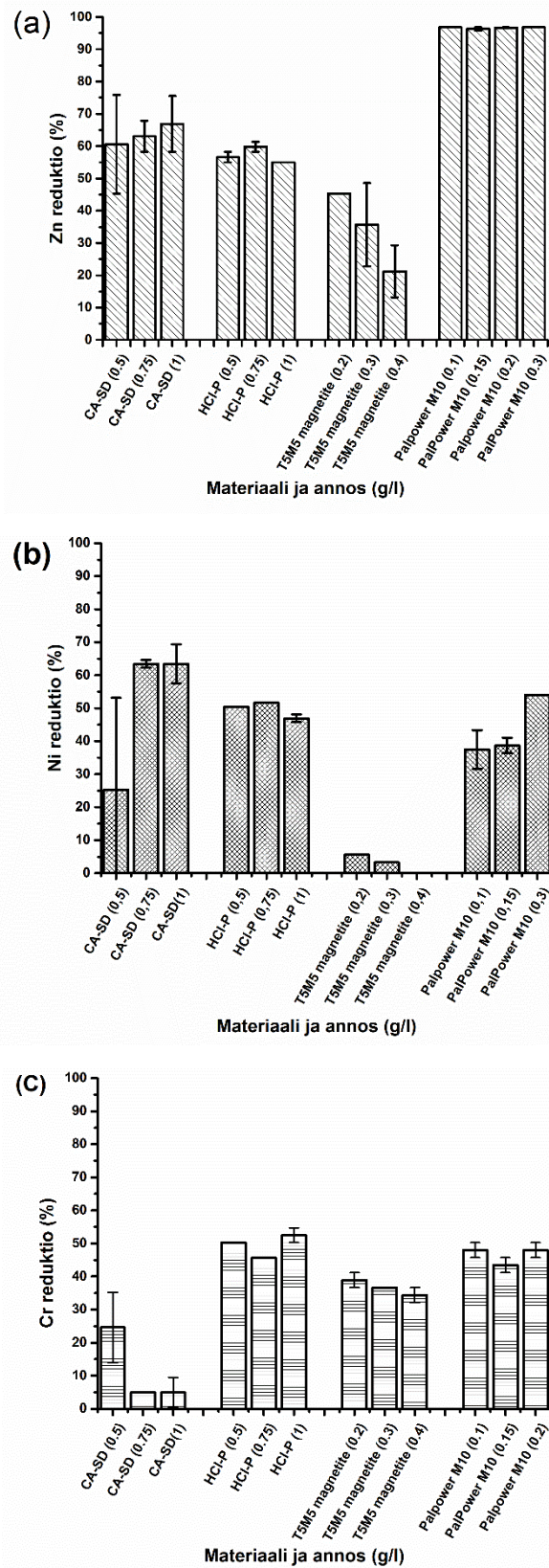


Kuva 1.8. Nikkelin maksimikapasiteetti (a) sitruunahapolla modifioidulle sahanpurulle (CA-SD) and (b) suolahapolla modifioidulle turpeelle (HCl-P). Annos 1 g/l. Kontaktiaika 24 h. Lämpötila 20 ± 3 °C.

Annoksen vaikutus

Teollisuusvesi

Teollisuusveden metallipitoisuudet olivat melko alhaisia sinkkiä lukuun ottamatta. Tutkimuksissa keskityttiin pelkästään sinkin, kromin ja nikkelin reduktioihin. Mineraalisorbentti Palpower M10 saavutti erinomaisen sinkin poiston, ~100 % kaikilla testatuilla annoksilla (Kuva 1.9). Palpower M10 poisti 54 % nikkelistä annoksella 0,3 g/l. Palpower M10 poisti myös kromia (~48 %) ja annoksella ei ollut juurikaan vaikutusta kromin poistoon. Palpower M10 kasvatti selvästi käsitellyn veden pH:ta kaikilla annoksilla (pH 24h: 8,4–9,7) ja siten metallien saostuminen hydroksideina on yksi mahdollinen mekanismi. T5M5 magnetite sorbentin sinkinpoistotehokkuus laski, kun annosta kasvatettiin. Muutoinkin T5M5 magnetite sorbentti oli vähiten tehokas tutkituista sorbenteista (Kuva 1.9).

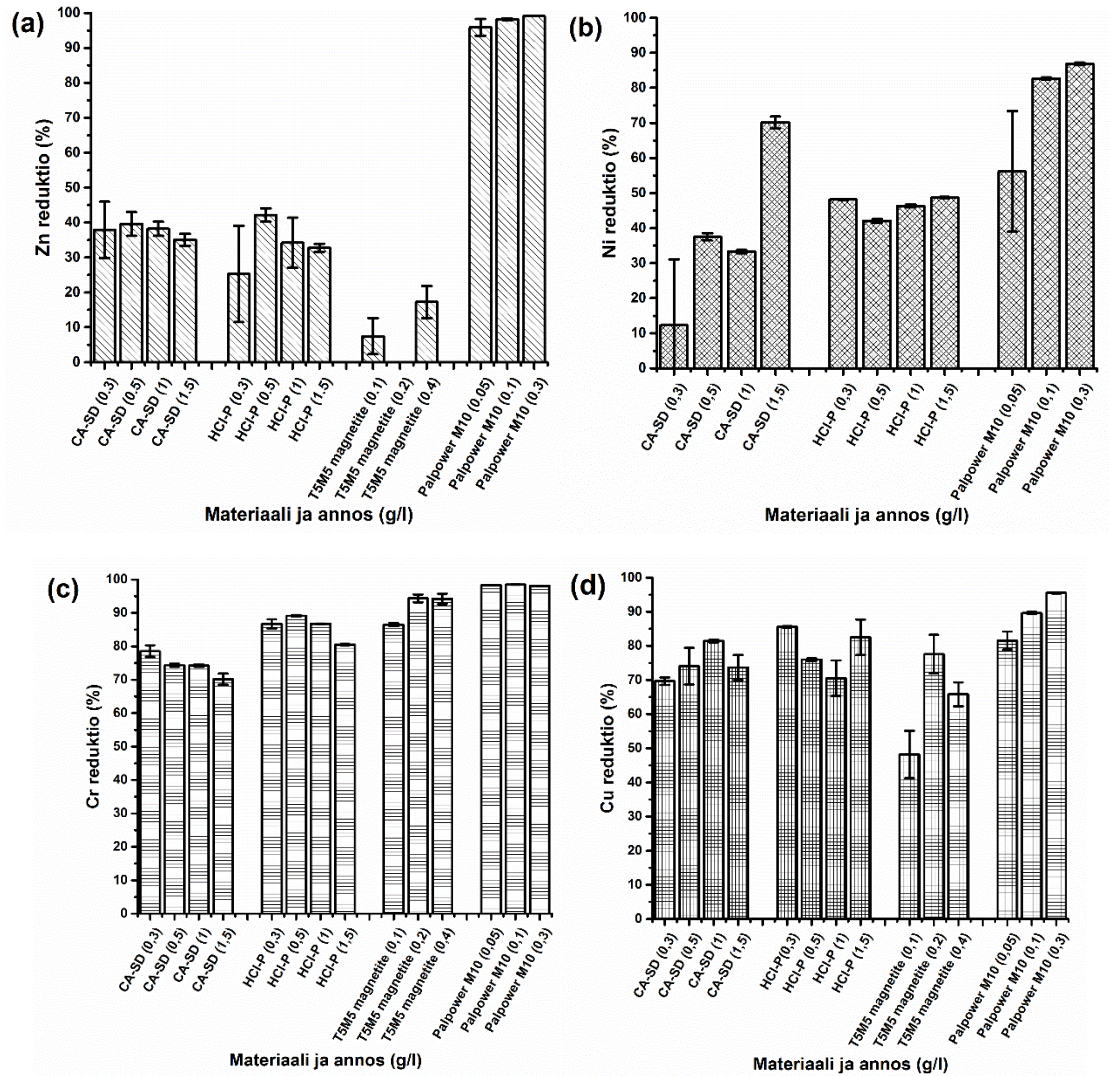


Kuva 1.9. Annoksen vaikutus (a) sinkin, (b) nikkelin ja (c) kromin poistamiseen eri sorbenteilla teollisuusvedestä. Lämpötila 20 ± 3 °C. Kontakiaika 24 h. Virhepalkki osoittaa kahden toiston vaihtelun.

CA-SD ei poistanut sinkkiä niin tehokkaasti, mutta oli hieman parempi kuin HCl-P (Kuva 1.8). CA-SD poisti 0,75 g/l annoksella noin 65 % nikkelistä, mutta ei poistanut kromia juuri lainkaan. Kromia HCl-P poisti n. 50–53% ja annoksella ei ollut juurikaan vaikutusta. HCl-P poisti annoksella 0,75 g/l 54 % nikkelistä ja tehokkuus ei juurikaan riippunut annoksesta.

Hulevesi

Sorbentit poistivat hyvin metalleja hulevedestä (Kuva 1.10). Palpower M10 saavutti pienellä annoksella 100 % sinkin poiston, >90 % nikkelin ja kromin poiston. Annoskoolla ei ollut vaikutusta sinkin ja kromin poistoon. Sen sijaan nikkelin ja kuparin poistoon annoskoolla oli vaikutusta ja suurimmat reduktiot saavutettiin 0,3 g/l Palpower M10 annoksella. T5M5 magnetite poisti hulevedestä erittäin hyvin kromia. Poistotehokkuus ei riippunut juurikaan annoskoosta. Myös kuparia T5M5 magnetite poisti hyvin. Biosorbentit poistivat hyvin kromia ja kuparia, ja annoksella ei ollut suurta vaikutusta. CA-SD poisti kromista 70–80% Cr annoksilla 0,3–1,5 g/l. Kuparia CA-SD poisti n. 70–80%. HCl-P poisti 90 % kromista ja 85 % kuparista.

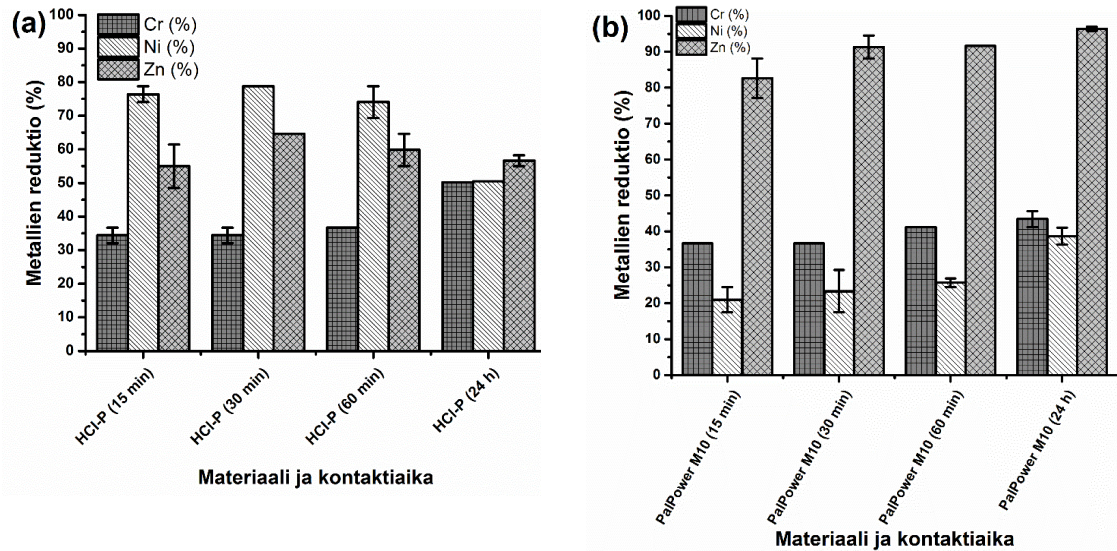


Kuva 1.10. Annoksen vaikutus (a) sinkin, (b) nikkelin ja (c) kromin ja (d) kuparin poistumiseen hulevedestä eri sorbenteilla. Lämpötila 20 ± 3 °C. Kontakiaika 24 h. Virhepalkki osoittaa kahden toiston vaihtelun.

Kontaktiajan vaikutus

Teollisuusvesi

Annoskokeiden perusteella jatkoon valittiin HCl-P ja Palpower M10. Kromin, nikkelin ja kuparin poistotehokkuudet on esitetty Kuvassa 1.11. Muiden metallien pitoisuudet olivat hyvin pieniä tai alle määrittysrajan.



Kuva 1.11. Kontaktiajan vaikutus metallien poistoon teollisuusvedestä (a) HCl-P (0.5 g/l) ja (b) Palpower M10 (0.15 g/l). Lämpötila 20 ± 3 °C. Virhepalkki osoittaa kahden toiston vaihtelun.

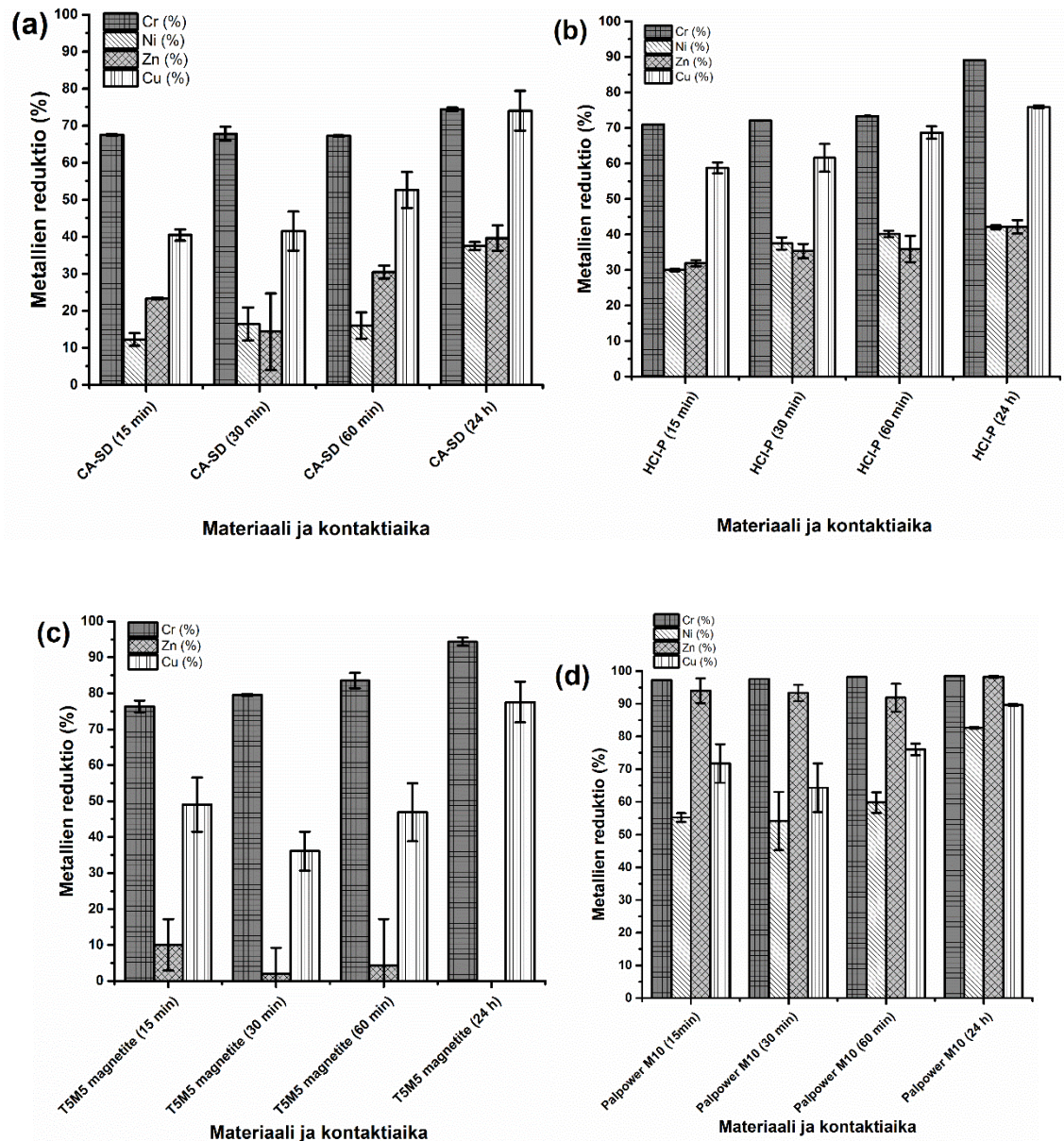
HCl-P saavutti parhaimman poistotehokkuuden 30 min kontaktiajalla nikkelin ja sinkin osalta ja suuremmalla kontaktiajalla tehokkuus laski. Kromin poisto puolestaan oli suurimmillaan 24 h kontaktiajalla. Palpower M10:n tehokkuus kasvoi kontaktiajan kasvaessa ja oli maksimissaan 24 h kontaktiajalla. Sinkki poistui parhaiten.

Hulevesi

Huleveden annoskokeiden perusteella päätettiin tutkia kaikille sorbenteille kontaktiajan vaikutus ja kontaktiajan vaikutuksen tarkastelussa keskityttiin sinkin, nikkelin, kromin ja kuparin poistoon. Kuvassa 1.12 on esitetty tulokset. Arsenia ja kadmiumia liukeni sorbenteista veteen jonkin verran. CA-SD poisti tehokkaasti kromia, jopa 68 % poistui 15 min kontaktiajalla. Nikkelin, sinkin ja kuparin reduktiot kasvoivat kontaktiajan kasvaessa. HCl-P oli myös tehokas 15 min kontaktiajalla, mutta pidemmällä kontaktiajalla saavutettiin paremmat reduktiot kaikkien metallien osalta.

T5M5 magnetite ei poistanut nikkeliä hulevedestä (siten ei ole esitetty Kuvassa 1.12). Myös sinkin poistokyky oli huono. Kromia materiaali poisti tehokkaasti jo 15 min kontaktiajalla. Kuparin poistotehokkuus vaihteli, ja se jopa laski kontaktiajan noustessa 24

tuntiin. Palpower M10 oli tehokas kaikkien metallien osalta. Se saavutti 15 min kontak-
tiajalla hyvän poistotehokkuuden. Kuparin ja nikkelin osalta reduktio vielä kasvoi kon-
taktiajan pidentyessä.



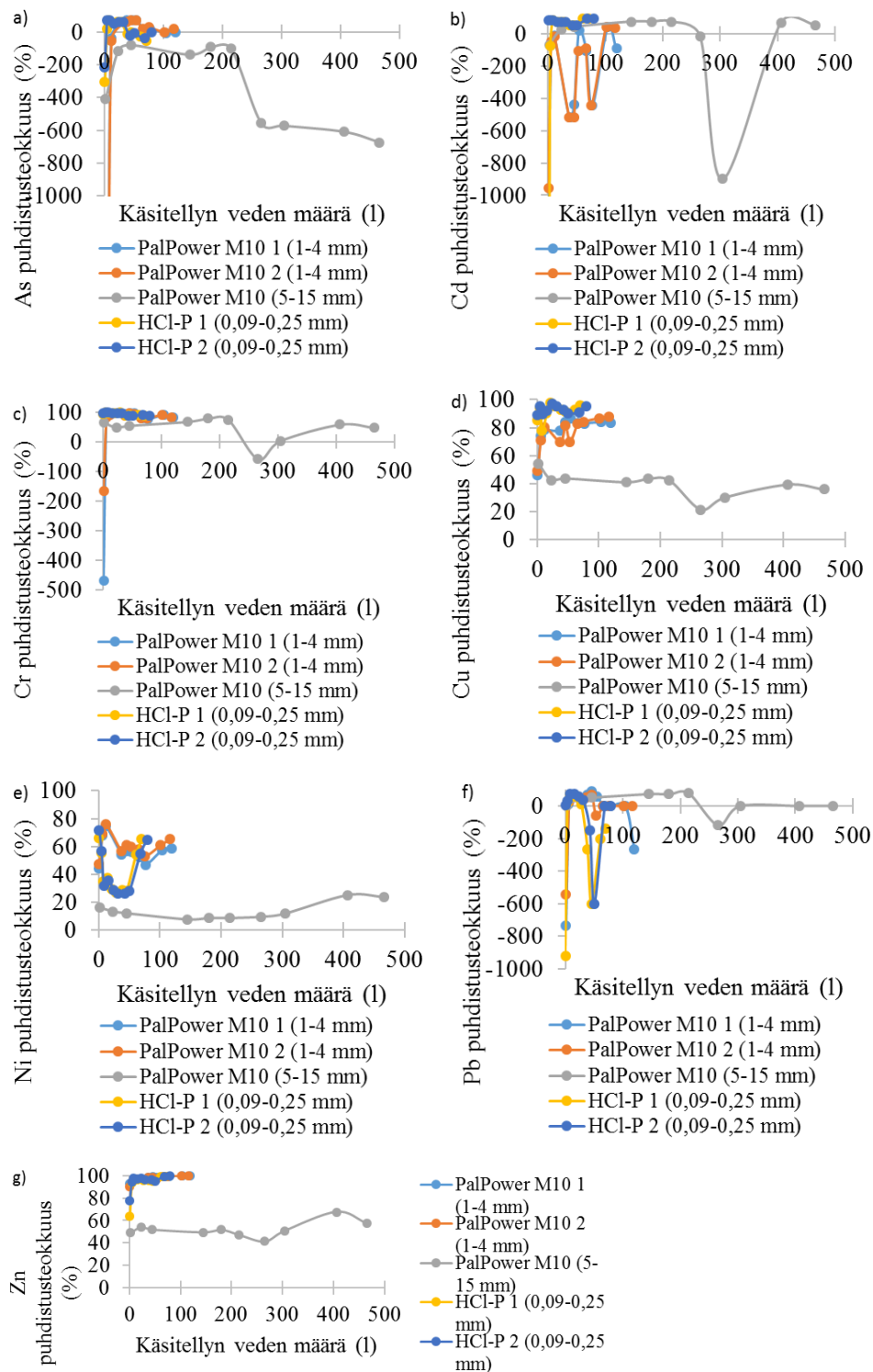
Kuva 1.12. Kontakiajan vaikutus metallien poistoon hulevedestä (a) CA-SD (0,5 g/l), (b) HCl-P (0,5 g/l) (c) T5M5 magnetite (0,2 g/l) and (d) Palpower M10 (0,1 g/l). Lämpötila 20 ± 3 °C. Virhepalkki osoittaa kahden toiston vaihtelun.

Kolonnikokeet

Metallien puhdistustehokkuus kolonneissa vaihteli merkittävästi sekä testattavien materiaalien välillä, että puhdistettavan metallin mukaan (Taulukko 1.8, Kuva 1.13). Sinkin puhdistustehokkuus oli miltei 100 % kaikilla muilla materiaaleilla, paitsi PalPower M10 5-15 mm raekoolla, jolla se oli noin 50 %. Pääasiallisesti PalPower M10 5-15 mm, joka säilyisi todennäköisesti pisimpään tukkeutumatta, puhdistustehokkuudet olivat heikompia, kuin muiden materiaalien puhdistustehokkuudet. Tämä johtunee materiaalin suuremmasta raekoosta, jolloin koko materiaalikerroksen sorptiopinta-ala on pienempi. Arseenin huuhtoutumista tapahtui kaikista PalPower M10 materiaaleista, mutta lähtevän veden pitoisuusarvot olivat suomalaisten talousveden laatuvaatimusten (10 µg/L; D 1352/2015) alapuolella, lukuun ottamatta PalPower M10 (1-4 mm) ensimmäisen vuorokauden kahden ensimmäisen mittauksen arvoja.

Taulukko 1.8. Testien alussa mitattu muunnellun huleveden metallipitoisuus (µg/l) ja kuormituspohjainen puhdistustehokkuus.

Metalli	Tulevan veden pitoisuus (µg/l)	Kuormituspohjainen puhdistustehokkuus				
		PalPower M10 1(1-4 mm)	PalPower M10 2 (1-4 mm)	PalPower M10 (5-15 mm)	HCl-P 1 (0,09-0,25 mm)	HCl-P 2 (0,09-0,25 mm)
As	0,79	-393	-372	-156	36	34
Cd	0,056	-157	-123	20	49	81
Cr	54,3	86	87	69	96	96
Cu	68,8	82	80	40	93	93
Ni	39,2	55	59	13	42	39
Pb	0,48	49	42	67	-3	23
Zn	210	99	99	48	98	98



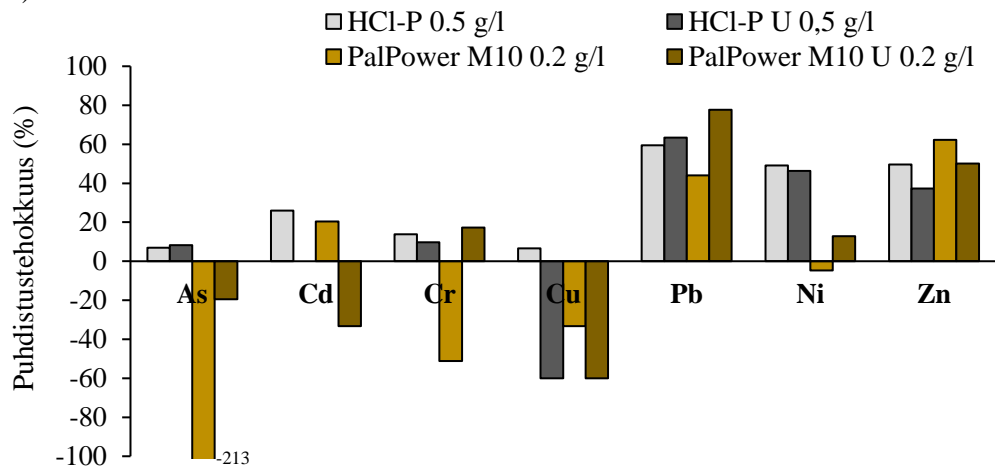
Kuva 1.13. a) Arseenin (As), b) kadmiumin (Cd), c) kromin (Cr), d) kuparin (Cu), e) nikkelin (Ni), f) lyijyn (Pb) ja g) sinkin Zn pitoisuusreduktioiden vaihtelu käsitellyn veden määrän funktiona. PalPower M10 (1-4 mm) materiaalin ensimmäisen vuorokauden yli -1000 % As, eikä PalPower M10 1 (1-4 mm) ja HCl-P 1 (0,09-0,25 mm) näytteiden ensimmäisen mittauskerran yli -1000 % Cd reduktiot näy kuvassa.

Viipymäaika testattavassa PalPower M10 materiaalin kolonneissa oli testin alussa 22-39 min/10 cm kerrospaksuus, eli siinä oli poikkeamaa tavoiteltuun 30 min/10 cm kerrospaksuus. Testien lopussa viipymäaika oli selvästi noussut niin, että se vaihteli noin tunnista (PalPower M10 1-4 mm kolonni 1) yli kahteen tuntiin (HCl-P-kolonnit) 10 cm testimateriaalin kerrospaksuutta kohden. Vedenjohtavuus oli noin kymmenen kertaa pienempi HCl-P kolonneissa kuin PalPower M10 1-4 mm kolonneissa, mikä selvästi rajoittaa HCl-P materiaalin käyttömahdollisuuksia suodatintyyppisessä ratkaisussa PalPower M10 1-4 mm raekokoon nähden. Vedenjohtavuus myös väheni kaikissa näissä neljässä kolonnissa noin puoleen testin aikana. PalPower M10 5-15 mm vedenjohtavuutta rajoitti kolonnirakenne, ja siitä syystä nämä tulokset eivät ole vertailukelpoisia pienempien kolonnien mittauksiin.

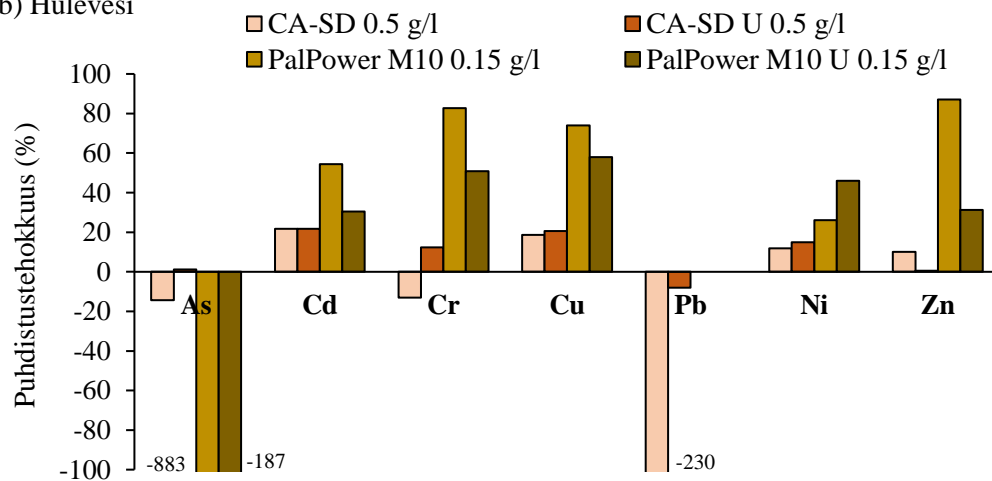
Sekoitus- ja laskeutustestaus JAR-testilaitteistolla

Liukoisten metallien puhdistustehokkuus vaihteli testatuissa vesissä metallin ja käytetyn sorbenttimateriaalin mukaan (Kuva 1.14). Teollisuusvedestä Pb ja Ni poistossa HCl-P oli parempi, kun taas PalPower M10 poisti hieman paremmin sinkkiä. As, Cr ja Cu huuhtoutui PalPower M10 materiaalista ja myös Ni reduktio oli hieman negatiivisella. Hulevedestä metalleja (Cd, Cr, Cu, Ni ja Zn) poisti PalPower M10 selvästi paremmin kuin CA-SD. As huuhtoutumista havaittiin PalPower M10 materiaalista ja As, Cr ja Pb huuhtoutumista CA-SD näytteestä. Käytetyn huleveden pH oli noin 6,1 ja teollisuusveden 7,3. PalPower M10 nosti veden pH:n kahdeksan yläpuolelle. HCl-P ei juurikaan vaikuttanut pH-arvoon ja CA-SD laski hieman (pH 5,7).

a) Teollisuusvesi



b) Hulevesi



Kuva 1.14. Keskimääräinen liukoisten metallien puhdistustehokkuus käytetyssä a) teollisuus ja b) hulevedessä ja JAR-testin suorittamisen jälkeen. Tuloksissa on esitetty sekä alkuperäisellä modifioidulla turpeella (HCl-P), uudelleenkäytetyllä modifioidulla turpeella (HCl-P U), alkuperäisellä PalPower M10 materiaalilla ja uudelleenkäytetyllä PalPower M10 U materiaalilla, että alkuperäisellä modifioidulla sahanpurulla (CA-SD) ja uudelleenkäytetyllä modifioidulla sahanpurulla (CA-SD U) saadut metallipitoisuustulokset.

Uudelleenkäytetyllä HCl-P U:lla saatiin samankaltaisia As, Cr, Ni ja Pb poistotehokkuuksia kuin alkuperäisellä modifioidulla turpeellakin, mutta pientä laskua Zn pidättymisessä ja Cu huuhtoutumista havaittiin (Kuva 1.14). Teollisuusvedestä uudelleenkäytetty PalPower M10 U mm poisti saman tasoisesti Cr, Cu, Ni, Pb ja Zn kuin alkuperäinenkin, kun otetaan alkuperäisen materiaalin poistotehokkuuksien vaihteluväli huomioon. Arsenia

PalPower M10 U huuhtoi vähemmän kuin alkuperäinen PalPower M10. Hulevedestä uudelleenikäytetty PalPower M10 U mm poisti heikommin metalleja kuin alkuperäinen ja erityisesti Zn puhdistustehokkuus väheni (n. 60 %). Uudelleenikäytetyllä modifioidulla sahanpurulla (CA-SD U) saatiin muutoin samankaltaisia puhdistustehokkuuksia (Cu, Ni ja Cd) kuin alkuperäisellä, mutta Zn reduktio oli vähän heikompi. As, Cr ja Pb huuhtoutuminen väheni, tai muuttui jopa pidättymiseksi.

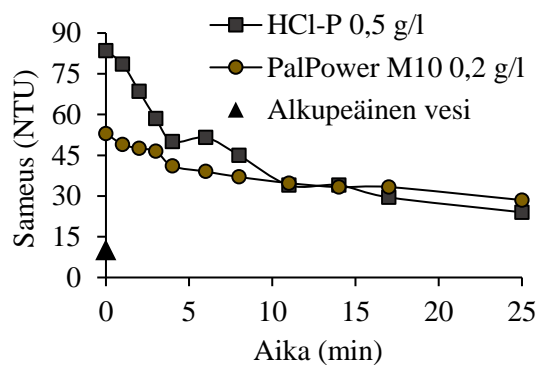
Tulevassa, muunnellussa hulevedessä As, Cd, Cu, Ni ja Zn olivat pääasiassa liukoisessa muodossa, kun taas Cr ja Pb pääasiassa kiintoaineeseen sitoutuneena (Taulukko 1.9). Muunneltua sahanpurua (CA-SD) käytettäessä tilanne ei juurikaan muuttunut muuten, paitsi että Pb oli käsitellyssä vedessä pääasiassa liukoisessa muodossa. PalPower M10 käsittelyssä As pitoisuudet lisääntyivät käsittelyn aikana ja se oli käsittelyn jälkeen pääasiassa liukoisessa muodossa. Muutoin käsittely puolestaan vähensi liukoisessa muodossa olevien metallien määrää merkittävästi, niin että suurempi osa Cd, Cr, Cu, Pb, Ni ja Zn oli käsitellyssä vedessä partikkelimaisessa muodossa kuin tulevassa vedessä. Tämä kuvastaa kiintoainepartikkelien huuhtoutumista käsittelysystemistä eli materiaalien huuhtoutumista ja pidättymistä systeemiin. Teollisuusvedessä As, Ni ja Zn olivat pääasiassa liukoisessa muodossa, Cu ja Pb pääasiassa partikkelimaisessa muodossa sekä Cd ja Cr suurin piirtein yhtä suuret osuudet liukoisessa ja partikkelimaisessa muodossa. HCl-P käsitellyssä vedessä Pb oli edelleen pääasiassa partikkelimaisessa muodossa, mutta As, Cd, Cr, Cu, Ni ja Zn olivat pääasiassa liukoisessa muodossa, mikä kuvaa kiintoainepartikkelien pidättymistä systeemiin (kelluu pääasiassa pinnalla tehtyjen laskeutustestien perusteella).

Taulukko 1.9. Huleveden ja teollisuusveden sekä sorbenttimateriaaleilla käsiteltyjen vesien kokonais- ja liukoisten metallien pitoisuudet.

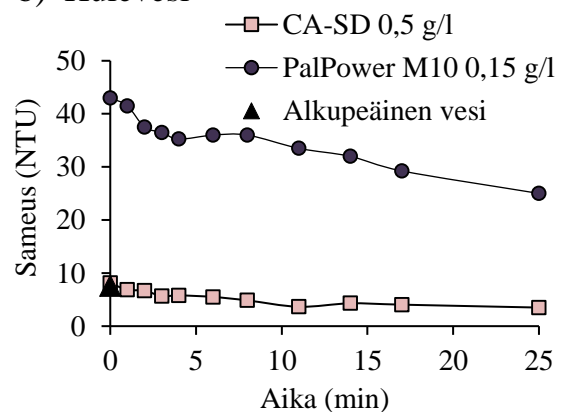
Näyte	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
	Kok./Liuk. (µg/l)	Kok./Liuk. (µg/l)	Kok./Liuk. (µg/l)	Kok./Liuk. (µg/l)	Kok./Liuk. (µg/l)	Kok./Liuk. (µg/l)	Kok./Liuk. (µg/l)
Hulevesi	0,10/0,09	0,24/0,23	90,0/12,2	75,80/64,20	0,19/0,05	96,7/97,3	186,0/179,0
CA-SD 0,5 g/l	0,10/0,09	0,20/0,18	45,6/13,7	61,20/54,30	0,14/0,22	88,9/86,9	171,0/157,0
PalPower M10 0,15 g/l	0,90/0,90	0,15/0,10	54,5/2,1	52,30/16,60	0,21/0,05	94,8/72,1	112,0/21,6
Teollisuusvesi	3,70/3,60	0,05/0,03	30,8/17,4	5,80/1,50	5,90/2,10	42,4/41,9	578,0/576,0
HCl-P 0,5 g/l	3,40/3,30	0,02/0,02	18,0/15,3	2,10/1,50	2,40/0,92	28,9/22,7	377,0/310,0
PalPower M10 0,2 g/l	15,30/7,40	0,02/0,02	39,5/13,6	2,10/1,60	2,10/0,25	51,2/37,3	350,0/93,2

Laskeutustestauksien perusteella HCl-P ja PalPower M10 lisäsivät näytteen alkutilan sameutta selvästi, toisin kuin CA-SD, joka ei lisännyt sameutta kovin paljon (Kuva 1.15). Teollisuusveden sameus laski selvästi laskeutuksen myötä, kun HCl-P ja PalPower M10 oli käytetty sorptiomateriaalina, mutta sameus oli kuitenkin lopussakin (25 min kohdalla) korkeampi kuin alkuperäisen teollisuusveden sameus. Materiaaleista HCl-P partikkeleista suurin osa kellui laskeutuksen loputtua pinnalla, ja osa oli jäänyt näytteenoton aiheuttaman vedenpinnan alenemisen myötä seinämille (Kuva 1.16), mikä pienentää sameutta. PalPower M10 osalta vain pieni osa kellui, mutta suspension oli jäänyt vielä merkittävästi hienoainespattikkeliä 25 min laskeutuksen jälkeen sekä teollisuusveteen että huleveteen. Modifioidulla sahanpurulla (CA-SD) osa materiaalista myös kellui, mutta selvästi vähemmän kuin HCl-P materiaalista, ja laskeutumista tapahtui myös hyvin. Partikkelien laskeutumiseen vaikuttaa voimakkaasti mm. partikkelien tiheys, muoto ja partikkelien lukumäärä näytteessä. Lisäksi nesteen ominaisuudet, kuten viskositeetti ja tiheys vaikuttavat laskeutumiseen. Koska laskeutusominaisuudet vaikuttavat siihen, kuinka pitkä viipymä laskeutusaltaseen tarvitaan, jotta nesteen ja partikkelien erottuminen tapahtuu riittävällä tasolla, ne vaikuttavat suoraan myös suunnitellun systeemin kustannustehokkuuteen ja siihen onko sorbenttimateriaali sovelias tällaiseen käyttötarkoitukseen.

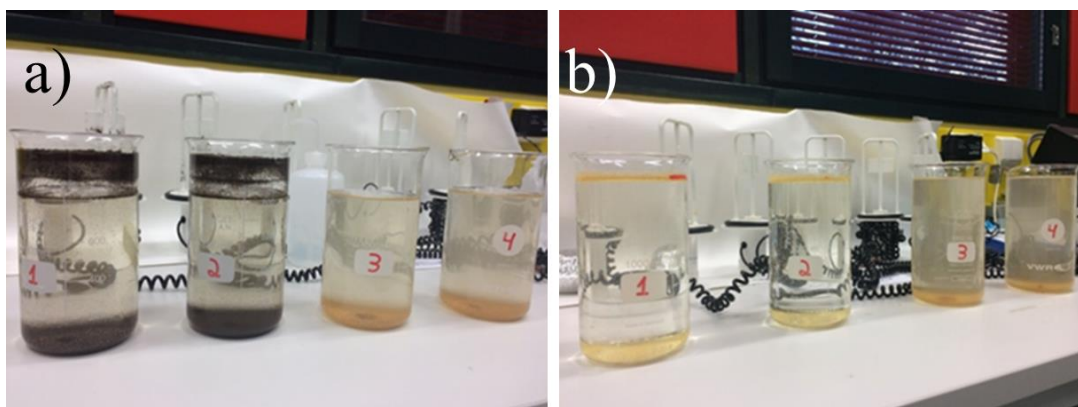
a) Teollisuusvesi



b) Hulevesi



Kuva 1.15. Sorptiomateriaalien sameuden muutos laskeutusajan funktiona a) teollisuusvedessä ja b) hulevedessä.



Kuvat 1.16. a) Teollisuusveden ja b) huleveden laskeutustesteistä valokuvat. Oikeanpuoleiset vesiasiat ovat kummassakin kuvassa PalPower M10 materiaalia. (Kuvat: Elisangel Heiderscheidt)

JAR-testien perusteella jauhemainen PalPower M10 voi poistaa hyvin metalleja kummas-takin tarkastellusta vedestä. Lisäksi uudelleenikäytetyllä sorbenttimateriaalilla on myös saavutettu hyviä puhdistustehokkuuksia. Tämä vaikuttaa suoraan kustannuksiin, koska uudelleenikäyttämällä tiettyyn sorbenttimateriaalin määrään saadaan pidätettyä enemmän metalleja eli niitä saadaan tietyllä massamäärällä poistettua enemmän käsitellystä vedestä. On tärkeää huomata, että testeissä on käytetty 100 % joko alkuperäistä tai uudelleen käytössä olevaa materiaalia. Tulevaisuudessa olisi hyvä selvittää mikä olisi paras uuden ja käytetyn materiaalin välinen suhde annostelussa, jotta edelleen saadaan hyvä puhdistustehokkuus, mutta sorbenttimateriaalia saadaan myös mahdollisimman hyvin uudelleenikäytettyä. HCl-turpeella saatujen tulosten perusteella, HCl-turve voi olla hyvä ja biohajoava vaihtoehto. Kuitenkin turpeen heikot laskeutusominaisuudet voivat aiheuttaa haastetta. Turpeen laskeutumisoiminaisuuksien parantamiseksi on selvitetty flokkulantin käyttömahdollisuuksia (Leiviskä *et al.* 2017).

1.3.2 Sekoitus ja laskeutustyyppinen pilottikoe

PalPower M10 sorbenttimateriaalia käytettäessä Cr, Cu, Pb ja Zn osalta saavutettiin hyvä puhdistustehokkuus, kun taas As ja Ni huuhtoutumista havaittiin (Kuva 1.17), mitä oli myös havaittu mm. aiemmissa JAR-testilaitteistolla toteutetuissa laboratoriotesteissä liukoisille pitoisuuksille. OKTO JT-fillerillä saatiin hyvin poistettua teollisuusvedestä Cr, Cu, Pb ja Zn ja hieman As ja Ni. HCl-P pidatti tyydyttävästi Cr, Ni, Pb ja Zn, mutta As

haisimpia, kun HCl-P testattiin. Koska tulevan veden pitoisuustasot vaikuttavat puhdistustehokkuuteen, tämä tarkoittaa sitä, että materiaalien puhdistustehokkuuksia ei voi suoraan verrata keskenään. Myöskään annostelu ei pysynyt PalPower M10 ja OKTO JT-fillerillä tavoitteenmukaisena koko testien aikaa, mikä vaikuttanee jonkun verran puhdistustehokkuuteen. Näistä kaikista haasteista ja testien keskeytymisistä (esim. sähkönsyötön katkeaminen) huolimatta testit saatiin vietyä riittävän onnistuneesti läpi ja tulosten perusteella on mahdollisuus arvioida rakenteen ja materiaalien toimivuutta.

Metallien puhdistustehokkuuteen vaikuttavia prosesseja voidaan arvioida tehtyjen pH ja kiintoainemittausten avulla. PalPower M10 ja OKTO JT-filleri nostivat käsiteltävän veden pH:ta merkittävästi, niin että pH keskiarvo oli 8,0 (keskihajonta $\pm 0,48$), kun käsitteilyyn käytettiin PalPower M10 materiaalina ja keskiarvo oli 8,3 (keskihajonta $\pm 0,34$), kun OKTO JT-filleriä käytettiin. Tulevan veden pH oli keskimäärin 7,0 (keskihajonta $\pm 0,33$) kaikkien testien aikana. HCl-P materiaalin käyttö ei vaikuttanut käsiteltävän veden pH:n. Tulevan veden kiintoainepitoisuudet vaihtelivat välillä 4,2-22,9 mg/l. OKTO JT-fillerin käyttö laski käsiteltävän veden kiintoainepitoisuuksia selvästi (kiintoainepitoisuudet välillä 0,5-2,7 mg/l) PalPower M10 käsittelyn jälkeen lähtevän veden pitoisuudet olivat pienempiä tai samalla tasolla (4,0-4,2 mg/l). HCl-P puolestaan nosti selvästi kiintoainepitoisuuksia (kiintoainepitoisuudet välillä 62,7-168,2 mg/l). Tässä on huomioitava, että HCl-P materiaalin annostelu (0,5 g/l) oli selvästi korkeampi kuin muiden materiaalien (0,1-0,2 g/l). Korkeat lähtevän veden kiintoainepitoisuudet voivat johtua joko sorbenttimateriaalin huuhtoutumisesta tai siitä, että tulevassa vedessä olleet tai muodostuneet partikkelit esim. hydroksidisakka, ovat pidättyneet huonosti. Oli syy mikä tahansa, tämän johdosta on syytä optimoida käsittelysystemiä, niin että esim. laskeutusaltaassa olisi pidempi viipymäaika. Toisaalta on syytä myös arvioida sorbenttimateriaalin soveltuvuutta tämän tyyppiseen ratkaisuun.

Mineraalisorbenttien karakterisointitestien (XRF ja XRD) perusteella alkuperäisessä PalPower M10 jauheessa (partikkelikoko $< 0,125$ mm) oli eniten MgO (49,9 %) ja muutoin siinä oli mm. magnesiittia, periklaasia ja talkkia. Lisäksi havaittiin vähäisiä määriä kvartsia, kloriittia, dolomiittia, magnetittia ja hematiittia. OKTO JT-filleri (partikkelikoko $< 5,6$ mm) koostui pääasiassa CaO (54,7%) ja lisäksi havaittiin kalsium-oliviinia, cuspidiinia, enstatiteettia, larnittia, bredigittia, periklaasia ja kvartsia. Alkuperäisen HCl-turpeen karakterisointi (FTIR) osoitti vetysidosten ja hydroksyyliyhymien sekä alifaattisten

ja aromaattisten ryhmien esiintymisen sorbentin pinnalla. Pilotoinnissa käytetyn HCl-turpeen FTIR spektrissä ei havaittu selkeitä muutoksia verrattuna alkuperäiseen materiaaliin verrattuna (turve ja modifioitu HCl-turve). Mineraalipohjaisten sorbenttimateriaalien karakterisointitulokset (XRF ja XRD) osoittivat selvää eroa alkuperäisen ja käytetyn materiaalin koostumuksessa. PalPower M10 ja OKTO JT-fillerin pääkomponenttien osuus oli pienempi käytetyissä materiaaleissa, eli MgO laski 49,9 %:sta 32,67 %:iin (PalPower M10) ja CaO 54,67 %:sta 40,55 %:iin (OKTO JT-filleri). Sen sijaan Cr, Zn ja Pb pitoisuudet olivat käytetyssä materiaalissa selvästi korkeampia kuin alkuperäisessä. Nämä tulokset ovat yhteneviä vedenlaatumittausten kanssa, sillä ne osoittavat emäksisen materiaalin liukenemistä sorbenttimaterialista (veden pH:n nousu) ja toisaalta yllä mainittujen metallien pidättymistä. Metallikonsentraatioiden lisääntyminen käytetyssä materiaalissa voi johtua joko sorptiosta tai hydroksidisakan muodostumisesta, joka tulee otettua laskeutusaltaasta talteen yhdessä laskeutuneiden sorbenttimateriaalipartikkeleiden kanssa.

Yleisesti ottaen kaikki tutkitut sorbenttimateriaalit pystyivät pidättämään käsiteltävästä vedestä metalleja. Koska käsiteltävän veden laatu muuttui selvästi testien aikana, ei ole mahdollista tarkasti verrata puhdistustehokkuuksien eroja sorbenttimateriaalien välillä. Yleistä vertailua voidaan kuitenkin tehdä, mutta sitä ei voida käyttää suoraan eri sorbenttimateriaalien soveltuvuuden perustana. Kun tärkeimpänä poistettavana metalleina näissä testeissä oli Zn, sen poistotehokkuudet olivat sorbenttimateriaalin annostelumäärään nähden seuraavia tehdyissä testeissä käytetyllä vedellä ja annosteluilla 0,0031 g Zn/g HCl-turve, 0,0355 g Zn/g PalPower M10 ja 0,0195 g Zn/g OKTO JT-filleri. Laskuissa on otettu huomioon tulevan ja lähtevän veden pitoisuudet, virtaama ja sorbenttimateriaalien annostelumäärä. Tuloksista näkyi selvästi, että kun käsiteltävän veden sinkkipitoisuus kasvoi, kaikkien testeissä käytettyjen sorbenttimateriaalien puhdistustehokkuus kasvoi. HCl-turpeella tehtyjen testien aikana käsiteltävän veden Zn pitoisuus oli merkittävästi pienempi, mikä vaikuttaa puhdistustehokkuustuloksiin, jotka olivat noin kymmenen kertaa pienempiä kuin mitä ne olivat mineraalipohjaisilla sorbenttimateriaaleilla. Käsiteltävän veden pitoisuudet PalPower M10 ja OKTO JT-fillerin testien aikana olivat keskenään enemmän samankaltaiset. Pelkästään sorbenttimateriaalin hintatietojen perusteella lasketuna (ei ole otettu huomioon esim. kuljetuskustannuksia), yhden Zn kg poistaminen maksaisi OKTO JT-fillerillä 2,56 € (50 €/t) ja 21,13 € PalPower M10:llä (750 €/t).

1.3.3 Suodatintyyppisen pilottirakenteen testaus

Hienomman raekoon materiaaleista ALOXrc pystyi käsittelemään miltei kolminkertaisen vesimäärän OKTO JT-hiekkaan nähden, ennen rakenteen tukkeutumista (Taulukko 1.10). Veden viipymää ei saatu testien alussakaan säädettyä tavoitteeseen 30 min, vaan se vaihteli 19-31 min välillä. Veden viipymä rakenteessa oli yli kaksinkertainen testausten lopussa.

Taulukko 1.10. Testattujen suodatintyyppisten pilottirakenteiden/materiaalien huokoisuus, viipymäaika, keskimääräinen virtaama ja käsitellyt vesimäärät suhteessa materiaalin tilavuuteen ja materiaalin massa.

Materiaali	ALOXrc (2-4 mm)	OKTO JT-hiekka (2-4 mm)	PPM10 (5-15 mm)	OKTO-murske (4-16 mm)
Huokoisuus (%)	81	49	45	78
Viipymäaika alussa (min)	31	19	20	26
Viipymäaika lopussa (min)	83 ^a	51 ^a	46	74
Keskimääräinen virtaama (l/d)	425	406	469	592
Käsitelty vesimäärä (m ³)	51	26	23 ^b	29 ^b
Käsitelty vesimäärä/materiaalin tilavuus (m ³ /m ³)	2785	1403	1304 ^b	1518 ^b
Käsitelty vesimäärä/materiaalin massa (m ³ /t)	2743	874	1106 ^b	927 ^b

^a Merkkiainekoe on lopetettu, ennen kuin sähkönjohtavuus on laskenut samalle tasolle, missä se oli ennen merkkiaiekokeen käynnistystä, jolloin nämä viipymäajat eivät ole oikeita, mutta suuntaa-antavia.

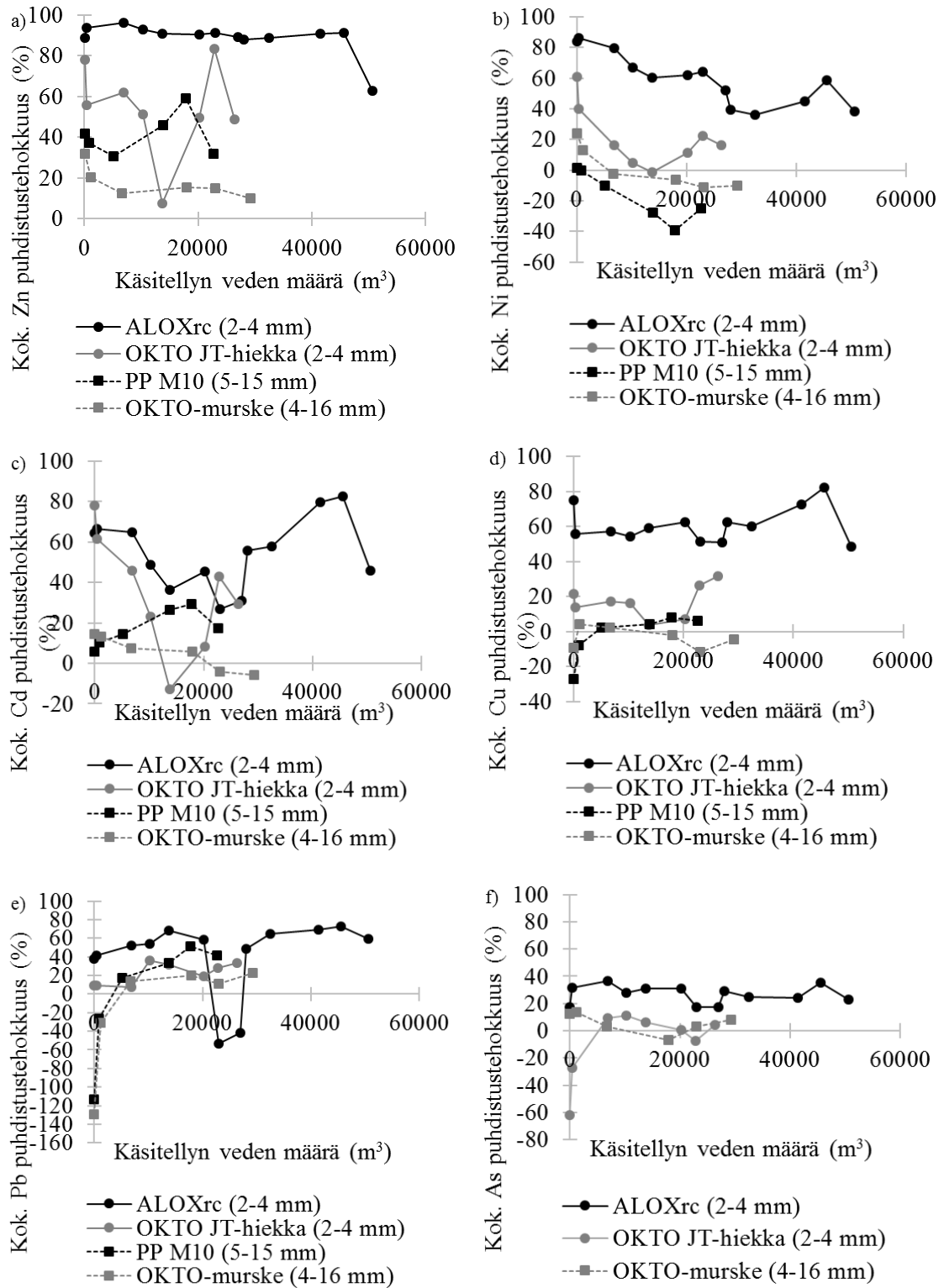
^b Karkeammalla materiaalilla tehdyt testaukset jatkuivat 23.10.2017 asti, mutta vedenlaatu dataa on vain 11.10.17 asti ja käsitelty vesimäärä on laskettu tämän mukaan.

Tulosten perusteella parhaiten Zn, Ni, Cd, Cu, Pb ja Fe valumavedestä poistivat hienomman raekoon materiaalit, erityisesti ALOXrc kierrätystuote, mutta Pb ja Fe osalta PalPower M10 (5-15 mm) pidatti jopa hieman enemmän lyijyä ja rautaa kuin OKTO JT-hiekka (2-4 mm, Taulukko 1.11, Kuva 1.18). Tämä näkyi myös siinä, että karakterisoinnin perusteella testin jälkeen materiaaleissa oli Zn ja Ni enemmän kuin ennen testiä, lukuun ottamatta ALOXrc, jossa Ni oli saman verran lopussa kuin alussa (Liite 1). Karakterisoinnin perusteella OKTO materiaaleissa Cu pitoisuus oli noussut testin aikana. Näistä metalleista Zn ja Ni esiintyivät tulevassa vedessä vähän isompina pitoisuuksina, joita on havaittavissa myös hulevesissä, mutta Cd, Cu ja Pb esiintyivät vain hyvin pieninä pitoisuuksina esim. hulevesissä tutkimuksissa havaittuihin metallipitoisuuksiin nähden (Søberg, 2014) ja Cr arvot olivat pääasiassa määrittysrajan (0,2 µg/l) alapuolella.

Taulukko 1.11. Suodatinpilotteihin tulevan veden metallipitoisuus ($\mu\text{g/l}$), suodatinpilottien poistama kuormitus (mg) ja kuormituspohjainen reduktio testin aikana (%).

Materiaali	Tuleva ka (min- max) ($\mu\text{g/l}$)	PK ^a (mg)	KR ^b (%)	n	Tuleva ka (min- max) ($\mu\text{g/l}$)	PK ^a (mg)	KR ^b (%)	n
		Kok. Zn				Liukoinen Zn		
ALOXrc (2-4 mm)	542 (339-794)	23742	88	13	589 (412-791)	23814	86	5
OKTO JT-hiekka (2-4 mm)	533 (339-794)	7101	51	8	625 (459-791)	8450	98	2
PP M10 (5-15 mm)	519 (339-671)	5249	43	6	565 (412-656)	4976	39	3
OKTO-murske (4-16 mm)	519 (339-671)	2171	14	6	565 (412-656)	1539	9	3
	Kok. Ni				Liukoinen Ni			
ALOXrc (2-4 mm)	8,1 (6,3-11,4)	231	55	13	8,4 (6,9-9,5)	215	53	5
OKTO JT-hiekka (2-4 mm)	7,4 (6,3-8,4)	24	12	8	8,2 (7,5-8,9)	63	55	2
PP M10 (5-15 mm)	8,9 (6,7-11,4)	-54	-26	6	8,5 (6,9-9,5)	-46	-24	3
OKTO-murske (4-16 mm)	8,9 (6,7-11,4)	-19	-7	6	8,5 (6,9-9,5)	-16	-7	3
	Kok. Cd				Liukoinen Cd			
ALOXrc (2-4 mm)	0,44 (0,30-0,64)	13,131	58,3	13	0,19 (0,12-0,24)	4,321	48,98	5
OKTO JT-hiekka (2-4 mm)	0,38 (0,3-0,44)	2,378	24	8	0,19 (0,16-0,21)	2	78,32	2
PP M10 (5-15 mm)	0,50 (0,35-0,64)	2,6697	22,4	6	0,19 (0,12-0,24)	0,501	11,84	3
OKTO-murske (4-16 mm)	0,50 (0,35-0,64)	0,2164	1,41	6	0,19 (0,12-0,24)	0,669	12,27	3
	Kok. Cu				Liukoinen Cu			
ALOXrc (2-4 mm)	1,8 (1,1-3,8)	60,2	62	13	0,9 (0,7-1,1)	25,2	56	5
OKTO JT-hiekka (2-4 mm)	1,4 (1,1-1,6)	5,7	16	8	1,1 (1,0-1,1)	6,3	44	2
PP M10 (5-15 mm)	2,4 (1,1-3,8)	2,8	5	6	0,9 (0,7-1,1)	-3,5	-19	3
OKTO-murske (4-16 mm)	2,4 (1,1-3,8)	-2,7	-4	6	0,9 (0,7-1,1)	-1,6	-7	3
	Kok. Pb				Liukoinen Pb			
ALOXrc (2-4 mm)	0,29 (<0,05-2,1)	3,97	54	13	<0,05	n.a.	n.a.	5
OKTO JT-hiekka (2-4 mm)	0,38 (<0,05-2,1)	0,70	18	8	<0,05	n.a.	n.a.	2
PP M10 (5-15 mm)	0,14 (0,06-0,28)	1,18	36	6	<0,05	n.a.	n.a.	3
OKTO-murske (4-16 mm)	0,14 (0,06-0,28)	0,74	17	6	<0,05	n.a.	n.a.	3
	Kok. As				Liukoinen As			
ALOXrc (2-4 mm)	0,085 (0,073-0,11)	1,19	27	13	0,077 (0,064-0,087)	0,99	25	5
OKTO JT-hiekka (2-4 mm)	0,080 (0,073-0,098)	0,09	4	8	0,073 (0,064-0,082)	0,01	1	2
PP M10 (5-15 mm)	0,095 (0,083-0,11)	-14,59	-689	6	0,079 (0,066-0,087)	-14,02	-754	3
OKTO-murske (4-16 mm)	0,095 (0,083-0,11)	0,02	1	6	0,079 (0,066-0,087)	-0,03	-1	3
	Kok. Al				Liukoinen Al			
ALOXrc (2-4 mm)	11,3 (6,3-20,8)	-2848	-577	5	5,5 (<5,0-8,5)	-2832	-1106	5
OKTO JT-hiekka (2-4 mm)	9,2 (8,5-9,9)	9	7	2	<5,0-8,5	n.a. ^c	n.a. ^c	2
PP M10 (5-15 mm)	12,7 (6,3-20,8)	98	29	3	5,1 (<5,0-6,1)	-7	-6	3
OKTO-murske (4-16 mm)	12,7 (6,3-20,8)	60	14	3	5,1 (<5,0-6,1)	-103	-71	3
	Kok. Fe				Liukoinen Fe			
ALOXrc (2-4 mm)	270 (169-375)	7534	56	5	46 (18-105)	830	42	5
OKTO JT-hiekka (2-4 mm)	262 (204-320)	266	7	2	26 (18-35)	151	42	2
PP M10 (5-15 mm)	275 (169-375)	1577	27	3	59 (33-105)	490	44	3
OKTO-murske (4-16 mm)	275 (169-375)	-1394	-19	3	59 (33-105)	698	48	3

^a Poistettu kuormitus, ^b Kuormituspohjainen reduktio, ^c Toinen arvoista alle määrittäysrajan, ei laskettu



Kuva 1.18. a) Sinkin (Zn), b) nikkelin (Ni), c) kadmiumin (Cd), d) kuparin (Cu), e) lyijyn (Pb) ja f) arseenin (As) kokonaispitoisuuksien vaihtelu käsitellyn veden määrän funktiona. PalPower M10 arseenin huuhtoumat olivat niin suuria (>400%), ettei niitä yritetä näyttää kuvassa.

Tulosten perusteella ainakin joistakin suodatinmateriaalipiloteista huuhtoutui As, Ni, Al ja Cr (Taulukko 1.11), vaikka pienet negatiiviset reduktiot eivät vielä välttämättä kerro huuhtoutumisesta pitoisuusarvojen määrittämisen epävarmuudet huomioiden. PalPower M10 materiaalista havaittiin arseenin huuhtoutumista, mutta lähtevän veden arseenipitoisuudet (maksimi 5,9 µg/l ja keskiarvo 1,5 µg/l) olivat silti alle suomalaisen talousveden laatuvaatimusten (10 µg/l; D 1352/2015). PalPower M10 materiaalista huuhtoutui nikkeä (maksimipitoisuus lähtevässä vedessä 16 µg/l), mutta nämä arvot olivat myös alle suomalaisen talousveden laatuvaatimusten (20 µg/l). Alumiinia huuhtoutui ALOXrc materiaalista, ja ensimmäinen mitattu pitoisuus (261 µg/l) oli suurempi kuin talousveden laatusuosituksen arvo (<200 µg/l), mutta sen jälkeen pitoisuudet olivat suosituksen alapuolella. Kromia huuhtoutui kaikista muista näytteistä paitsi ALOXrc:stä, mutta pitoisuudet olivat alle talousveden laatuvaatimusten (50 µg/l) OKTO-materiaalien ensimmäisenä vuorokautena mitattuja arvoja (OKTO JT-hiekka max 826 µg/l ja OKTO-murske max 59 µg/l) lukuun ottamatta.

Suodatinpilottisysteemeissä käytetyt materiaalit nostivat tulevan veden pH:ta (keskiarvo 7,5), koska niistä liukeni emäksisiä yhdisteitä. Maksimiarvot mitattiin ensimmäisen puolen tunnin aikana testin alusta ja maksimissaan seuraavia pitoisuuksia havaittiin ALOXrc 2-4 mm (pH 9,9), OKTO JT-hiekka 2-4 mm (pH 12,1), PalPower M10 5-15 mm (pH 8,6) ja OKTO-murske (pH 9,4). Testin alun jälkeen pH arvot laskivat muutamassa päivässä ja ne vaihtelivat sen jälkeen pH 7 ja 8 välillä lukuun ottamatta OKTO JT-hiekasta lähtevää vettä, jonka pH oli yli kahdeksan miltei koko testin ajan. Veden sähkönjohtavuus ei juurikaan muuttunut, vaikka se virtasi suodatinpilottisysteemien läpi.

Pääasiallinen metallien poistomekanismi on todennäköisesti ollut materiaalin pinnalle tapahtuva sorptio. Zn voisi myös saostua hydroksidina, (Zn(OH)₂), sillä pH on noussut yli sen tason (pH 8), missä Zn alkaa saostua merkittävästi. OKTO JT-hiekan (2-4 mm) suodatinpilottista syntyi hienoa sakkaa, joka koostui pääasiassa kalsiumkarbonaatista ja magnesiumhydroksidista, mutta siinä oli myös korkea sinkkipitoisuus. Tämä sakka todennäköisesti oli syynä OKTO JT-hiekan suodatinpilottin tukkeutumiseen.

Kun verrataan tuloksia muutamiin muihin testattuihin hulevesien metallinpoistoratkaisuihin Suomessa Assmuth (2017) sai hiekka ja hiekka-biohiili testisuodattimilla poistettua

hulevedestä 97-99% Zn (tulevan veden pitoisuus 10-560 µg Zn/l) ja pääasiassa yli 90 % Ni (tulevan veden keskiarvopitoisuus ≤5 µg Ni/l), jotka olivat jonkin verran tai selvästi parempia, kun HuJa hankkeessa testatuilla materiaaleilla saadut tulokset. STORMWATER hankkeessa (Sänkiaho ja Sillanpää (toim.), 2012) testattiin mm. biosuodatuksen toimivuutta lysimetrikokeilla ja niissä havaittiin, että sinkin reduktio oli yli 90 %, kuparin reduktio yli 80 % ja alumiinia joko huuhtoutui tai pidättyi jopa 90 prosenttisesti. Hulevesien hallintamenetelmien toimivuus vihreänä infrastruktuurina (HULE)-hankkeen loppuraportin (Kasvio *et al.* 2016) mukaan biosuodatuksen testialueella sinkin poistuma oli 42 % ja raudan poistuma 50 %. Näistä sinkin poistuma HuJa hankkeessa testatuilla materiaaleilla oli ALOXrc selvästi parempi, OKTO-murskeella heikompi ja muutoin samalla tasolla.

Vaikka pilottitestauksista saadun tiedon perusteella ei voida tarkkaan arvioida täyden mitataavan suodatinsysteemin toiminta-aikaa, on tulosten perusteella mahdollisuus tehdä kuitenkin jonkinlainen karkea arvio pienemmän raekoon materiaaleille, joiden testit lopetettiin tukkeutumiseen. Jos suodatinsysteemi asetetaan ojaan, jossa sen tulisi käsitellä esim. 11 m³/vrk vettä, jonka laatu on samankaltainen tässä tutkimuksessa käytetyn kanssa ja suodatinsysteemin koko olisi esim. 6 m*1,8 m*0,8 m (pituus*leveys*korkeus), niin toiminta-aika voisi olla noin 6 vuotta ALOXrc (2-4 mm) materiaalilla ja noin 3 vuotta OKTO JT-hiekka (2-4 mm) materiaalilla. Nämä arvot on laskettu pilottitutkimuksista saaduista arvoista (Käsitelty vesimäärä/materiaalin tilavuus (m³/m³); taulukko 1.10). Tässä ei ole otettu huomioon esimerkiksi suodatinsysteemin talviaikaisen jäätyminen vaikutusta toiminta-aikaan, koska siitä ei ole tietoa. ALOXrc (2-4 mm, 0,3 €/kg)) rakenteeseen materiaalit maksaisivat noin 2600 €, ja sinkki kilogramman poistamiseen kuluisi tällöin noin 235 €. OKTO-JT hiekka (2-4 mm, 0-4 mm saatavilla, hinta 0,0015 €/kg) rakenteeseen, maksaisi noin 21 € ja sinkki kilogramman poistamiseen kuluisi tällöin noin 6,3 €. Lisäksi tulee ottaa huomioon mm. seulontakulut ja rakentamis- ja kuljetuskulut, joita OKTO-JT materiaalilla tulisi karkeasti noin kaksinkertaisesti saman toiminta-ajan säilyttämiseksi.

1.4 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä osatehtävässä laboratoriotestaukset osassa aluksi testattiin neljän eri sorbentin metallien poistotehokkuutta kahdesta vedestä: teollisuusvedestä sekä kaupungin hulevedestä. Testauksia tehtiin aluksi ravistelutesteillä ja sen jälkeen JAR-testilaitteistolla sekoitus- ja laskeutustyyppinen testaus sekä kolonnikokeilla suodatintyyppisen ratkaisun testaus. Ravistelutestien perusteella mineraalisorbentti Palpower M10 poisti parhaiten metalleja tutkituista vesistä. Tarvittava annos oli pieni (~0.1 g/l) ja lyhyt kontaktiaika riitti. Hyvä sinkin poistotehokkuus selittyy osittain pH:n kasvamisella (sinkki saostui todennäköisesti hydroksidina). Mineraalisorbentti T5M5 magnetite poisti hyvin kromia ja sinkkiä hulevedestä, muutoin tehokkuus oli heikko. Biosorbentit (CA-SD) ja (HCl-P) poistivat hyvin metalleja tutkituista vesistä, mutta materiaaleja tarvitaan isompi annos (~0.5 g/l). Suolahapolla modifioidun turpeen tehokkuus oli keskimäärin hieman parempi kuin sitruunahapolla modifioidun sahanpurun.

Kolonnikokeiden perusteella PalPower M10 (1-4 mm) ja HCl-P pidättivät monia metalleja hyvin saman tasoisesti. PalPower M10 (1-4 mm) materiaalista kuitenkin huuhtoutui As ja Cd. Toisaalta HCl-P materiaalin vedenjohtavuus oli selvästi heikompi kuin PalPower M10 materiaalin, mikä rajoittaa sen käyttömahdollisuuksia suodatintyyppisessä ratkaisussa.

JAR-testilaitteistolla laboratoriossa tehdyn sekoitus- ja laskeutustestauksen perusteella mineraalisorbentti PalPower M10 poisti Zn teollisuusvedestä paremmin kuin biosorbentti HCl-P, mutta HCl-P poisti paremmin Ni ja Pb. Hulevedestä metalleja (Zn, Cu, Ni ja Cr) poisti PalPower M10 selvästi paremmin kuin CA-SD. As huuhtoutumista havaittiin PalPower M10 materiaalista ja Cr ja Pb huuhtoutumista CA-SD näytteestä. Jos samaa kertaalleen käytettyä materiaalia uudelleen käytettiin, saatiin biosorbenttimateriaaleilla samankaltaisia puhdistustuloksia esim. Ni suhteen kuin ensimmäisellä käyttökerrallakin, mutta Zn puhdistustehokkuus vähän laski. Kertaalleen käytetyllä PalPower M10 materiaalilla esim. Ni puhdistustehokkuus parani, mutta Zn laski. Materiaaleista modifioitu sahanpuru (CA-SD) laskeutui parhaiten sameustestausten perusteella. Modifioidun turpeen (HCl-P) ja mineraalisorbentin (PalPower M10) osalta sameus myös laski testatun 25 min aikana, mutta ei käsiteltävän veden alkuperäiselle tasolle.

Teollisuusvedellä teollisuusalueella tehtyjen sekoitus- ja laskeutuspilottitestausten perusteella Palpower M10 puhdisti hyvin joitakin metalleja (mm. Zn, Cr, Sb), mutta As ja Cu huuhtoutumista havaittiin. Testit tehtiin kolmessa eri periodissa (kesto 24 ja 48 h välillä), mikä johtui ennalta-arvaamattomista häiriöistä ja tämä voi vaikuttaa tuloksiin. HCl-P poisti tyydyttävästi Ni, Pb, ja Zn. OKTO JT-filleri poisti hyvin Zn, Cr, Pb ja tyydyttävästi As. Metallin poistossa vaikuttava mekanismi eroaa tuotteiden välillä. Modifioidulla turpeella (HCl-P) pääasiallisena mekanismina on todennäköisesti adsorptio, kun taas PalPower M10:lla ja OKTO JT-fillerillä saostuminen metallihydroksideina (pH:n nousun seurauksena) voidaan arvioida olevan mahdollinen poistomenetelmä. Sedimentaatioaltaaseen jääneissä lietteissä oli suuria määriä sinkkiä ja kromia. Myös lyijypitoisuudet olivat korkealla alkuperäisiin materiaaleihin verrattuna. Koska tulevan veden laatu vaihteli paljon testien aikana ja pidätettävien ionien pitoisuuksilla on suora vaikutus puhdistusprosessiin, materiaalien toimivuutta ei voi verrata suoraan. Sekoitus- ja laskeutusjärjestelmän voidaan kuitenkin katsoa olevan toteuttamiskelpoinen menetelmä testatuille tuotteille, mutta kiintoaineen määrän huuhtoutumisen vähentämiseksi HCl-P sedimentaatioaltaan kokoa ja viipymää tulisi vielä optimoida.

Suodatinpilottitestausten perusteella ALOXrc (2-4 mm) poisti valumavedestä tutkittuja metalleja pääasiassa parhaiten, mutta siitä tapahtui alumiinin huuhtoutumista. Sen puhdistustehokkuudet olivat lähimpänä samaa tasoa (osittain parempia ja osittain heikompia) kuin muissa Suomessa hulevesillä tehdyissä suodatin ja biosuodatintutkimuksissa (Assmuth, 2017; Kasvio *et al.* 2016; Sänkiaho ja Sillanpää 2012). Se myös toimi noin kaksi kertaa pidempään kuin toinen testattu saman raekoon materiaali.

Yleisesti ottaen tulee ottaa huomioon, että jos käsiteltävän veden pitoisuudet ovat suurempia, kun näissä testeissä käytetyn veden pitoisuudet olivat, se toisaalta voi vähentää joistakin materiaaleista tapahtuvaa huuhtoutumista ja muuttaa sen jopa pidättymisen puolelle. Lähtevän veden pitoisuuden ja kuormituksen arvot eivät välttämättä kuitenkaan muutu merkittävästi. Toisaalta, jos sorptio materiaalien pinnalle on pääasiallinen poistomekanismi, suuremmilla pitoisuuksilla sorptiopäivät täyttyvät pienemmän vesimäärän käsittelystä ja materiaalia tarvitaan enemmän tietyn vesimäärän käsittelyyn. Lisäksi sorptiomateriaalien käsittelyssä käytön jälkeen on omat haasteensa, joihin tässä hankkeessa ei perehdytty.

Testatuista ratkaisuista sekä suodatinpilottityylinen että sekoitus- ja laskeutuspilottityylinen voivat sopia omiin käyttökohteisiinsa. Suodatinratkaisu soveltuu parhaiten esim. hulevesiojiin yms. jossa jatkuvaa huoltoa ei ole tarjolla, ja vuorokausivirtaamat ovat pienhköjä, maksimissaan muutamia kymmeniä kuutiometrejä. Sekoitus- ja laskeutuspilottityylinen ratkaisu on aktiivinen menetelmä, joka vaatii jatkuvaa (vaikkakaan ei kallista) huoltoa, kuten sorbenttimateriaalin ja veden muodostama suspensioliuoksen valmistamista annosteluun ja laskeutusaltaan puhdistamista. Tämä ratkaisu voisi soveltua esim. teollisuusalueille, joissa on tilaa laskeutusaltaalle. Sillä voidaan huolehtia sekä suurista, että pienistä virtaamista, ja yksikön koko suunnitellaan käsiteltävien virtaamien mukaan. Testatuista materiaaleista eri materiaaleilla on hyviä ja huonoja puolia. Suodatintyyppisessä ratkaisussa testatuista materiaaleista parhaimmaksi osoittautui ALOXrc. Sekoitus- ja laskeutustyyppisessä ratkaisussa PalPower M10 jauhe poisti tehokkaasti monia analysoituja metalleja. Siitä huuhtoutui arseenia, mutta pitoisuudet olivat suomalaisen talousveden laatuvaatimusten (10 µg/l) alapuolella. OKTO JT-filleri oli erittäin hyvä ratkaisu sinkin poistossa ja korkean metallipitoisuuksien vesien käsittelyssä. HCl-turpeella saatiin vedestä poistettua tyydyttävästi metalleja, mutta turve laskeutui heikosti, mikä tekee siitä haastavamman vaihtoehdon tällaiseen ratkaisuun. Lisäksi HCl-turvetta vaadittiin suurempi annosmäärä kuin mineraalipohjaisia sorbenttimateriaaleja, mikä tarkoittaa korkeampia ylläpitokustannuksia, kun esim. annostelususpension valmistamista ja laskeutusaltaan puhdistamista tarvitaan useammin.

1.5. LÄHTEET

- Acar, F.N., Eren, Z., (2006). Removal of Cu (II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 137, pp. 909–914.
- Akpor, O.B., Ohiobor G.O., & Olaolu, T.D. (2014). Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation. *Advances in Bioscience and Bioengineering.* 2(4), pp. 37-43.
- Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M., (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics. *J. Hazard. Mater.* 141, pp. 77–85.
- Assmuth, E., 2017. Performance of roadside filtration systems in the treatment of stormwater. Aalto University, Master's thesis.
- Baek, K., Choi, J. (2010). Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions Using Sawdust Modified with Citric Acid or Tartaric Acid. *Separation Science and Technology.* 45, pp. 1963-1974.
- Bartczak, P., Norman, M., Klapiszewski, L., Karwańska, N., Kawalec, M., Baczyńska, M., Wyokowski, M., Jakub Z., Ciesielczyk, F. & Jesionowski, T. (painossa). Removal of nickel (II) and lead(II) ions from aqueous solutions using peat as low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study. *Arabian Journal of Chemistry.* Painossa.
- Bodîrlău, R., Teacă, C.A. & Spiridon, I. (2009). Preparation and characterization of composites comprising modified hardwood and wood polymers/poly (vinyl chloride). *BioResources.* 4(4), pp. 1285-1304.
- Bratby, J. (2006). Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. 2nd ed. London: IWA Publishing.
- Bulgariu, L., Bulgariu, D. & Macoveanu, M. (2011). Adsorptive Performance of Alkaline Treated Peat for Heavy Metal Removal. *Separation Science and Technology.* 46, pp. 1023-1033.
- Colom, X. Carrillo, F., Nogués & Garriga, P. (2003) Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability.* 80, pp. 543-549.
- D 1352/2015 (2015). Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista.
- Fine, P., Scagnossi, A., Chen, Y. & Mingelgrin, U. (2005). Practical and mechanistic aspects of the removal of cadmium from aqueous systems using peat. *Environmental Pollution.* 138, pp. 358-367.
- Gautam, R.K., Mudhoo, A., Lofrano, G., Chattopadhyaya, M.C. (2014) Biomass-derived biosorbents for metal ion sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2, pp. 239-259.
- Genc-Fuhrman, H., Mikkelsen, P.S & Ledin, A. (2007). Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research.* 41, pp. 591-602.
- Herbert, H., (1960). Infrared spectra of lignin and related compounds. II. Conifer lignin and model compounds. *J. Org. Chem.* 25, pp. 405-413.
- Inha, L., Kettunen, R. & Hell, K. (2013). Maanteidan hulevesien laatu. *Liikenneviraston Tutkimuksia ja Selvityksiä.* Tutkimusraportti. December 2013.
- Järveläinen, J. (2014). Land-use based stormwater pollutant load estimation and monitoring system design: Case of Lahti city, Finland. Master's thesis. Aalto University, Finland.

- Jokela, H. (2008). Maanteiden huleveden laatu. Tiehallinnon sisäisiä julkaisuja. Kirjallisuuselvytys. Tiehallinto. Helsinki 2008.
- Kasvio, P., Ulvi, T., Koskiaho J. & Jormola J. (2016). Kosteikkojen ja biosuodatusalueiden toimivuus hulevesien käsittelyssä, HULE-hankkeen loppuraportti. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 7/2016.
- Keränen, A., Leiviskä, Gao, B.Y. Hormi, O. & Tanskanen, J. (2013). Preparation of novel anion exchangers from pine sawdust and bark, spruce bark, birch bark and peat for the removal of nitrate. *Chemical Engineering Science*. 98, pp. 59-68.
- Leiviskä, T., Keränen, A., Vainipää, N., Amir, J.A. & Hormi, O. (2015) Vanadium(v) removal from aqueous solution and real wastewater using quaternized pine sawdust. *Water Science & Technology*. 437-442.
- Leiviskä, T., Muhammad, K.K., Gogoi, H., Tanskanen, J., 2017. Enhancing peat metal sorption and settling characteristics. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148, 346-351.
- Memon, S.Q., Memon, N., Shah, S.W., Khuhawar, M.Y., Bhanger, M.I.,(2007). Sawdust – a green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions. *J. Hazard. Mater. B* 139, pp. 116–121.
- Nakanishi, K. (1962) *Infrared Absorption Spectroscopy-Practical*. Nankodo Company Ltd, Tokyo.
- Reynolds, T.D., Richards, P.A. (1996). *Unit operations and processes in environmental engineering*. 2nd ed. Boston, USA: PWS Publishing Company.
- Robalds, A., Naja, G. & Klavins, M. (2016). Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption. *Journal of Hazardous Materials*. 304, pp. 553-556.
- Salazar-Rabago, J.J. & Levya-Ramos, R. (2016). Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*. 169, pp. 303-312.
- Søberg, L. (2014). *Metal Pathways in Stormwater Treatment Systems*. Licentiate thesis, Luleå University of Technology.
- Sänkiaho, L. ja Sillanpää, N. (2012). STORMWATER-hankkeen loppuraportti; Taajamien hulevesihaasteiden ratkaisut ja liiketoimintamahdollisuudet. Aalto-yliopiston julkaisusarja TIEDE + TEKNOLOGIA 4/2012.
- Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Delacroix, A., (2003). Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *J. Hazard. Mater. B* 105, pp. 121–142.
- William, D.H. & Fleming, I. (1995). *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, fifth ed. McGraw-Hill. London, ISBN: 0-07-709147-7.
- Zou, W. & Zhap, L. (2012). Removal of uranium(VI) from aqueous solution using citric acid modified pine sawdust: batch and column studies. *J Radional Nucl Chem*. 292, pp. 585-595.

Osa 2: Pajukosteikon käyttömahdollisuudet käsiteltyjen yhdyskuntajätevesien ravinteiden pidättämisessä pohjoisissa olosuhteissa ja siihen sopivien pajulajien selvittäminen

2.1 TAUSTAA JA TAVOITTEET

Pajua viljellään ja käytetään esim. Ruotsissa, jossa esimerkiksi Enköpingissä on testattu pajun käyttöä jätevedenpuhdistamon yhteydessä, ja siitä on saatu hyviä kokemuksia (Dimitriou ja Aronsson, 2005). Suomessa ”Energiapajun kestävä tuotanto ja käyttö” -hankkeessa eteläisessä Suomessa Outokummussa tehtyjen testien perusteella paju myös puhdisti jätevedenpuhdistamon prosessivesiä (Niemi, 2014). Lisäksi sato suureni ja lannoituskulu poistui, mikä alensi pajuhakkeen tuotantokustannuksia. Pajujen käytöllä voidaan vesien puhdistuksen lisäksi tuottaa bioenergiaa, kun käytetään pajuja polttoaineeksi. Tämän jälkeen voidaan syntynyt tuhka käyttää uudestaan lannoitteeksi, ja samalla kierrätetään ravinteita. Koska aiempia testauksia pajujen soveltuvuudesta jätevesienpuhdistukseen on tehty pääasiassa eteläisemmissä olosuhteissa, jossa mm. lumettoman kauden osuus ja lämpösumma, joka vaikuttaa pajun kasvuun, ovat suurempia, nähtiin tarpeelliseksi selvittää, mitkä lajikkeet sopisivat selvästi pohjoisempiin olosuhteisiin. Lisäksi nähtiin tarpeelliseksi selvittää, miten ne puhdistavat täällä käsiteltyjä jätevesiä, mikä niiden biomassantuotto on ravinnelisäyksen jälkeen ja kuinka ne selviävät talvesta. Myös juuriston mikrobiyhteisön vaikutusta pajujen kasvuun tarkasteltiin.

2.2 MATERIAALI JA MENETELMÄT

2.2.1 Pajukosteikon perustaminen

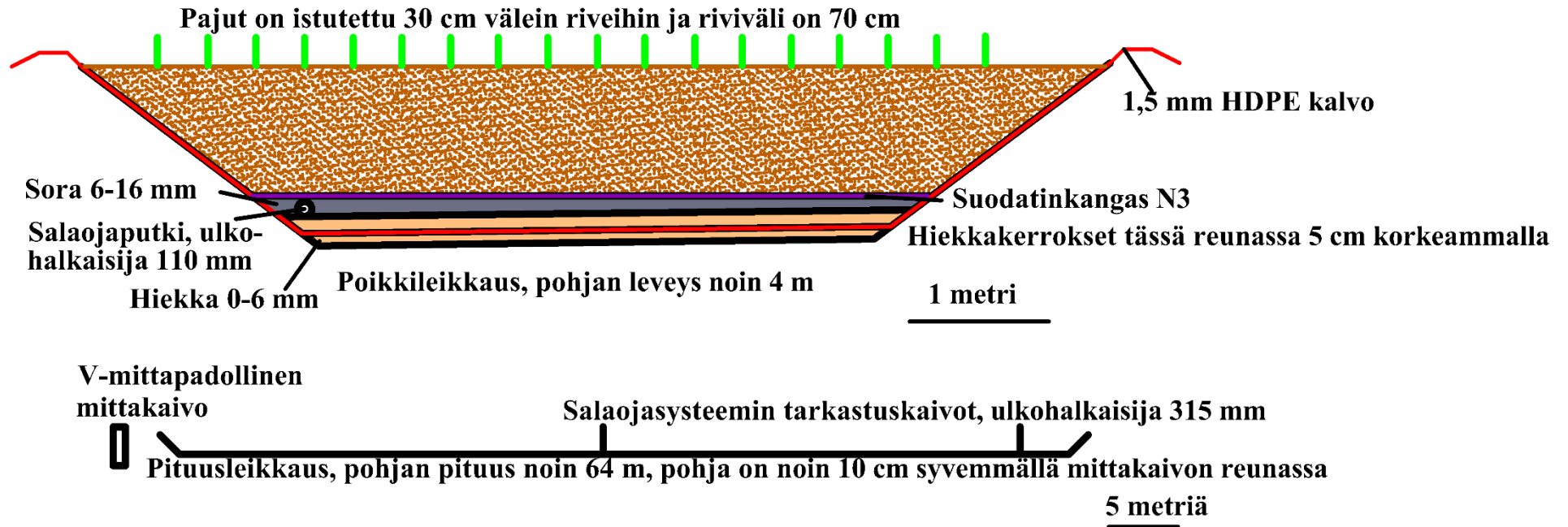
Hankkeessa Kuusamon Torangin jätevedenpuhdistamon takaiselle alueelle perustettiin pajukosteikko (koko noin 3,5 aaria), jonne johdetaan osa jätevedenpuhdistamolla jo käsitellyistä jätevesistä. Pajukosteikon perustamistyöt tehtiin 2015 loka-marraskuun 2015 vaihteessa (Kuvat 2.1–2.2), ja pajukosteikon pohjalle asetettiin mm. vettä läpäisemätön HDPE-kalvo. Tämä oli tärkeää näin selvitystarkoituksessa, jotta voidaan seurata nimenomaan pajukosteikolle johdettavia käsiteltyjä jätevesiä. Tarkemmin pajukosteikon pohjarakenne on esitetty kuvassa 2.3. Pajukosteikolta vedet johdetaan asennettuun v-mittapadolliseen kaivoon, josta ne johdetaan Torankijärveen purkautuvaan, puhdistamolta tulevaan purkupuutkeen. Pajukosteikolle asetettiin lisäksi rakennustöiden yhteydessä neljä putkea, joista voidaan seurata ”pohjaveden” pinnan vaihteluita kosteikolla, sekä 2 routaputkea. Lisäksi kosteikon ulkopuolelle asetettiin yksi routaputki.



Kuva 2.1. Vasen) pajukosteikon pohja. Oikea) pajukosteikon pohjalle on asetettu hiekkakerros (0-6 mm hiekkaa 11 cm paksuudelta) ja reunoille N3-suodatinkangasta, joiden tehtävänä on suojata 1,5 mm HDPE-kalvoa, ettei se rikkoontuisi. (Kuvat: Heini Postila)



Kuva 2.2. Vasen) 1,5 mm paksun ja 9,4 m leveän HDPE kalvon levitys. Oikea) pajukosteikon pohjarakennustyöt valmiina. Kalvon päälle on laitettu N3-suodatinkangas ja hiekkaa (0-6 mm) 8 cm paksuudelta pohjalle suojaamaan kalvoa rikkoontumisilta. Hiekan päälle on asetettu salaojaputket (\varnothing 110 mm) ja tarkastuskaivot 15 cm kerrokseen 6-16 mm soraa. Tämän päälle ja reunoille on asetettu N3-suodatinkangas ehkäisemään salaojasoran ja varsinaisen täyttömateriaalin sekoittumista ja kalvon rikkoontumista täytön aikana. Varsinaisena täyttömateriaalina on käytetty paikalla ollutta maamateriaalia, josta isoimmat kivet on jätetty pois. (Kuvat: Heini Postila)



Kuva 2.3. Pajukosteikon pohjakuva.

Alkukesästä 2016 pajukosteikolle asetettiin vedenjakoratkaisu, jossa pumppu pumpkaa käsitellyn jäteveden puhdistamolta tulevan purkuputken tarkastuskaivosta, ja tällä vedellä täytetään 9 minuutin (2017 vuonna 10 min ja 2018 vuonna 11 min aikana) aikana maanpäällä sijaitseva 1 m³ säiliö (Kuva 2.4). Tämän jälkeen 1 m³ säiliössä oleva pumppu käynnistyy, ja pumpkaa veden 3 minuutin aikana purkuputkia pitkin kosteikolle. Kerralla jätevettä pumpattiin ja valutettiin kosteikolle kesäkuussa 2016 tehtyjen mittausten mukaan noin 930 litraa. Varsinainen runkolinja on 50 mm ulkohalkaisijaltaan olevaa viemäriputkea, ja se tulee säiliöltä katsottuna vasemman penkan yläosaa pitkin kosteikon keskelle. Tästä se haarautuu saman paksuisena molempia kosteikon päitä kohti, ja siitä lähtevät noin 1,4 metrin välein molempiin suuntiin rei'itetyt haarat, jotka ovat 20 mm ulkohalkaisijaltaan olevaa putkea ja 2,5 m pitkiä. Haaroja on yhteensä 46. Nämä haarat asennettiin niin, että näistä 8 ensimmäisessä putkessa mittakaivolta katsottuna oli 5 reikää, 8 seuraavassa putkessa 4 reikää, 16 keskimmaisessä putkessa 3 reikää, 8 putkessa 4 reikää ja viimeisessä 6 putkessa 5 reikää. Reiän halkaisija 3 mm. Putkien päät on tukittu. Tällä rakenteella pyrittiin mahdollisimman tasaiseen vedenjakoon.



Kuva 2.4. Maanpäällä oleva 1 m³ säiliö, ja vedenjakoputkisto kosteikolle. Vasemmalla näkyvän penkan päällä kulkee runkolinja, ja se tulee pituussuunnassa kosteikon keskelle, josta haarautuu molempia päitä kohden. (Kuva: Heini Postila)

Kesäkuun 2016 alussa pajukosteikolle istutettiin yhteensä 1656 pajupistokasta/taimea (Kuva 2.5), jotka voisivat etukäteisarvioiden perusteella olla mahdollisimman hyvin pohjoiseen pajukosteikkoon soveltuvia. Näistä pistokkaista 432 oli alueelta kasvavista pajuista (todennäköisesti *Salix phylicifolia*) kevättalvella leikattuja ja lumipenkassa säilöttyjä pistokkaita, joita kutsutaan tässä selvityksessä ”Torangin maatiaiseksi” (TM) (Liite 2, kokonaiset WI rivit olivat alun perin TM rivejä). Nämä olivat noin 20–30 cm pitkiä, ja muutaman millin vahvuisia, sillä noin vuoden ikäiset versot olivat tätä kokoluokkaa alueella, jossa pajuja ei ollut erikseen leikattu alas. *Salix gmelinii* (Gudrun (GU)), ((*Salix schwerinii* × *S. viminalis*) × *S. viminalis*) × *S. viminalis* (Karin (KA)) ja ((*Salix hybrid* × *S. viminalis*) × *S. viminalis*) × (*S. viminalis* × (*S. schwerinii* × *S. viminalis*)) (Klara (KL)) lajikkeita istutettiin 396 pistokasta jokaista. Nämä pistokkaat olivat noin 1 cm tai vähän yli 1 cm vahvuisia (pituus 18–20 cm), ja ne oli leikattu kevättalvella 2016 Sulo Hannulan pajuviljelmältä Alavieskasta. Tämän jälkeen ne on säilytetty hieman pakkasen puolelle (-2 °C) asetetuissa vanhoissa jääkaapeissa. Ennen istutusta kaikki pistokkaat asetettiin vähintään noin vuorokauden ajaksi vesiastiaan. Näiden lisäksi istutettiin yhteensä 36 pottitaimea seuraavista Pohjosen Veliltä saaduista lajikkeista (6 pottitaimea/lajike); Winter, K2242, T05, T06, LODEN ja KOUV5. Pistokkaat istutettiin niin, että vesisäiliöltä katsottuna ensimmäisen haaran ympärille tuli yhteensä 36 ”Torangin maatiaista”, niin että niitä oli 30 cm välein rivissä haaran molemmin puolin ja rivien väli oli 70 cm. Seuraavan haaran ympärillä oli vastaavasti Klaraa, kolmannen Gudrunia, neljännen Karinia, viidennen taas ”Torangin maatiaista” ja siitä kierros jatkui normaalisti Klara, Gudrun ja Karin. Tämän jälkeen yhdeksännen haaran ympärille asetettiin pottitaimet, ja sen jälkeen 10. haarasta lähtien loppuun asti toistui ”Torangin maatiainen”, Klara, Gudrun ja Karin vuorottelu. Pistokkaita varten tehtiin reikä terävällä metallitikulla. Pistokas painettiin maahan, niin että ylöspäin on se osa pistokkaasta, joka on ollut oikeassa kasvissakin ylöspäin. Maanpinnan yläpuolelle jäi muutamia senttimetrejä pistokkaasta. Vertailun vuoksi pajupistokkaita (TM, KL, GU ja KA) istutettiin myös noin 10 kpl/lajike kosteikon ulkopuolelle jokainen omaan riviinsä vastaavin välein kuin kosteikollekin. Kosteikkoalueen ympärille rakennettiin myös suoja-aita, joka oli noin 1 metrin korkuinen.



Kuva 2.5. Pajupistokkaita istutettuna. (Kuva: Heini Postila)

2.2.2 Pajukosteikon käyttö, huolto ja muutostyöt

Pajukosteikolle vesien johtaminen aloitettiin 10.6.2016, niin että säiliöllinen puhdistamolla jo käsiteltyä jätevettä pumpattiin kosteikolle kaksi kertaa vuorokaudessa 12 h välein (puolenpäivän ja puolen yön jälkeen) noin 930 l. Koska kosteikko ei näyttänyt mitenkään liian kostealta, ja vedenpinta alueella olevissa ”pohjavesi”-putkissa oli alhaalla, lisättiin vedensyöttöä 28.6.2016 neljään kertaan vuorokaudessa ja tätä jatkettiin 12.10.2016 asti. Tällöin pumppaukset tapahtuivat 6 h välein. Koska kosteikko ei ollut kesällä mitenkään erityisen kostea, kesälle 2017 (6.6.-29.9.2017) lisättiin 2 sykliä lisää, jolloin pumpattiin yhteensä 6 kertaa vuorokaudessa 4 tunnin välein. Kesälle 2018 (8.6.-10.9.2018) pumppausyhteensä vielä lisättiin 2 kpl vuorokaudessa, jolloin pumppaukset tapahtuivat 3 tunnin välein, yhteensä 8 kertaa vuorokaudessa. Koska 10 minuutin aikana säiliö ei enää täytynyt, lisättiin pumppausaikaa 11 min. Tällöin osa vedestä valui suoraan säiliöstä ulos, jolloin arvioitiin, että kesällä 2018 pajukosteikolle tuli noin 1000 l kerrallaan. Näiden pumppausmäärien seurauksena kosteikolle kohdistuva hydraulinen kuorma oli 1860 l/vrk (5 mm/vrk, 10.-28.6.2016), 3720 l/vrk (11 mm/vrk, 28.6.-12.10.2016), 5580 l/vrk (16 mm/vrk; 6.6.-29.9.2017) ja 8000 l/vrk (23 mm/vrk; 8.6.-10.9.2018). Pumput toimivat pääasiassa moitteettomasti, mutta kesällä 2018 aikana ensimmäisen viikon käytön aikana tuli ilmoitus puhdistamonhoitajalta, että säiliö ei enää täyty, eli pumppu ei toimi tarkoitettusti. Tästä syystä pumppauksessa oli katko noin 14.6-25.6.2018.

Pajukosteikon alueelle kertyi paljon myös muuta kasvillisuutta, ja sitä poistettiin säännöllisesti ensimmäisenä tarkastelukesänä (2016), jotta pajut saisivat rauhassa juurtua ja pääsisivät kasvuun. Myös kesällä 2017 poistoa tehtiin muutaman kerran, mutta ei enää niin tarkasti. Alkukesästä 2018 muun kasvillisuuden poistoa tehtiin myös ja kaikki ”Torangin maatiaisen (TM) ” rivit korvattiin Winter (WI) lajikkeen (*Salix schwerinii* × *S. viminalis*) × *S. viminalis*) × (*S. gmelinii*) 120 cm korkeilla pistokkailla, joista noin 40 cm laitettiin maanpinnan alapuolelle metallisen tikun avulla tehtyyn reikään. Lisäksi Winter-lajiketta istutettiin myös osaan muista riveistä kuolleiden yksilöiden tilalle, niin että yhteensä pistokkaita istutettiin 543 yksilöä kosteikolle. Ennen istutusta pistokkaita oli pidetty vähintään vuorokausi vesisaavissa. Pistokkaat oli tilattu REAB, Rosenhälls Gård:sta Ruotsista, jossa ne oli leikattu kevättalvella ja pidetty kylmässä 30.5.2018 alkaneeseen rahtikuljetukseen asti. Kohteelle laitettiin 2,1 m levyistä maatuva Ökolus –katekangasta rikkaruohojen torjumiseksi riveille, jossa TM rivit korvattiin WI lajikkeilla. Kangas asetettiin niin, että se ulottui osittain myös reunapenkkojen päälle ja se kiinnitettiin sinkityillä 3 mm paksuisilla metallitikuilla. Osalle alueesta asetettiin myös 10-15 cm kerros männynkuorikatetta noin 29 m matkalle lähtien säiliöltä katsottuna putkirivistä 6. Tätä ennen vedenjakoon tarkoitettujen reikäputkien päälle oli asetettu puoliksi halkaistuja 110/95 mm halkaisijan sadevesiputkea suojaksi. Tarkemmat istutustiedot ja kuorikate ja katekankaan sijaintitiedot on esitetty liitteessä 2. 120 cm korkeita WI pistokasraippoja istutettiin verrokiksi myös kosteikon ulkopuolelle mittakaivon läheisyyteen 2,5*2,1 m Ökolus-katekankaan päälle kahteen riviin yhteensä 12 kpl. Koska pajukosteikon suoja-aita osoittautui jo tammikuussa 2018, jolloin lunta oli enemmän kuin edellisellä vuonna, liian matalaksi, ja jänikset pääsivät pajunversoja syömään, tehtiin vuonna 2018 uuden korkeamman (1,8 m) suoja-aidan pystytystä.

2.2.3 Virtaama-, pinnankorkeus ja sadantamittaukset

Pajukosteikolle tulevan jäteveden määrä laskettiin veden pumppauskertojen perusteella. Lähtevän veden määrä laskettiin mittakaivon v-mittapadolle asennetun pinnankorkeusanturin tietojen perusteella, jossa arvot tallennettiin 15 min välein. Pinnankorkeusantureina kesinä 2017 ja 2018 käytettiin Solinst Levellogger 3001 Gold F15/M5 sensoreita, joiden tarkkuus on $\pm 0,3$ cm. Näiden kalibrointiin käytettiin Solinst Barologger Edge sensoria, jonka tarkkuus on $\pm 0,05$ kPa. TruTrackin pinnankorkeusanturia (TruTrack Data Logger Model WT-HR) käytettiin kesällä, 2016, mutta se ei soveltunut tarkoitukseen, vaan arvot alkoivat hinautua. Tästä syystä kesältä 2016 ei ole tarkasteltu pajukosteikon vesitasapainoa. Veden pinnankorkeutta seurattiin myös kosteikolle asennetuista pohjavesiputkista, jotta voitiin arvioida sitä, millä tasolla kosteikon maaperässä vesipinta millä on ja

voidaanko pumppausmääriä kasvattaa. Sadantaa pajukosteikolta mitattiin kesällä 2016 sääaseman sademittarilla (Davis Instrumentsin Vantage Pro), joka kuitenkin alkoi jostain syystä jättää kesän aikana. Kesinä 2017 ja 2018 sademittausten tallentamiseen käytettiin (TruTrackin GP-HR TI loggeria).

2.2.4 Kuormituksen ja puhdistustehokkuuden määrittäminen

Vesinäytteet tulevasta ja lähtevästä vedestä otettiin 5 kertaa vuonna 2016 (11.7-12.10. välisenä aikana) ja 2017 (28.6.-27.9. välisenä aikana) 2-4 viikon välein. Vuonna 2018 vesinäytteitä otettiin yhteensä 4 kertaa 26.6-10.9. välisenä aikana 2-6 viikon välein. Vesinäytteistä analysoitiin kokonaistyyppi (Kok. N), ammoniumtyppi (NH₄-N), nitriitti-nitraattitypen summa (NO₂+3-N), kokonaisfosfori (Kok. P) ja fosfaattifosfori (PO₄-P) akkreditoitua laboratoriossa. Kaksi kertaa kesällä 2017 (kesäkuun ja syyskuun näytteet) ja 2 kertaa kesällä 2018 (elokuun näytteet) näytteistä analysoitiin myös muita alkuainepitoisuuksia, kuten K, Ca ja Mg akkreditoitua laboratoriossa (SFS-EN ISO 11885:2009 ja ICP-MS menetelmä). Puhdistustehokkuus R (%) laskettiin yhtälön 2.1 avulla, ja kokonaiskuorma (L, kg) kosteikolle yhtälön 2.2 avulla:

$$R = (C_{in} - C_{out}) / C_{in} * 100\%, \quad (2.1)$$

$$L = C_{in} * 1 * 10^{-6} * Q \quad (2.2)$$

joissa C_{in} on tarkasteluvuoden keskimääräinen tulevan veden pitoisuus (µg/l), C_{out} on tarkasteluvuoden keskimääräinen lähtevän veden pitoisuus (µg/l), ja Q on yhtenä tarkkailuvuonna kosteikolle pumpatun veden määrä (l).

2.2.5 Viipymäajan määrittäminen

Pajukosteikon lähtevän veden mittakaivoon on asetettu sähkönjohtavuusanturi (HOBO) mittaamaan lähtevän veden sähkönjohtavuuden vaihtelua. Suolaa (NaCl) käyttäen toteutettiin 2017 elokuussa merkkiainekoe veden viipymän määrittämiseksi. 9.8.2017 liuotettiin kosteikolle syötettävään veteen 20 kg NaCl, ja syötettiin se kosteikolle normaalin vedensyöttöpulssin mukana. NaCl käyttäen tehtiin myös kalibroituisuora kosteikolta lähtevän veden sähkönjohtavuuden ja NaCl pitoisuuden korrelaation määrittämiseksi. Tämän jälkeen sähkönjohtavuusarvojen avulla voitiin määrittää veden keskimääräinen viipymä (t_{mean}) ja merkkiaineen saanto (M; yhtälöt 2.3 ja 2.4)

$$t_{mean} = \frac{\int_0^{\infty} t * c(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt}, \quad (2.3)$$

$$M = \int_0^{\infty} q(t) * c(t) dt, \quad (2.4)$$

joissa t on sähkönjohtavuuden mittaushetki (=NaCl pitoisuuden määrittämishetki), $c(t)$ merkkiaineen pitoisuus (mg/l) ajanhetkellä (t), dt muutos ajanhetkien välillä, ja $q(t)$ kosteikolta lähtevän veden virtaama (l) näytteenottohetkien välillä.

2.2.6 Maaperän alkuainepitoisuuksien määrittäminen

Pajukosteikon maaperästä otettiin neljä maaperänäytettä (5-15 cm syvyydestä) kesäkuun 2016 alussa ennen kuin kosteikolle alettiin johtaa vettä. Vastaavasti syyskuun 2017 lopussa otettiin viidestä pisteestä maaperänäytteet. Näytteistä analysoitiin akkreditoidussa laboratoriossa mm. alumiini, kalsium, kalium, magnesium, mangaani ja rauta HNO_3/HCl märkäpoltolla ja ICP-OES määrittelyllä (EPA3051a, SFS-EN ISO 11885). Maaperän orgaanisen aineksen pitoisuus analysoitiin standardin (SFS-EN 12879) mukaan ja typpi Kjehldahl-määrittelyllä (SFS-EN 13654-1).

2.2.7 Roudan ja lumen syvyyden mittaukset

Routamittauksia varten kosteikon alueelle asennettiin kaksi routaputkea ja kosteikon ulkopuolelle yksi. Routaputket ovat metyleenisiniliuoksella täytettyä läpinäkyvää muovilettoa. Metyleenisini muuttuu väriltään jättyessään. Routaputkia luettiin syksystä kevääseen 2016-2017 talven aikana puhdistamonhoitajan toimesta. Vastaavasti routaputkia luettiin myös alkutalvesta 2017-2018. Routaputkien luvun yhteydessä alueelta tehtiin myös lumensyvyysmittaukset.

2.2.8 Pajujen selviytymisen ja talven aiheuttamien tuhojen tarkastelu

Pajujen selviytymistä tarkasteltiin ensimmäisen kerran syksyllä 2016, jolloin käytiin läpi yksilöittäin, onko istutettu paju hengissä, kuollut vai oliko tilanne epävarma. Seuraavan kerran tämä toistettiin 2017. Kesäkuussa

2018 lisäksi arvioitiin, onko pajuisissa talven aiheuttamia tuhoja (pakkasen aiheuttamia vioittumia pajun latvaosissa tai laajemminkin, tai jäniksen poikki puremia versoja).

2.2.9 Pajujen biomassan tuoton määrittäminen

Pajujen biomassan tuoton määrittäminen tehtiin syksyllä 2017, jolloin pajut olivat kasvaneet kaksi kesää. Tällöin syyskuun lopussa jokaisen yksilön versojen lukumäärä laskettiin ja jokaisen verson halkaisija mitattiin 10 cm korkeudelta maanpinnasta Hytönen ja Saarsalmi (2011) artikkelissa kuvatulla tavalla. Lisäksi versojen pituudet mitattiin noin 5 cm tarkkuudella. Tämän jälkeen jokaisesta lajikkeesta valittiin viisi eri kokoista yksilöä (isosta pieneen) ja niiden versot leikattiin noin 1 cm maanpinnan yläpuolelta. Vastaavasti verrokkialueelta kerättiin versot, mutta koska siellä yksilöjä oli vähemmän (istutettu vähemmän ja elossa selviytymisen määrä osassa alhainen), versoja leikattiin seuraavasti: viisi GU, kolme KL ja yksi KA ja TM. Kerättyjen versojen lehdet ja varret kuljetettiin laboratorioon erikseen ja siellä ne kuivatettiin (105 °C) kuivapainon saamiseksi. Pajujen maanpinnan yläpuolinen biomassa voitiin tämän jälkeen määrittää versojen halkaisijan ja kerättyjen kuivatettujen yksilöiden kuivapainon perusteella (Hytönen ja Saarsalmi 2011):

$$y = a \cdot x^b \quad (2.5)$$

jossa y on kuivabiomassa (g), x on pajun varren halkaisija 10 cm korkeudelta maanpinnan yläpuolelta (mm) ja a ja b ovat tietyn pajulajikkeen biomassan kasvuun liittyviä vakioita. Vakiot a ja b (Taulukko 2.1) määritettiin niiden pajujen avulla, joista tehtiin varren halkaisijamittausten lisäksi kuivapainomääritykset.

Taulukko 2.1. Lajikkeiden maanpinnan yläpuolisen biomassan määrittäminen vakiot a ja b. R²= selitysaste.

Lajike ¹	a	b	R ²
GU	0,0316	2,957	0,97
KA	0,0611	2,732	0,97
KL	0,1171	2,385	0,97
TM	0,0443	2,808	0,99
GU REF	0,0339	3,005	0,99
KL REF ²	0,1351	2,211	0,999

¹ Lajike: GU = Gudrun, KA = Karin, KL = Klara, TM = Torangin maatiainen, REF=kontrollialue.

² Kontrollialueella ainoastaan 3 yksilöä

2.2.10 Pajujen alkuainepitoisuuksien määrittäminen

Osasta pajukosteikolta ja kontrollialueelta kerättyjen pajujen varsista ja lehdistä analysoitiin akkreditoidussa laboratoriossa mm. fosfori (P), kalsium (Ca), kalium (K), magnesium (Mg), mangaani (Mn) HNO₃/HCl märkälämpötilalla ja ICP-OES määrittäyksellä (EPA3051a, SFS-EN ISO 11885). Typpi (N) analysoitiin standardin (SFS-EN ISO 16948:2015) mukaan. Koska analyysiin tarvittiin kuivapainoltaan noin 10 g tai enemmän materiaalia, tämä vaikutti siihen, voitiinko saman verson varsi ja lehdet analysoida erikseen vai tuliko ne analysoida yhdessä. Jos yhden verson lehtien ja varren kuivapaino ei yksistään riittänyt riittävän näytemäärän saamiseen, saman yksilön eri versojen varret ja lehdet yhdistettiin.

2.2.11 Pajujen juuriston mikrobianalyysi

Taustaa juuriston mikrobianalyysille

Mikro-organismeilla tarkoitetaan bakteereita ja arkkeja, sekä aiotumaisten sieni-, kasvi- ja eläinkuntien mikroskooppisia organismeja, kuten yksisoluisia leviä, mikrosieniä ja alkueliöitä (protisteja) (Martiny *et al.* 2006). Maaperässä mikro-organismit voivat olla vuorovaikutuksessa kasvin juuriston kanssa mm. kemiallisilla signaaleilla (Bais *et al.* 2006). Useat näistä mikro-organismeista muodostavat symbionttisen suhteen kasvin kanssa (Bacon ja White, 2000). Mutualistisessa symbioosissa, kuten sienijuurisymbioosissa, molemmat osapuolet hyötyvät toistensa resursseista, joita ovat esimerkiksi ravinteet ja yhteytystuotteet (Timonen ja Valkonen, 2013). Juurisienet vaikuttavat pajujen menestymiseen edistämällä ravinteiden ja veden ottoa ja suojaamalla juuristoa patogeenisilta mikrobeilta sekä mm. raskasmetalleilta (Van der Heijden, 2001). Myös juuriston pinnalla ja läheisyydessä ns. ritsosfäärissä elävät bakteerit hyödyttävät kasvia esimerkiksi tehostamalla kasvin aineenvaihduntaa yhdisteiden syntetisoinnilla, helpottamalla ravintoaineiden ottoa maaperästä, edistämällä orgaanisten saasteiden hajoamista, ehkäisemällä patogeenien aiheuttamia sairauksia, sekä edistämällä kasvin kasvua (Afzal *et al.* 2014; Hayat *et al.* 2010; Hiltner, 1904 Hartmann *et al.* 2008 mukaan; Rosenblueth ja Martínez-Romero 2006). Ritsosfäärimikrobit voivat raskasmetallia keräävillä pajulajeilla tutki-tusti parantaa kasvin kasvua ja raskasmetallien (Zn, Cd) ottoa maaperästä (Kuffner *et al.* 2008).

Juuriston mikrobiyhteisön rakenne on herkästi muuttuva ja siihen vaikuttavia abioottisia ja bioottisia tekijöitä ovat esimerkiksi maaperän kunto, biogeografia eli lajien levinneisyys, paikalla esiintyvät kasvilajit, kasvin ravinnetilanne, mikrobi-mikrobi- ja kasvi-mikrobivuorovaikutukset (Gaiero *et al.* 2013; Yang ja Crowley,

2000). Juuriston mikrobisto muodostuu sekä maaperässä valmiina olevien, kasvin siementen mukana kulkeutuvien, että muiden kasvien mikrobeista (Marschner, 2011; Rosenblueth ja Martínez-Romero, 2006).

Symbionttisia mikrobeja on maataloudessa osattu hyödyntää jo pitkään ympäällä eli käsittelemällä palokasvien siemenet ennen kylvöä bakteereilla, jotka muuttavat ilmakehän tyyppiä kasveille käyttökelpoiseen muotoon (Bhattacharjee *et al.* 2008). Myös symbionttisten sienien itiöitä voidaan lisätä kasvualustaan. Mm. 2005 markkinoille tuli MTT:n toimesta kehitetty kasvien kasvua tehostava myko-ympä (Vestberg, 2007).

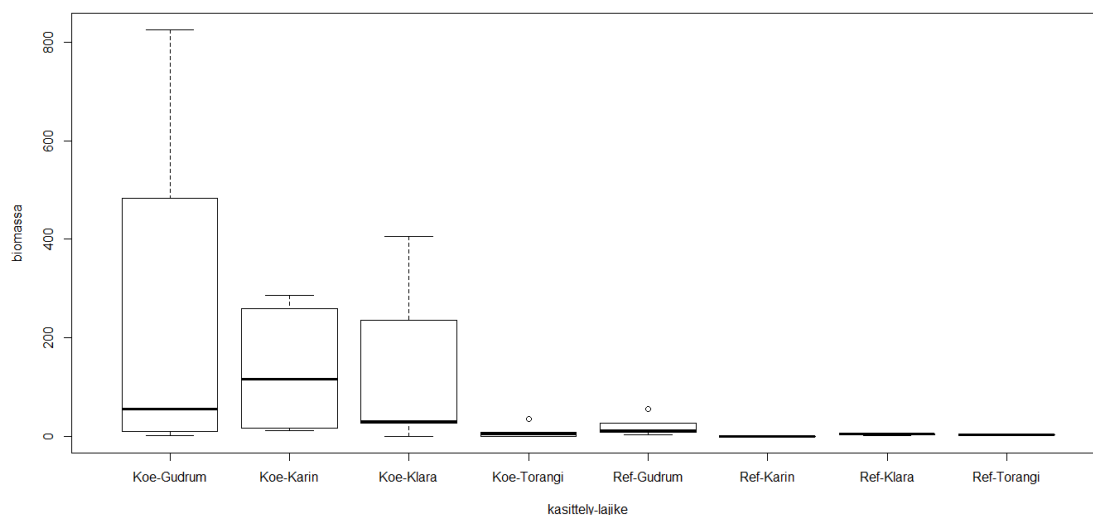
Symbioosien vuoksi kasvin juuressa ja ritsosfäärissä mikrobiaktiivisuus on yleensä muuta ympäristöä suurempi. Ritsosfäärin lisäksi osa symbionttisista mikrobeista elää kolonisoiden erias-teisesti sekä juuren sisä-, että pintaosia (Compant *et al.* 2010). Tässä selvityksessä keskitytään juuren yhteydessä kasvaviin sieni- ja bakteerimikrobeihin.

Mykorritsa eli sienijuuri on yleisin mikro-organismien ja kasvien välinen symbioosi. Mykorritsat jaetaan endo- ja ektomykorritsoihin (Marschner 2011). Endomykorritsoja eli sisäsienijuuria löytyy muutamaa tyyppiä. Yleisin ja tunnetuin sisäsienijuuri on ruoho- ja heinäkasveilla, mutta myös puuvartisilla yleisesti esiintyvä arbuskelimykorrhiza (AM) eli keräsienijuuri (Marschner, 2011; Timonen ja Valkonen, 2013). Mykorritsojen toinen pääryhmä ektomykorritsat (EcM) eli pintasienijuuret muodostavat rihmastorakenteita kasvien soluväleihin ja juurien pinnalle muodostaen useiden solukerrosten paksuisen vaipan juuren ympärille (Timonen ja Valkonen, 2013). Ektomykorritsojen arvellaan olevan kehittynein symbionttinen yhteys kasvien ja sienten välillä, sillä sitä löytyy vain muutamalla prosentilla siemenkasveista, ja näistä lähes kaikki ovat puuvartisia (Moore *et al.* 2011). Pajut muodostavat symbioosin sekä pintajuurisienten, että keräsienten kanssa. Mykorritsat lisäävät erityisesti fosforin, mutta myös sinkin, kuparin ja typen ottoa maaperästä (Timonen ja Valkonen, 2013).

Pajujen juuriston mikrobianalyysin tavoitteena oli selvittää mahdolliset eroavuudet mikrobiyhteisön koostumuksessa (1) eri pajulajikkeiden, (2) jätevesikentällä koeolosuhteissa ja puhtaalla referenssialueella kasvanneiden pajuyksilöiden, sekä (3) heikosti selviytyneiden ja hyvin selviytyneiden pajujen välillä.

Juuriston mikrobianalyysissä käytetyt näytteet ja menetelmät

Analyysissä käytettiin pajujen biomassamääritykseen kerättyjen yksilöiden juuria (kts. kpl 2.2.9). Valintaperusteina olivat kasvien kasvu ja sijainti siten, että lajikkeista valittiin hyvin ja huonosti kasvaneita, sekä keskikokoisia näytteitä mahdollisimman tasaisesti ympäri kosteikkoa. Pajujen biomassat pajukosteikolla olivat suurempia kuin kontrollialueen näytteissä (Kuva 2.6.).



Kuva 2.6. Pajunäytteiden varren biomassat (g) pajukosteikolla (Koe) ja kontrollialueella (Ref) lajikkeittain. Vasemmalta oikealle Koe-Gudrum (kuvassa Koe-Gudrum) (5), Koe-Karin (5), Koe-Klara (5), Koe-Torangi (kuvassa Koe-Torangi) (5), Ref-Gudrum (kuvassa Ref-Gudrum) (5), Ref-Karin (1), Ref-Klara (3) ja Ref-Torangi (kuvassa Ref-Torangi) (1)

Pajujen varret katkaistiin ja juuret kaivettiin multineen noin kolmen litran vetoisiin muoviruukkuihin. Varsien kuivapaino punnittiin kasvun vertailemiseksi analyysissä (kts. kpl 2.2.9). Juurinäytteet varastoitettiin pakastettuna n. -20°C . Keväällä 2018 kaikki juurinäytteet käsiteltiin mikrobien perintöaineksen eli DNA:n eristystä varten. Juuristo multineen sulatettiin liottamalla sitä noin puoli tuntia vedessä, jonka jälkeen ylimääräinen multa ja vierasjuuret poistettiin mekaanisesti irrotellen ja vedellä huuhdellen. Mahdollisimman hienoa, maksimissaan n. 1 mm läpimittaista juurta leikeltiin n. 500 mg ympäri juurakon. Leikellyt juuret eroteltiin vierasjuurista preparointimikroskoopin alla ja puhdistettiin kevyesti hanavedessä petrimaljalla. Näytteet pakastettiin minigrip-pusseissa (-20°C). Erottelussa käytetyt välineet pestiin ja desinfioitiin joka näytteen välissä 70% etanoliliuoksella.

Eristystä varten juuria kylmäkuivattiin 2 ml:n putkissa kaksi vuorokautta. Putkiin lisättiin kuivauksen jälkeen metallikuulat (2 kpl) ja näytteet homogenisoitiin eli hienonnettiin nestetyypen avulla jäädytettynä TissueLyzer-laitteella (Qiagen). Hienonnetut juurinäytteet pakastettiin ennen DNA-eristystä. DNA-eristys suoritettiin PowerSoil DNA Isolation kitillä (Qiagen). Osaan runsaimmin juurta sisältävistä näytteistä lisättiin PowerBead-nestettä 375 µl ja tämä huomioitiin eristuksen 2. vaiheessa lisäämällä 60 µl solujen hajoamista edistävää C1 liuosta. Muutoin DNA:n eristys suoritettiin kitin ohjeiden mukaisesti. Eristyksen jälkeen DNA:n konsentraatio eli pitoisuus mitattiin NanoDrop-laitteella ja eristetty DNA pakastettiin -20°C odottamaan monistamista polymeerasiketjureaktiolla (PCR).

Eristetty DNA sisältää kasvin juuren ja juuren mikrobien DNA:ta. Tästä DNA:sta monistetaan PCR:ssä sieni- ja bakteerimikroobeille spesifisillä alukkeilla sienien ITS2 ja bakteereiden 16S rDNA geenialueita. Näitä geenialueita käytetään lajien tunnistamiseen toisistaan. PCR:ssä monistetut tuotteet puhdistettiin ylimääräisestä DNA:sta ja sekvensointi eli DNA:n emäsjärjestyksen selvittäminen suoritettiin Ion Torrent PGM sekvensointilaitteella Oulun Biocenter:ssä kesällä 2018.

Sekvenssoidun aineiston bioinformaattinen analyysi suoritettiin QIIME2-ohjelmalla (Caporaso *et al.* 2010). Sienten ja bakteerien taksonomian määrittämiseen käytettiin UNITE (Kõljalg *et al.* 2013) ja SILVA -tietokantoja (Quast *et al.* 2013). Lisäanalyysijä ja kuvia tehtiin tilastollisella R-ohjelmalla (R Development Core Team, 2008).

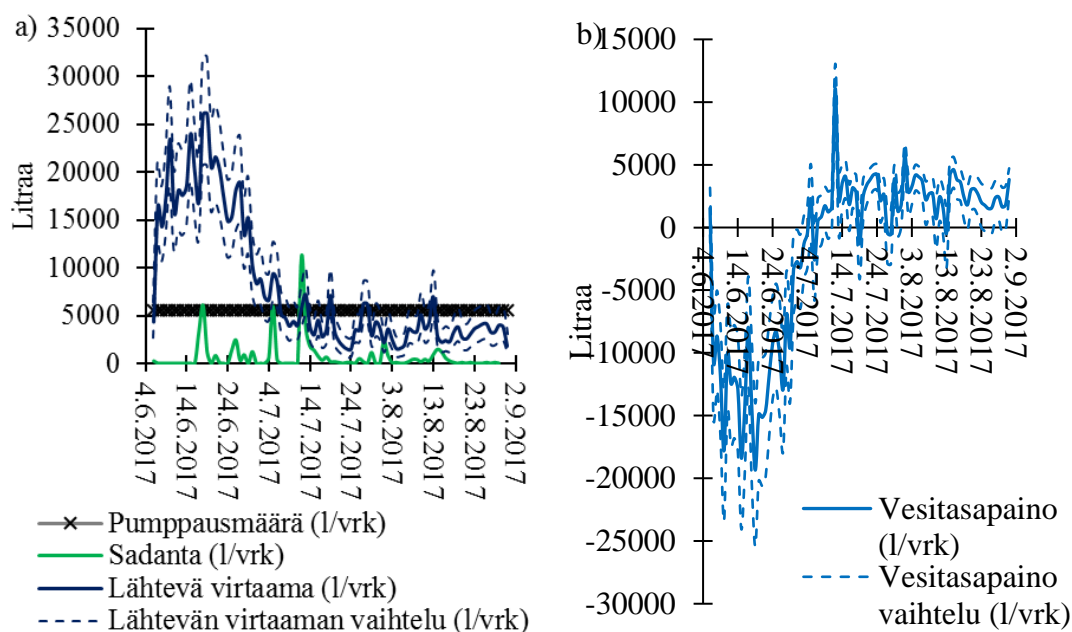
Aineistosta laskettiin pajujen juurten mikrobiyhteisöjen lajirikkaudet (richness), tasaisuudet (evenness) ja monimuotoisuudet (diversity). Mikrobiyhteisön tasaisuudella tarkoitetaan yhteisössä esiintyvien lajien yksilömäärien välisiä runsauseroja. Tasaisuus on sitä suurempaa, mitä lähempänä havaittujen lajien yksilömäärät ovat toisiaan. Lajirikkaudella tarkoitetaan lajien yksilömäärää eliöyhteisössä (OTU). Bakteriyhteisölle laskettiin lisäksi fylogenen huomioiva lajirikkautta kuvaava Faith's Phylogenetic Diversity index (PD). Mikrobiyhteisöjen monimuotoisuutta arvioitiin Shannonin diversiteettiä mittaavalla testillä. Shannonin diversiteetti pohjaa laskelmat sekä lajirikkauteen, että lajien yksilömäärien tasaisuuteen.

Mikrobiyhteisöjen tasaisuuden, lajirikkauden ja monimuotoisuuden vertailuun eri ryhmien välillä käytettiin QIIME2:n ei-parametrissa Kruskal-Wallis testiä. Testi kertoo, mikäli ryhmien välillä on tilastollisesti merkitseviä eroja. Biomassan ja yksittäisten mikrobiryhmien välistä korrelaatiota testattiin R-ohjelmiston Pearsonin korrelaatiotestillä. Lisäksi tilastollisia eroja yksittäisten mikrobiryhmien esiintymismäärissä pajukosteikolla ja kontrollialueella, sekä lajikkeiden välillä testattiin R-ohjelmalla ANOVA-mallilla.

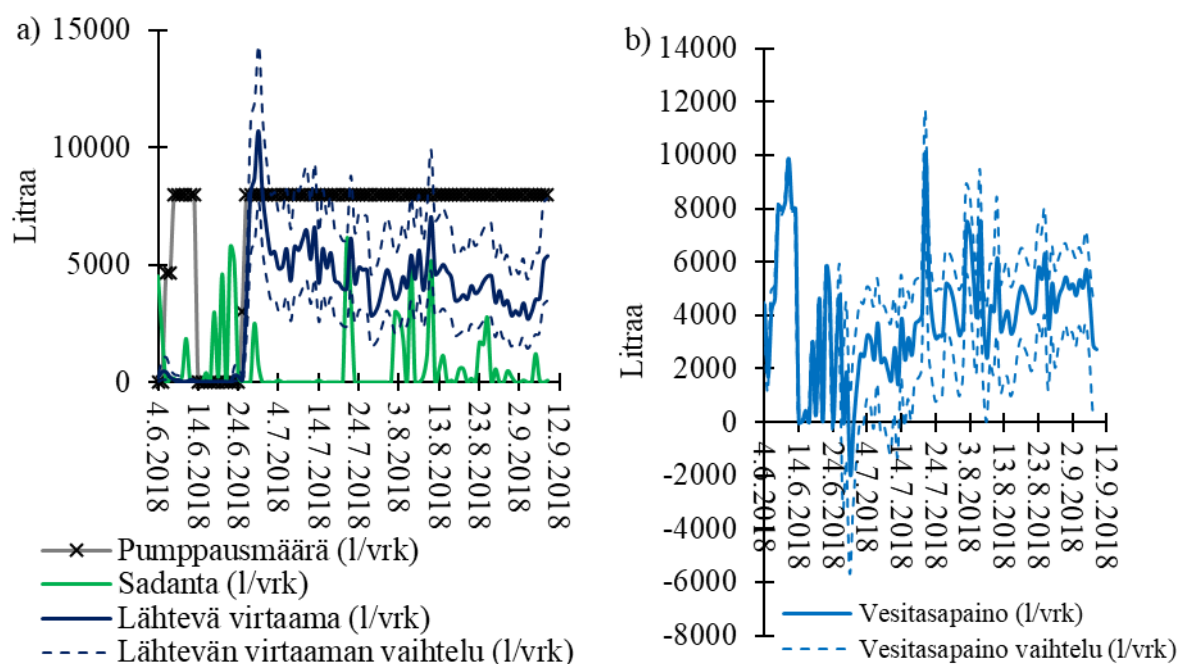
2.3 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

2.3.1 Pajukosteikon virtaamat, viipymä, puhdistustehokkuus ja kuormitus pajukosteikolle

Kesäkuussa 2017 pajukosteikolta huuhtoutui enemmän vettä, kuin sinne tuli (Kuva 2.7), mikä johtunee osittain ainakin lumen sulamisvesistä, sillä lumet sulivat vasta toukokuun lopussa. Heinäkuussa ja elokuussa 2017 pajut haihduttivat vettä, ja kosteikolta pääasiassa lähti enemmän vettä kuin sinne tuli. Vuonna 2018 lumet sulivat jo toukokuun alussa, ja kesäkuusta lähtien tehtyjen mittausten perusteella pajukosteikko pääasiassa haihdutti koko tarkastelujakson vettä, jolloin lähtevä virtaama oli pääasiassa pienempi kuin tuleva (Kuva 2.8). Kesäkuussa pumpun toimintakatko noin 14.6-25.6 vaikutti myös mittaustuloksiin. Kesältä 2016 vastaavia tuloksia ei voitu laskea, koska pinnankorkeusanturi ja sääasema eivät toimineet luotettavasti. Elokuussa 2017 tehdyn merkkiainekokeen perusteella keskimääräinen veden viipymäaika oli 7 vuorokautta. Merkkiaineen saanto oli aika pientä (noin 13 %), ja todennäköisesti sitä oli pidättynyt kasveihin, sillä natriumpitoisuudet pajukosteikolla esim. lehdissä olivat selvästi suurempia kuin kontrollialueelta kerätystä pajusta (kts. kpl 2.3.4).



Kuvat 2.7. Kesän 2017 a) pumppausmäärien, sadannan ja lähtevän virtaaman sekä b) vesitasapainon mittaukset. Pinnankorkeuden mittaustarkkuus mittakaivon V-padolla oli $\pm 0,3$ cm anturin tarkkuuden perusteella, joten lähtevän veden virtaaman vaihtelu (l/vrk) ja sen vaikutus vesitasapainon vaihteluun (l/vrk) on myös esitetty.



Kuvat 2.8. Kesän 2018 a) pumppausmäärien, sadannan ja lähtevän virtaaman sekä b) vesitasapainon mittaukset. Pinnankorkeuden mittaustarkkuus mittakaivon V-padolla oli $\pm 0,3$ cm anturin tarkkuuden perusteella, joten lähtevän veden virtaaman vaihtelu (l/vrk) ja sen vaikutus vesitasapainon vaihteluun (l/vrk) on myös esitetty.

Tehtyjen vedenlaatuanalyysien perusteella pajukosteikko poisti valumavedestä ihan hyvin typpeä ja fosforia (Taulukko 2.2). Vuonna 2018 kokonaisfosforin tulevat pitoisuudet olivat selvästi pienempiä, jolloin myös puhdistustehokkuus jäi pienemmäksi. Erityisesti fosfaattifosforin tulevat pitoisuudet olivat pieniä (kolme neljästä näytteestä määrittämissä) ja toisaalta kesäkuun lopussa lähellä pumpun toimimattomuusjaksoa otetun yhden lähtevän näytteen pitoisuus korkea muihin verrattuna ($40 \mu\text{g/l}$), jolloin näiden neljän näytteenottokerran perusteella alueelta huuhtoutui fosfaattifosforia. Esm. mangaania ja rautaa kosteikolta huuhtoutui, mutta esim. alumiinia ja sinkkiä pidättyi (Taulukko 2.3). Kosteikolle kahden kesän ja alkusyksyn (2016 ja 2017) aikana kohdistunut fosfori kuormitus jätevedestä oli noin $0,22$ kg, mikä oli vähemmän kuin mitä fosforia oli pajujen biomassaan varastoitunut ($0,6$ kg, kts. kpl 2.3.4 Pajujen ja maaperän ravinnepitoisuudet). Todennäköisesti pajut olivat ottaneet kasvuunsa fosforia myös maaperästä, vaikka tehdyissä maaperäanalyysissä ei merkittäviä muutoksia näkyneetkään. Kosteikolle tulevasta typpikuormasta sen sijaan pajuihin on pidättynyt selvästi vähemmän ($5,5$ kg) kuin mitä puhdistustehokkuuden perusteella on saatu poistettua 2016 ja 2017. Typen puhdistumiseen siis vaikuttanevat muutkin tekijät, kuten nitrifikaatio-denitrifikaatioprosessi.

Taulukko 2.2. Pajukosteikon kesä ja syksyn 2016, 2017 ja 2018 vedenlaatu, puhdistustehokkuus ja kuormitustietoja. Näytekertoja ollut vuosina 2016 ja 2017 viisi ja vuonna 2018 neljä.

Ravinne	2016			2017			2018		
	Tuleva (µg/l)	Puhdistustehokkuus (%)	Kuormitus Torangin kos-teikolle (kg)	Tuleva (µg/l)	Puhdistustehokkuus (%)	Kuormitus Torangin kos-teikolle (kg)	Tuleva (µg/l)	Puhdistustehokkuus (%)	Kuormitus Torangin kos-teikolle (kg)
Kok.N	31200	86	13	39600	78	25	39000	66	26
NO ₂₊₃ -N	9760	87	4	9324	18	6	25600	55	17
NH ₄ -N	8460	78	4	27320	95	18	13750	87	9
Kok.P	155	58	0,07	238	87	0,15	55	30	0,04
PO ₄ -P ^a	15	68	0,01	30	77	0,02	4	-329	0,002

^a Jos PO₄-P arvo oli määrittäysrajan (<3 µg/l) alle, laskennoissa käytettiin 2 µg/l.

Taulukko 2.3. Mitattujen alkuaineiden tulevan veden pitoisuuden keskiarvo ja puhdistustehokkuus. Näytteitä on otettu kaksi kertaa kesässä.

Parametri	2017		2018	
	Tuleva (µg/l)	Puhdistustehokkuus (%)	Tuleva (µg/l)	Puhdistustehokkuus (%)
Al	3875	99	912	92
As	0,17	-68	0,19	-76
B	66,2	-58	21,4	-264
Ba	5,7	-2820	7,4	-2501
Be	<0,05	n.a.	<0,05	n.a.
Cd	<0,02	n.a.	0,011 ^a	-2855
Co	0,42	-1129	0,46	-1313
Cr	0,39	-264	17,43	-8
Cu	4,1	-383	3,3	-558
Fe	149,5	-207	343,1	-99
Hg	<0,1	n.a.	<0,02	n.a.
Mn	85	-1325	83	-2117
Mo	0,28	-336	2,285	-66
Ni	5,9	10	16,6	-3
Pb	0,94	47	0,785	32

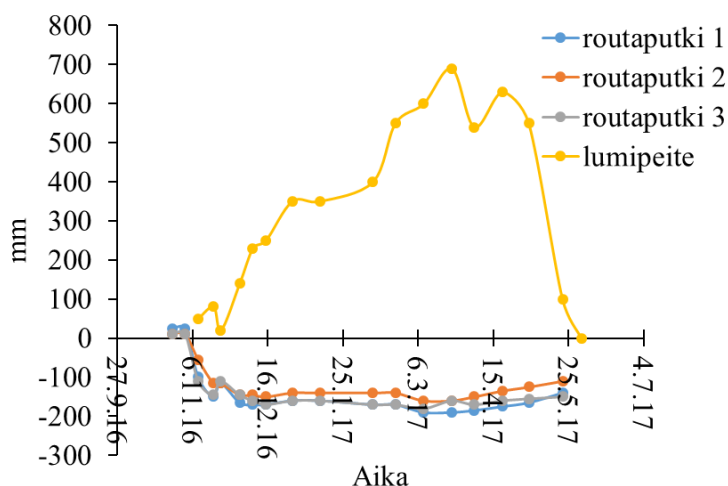
Sb	0,19	-84	0,19	-100
Se	0,19	-24	0,2	n.a.
Sn	0,16	n.a. ^b	0,1135	33
Sr	42,5	-882	42,8	-866
Tl	<0,01	n.a.	<0,01	n.a.
U	0,07	-941	0,005	n.a.
V	0,66	-86	0,335	-407
Zn	47,3	77	52,6	69
Ca	30,2	-278	33,4	-273
K	25,4	25	30,4	12
Mg	7,9	-11	8,2	-2
Na	115	37	107	-3
Si	4,16	-111	4,06	-132

^a Toinen tulevista pitoisuuksista alle vuoden 2018 määräysrajan <0,01 µg/l, käytetty laskennoissa arvoa 0,008 µg/l.

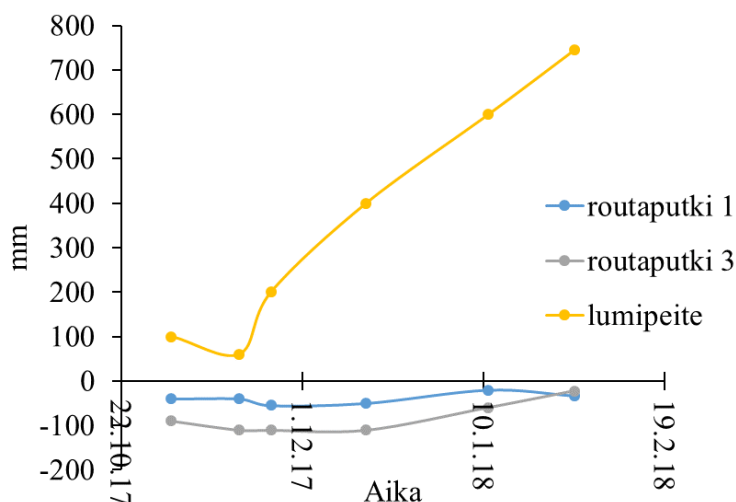
^b Lähtevä pitoisuus alle määräysrajan.

2.3.2 Roudan ja lumensyvyiden mittaukset

Routa ulottui talvella 2016-2017 syvimmillään noin 19 cm syvyyteen ja roudan syvyyksissä ei ollut merkittävää eroa mittauspisteiden välillä (Kuva 2.9.). Alkutilvesta 2017-2018 roudansyvyudet olivat keskimäärin pienempiä (Kuva 2.10.) kuin edellisenä vuonna. Tähän vaikuttanee se, että lumensyvyys oli jo tammikuun loppuun mennessä noussut korkeammalle, kuin mitä maksimissaan mitattiin talvella 2016-2017 maaliskuussa.



Kuva 2.9. Talven 2016-2017 roudan- ja lumensyvyysaineisto. Routaputki 3 sijaitsee kosteikon ulkopuolella.



Kuva 2.10. Alkutilvi 2017-2018 routaputkiaineisto. Routaputki 2 oli päässyt nousemaan, joten siitä ei saatu luotettavia tuloksia. Routaputki 3 sijaitsee kosteikon ulkopuolella.

2.3.3 Pajujen selviytyminen ja biomassan tuotto

Pajujen selviytyminen

Ensimmäisen kesän jälkeen istutuksista onnistuneeseen kasvuun (ja juurtumiseen) vaikutti selvinneen noin 75 % pajuista. Selviytymisprosentti vaihteli niin, että 96 % Gudrun lajikkeesta oli selvinnyt ja elossa, mutta vain 44% paikallisesta istutetusta ”Torangin maataisesta”. Klara lajikkeen selviytymisprosentti oli 86 % ja Karinin 75 %. Syksyllä 2017 elossa oli 96% Gudrunista, 76 % Klarasta, 63 % Karinista ja vain 14 % ”Torangin maataisesta”.

Keväällä 2018 havaittiin, että Gudrun lajikkeen yksilöistä elossa oli 88 %, joista noin 35 %:ssa näkyi pakkasen vioittamia latvoja ja 19 %:ssa jäniksen poikkipuremia versoja ja 19 %:ssa molempia (Kuva 2.11). Kaikki kuitenkin selvästi kasvoivat näistä talvivaurioista huolimatta. Karin lajikkeen yksilöistä elossa oli 51 %, ja näistä 16 %:ssa oli talven vioittamia latvoja, jäniksen poikki puremia versoja noin 11 %:ssa ja noin 5 %:ssa molempia. Klara lajikkeen yksilöistä 53 % oli elossa, ja näistä 41 %:ssa oli talven vioittamia latvoja, jäniksen poikki puremia versoja noin 1,5 % ja noin 3 %:ssa molempia. Klara lajikkeessa näkyi selvästi talven aiheuttamia koko verson kuolemia (noin 12 %), niin että oli vain paljas pitkä raippa (Kuva 2.11), ja maanrajasta lähti ehkä vähän uutta kasvustoa. Karin ja Gudrun lajikkeen yksilöissä näitä oli vain 1 % ja 0,5 %.”Torangin

maatiaisen” yksilöistä elossa oli 9 %. Koska jokaisesta pajulajista oli otettu syksyllä 5 yksilön juurakko ja versot testauksiin, vähentää tämä 1,3 % jokaisen lajin elossa olevien yksilöiden määrää. Lisäksi oli muutamia poikkimenneitä yms.



Kuvat 2.11. Vasemmassa kuvassa näkyy joitakin vioittuneita tai poikkipurtuja latvoja ja oikeassa kuvassa kokonaan tuhoutuneita Klara lajikkeen versoja, joista ehkä vähän juuresta tulee uutta kasvillisuutta. (Kuvat: Heini Postila)

Vertailun vuoksi kosteikon ulkopuolelle verrokkialueelle istutettujen pajupistokkaita (TM, KL, GU ja KA) selviytymistä tarkasteltiin vain syksyllä 2017 biomassatestausten yhteydessä. Silloin elossa oli todennäköisesti kaksi TM lajikkeen yksilöä (lajimääritys vähän epävarma), kuusi KL-lajikkeen yksilöä, yhdeksän GU-lajikkeen yksilöä ja yksi KA-lajikkeen yksilö. Alueella ei ollut tehty rikkaruohojen poistoa ja se ei ollut saanut lisäravinteita jätevedestä eikä jäteveden mukanaan tuomaa lisäkastelua.

Kesällä 2016 istutettujen pottitaimien suhteen tilanne oli se, että kaikki pottitaimet (6 kpl/lajike) olivat elossa syksyllä 2016. Syksyllä 2017 Winter lajikkeesta elossa oli 5 ja yhden tilanne oli epäselvä ja alkukesästä 2018 yksi yksilö todettiin kuolleeksi. K2242 lajikkeen yksilöistä kaikki olivat elossa vielä syksyllä 2017, mutta alkukesästä 2018 kaksi todettiin kuolleeksi. T05 ja KOUV5 lajikkeen yksilöistä kaikki olivat elossa syksyllä 2017, mutta talven 2017-2018 aikana todettiin kummastakin lajikkeesta yhden yksilön kuolleen. T06 lajikkeen

yksilöistä elossa oli 2017 kolme ja talven 2017-2018 aikana yksi näistä oli vielä kuollut. LODEN lajikkeesta kahden yksilön havaittiin olevan elossa syksyllä 2017 ja keväällä 2018 nämä yksilöt olivat edelleenkin elossa.

Biomassan tuotto

Kahden ensimmäisen kesän jälkeen kokonaisbiomassan (lehdet ja varret) tuotto oli GU 5,7 t/ha, KA 1,7 t/ha, KL 3,0 t/ha and TM 0,02 t/ha. Varsien osuus kokonaisbiomassasta oli noin 75 % GU kokonaisbiomassasta, 78% KA ja KL kokonaisbiomassasta ja 88% TM kokonaisbiomassasta. Kontrollialueelle istutettujen Gudrunin ja Klaran kokonaisbiomassantuotot olivat 0,4 t/ha (GU) ja 0,1 t/ha (KL) eli selvästi pienempiä kuin mitä pajukosteikolla. Tähän on voinut vaikuttaa mm. se, että pajut eivät ole saaneet lisäravinteita jätevedestä eivätkä myöskään tämän tuomaa kastelua. Toisaalta tällä alueella ei ole suoritettu rikkaruohojen poistoa, eli sen tuomaa kilpailua on myös ollut enemmän. Ylipäättänsä kesällä 2018 näytti pajujen kasvu päässeen hyvin vauhtiin, mikä on varmasti kohottanut biomassantuottoa vuoden takaisesta

Pajukosteikon alakohtaisen biomassatietojen suora vertailu toisiin tutkimuksiin on haastavaa, koska yleensä on käytetty erilaisia istutustiheyksiä ja biomassamäärittysten aika voi myös olla erilainen. Kuitenkin esim. Rastas Amofah *et al.* (2012) havaitsivat suuremmalla istutustiheydellä (25 yksilöä/m², kun tässä tutkimuksessa 4,7 yksilöä/m²), mutta jätevesikastelulla, selvästi suurempia biomassan tuottoja (14,3 t/ha GU ja 15,7 t/ha KA) kahden ensimmäisen kesän biomassan tuottojen summana. Hytönen ja Saarsalmi (2009) raportoivat *Salix phylicifolia* and *Salix triandra* lajeille (istutustiheys 4 yksilöä/m² lannoitetulle turvemaalle) keskimäärisenä vuosituottona 7,0-8,7 ja 5,0-5,6 t/ha/vuosi 10 vuoden tarkasteluperiodilla.

2.3.4 Pajujen ja maaperän ravinnepitoisuudet

Kuivabiomassalla ja pajujen ravinnepitoisuuksilla ei vaikuttanut olevan selvää korrelaatiota. Mitatut ravinnepitoisuustiedot on esitetty taulukoissa 2.4-2.6). Keskimääräiset ravinnepitoisuudet kuivabiomassaan suhteutettuna olivat 15 g N, 1,8 g P, 8,6 g K, 6,8 g Ca and 1,0 g Mg. Keskimäärin pajukosteikon biomassaan oli pidättynyt kahden kesän käytön aikana 0,6 kg typpeä ja 5,5 kg fosforia. Kerättyjen maaperänäytteiden pitoisuuksissa ei pääasiassa ollut tapahtunut merkittäviä muutoksia kahden kesän käytön aikana (Taulukko 2.7.).

Taulukko 2.4. Varsinäytteistä mitatut keskiarvopitoisuudet (mg/kg kuiva-ainetta) kosteikolla ja Gudrunin osalta myös kontrollialueella (REFGU), ja analyysissä olleiden varsien keskimääräinen kuivabiomassa (g), halkaisija 10 cm korkeudelta (mm), pituus noin 5 cm tarkkuudella (cm), sekä niiden näytteen lukumäärä (n), jossa pelkästä varresta analyysi pystyttiin tekemään. Raudan osalta muutamissa varsista oli määrittämissä alittavia pitoisuuksia, jolloin tässä laskettu määrittämissä ylittävien pitoisuuksien keskiarvo.

Parametri	Ka kaikki	Ka GU	Ka KA	Ka KL	Ka TM	Ka REFGU
Alumiini	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Boori	9,7	12,3	6,5	7,2	9,4	8,0
Kalsium	4649	4923	4840	4393	3990	4050
Kadmium	1,0	0,9	1,4	1,2	0,7	0,4
Kupari	6,2	6,4	7,3	5,4	5,3	6,2
Rauta	96,9	71,0	<30	62,7	50,0	350,0
Kalium	5237	4908	7190	5187	2880	5810
Magnesium	686	698	680	710	610	630
Mangaani	74,2	38,5	71,0	94,7	220,0	87,0
Molybdeeni	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Natrium	124,9	112,8	165,0	140,0	75,0	<40
Fosfori	1258	1233	1405	1110	1440	1380
Rikki	723	685	770	710	700	920
Sinkki	114	113	100	113	120	140
Typpi	9350	8873	9245	10240	10400	8700
Kuivabiomassa	121	166	155	68	31	32
Halk. 10 cm kork.	15,9	18,8	17,6	12,6	10,6	11,0
Pituus	206	224	248	170	150	175
n	13	6	2	3	1	1

Taulukko 2.5. Lehtinäytteistä mitatut keskiarvopitoisuudet (mg/kg kuiva-ainetta) kosteikolla ja Gudrunin osalta myös kontrollialueella (REFGU), ja analyysissä olleiden lehtien keskimääräinen kuivabiomassa (g), halkaisija 10 cm korkeudelta (mm), pituus noin 5 cm tarkkuudella (cm), sekä niiden näytteen lukumäärä (n), jossa pelkistä lehdistä analyysi pystyttiin tekemään.

Parametri	Ka kaikki	Ka GU	Ka KA	Ka KL	Ka TM	Ka REFGU
Alumiini	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Boori	23,6	21,8	28,5	21,0	34,0	20,0
Kalsium	13808	16440	14000	8633	17200	12400
Kadmium	1,7	1,6	1,8	3,2	1,5	0,6

Kupari	6,8	6,6	7,4	7,9	4,0	5,9
Rauta	180,9	86,2	73,5	448,7	97,0	150,0
Kalium	17015	18360	16800	17367	7180	19500
Magnesium	1847	2034	1685	1330	2160	2470
Mangaani	268	105	215	327	1010	270
Molybdeeni	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Natrium	501	199	725	150	2610	<40
Fosfori	3282	3458	3215	2820	2730	4470
Rikki	4258	4972	4555	3297	2540	4700
Sinkki	321	316	210	293	560	410
Typpi	30183	31660	31700	28600	23500	31200
Kuivabiomassa	58	106	46	20	5	11
Halk. 10 cm kork.	15,1	17,4	17,6	12,6	10,6	11,0
Pituus	199	211	248	170	150	175
n	12	5	2	3	1	1

Taulukko 2.6. Koko versosta mitatut tai tarvittaessa erillisistä varsien ja lehtien tiedoista niiden kuivabiomassaosuuksilla painotetut ja lasketut keskiarvopitoisuudet (mg/kg kuiva-ainetta) kosteikolla ja kontrollialueella (REF), sekä niiden näytteiden lukumäärä (n), josta analyysi pystyttiin tekemään.

Parametri	Ka kaikki	Ka kaikki kosteikko	Ka GU	Ka KA	Ka KL	Ka TM	Ka kaikki REF
Alumiini	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Boori	12,4	12,8	14,2	12,8	10,3	12,4	11,0
Kalsium	6733	6807	7604	7187	5415	5743	6456
Kadmium	n.a.	n.a.	1,2	1,3	n.a.	1,2	0,8
Kupari	6,8	6,7	6,6	7,6	5,9	6,2	7,3
Rauta	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	136	52	200
Kalium	8745	8606	9483	9718	7862	4864	9269
Magnesium	974	977	1072	935	854	959	962
Mangaani	147	119	63	92	150	296	253
Molybdeeni	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Natrium	n.a.	n.a.	124	240	n.a.	254	n.a.
Fosfori	1807	1781	1816	2010	1506	1631	1905
Rikki	1611	1641	1899	1797	1284	1090	1498
Sinkki	176	169	166	165	158	201	202
Typpi	14661	14996	15193	15750	14278	13975	13403
n	19	15	6	4	3	2	4

Taulukko 2.7. Maaperänäytteiden pitoisuuksien keskiarvot alkukesästä 2016 ennen käytön aloitusta ja 2017 syyskuussa kahden vuoden käytön jälkeen. Orgaaninen aines (%), muut (mg/kg kuiva-ainetta).

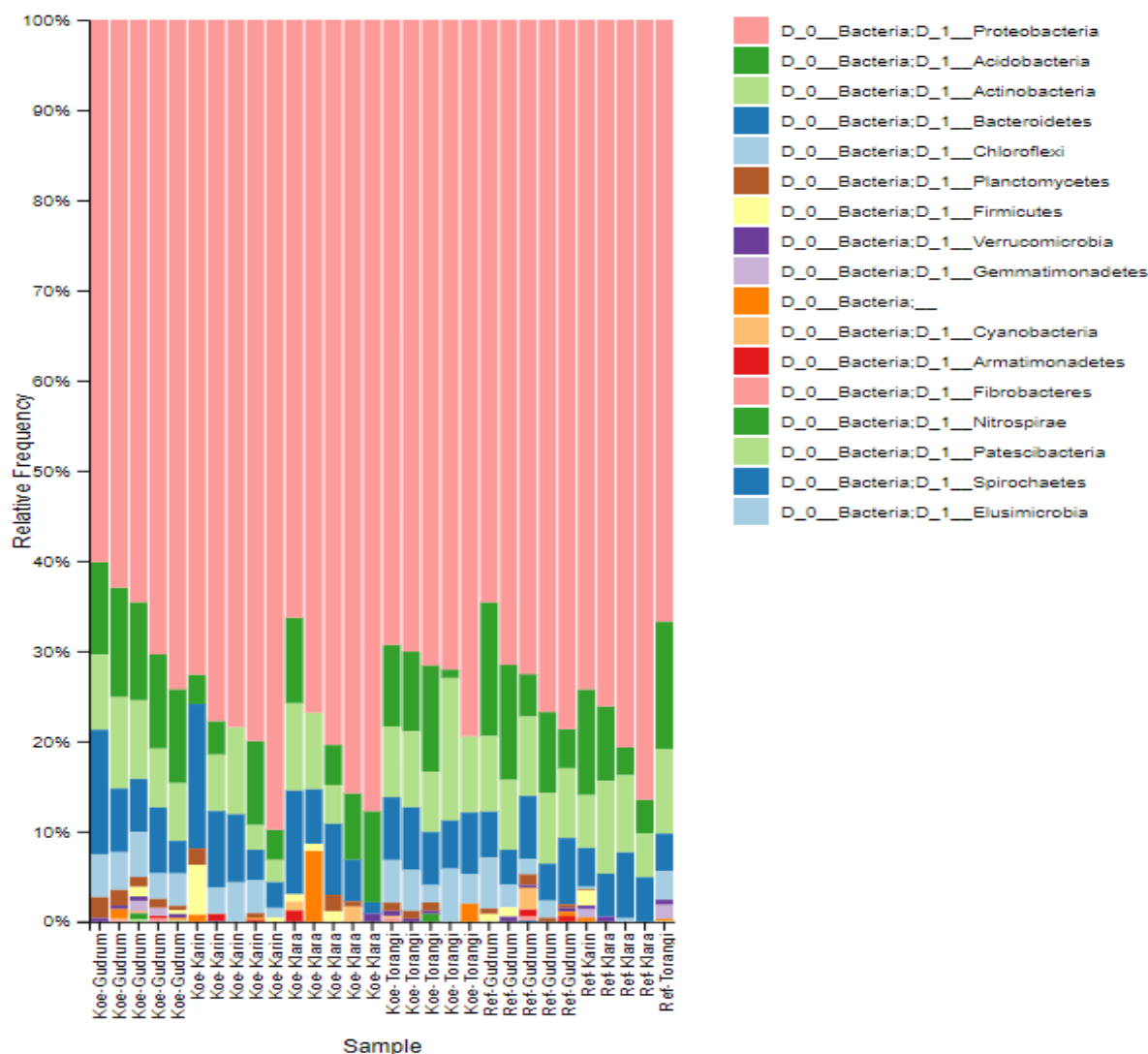
Parametri	ka 2016	ka 2017
Orgaaninen aines (550 °C)	4,5	4,2
Kokonaistyyppi, N	788	932
Alumiini, Al	9410	8684
Arseeni, As	<3	<3
Boori, B	12	4,3
Barium, Ba	80,5	44,8
Kalsium, Ca	6605	4508
Kromi, Cr	34	33
Kupari, Cu	19	17,8
Rauta, Fe	13450	13080
Kalium, K	1990	1334
Magnesium, Mg	4645	4460
Mangaani, Mn	317,5	168
Molybdeeni, Mo	<1	<1
Natrium, Na	260	266
Nikkeli, Ni	13,25	12,2
Fosfori, P	755	668
Rikki, S	220	184
Antimoni, Sb	<2	<2
Seleeni, Se	<3	<3
Tina, Sn	<3	<3
Strontium, Sr	39,5	26,8
Titaani, Ti	845	844
Vanadiini, V	32,5	31,6
Sinkki, Zn	51,8	27,8

2.3.5 Pajujen juuriston mikrobianalyysi

Bakteeriyhteisö:

Bakteereista (Kuva 2.12.) 73 % oli proteobakteereita, 9 % acidobakteereita, 7 % actinobakteereita, 6 % bacteroideja, 3 % Chloroflexi:ä ja muiden ryhmien osuus jäi alle 1 %: n. Bakteeridatan sekvensseistä yhteensä 46

% oli pajuista peräisin olevia kloroplastideja ja mitokondrioita niiden osuuden vaihdellen näytekohtaisesti 14-77 % välillä.

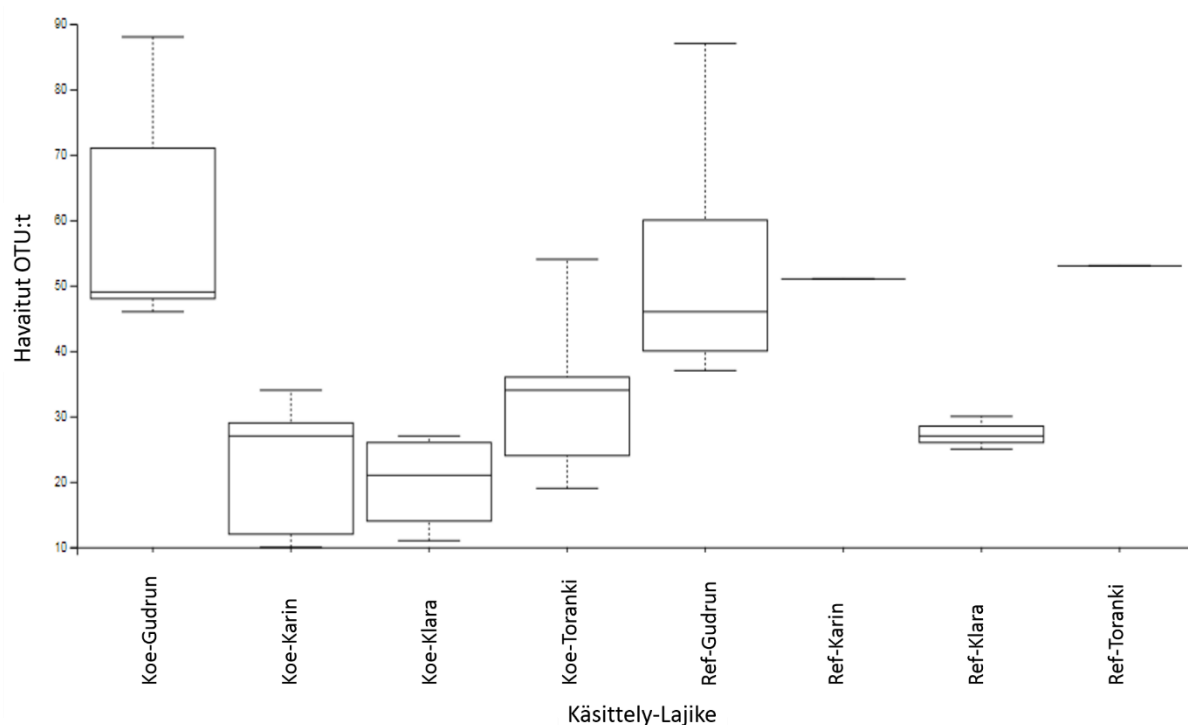


Kuva 2.12. Bakteriryhmien suhteellinen osuus (%) näytteissä. Kuvassa näytteet vasemmalta oikealle: Pajukosteikolta kerätyt Koe-Gudrun (kuvassa Koe-Gudrun) (5), Koe-Karin (5), Koe-Klara (5), Koe-Torangi (kuvassa Koe-Torangi) (5), sekä kontrollialueelta kerätyt Ref-Gudrun (kuvassa Ref-Gudrun) (5), Ref-Karin (1), Ref-Klara (3) ja Ref-Torangi (kuvassa Ref-Torangi) (1).

Bakteeriyhteisöjen tasaisuuksissa (evenness) ei havaittu suurta vaihtelua. Lajikkeista Gudrunin ja Karinin ($p = 0,023$) välillä ero oli tilastollisesti melkein merkitsevä eli näiden pajulajikkeiden bakteeriyhteisössä havaittujen bakteerilajien yksilömäärät erosivat toisistaan selkeimmin. Käsittelyalueiden välillä (pajukosteikko ja

kontrollialue) mikrobiyhteisöissä ei ollut eroa tasaisuudessa. Kuitenkin kontrollialueella kasvaneen Klaran ja pajukosteikolla kasvaneen Gudrunin bakteeriyhteisön lajien yksilömäärissä havaittiin tilastollisesti melkein merkittäviä eroja ($p = 0,025$). Tähän tulokseen on todennäköisesti vaikuttanut se, että kontrollialueella kasvanutta Klara-lajiketta oli vain kolme näytettä mukana analyysissä.

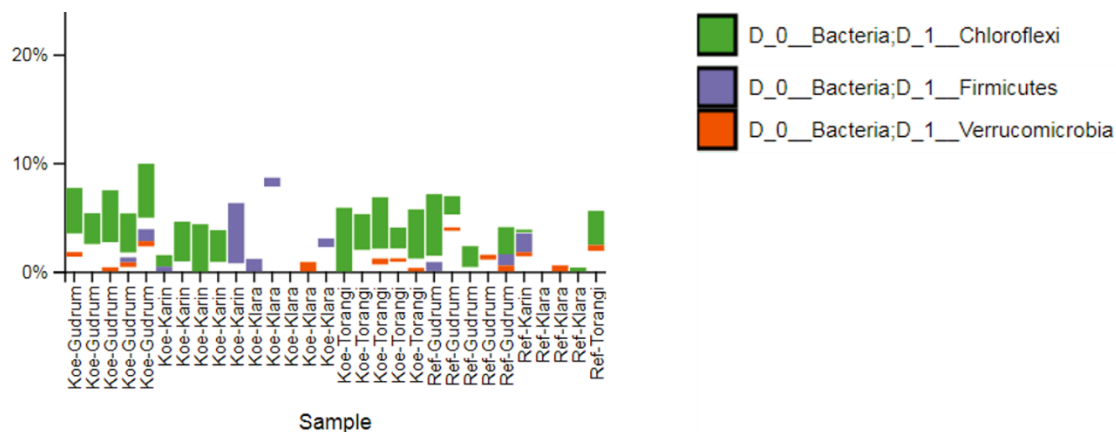
Bakteerilajien määrässä juuriston bakteeriyhteisössä (OTU&PD) havaittiin eroja lajikkeiden, mutta ei käsitteilyiden eli jäteveettä saaneen pajukosteikon ja kontrollialueen välillä (Kuva 2.13). Eniten eri lajeja havaittiin Gudrunilla, jonka lajimäärä erosi tilastollisesti merkitsevästi Klarasta (OTU, PD: $p < 0,001$) ja Karinista (OTU: $p = 0,009$; PD: $p = 0,005$). Lisäksi Faith's diversity-indeksi (PD) antoi tilastollisesti melkein merkitsevän eron verrattaessa Torangin maatiaisen lajimäärää Gudrunin (PD: $p = 0,03$) ja Klaran (PD: $p = 0,01$) lajimäärien kanssa.



Kuva 2.13. Lajirikkaus havaittujen OTU:jen määrinä koe- ja kontrollialueilla lajikkeittain. Vasemmalta oikealle pajukosteikolta kerätyt Koe-Gudrun, Koe-Karin, Koe-Klara, Koe-Toranki, sekä kontrollialueelta kerätyt Ref-Gudrun), Ref-Karin, Ref-Klara ja Ref-Toranki.

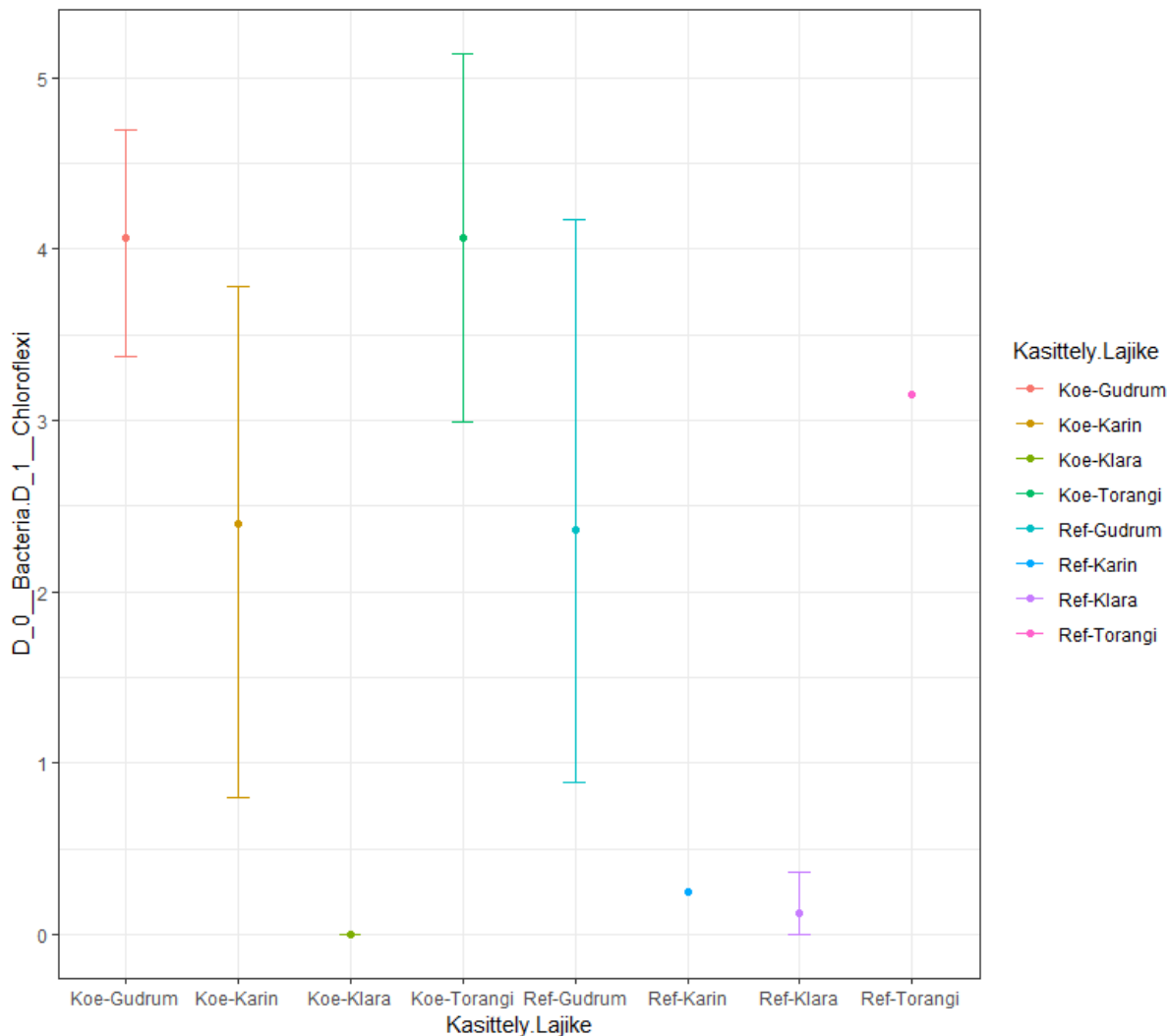
Bakteeriyhteisön monimuotoisuus (Shannon) oli suurinta Gudrunilla. Gudrunin ja Klaran ($p < 0,001$), sekä Gudrunin ja Karinin ($p = 0,002$) bakteeriyhteisöt erosivat merkittävästi toisistaan monimuotoisuuden eli bakteeriyhteisössä havaittujen bakteerilajien kokonaismäärän (lajirikkaus) ja lajien yksilömäärien tasaisuuden (evenness) suhteen. Myös Klaran ja Torangin välillä ero bakteeriyhteisöissä oli melkein merkitsevä ($p = 0,039$). Pajukosteikon ja kontrollialueen välillä ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa bakteeriyhteisöjen monimuotoisuudessa.

R-ohjelmalla tehtäviin tilastollisiin testeihin valittiin mikrobiryhmiä, joiden suhteellinen osuus mikrobeista oli yli prosentin ja jotka näyttäisivät eroavan käsittelyittäin ja lajikkeittain eniten toisistaan. Bakteerien pääjaksosta valikoituivat testattavaksi Chloroflexi, Firmicutes ja Verrucomicrobia. Pajukosteikolla kasvaneilla Klaralla Chloroflexiä ei havaittu ollenkaan, Karinilla puuttui Verrumicrobia ja Torangilta Firmicutes (Kuva 2.14). Aiempien tutkimusten perusteella esimerkiksi Firmicutes sp. on yhdessä Actinobacteria sp. ja Proteobacteria sp. (Actino- ja Proteobacteria, kts. kuva 2.12.) kanssa yhdistetty fytoimediaatiossa kasvin parempaan toleranssiin kuparille (Cu), kuparin ottoon maanpäällisiin osiin, sekä kasvin juurien ja maanpäällisten osien kuivapainon nousuun rapsilla (*Brassica napus*) (Sun *et al.* 2010). Chloroflexi ja Actinobacteria ovat isoja bakteeriryhmiä, jotka ovat kaikkialla läsnä. Ne ovat hyvin tunnettuja myrkyllistä bifenyyli-yhdistettä alentavina maaperäbakteereina (Bedard, 2008; Correa *et al.* 2010). Chloroflexi-bakteerien määrän on lisäksi havaittu korreloivan positiivisesti typen määrään (eli kun typpeä on paljon, niin myös bakteereita havaitaan enemmän.) (Zhang *et al.* 2013) Verrucomicrobia-ryhmällä on mahdollisesti osuutta esimerkiksi happamien maaperien metaaniin pohjautuvissa ravintoverkoissa (Morris *et al.* 2002).



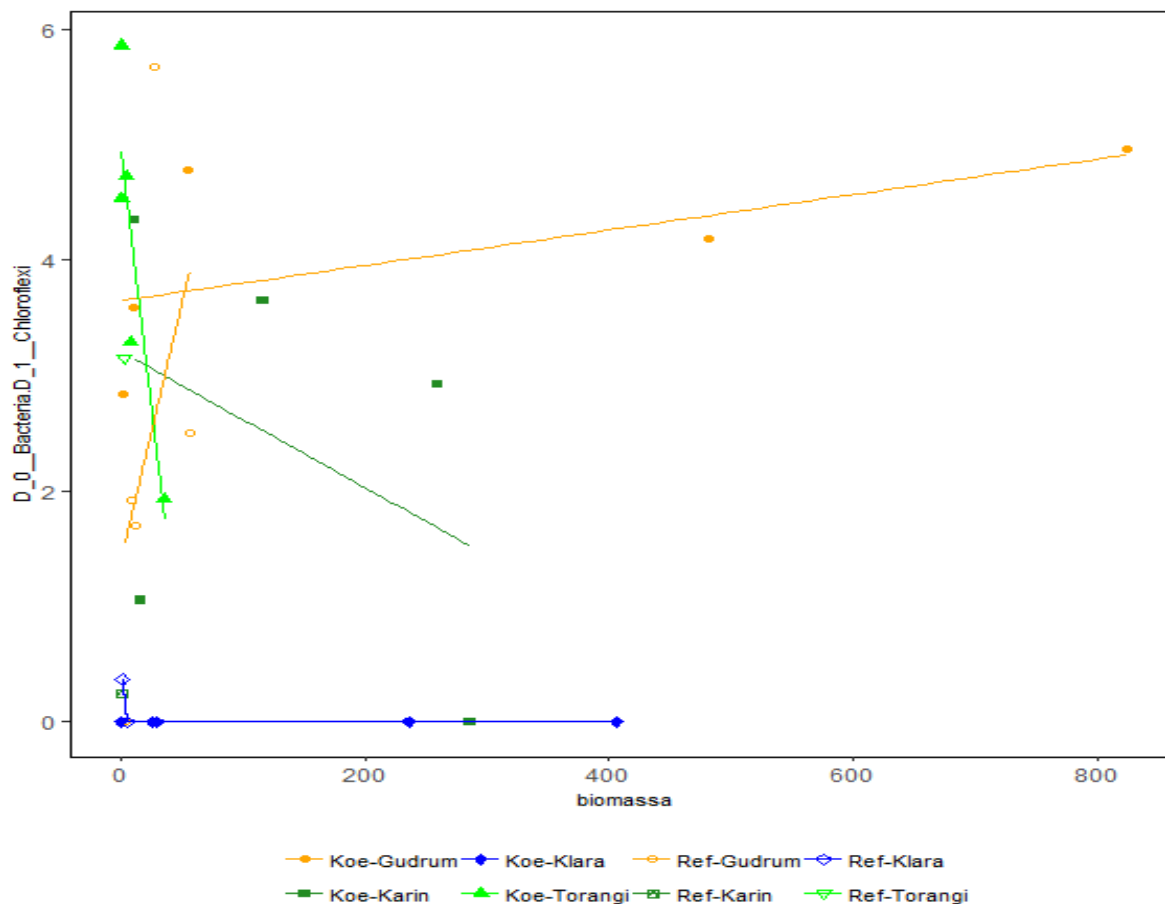
Kuva 2.14. Kolmen bakteerien pääjakson, Chloroflexi, Firmicutes ja Verrucomicrobia suhteellinen osuus (%) juurien bakteeriyhteisössä näytekohteisesti. Vasemmalta oikealle pajukosteikolta kerätyt Koe-Gudrun (kuvassa Koe-Gudrun), Koe-Karin, Koe-Klara, Koe-Torangi (kuvassa Koe-Torangi), sekä kontrollialueelta kerätyt Ref-Gudrun (kuvassa Ref-Gudrun), Ref-Karin, Ref-Klara ja Ref-Torangi (kuvassa Ref-Torangi).

Lajike vaikuttaa tilastollisesti erittäin merkitsevästi Chloroflexin esiintymiseen ($p < 0,001$). Pajukosteikolla kasvaneella Klaralla Chloroflexiä ei ole ollenkaan, eniten bakteeria löytyy pajukosteikolla kasvaneilta Gudrunilta ja Torangin maatiaiselta (Kuva 2.15).



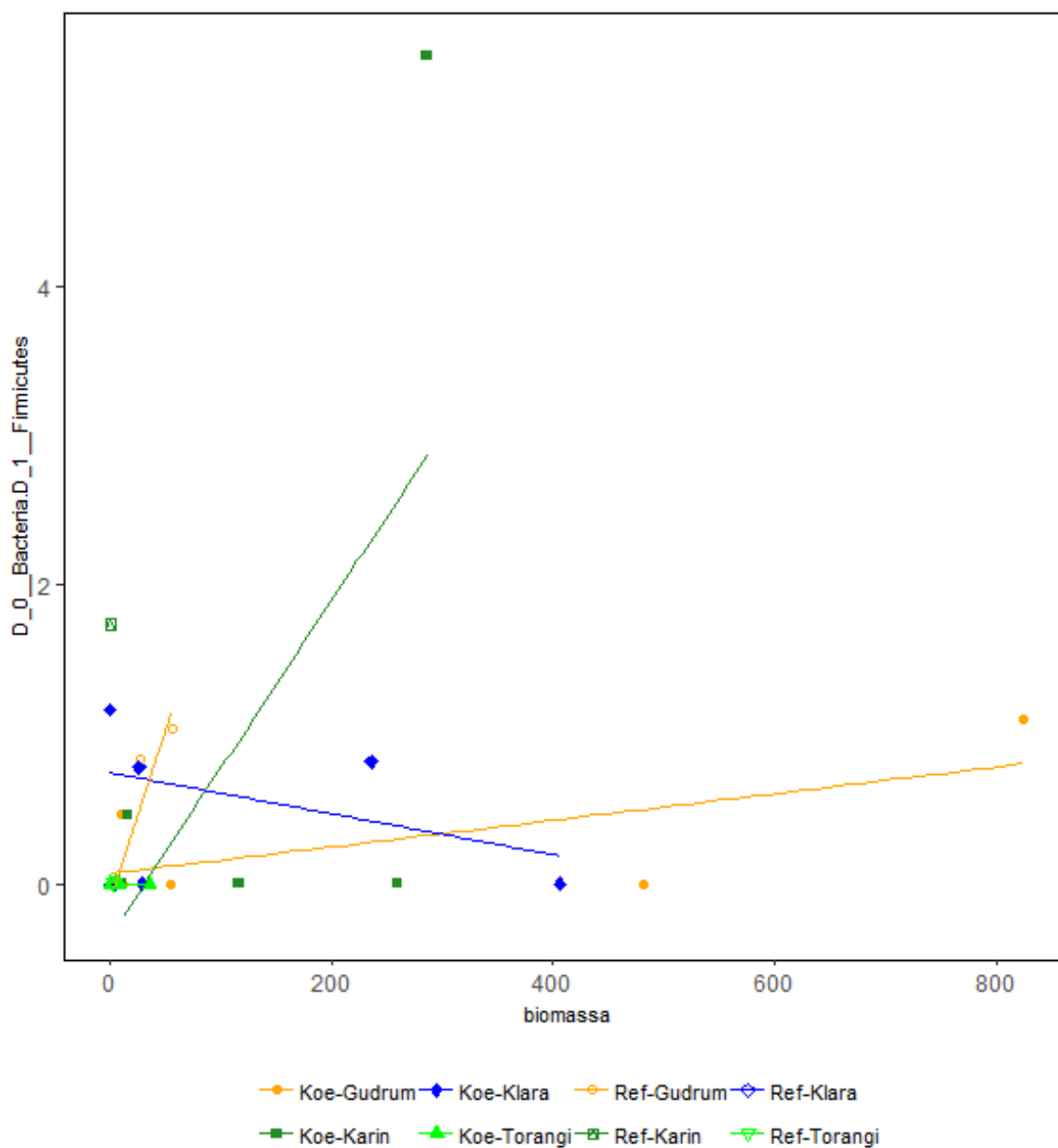
Kuva 2.15. Chloroflexin suhteellinen määrä (%) lajikkeittain eri käsittelyissä. Vasemmalta oikealle pajukost eikolta kerätyt Koe-Gudrun (kuvassa Koe-Gudrum), Koe-Karin, Koe-Klara, Koe-Torangi (kuvassa Koe-Torangi), sekä kontrollialueelta kerätyt Ref-Gudrun (kuvassa Ref-Gudrum), Ref-Karin, Ref-Klara ja Ref-Torangi (kuvassa Ref-Torangi).

Verson biomassan kasvaessa bakteeriyhteisön Chloroflexin määrän havaittiin laskevan kontrollialueella kasvaneella Klaralla ($p = 0,028$) ja koealueella kasvaneella Torangilla ($p = 0,048$) melkein merkitsevästi (Kuva 2.16). Kontrollialueelta Klarasta on kuitenkin vain 3 näytettä, mikä heikentää tarkastelun luotettavuutta.



Kuva 2.16. Korrelaatiot Chloroflexin määrälle (%) ja versojen biomassalle (g) pajulajikkeittain koe- ja kontrollialueella. Kuvassa pajukosteikolta kerätyt Koe-Gudrun (kuvassa Koe-Gudrum), Koe-Karin, Koe-Klara, Koe-Torangi (kuvassa Koe-Torangi), sekä kontrollialueelta kerätyt Ref-Gudrun (kuvassa Ref-Gudrum), Ref-Karin, Ref-Klara ja Ref-Torangi (kuvassa Ref-Torangi).

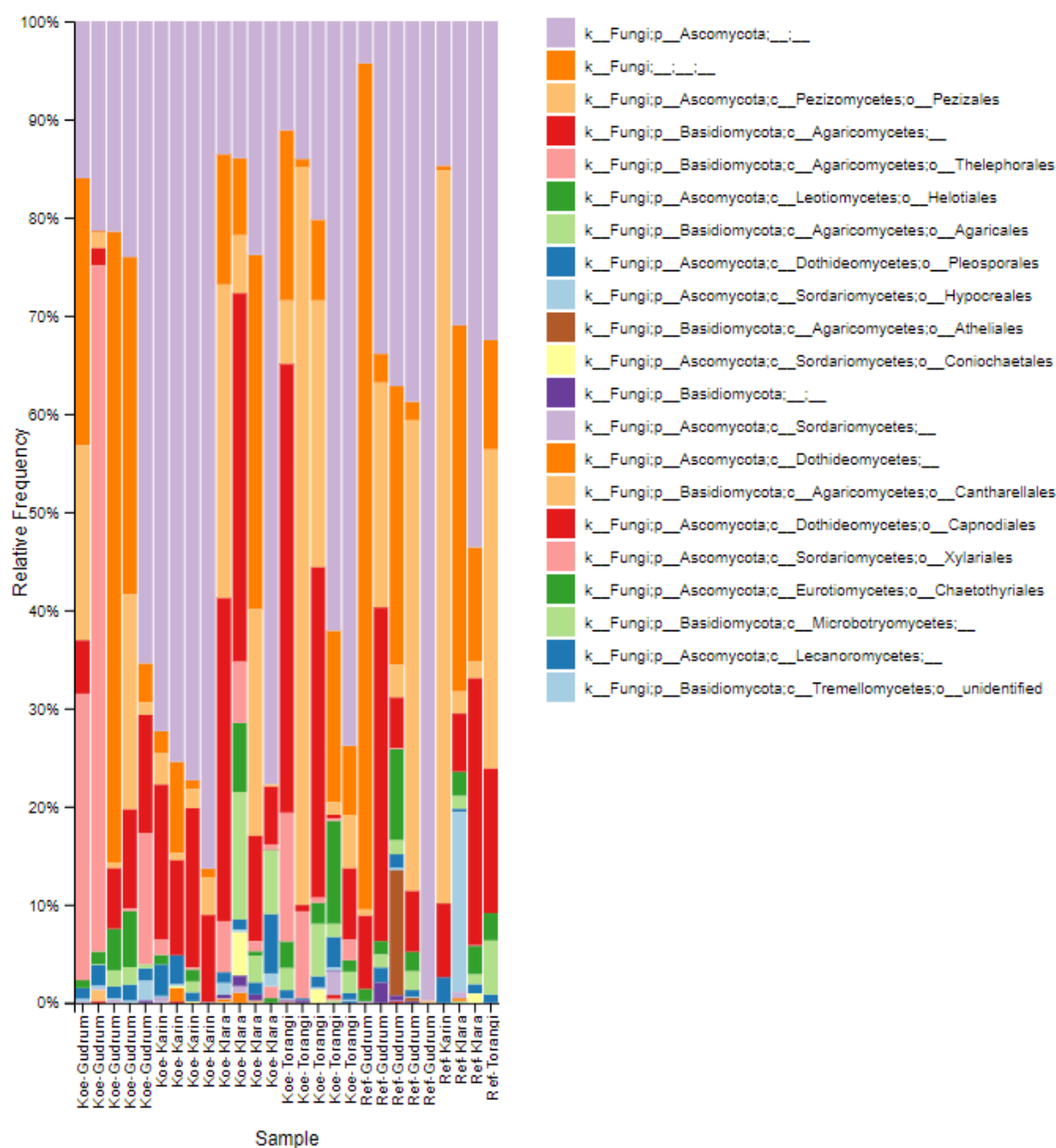
Verrucomicrobia ja Firmicutes -ryhmien esiintymisessä ei havaittu tilastollisesti merkitseviä eroja käsittelyiden, eikä lajikkeiden välillä (Kuva 2.17). Verrucomicrobia -bakteerien määrän ja verson biomassan välillä ei myöskään löydetty tilastollisesti merkitseviä korrelaatioita, mutta kontrollialueella kasvaneen Gudrunin Firmicutes-bakteerien määrän havaittiin kasvavan biomassan kasvaessa ja tulos oli lähellä tilastollisesti merkitsevää ($p = 0,023$). Muun muassa Karinista, Klarasta ja Torangista ei ollut tarpeeksi näytteitä kontrollialueelta, jotta näille olisi voinut testata biomassan ja bakteerin korrelaatiota kontrollialueella erikseen.



Kuva 2.17. Korrelaatiot Firmicutes määrälle (%) ja versojen biomassalle (g) pajulajikkeittain koe- ja kontrollialueella. Kuvassa pajukosteikolta kerätyt Koe-Gudrun (kuvassa Koe-Gudrum), Koe-Karin, Koe-Klara, Koe-Torangi (kuvassa Koe-Torangi), sekä kontrollialueelta kerätyt Ref-Gudrun (kuvassa Ref-Gudrum), Ref-Karin, Ref-Klara ja Ref-Torangi (kuvassa Ref-Torangi).

Sieniyhteisö

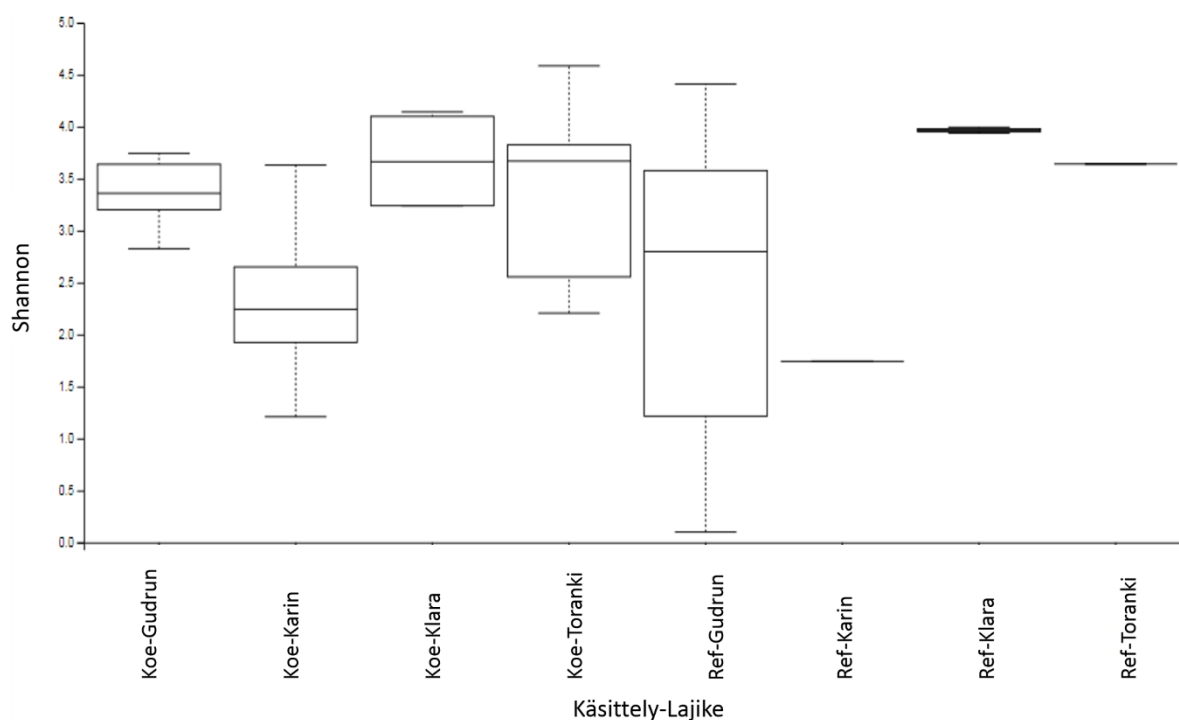
Sieniyhteisöstä 58% lukeutui kotelosienien (Ascomycota) ja 24% kantasienien (Basidiomycota) kaareen. Yhteensä 18% sienisekvensseistä jäi tunnistamattomiksi (Kuva 2.18.). Lisäksi kolmesta näytteestä ei saatu monistettua PCR:ssä sieni-DNA:ta, joten ne jouduttiin jättämään pois sienianalyyseistä. Tästä syystä pajukosteikolla kasvaneista lajikkeista Karin ja Klara, sekä kontrollialueella kasvaneesta Klarasta oli yksi testausyksilö vähemmän.



Kuva 2.18. Sienien lahkujen suhteellinen osuus (%) näytekohtaisesti. Kuvassa näytteet vasemmalta oikealle lukumäärineen: pajukosteikolta kerätyt Koe-Gudrun (kuvassa Koe-Gudrun) (5), Koe-Karin (4), Koe-Klara (4), Koe-Toranki (kuvassa Koe-Torangi) (5), sekä kontrollialueelta kerätyt Ref-Gudrun (kuvassa Ref-Gudrun) (5), Ref-Karin (1), Ref-Klara (2) ja Ref-Toranki (kuvassa Ref-Torangi) (1).

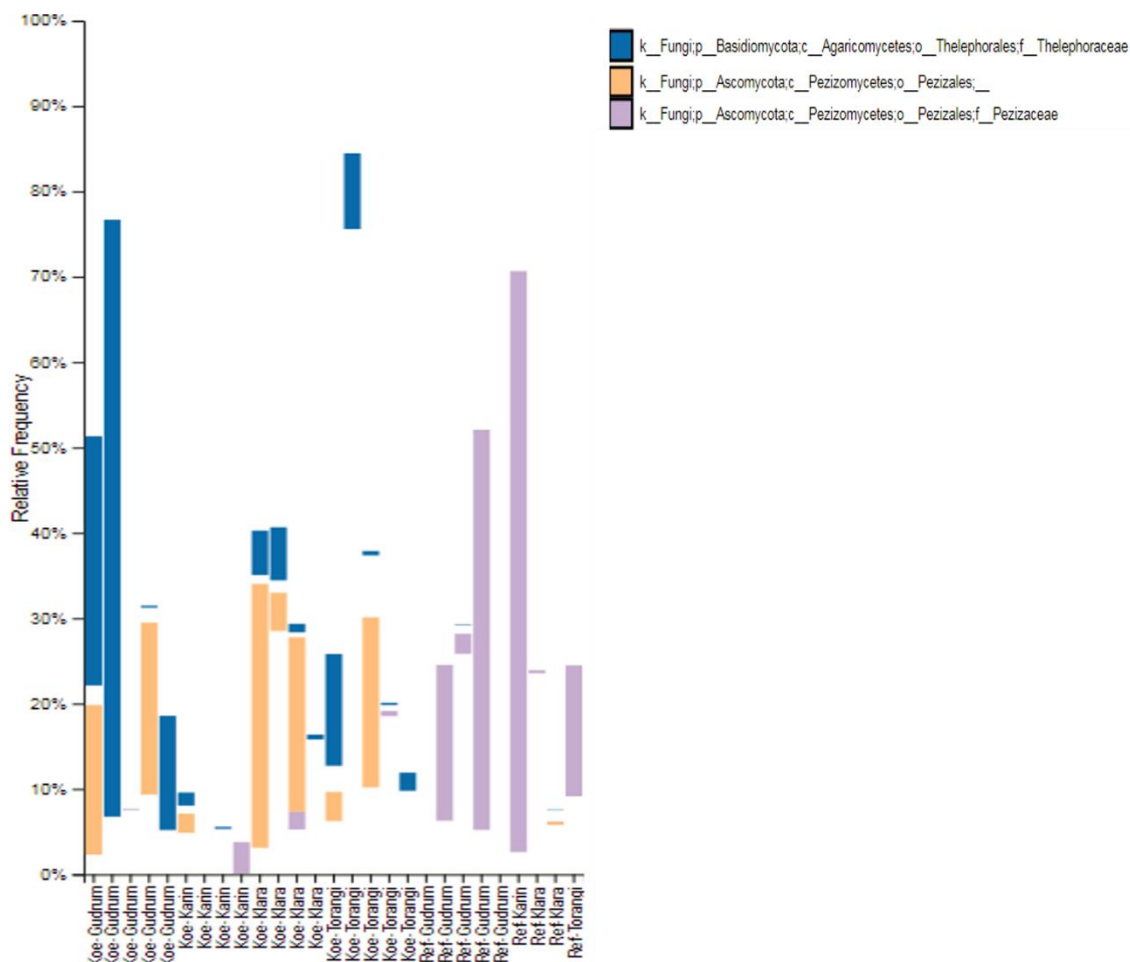
Lajikkeista vain Klaran ja Karinin välillä havaittiin tilastollisesti melkein merkitsevä ero sieniyhteisössä esiintyvien lajien määrässä (lajirikkaus; $p = 0,035$), sekä lajien yksilömäärissä (tasaisuus; $p = 0,018$). Käsittelyiden eli pajukosteikon ja kontrollialueen välillä lajirikkaudessa oli eroja, mutta ei tilastolliseen merkitsevyyteen yltäviä ($p = 0,099$).

Sieniyhteisöjen monimuotoisuus (Shannon, Kuva 2.19) oli suurinta Klaralla. Karinin ja Klaran ($p=0,018$), sekä Karinin ja Torangin maatiaisen ($p=0,028$) bakteeriyhteisöt erosivat melkein merkittävästi toisistaan monimuotoisuuden eli bakteeriyhteisössä havaittujen bakteerilajien kokonaismäärän (lajirikkaus) ja lajien yksilömäärien tasaisuuden (evenness) suhteen. Pajukosteikon ja kontrollialueen sieniyhteisöjen välillä ei havaittu tilastollisesti merkitseviä eroja. Lisäksi saatuihin tuloksiin vaikuttanee kontrollialueen näytteiden vähäinen määrä. Lajikkeista vain Gudrunia oli sama 5 kappaletta kuten koealueellakin, mutta Karinia oli vain yksi, Klaraa kaksi ja Torangin maatiaista yksi epävarma yksilö.



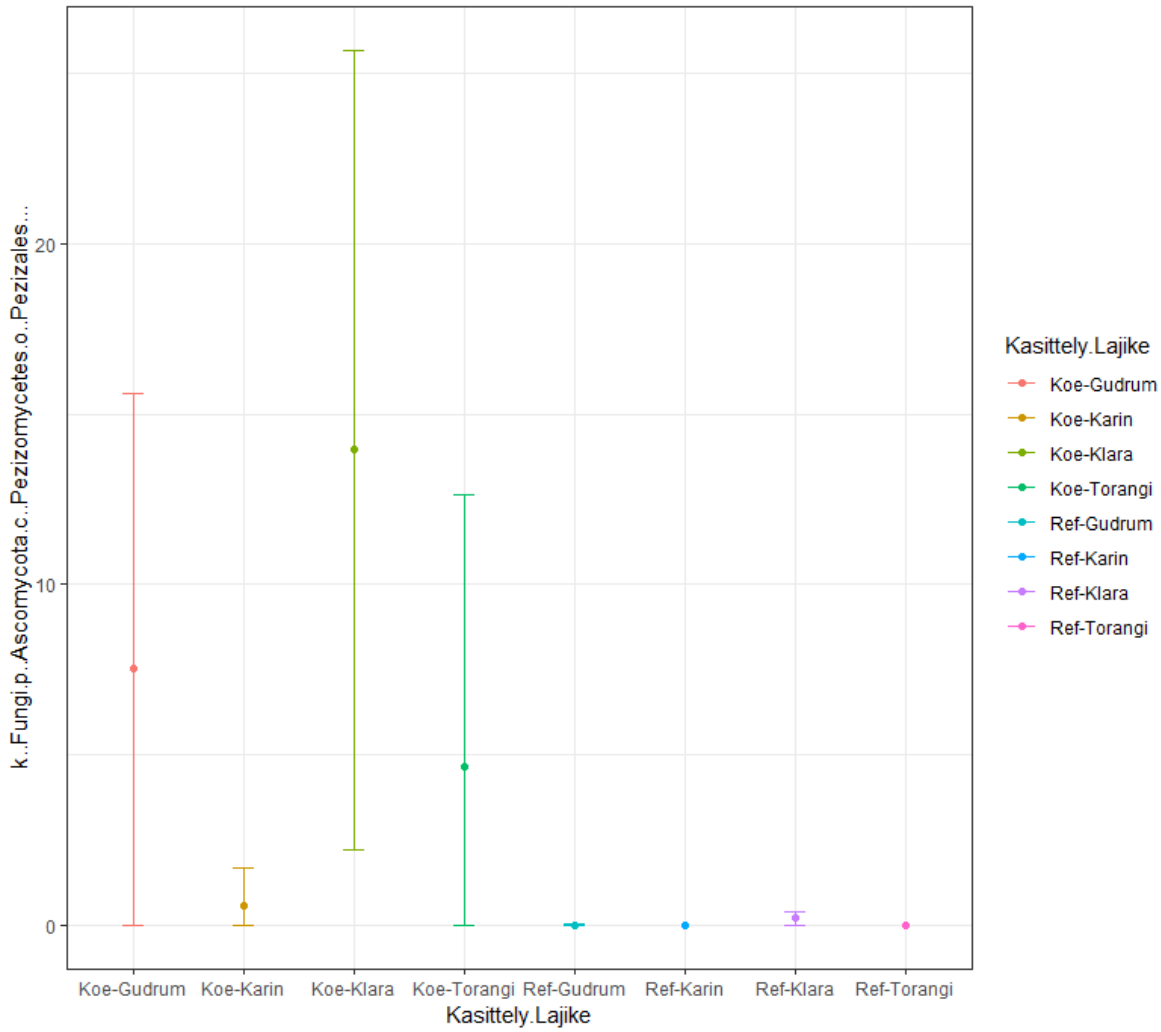
Kuva 2.19. Shannon diversiteetti koe- ja kontrollialueilla lajikkeittain. Vasemmalta oikealle pajukosteikolta kerätyt Koe-Gudrun, Koe- Karin, Koe-Klara, Koe-Toranki, sekä kontrollialueelta kerätyt Ref-Gudrun, Ref-Karin, Ref-Klara ja Ref-Toranki.

Sienistä valittiin tarkempiin tilastollisiin testeihin kolme isompaa ryhmää, jotka näyttäisivät taksonomisen taulukon perusteella ilmenevän referenssialueella ja koealueella toisistaan poikkeavasti (Kuva 2.20). Ryhmät ovat kantasienien (Basidiomycota) Thelephoraceae ja kotelosienien (Ascomycota) Pezizales, sekä Pezizaceae. Thelephoraceae ja Pezizales näyttäisivät ilmenevän enimmäkseen pajukosteikolta otetuissa näytteissä ja Pezizaceae kontrollialueelta otetuissa näytteissä. Pezizales ja Pezizaceae kuuluvat isompaan Pezizomycetes luokkaan, joka sisältää sienijuuren muodostajien lisäksi muun muassa lahottajia ja kasvien loisia (Timonen ja Valkonen, 2013). Pezizales-lahkon ektomykorritsaa muodostavien kotelosienien on todettu esiintyvän runsaina häirityissä ympäristöissä (Gehring *et al.* 1998; Saravesi *et al.* 2015). Thelephoraceae-ryhmä on yleinen ektomykorritsasienien keskuudessa pohjoisissa ja välimeren metsissä (De Miguel *et al.* 2016).

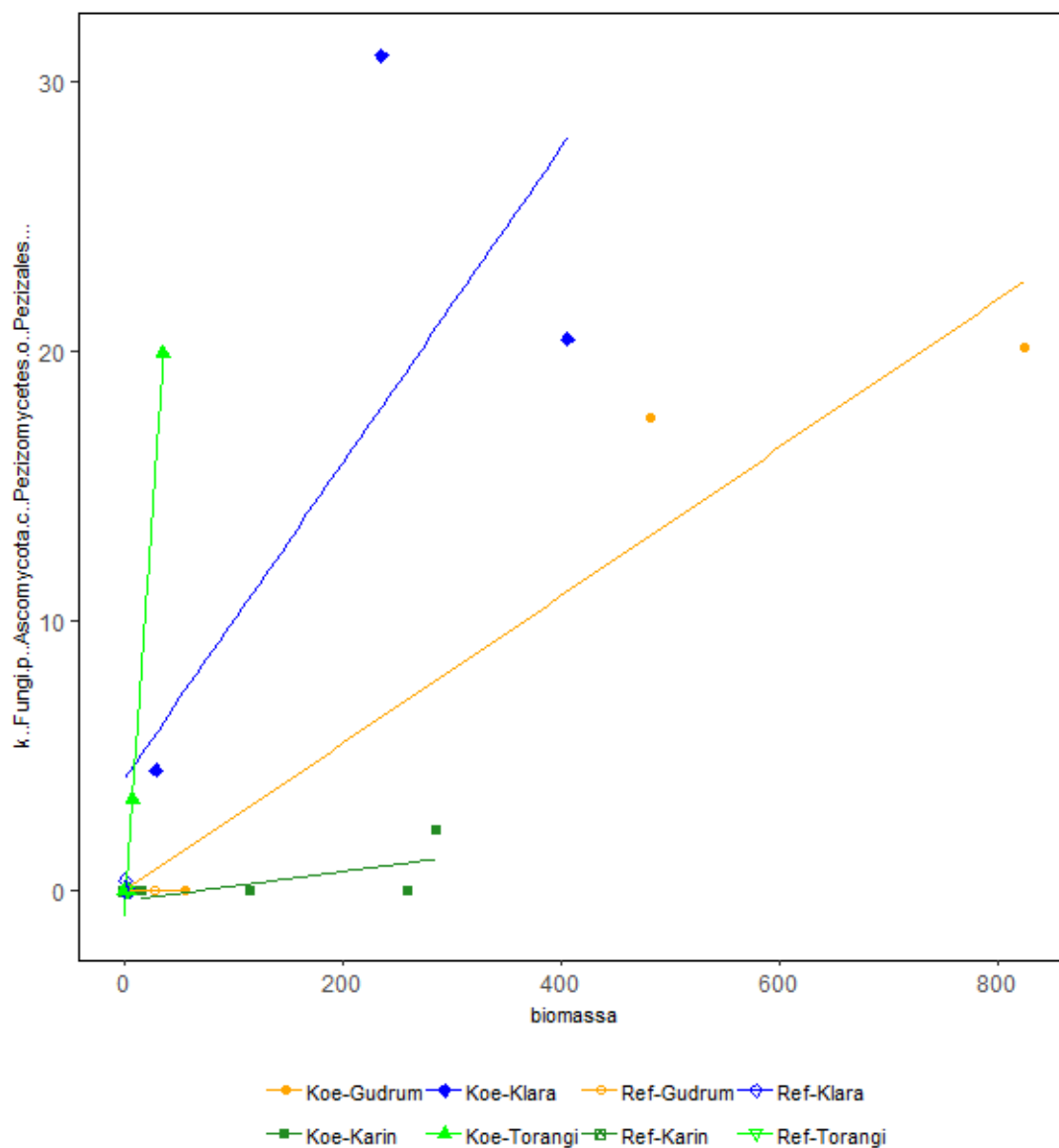


Kuva 2.20. Sienitaksonien Thelephoraceae, Pezizales ja Pezizaceae suhteelliset osuudet (%) näytteittäin. Kuvassa näytteet vasemmalta oikealle pajukosteikolta kerätyt Koe-Gudrun (kuvassa Koe-Gudrun) (5), Koe-Karin(4), Koe-Klara (4), Koe-Toranki (kuvassa Koe-Torangi) (5), sekä kontrollialueelta kerätyt Ref-Gudrun (kuvassa Ref-Gudrun) (5), Ref-Karin (1), Ref-Klara (2) ja Ref-Toranki (kuvassa Ref-Torangi) (1).

Käsittely oli tilastollisesti melkein merkitsevä tekijä Pezizales sieniryhmälle, jota havaittiin enemmän pajukosteikolla, kuin kontrollialueella ($p = 0,049$; Kuva 2.21). Lisäksi havaittiin, että Pezizales sienien määrä sieniyhteisössä kasvoi verson biomassan kasvaessa pajukosteikolla kasvaneilla lajikkeilla Gudrun ($p=0,006$), ja Torangin maatiainen ($p<0,001$; Kuva 2.22).

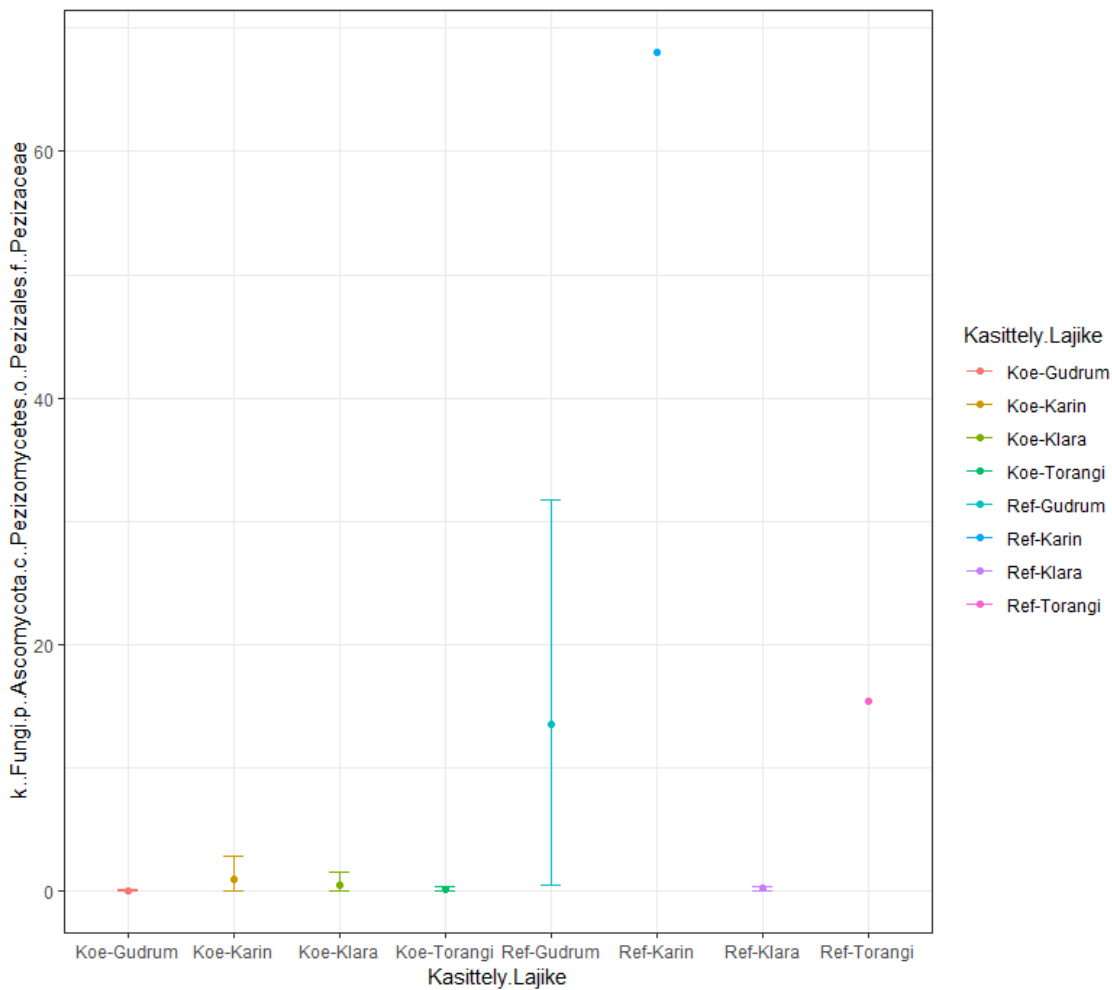


Kuva 2.21. Sienitaksonin Pezizales määrä (%) koe ja kontrollialueella lajikkeittain. Vasemmalta oikealle pakosteikolta kerätyt Koe-Gudrum (kuvassa Koe-Gudrum), Koe-Karin, Koe-Klara, Koe-Torangi (kuvassa Koe-Torangi), sekä kontrollialueelta kerätyt Ref-Gudrum (kuvassa Ref-Gudrum), Ref-Karin, Ref-Klara ja Ref-Torangi (kuvassa Ref-Torangi).



Kuva 2.22. Korrelaatiot Pezizales määrälle (%) ja versojen biomassalle (g) pajulajikkeittain koe- ja kontrolli alueella. Vasemmalta oikealle pajukosteikolta kerätyt Koe-Gudrun (kuvassa Koe-Gudrum), Koe-Karin, Koe-Klara, Koe-Torangi (kuvassa Koe-Torangi), sekä kontrollialueelta kerätyt Ref-Gudrun (kuvassa Ref-Gudrum), Ref-Karin, Ref-Klara ja Ref-Torangi (kuvassa Ref-Torangi).

Lajikkeiden välillä ei havaittu eroja Pezizaceae-ryhmän sienien esiintymisessä, mutta kontrollialueella sieniryhmää havaittiin merkitsevästi enemmän, kuin pajukosteikolla ($p < 0,001$; Kuva 2.23). Versojen biomassan ja Pezizaceae:n määrän välillä ei havaittu tilastollisesti merkitsevää korrelaatioita. Thelephoracea-sieniryhmällä ei löydetty tilastollisia merkitsevyyksiä käsittelyn, lajikkeen eikä biomassan kanssa.



Kuva 2.23. Sienitaksonin Pezizaceae määrä (%) koe ja kontrollialueella lajikkeittain. Vasemmalta oikealle pajukosteikolta kerätyt Koe-Gudrun (kuvassa Koe-Gudrum), Koe-Karin, Koe-Klara, Koe-Torangi (kuvassa Koe-Torangi), sekä kontrollialueelta kerätyt Ref-Gudrun (kuvassa Ref-Gudrum), Ref-Karin, Ref-Klara ja Ref-Torangi (kuvassa Ref-Torangi).

Tätä juuriston mikrobianalyysiaineistoa tullaan hyödyntämään myös Oulun yliopistolle tehtävässä Pro-Graduutyössä, jossa mikrobiyhteisöt analysoidaan yksityiskohtaisemmin ja, joka julkaistaan Jultika-julkaisuarkistossa.

2.4 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Ensimmäisten tarkkailukesien vedenlaatutulosten perusteella voidaan sanoa, että pajukosteikko poistaa käsiteltävästä vedestä hyvin ravinteita (N ja P). Toisena tarkkailukesänä pajukosteikko haihdutti heinä-elokuussa ihan hyvin vettä ja kolmantena tarkkailukesänä jo kesäkuulta lähtien, niin että lähtevän veden virtaama pieneni. Lähtevää virtaamaa kosteikolta kuitenkin tuli käytetyillä pumppausmäärillä 16 mm/vrk (2017) ja 23 mm/vrk (2018) (+ sadanta), eli kosteikko ei pystynyt haihduttamaan kaikkea. Maksimivirtausmäärää ei hankkeen aikana ehditty saamaan selville, kun sitä nostettiin vähitellen vaiheittain. Pajujen biomassaan oli pidätynyt enemmän fosforia kuin kosteikolle tulevassa vedessä oli, sillä jätevedenpuhdistamo itsessään jo poistaa fosforin hyvin suhteessa tyypeen. Pajut olivatkin ottaneet fosforia kasvuunsa todennäköisesti syvemmältä maaperästä, koska pinnalla ei vielä näkynyt selkeitä muutoksia. Tulevaisuudessa, jos pajut eivät enää saa riittävästi fosforia maaperästä ja käsittelystä jätevedestä, voidaan joutua miettimään ravinnelisäystä fosforin suhteen ja mahdollisesti jonkin muunkin hivenaineen yms. lisäystä, jos jostakin muustakin tulee puutetta.

Torangin pajukosteikolla GU menestyi ja tuotti biomassaa paremmin kuin KA. Kuitenkin toisessa tutkimuksessa (Rastas Amofah *et al.* 2012) KA biomassantuotto oli korkeampi kuin GU, joten lajikkeiden välinen ero saattaa johtua osin ihan istutusolosuhteistakin. KA samoin kuin KL sijaitsivat heikoimmin menestyneen TM rivien vieressä, kun taas GU rivi KA ja KL rivien välissä, mikä on voinut vaikuttaa positiivisesti GU kasvuun. Vaikka GU selviytymisprosentti oli korkein ja se tuotti parhaiten biomassaa, sitä ei voi suositella käytettäväksi yksinään, sillä silloin sillä on suurempi riski joutua ruosteen tai kuoriaisten tuhoamaksi (Peacock *et al.* 2001). Pajuista Torangin maatiaislajike selviytyi heikoiten, luultavasti osittain siitä syystä, että se istutettiin hennomista pistokkaista. Winter, jota istutettiin 2018 kesäkuussa 1,2 metrin pistokasraipoista sen sijaan lähti heti hyvin kasvuun. Rikkaruohojen kemialliseen torjuntaan ennen pajujen istutusta olisi hyvä kiinnittää huomiota, ja istuttaa pajut vasta myöhemmin kesällä. Muutoin kitkettävää tulee paljon. Vaihtoehtoisesti voi käyttää esim. katekangasta tai kuorikatetta.

Kun sovelletaan Niemi (2014) työssä esitettyjä talousarviolaskelmia, tutkimuksen alkuvaiheen biomassan tuotolla tuo ei olisi vielä kannattavaa pelkästään hakekäyttöä ajatellen. Toisaalta biomassan tuotto kasvaa tuosta vielä, ja jo kolmantena kesänä, se vaikutti olevan silmämääräisten arvioiden perusteella selvästi suurempaa. Lisäksi vedenpuhdistus on tällaisessa pajukosteikossa jo sinänsä tärkeää. Tässä tapauksessa, kun rakenteesta tehtiin

mahdollisimman vesitiivis, se kasvatti kustannuksia. Niemi (2014) mukaan pajukosteikon vuotuiset investointi- ja ylläpitokustannukset hehtaaria kohden olisivat 638 €/ha/a 10 ha kosteikolla, jonne vedet johdettaisiin kesäisin. Tälle 10 ha alueelle voitaisiin johtaa ainakin 2100 m³ jätevettä/vrk ja todennäköisesti enemmänkin, sillä Torangin pajukosteikolle kesällä 2018 pumpattu 23 mm kuormitus ei vielä vaikuttanut maksimilta. Tällöin jos esim. typpikuormitus on olisi 25,4 kg/a /0,035 ha eli 726 kg/ha/a ja siitä saataisiin poistettua 78 %, niin kuin kesällä 2017 Torangin pajukosteikolla saatiin, niin poistetun typpikilon hinnaksi tulisi 1,1 €/kg.

Jätevesikäsittelyllä ei havaittu olevan tilastollisesti merkitsevää vaikutusta mikrobiyhteisöjen monimuotoisuuteen. Selkeitä tilastollisesti merkitseviä eroja mikrobiyhteisöjen välillä oli eri pajulajikkeilla. Varsinkin lajirikkaan Gudrunin mikrobiyhteisö erosi useissa testeissä muiden pajulajien yhteisöistä selkeästi. Esimerkiksi yksittäisistä mikrobeista Gudrunillakin runsaana esiintyneen Chloroflexin määrään juuressa havaittiin lajikkeella olevan tilastollisesti erittäin merkittävä vaikutus ($p < 0,001$). Lisäksi saatiin viitteitä mahdollisista verson biomassan (g) ja mikrobien suhteellisen määrän (%) välisistä korrelaatioista. Esimerkiksi Gudrunilla, Klaralla ja Torangin maataisella biomassan kasvaessa Pezizales-sienien osuuden muista sienitaksoneista havaittiin kasvavan.

Pajukosteikon ja puhtaan kontrollimaan välillä mikrobiyhteisöissä ei havaittu tilastollisesti merkitseviä eroja. Selkeitä eroja mikrobiyhteisöissä oli eri pajulajikkeiden välillä. Erityisesti Gudrunin mikrobiyhteisö erosi useissa testeissä muiden pajulajien yhteisöistä. Yksittäisistä testatuista mikrobiryhmistä havaittiin, että esimerkiksi Gudrunillakin runsaana esiintyneen Chloroflex-bakteeriryhmän määrä juuressa riippui pajulajikkeesta. Aiemmissä tutkimuksissa Chloroflex-ryhmän runsauden on todettu korreloivan positiivisesti typen määrän kanssa (Zhang *et al.* 2013). Siten Chloroflexiä runsaasti ilmentävillä pajulajikkeilla typen saanti olisi mahdollisesti ollut parempaa. Runsaas typen määrä oletettavasti parantaa biomassan tuotantoa, mutta positiivista korrelaatiota varren biomassalle ja Chloroflexin määrälle ei havaittu. Eniten bakteeria löytyi pajukosteikolla kasvaneilta Gudrunilta ja Torangin maataiselta. Näistä Gudrun-näytteillä olivat suurimmat biomassat, kun taas Torangin maataisella kaikista lajikkeista alhaisimmat. Aineiston ja suoritettujen analyysien perusteella, ei voi sanoa onko Chloroflexin erilainen ilmeneminen lajikkeissa missä määrin näille lajikkeille ominaista ja kuinka paljon siihen vaikuttavat ravinteet tai muut ympäristötekijät.

Verson biomassan kasvaessa Pezizales-sieniryhmän määrän havaittiin kasvavan pajukosteikolla kasvaneilla Gudrunilla ja Torangin maatiAISella. Pezizales-lahkon kotelosienien on havaittu esiintyvän usein runsaina häirityissä olosuhteissa, joita voivat aiheuttaa esimerkiksi voimakas ravinnelisäys, raskasmetallit tai muut epäpuhtaudet (Gehring *et al.* 1998; Saravesi *et al.* 2015). Mahdollisesti jäteveden ravinteet ovat lisänneet Pezizales-ryhmän sienien esiintymistä parantaen kasvin biomassan tuottoa, kun kasvin ei ole tarvinnut satsata sieniosakkaan ansiosta niin vahvasti juurakkoon ja ravinteiden ottoon.

Yleisesti ottaen tarkkailutulosten perusteella pajukosteikko vaikutti hyvin sopivan ravinteiden puhdistukseen myös pohjoisissa olosuhteissa. Kasvustoksi kannattaisi ajatella sekakasvustoa, jotta välttyttäisiin mm ruoste-
tuhoilta, ja niin että yhtenä lajikkeena olisi Gudrun, jolla oli tässä testauksessa paras biomassan tuotto. Toisena voisi olla esim. Karin, jonka biomassan tuotto oli tässä testauksessa vasta kolmanneksi suurin, mutta Luulajassa sille on saatu jopa Gudrunia parempi biomassantuotto ja se ei vaikuttanut olevan yhtä herkkä talvituhonhoille. Winterin osalta vastaavaa tietoa ei pystytä vielä tässä saamaan, koska istutukset tehtiin vasta 2018. Pelkästään hakekäytön kannalta kahden ensimmäisen vuoden biomassan tuoton osalta pajukosteikon käyttö ei olisi taloudellisesti järkevää. Koska biomassan tuotto vain lisääntyy seuraavina vuosina, ja korjuu olisi 3-5 vuoden kuluttua, se voi jo kasvattaa hyötysuhdetta, mutta tätä biomassan tuottoa ei hankkeen aikana ehdi saamaan selville. Joka tapauksessa jätevesikastelulla parannettiin selvästi biomassan tuottoa, ja pajukosteikolla saatiin selvästi poistettua esim. tyyppiä. Pajukosteikolla on kokeiltu vain sulan maan ajan vedenjohtamista, koska pajujen kasvun kannalta lyhyessä hankkeessa, pajuille tuli varmistaa juurtumis- ja kasvuunläh-
törauha. Pajut pystyisivät todennäköisesti haihduttamaan jonkun verran myös talvella varressa olevien korkkihuokosien kautta ja puhdistamaan ravinteita, ja tätä olisi hyvä selvittää tulevaisuudessa talviaikaisen vesienkäsittelymahdollisuuksien selvittämiseksi.

2.5 LÄHTEET

- Afzal, M., Khan, Q.M. & Sessitsch A. (2014). “Endophytic Bacteria: Prospects and Applications for the Phytoremediation of Organic Pollutants.” *Chemosphere* 117 (1): 232–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.078>.
- Bacon, C.W. & White, J.F. (2000). *Microbial Endophytes*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Bais, H.P., Weir, T.L., Perry, L.G., Gilroy, S. & Vivanco, J.M. (2006). The Role of Root Exudates in Rhizosphere Interactions with Plants and Other Organisms. *Annual Review of Plant Biology*. Vol. 57. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.57.032905.105159>.
- Bedard, D.L. (2008). A Case Study for Microbial Biodegradation: Anaerobic Bacterial Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls - From Sediment to Defined Medium. *Annual Review of Microbiology*. Vol. 62. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.62.081307.162733>.
- Bhattacharjee, R.B., Singh, A. & Mukhopadhyay, S.N. (2008). “Use of Nitrogen-Fixing Bacteria as Biofertiliser for Non-Legumes: Prospects and Challenges.” *Applied Microbiology and Biotechnology* 80 (2): 199–209. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1567-2>.
- Caporaso, J.G., Kuczynski, J., Stombaugh, J., Bittinger, K., Bushman, F.D., Costello, E.K., Fierer, N. *et al.* (2010). “QIIME Allows Analysis of High-Throughput Community Sequencing Data.” *Nature Methods* 7 (5): 335–36. <https://doi.org/10.1038/nmeth.f.303>.
- Compant, S., Clément, C. & Sessitsch A. (2010). “Plant Growth-Promoting Bacteria in the Rhizo- and Endosphere of Plants: Their Role, Colonization, Mechanisms Involved and Prospects for Utilization.” *Soil Biology and Biochemistry* 42 (5): 669–78. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.11.024>.
- Correa, P.A., Lin, L., Just, C.L., Hu, D., Hornbuckle, K.C., Schnoor, J.L. & Van Aken, B. (2010). “The Effects of Individual PCB Congeners on the Soil Bacterial Community Structure and the Abundance of Biphenyl Dioxygenase Genes.” *Environment International* 36 (8): 901–6. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.07.015>.
- Dimitriou, A. & Aronsson, P. (2005). Willows for energy and phytoremediation in Sweden. *Unasylva* 221, 56, s. 47-50.
- Gaiero, J.R., McCall, C.A., Thompson, K.A., Day, N.J., Best, A.S. & Dunfield, K.E. (2013). “Inside the Root Microbiome: Bacterial Root Endophytes and Plant Growth Promotion.” *American Journal of Botany* 100 (9): 1738–50. <https://doi.org/10.3732/ajb.1200572>.
- Gehring, C.A., Theimer, T.C., Whitham, T.G. & Keim, P. (1998). “Ectomycorrhizal Fungal Community Structure of Pinyon Pines Growing in Two Environmental Extremes.” *Ecology* 79 (5): 1562–72. [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(1998\)079\[1562:EFCSOP\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9658(1998)079[1562:EFCSOP]2.0.CO;2).
- Hartmann, A., Rothballer, M. & Schmid, M. (2008). “Lorenz Hiltner, a Pioneer in Rhizosphere Microbial Ecology and Soil Bacteriology Research.” *Plant and Soil* 312 (1–2): 7–14. <https://doi.org/10.1007/s11104-007-9514-z>.
- Hayat, R., Ali, S., Amara, U., Khalid, R. & Ahmed, I. (2010). “Soil Beneficial Bacteria and Their Role in Plant Growth Promotion: A Review.” *Annals of Microbiology* 60 (4): 579–98. <https://doi.org/10.1007/s13213-010-0117-1>.
- Heijden, E.W. Van der. (2001). “Differential Benefits of Arbuscular Mycorrhizal and Ectomycorrhizal Infection of *Salix Repens*.” *Mycorrhiza* 10 (4): 185–93. <https://doi.org/10.1007/s005720000077>.

- Hytönen, J., Saarsalmi, A. (2009). Long-term biomass production and nutrient uptake of birch, alder and willow plantations on cut-away peatland. *Biomass Bioenerg.* 33, 1197-1211.
- Kõljalg, U., Nilsson, R.H., Abarenkov, K., Tedersoo, L., Taylor, A.F.S., Bahram, M., Bates, S.T. *et al.* (2013). "Towards a Unified Paradigm for Sequence-Based Identification of Fungi." *Molecular Ecology* 22 (21): 5271–77.
<https://doi.org/10.1111/mec.12481>.
- Kuffner, M., Puschenreiter, M., Wieshammer, G., Gorfer, M. & Sessitsch, A. (2008). "Rhizosphere Bacteria Affect Growth and Metal Uptake of Heavy Metal Accumulating Willows." *Plant and Soil* 304 (1–2): 35–44. <https://doi.org/10.1007/s11104-007-9517-9>.
- Marschner, P. (2011). *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants: Third Edition*. Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants: Third Edition. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-63043-9>.
- Martiny, J.B.H., Bohannan, B.J.M., Brown, J.H., Colwell, R.K., Fuhrman, J.A., Green, J.L., Horner-Devine, M.C. *et al.* (2006). "Microbial Biogeography: Putting Microorganisms on the Map." *Nature Reviews Microbiology* 4 (2): 102–12.
<https://doi.org/10.1038/nrmicro1341>.
- Míguez, A.M. De, Águeda, B., Sáez, R., Sánchez, S. & Parladé, J. (2016). "Diversity of Ectomycorrhizal Thelephoraceae in Tuber Melanosporum-Cultivated Orchards of Northern Spain." *Mycorrhiza* 26 (3): 227–36. <https://doi.org/10.1007/s00572-015-0665-0>.
- Moore, D., Robson, G.D. & Trinci, A. P. J. (2011). *21st Century Guidebook to Fungi*. Cambridge University Press.
<https://oula.finna.fi/Record/oula.1379784>.
- Morris, S.A., Radajewski, S., Willison, T.W. & Murrell, J.C. (2002). "Identification of the Functionally Active Methanotroph Population in a Peat Soil Microcosm by Stable-Isotope Probing." *Applied and Environmental Microbiology* 68 (3): 1446–53.
<https://doi.org/10.1128/AEM.68.3.1446-1453.2002>.
- Niemi, A (2014). *Energiapajun viljely ja käyttö vesien puhdistuksessa - teknis-taloudellinen tarkastelu*. Jyväskylän yliopisto, Pro gradu –tutkielma.
- Peacock, L., Hunter, T., Turner, H., Brain, B. (2001). Does host genotype diversity affect the distribution of insect and disease damage in willow cropping systems. *J. Appl. Ecol.* 38, 1070–1081.
- Rastas Amofah, L., Mattsson, J., Hedström, A. (2012). Willow bed fertigated with domestic wastewater to recover nutrients in subarctic climates. *Ecol. Eng.* 47, 174– 181
- Quast, C., Pruesse, E., Yilmaz, P., Gerken, J., Schweer, T., Yarza, P., Peplies, J. & Glöckner, F.O. (2013). "The SILVA Ribosomal RNA Gene Database Project: Improved Data Processing and Web-Based Tools." *Nucleic Acids Research* 41 (D1).
<https://doi.org/10.1093/nar/gks1219>.
- R Development Core Team (2008). *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.
- Rosenblueth, M., & Martínez-Romero, E. (2006). "Bacterial Endophytes and Their Interactions with Hosts." *Molecular Plant-Microbe Interactions* 19 (8): 827–37. <https://doi.org/10.1094/MPMI-19-0827>.
- Saravesi, K., Aikio, S., Wäli, P.R., Ruotsalainen, A.L., Kaukonen, M., Huusko, K., Suokas, M. *et al.* (2015). "Moth Outbreaks Alter Root-Associated Fungal Communities in Subarctic Mountain Birch Forests." *Microbial Ecology* 69 (4): 788–97.
<https://doi.org/10.1007/s00248-015-0577-8>.

- Sun, L.-N., Zhang, Y.-F., He, L.-Y., Chen, Z.-J., Wang, Q.-Y., Qian, M. & Sheng, X.-F. (2010). "Genetic Diversity and Characterization of Heavy Metal-Resistant-Endophytic Bacteria from Two Copper-Tolerant Plant Species on Copper Mine Wasteland." *Bioresource Technology* 101 (2): 501–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.011>.
- Timonen, S. & Valkonen, J. (2013). *Sienten Biologia*. Helsinki: Gaudeamus.
- Trowbridge, J. & Jumpponen, A. (2004). "Fungal Colonization of Shrub Willow Roots at the Forefront of a Receding Glacier." *Mycorrhiza* 14 (5): 283–93. <https://doi.org/10.1007/s00572-003-0264-3>.
- Vestberg, M. (2007). *Mycorrhiza commercialized in Finland. Sadonkorjuu-Tutkittua puutarhatuotantoa 2003-2005: Harvest-Horticultural Research Results 2003-2005/Saila Karhu (toim. ed.)*.
- Yang, C.-H. & Crowley, D.E. (2000). "Rhizosphere Microbial Community Structure in Relation to Root Location and Plant Iron Nutritional Status." *Applied and Environmental Microbiology* 66 (1): 345–51. <https://doi.org/10.1128/AEM.66.1.345-351.2000>.
- Zhang, X., Chen, Q. & Han, X. (2013). "Soil Bacterial Communities Respond to Mowing and Nutrient Addition in a Steppe Ecosystem." *PLoS ONE* 8 (12). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0084210>.

3. Osatehtävä 3: Lietteen raskasmetallien poiston taloudellisimmat vaihtoehdot

3.1 HANKESUUNNITELMAN MUKAISET TAVOITTEET

Osatehtävässä 3 tavoitteena on hankesuunnitelman mukaisesti selvittää, mitä tekniikoita ja menetelmiä tällä hetkellä käytetään raskasmetallien poistoon jätevesilietteestä ja muista kiintoainesta sisältävistä materiaaleista/massoista, esim. teollisuuden metallipitoisista prosessi- ja jätevesistä. Lisäksi selvitetään veteen liuenneena olevien metallien poistomenetelmien soveltuvuus lietteen puhdistukseen raskasmetalleista. Pieninä pitoisuuksina esiintyvien metallien onlinemittausmenetelmien soveltuvuutta hulevesien ja jätevesilaitosten vesien (mm. lietteen rejektivedet) raskasmetallien mittaamiseen kartoitetaan myös tutkimuksessa. Tutkimuksessa pyritään myös arvioimaan hankkeessa tutkittavien raskasmetallien poistomenetelmien tehokkuutta verrattuna muihin olemassa oleviin puhdistusmenetelmiin. Tarkastelussa verrataan teknistä toteutettavuutta ja puhdistustehokkuutta, taloudellisuutta sekä menetelmien ympäristöystävällisyyttä. Tässä yhteydessä arvioidaan myös metallien talteenottomahdollisuuksia.

Selvityksen perusteella arvioidaan, onko taloudellisesti kannattavampaa poistaa metallit jo hulevesien keruuvaiheessa ennen kuin ne konsentroituvat lietteeseen, vai onko järkevämpää toteuttaa puhdistus erikseen lietteestä ja lietteen käsittelyn rejektivesistä. Tarkastelussa huomioidaan vedenpuhdistuslaitokselle tulevien hulevesien määrä vs. puhdistusta vaativien fraktioiden (liete ja rejektivedet) määrä ja erilaisten puhdistusmenetelmien soveltuvuus kuhunkin kohteeseen. Raskasmetallien osuuksista jätevesi vs. lietteeseen saostunut osuus on olemassa tutkimustietoa, jota tässä voidaan hyödyntää.

3.2 TAUSTAA

3.2.1 Raskasmetallit jätevesilietteissä

Tietyt raskasmetallit, kuten kupari (Cu), kromi (Cr) ja sinkki (Zn), ovat tärkeitä hivenaineita ja eliöt tarvitsevat niitä vähäisiä määriä kasvamiseen. Toisaalta raskasmetallit ovat haitallisia ihmisille ja eliöille riippuen raskasmetallista ja niiden pitoisuuksista. (Metcalf & Eddy 2003, 77) Raskasmetallit voivat kerääntyä mm. vesistöjen sedimentteihin tai maaperään, sillä ne eivät häviä luonnossa. Raskasmetalleja voi esiintyä luontaisesti maaperässä, mutta ihmisen toiminta voi edesauttaa niiden leviämistä ja niille altistumista. (Tchounwou *et al.* 2012) Taulukossa 3.1 on esitetty arseenin ja eräiden raskasmetallien ominaisuuksia. Arseni ei ole raskasmetalli vaan se luetaan puolimetalliksi, mutta sillä on raskasmetallien kaltaisia ominaisuuksia.

Taulukko 3.1. Arseenin ja raskasmetallien ominaisuuksia (mukaillen Makkonen, 2015).

Metalli	Välttämätön eliöille	Ominaisuudet
Arseni	ei	Biokertyvä, vesieliöille myrkyllinen, mutageeninen, karsinogeeninen
Elohopea	ei	Biokertyvä, erittäin myrkyllinen
Kadmium	ei	Biokertyvä, myrkyllinen, karsinogeeninen
Kromi	kyllä	Myrkyllinen, karsinogeeninen, kudoksia syövyttävä
Kupari	kyllä	Myrkyllinen, biokertyvä, nitrifikaatiota inhiboiva
Lyijy	kyllä	Myrkyllinen, biokertyvä
Nikkeli	kyllä	Myrkyllinen korkeina pitoisuuksina, vesieliöille myrkyllinen
Sinkki	kyllä	Mahdollisesti biokertyvä

Raskasmetallipitoisuuksille on asetettu raja-arvoja mm. lannoitteissa, joista raskasmetallit voivat siirtyä ihmisiin pelloilla kasvatetun ravinnon kautta. Maa- ja metsätalousministeriön lannoitevalmisteita koskevassa asetuksessa (MMM 24/11) on määritelty raja-arvot raskasmetallipitoisuudelle ja arseenille epäorgaanisessa lannoitteessa. Käytettäessä lietettä tai lieteseoksia maanviljelyksessä suurimmat sallitut raskasmetallipitoisuudet on määritetty valtioneuvoston päätöksessä 282/1994. Jätevesilietteiden raskasmetallipitoisuudet voivat estää sen hyötykäytön lannoitevalmisteena maisemoinnissa, viherrakentamisessa tai maataloudessa. Edellä mainitut raja-arvot on esitetty taulukossa 3.2.

Taulukko 3.2. Maa- ja metsätalousministeriön lannoitevalmisteasetuksessa (MMMa 24/11) määritetyt raja-arvot arseenille ja raskasmetalleille epäorgaanisessa lannoitteessa. Valtioneuvoston päätöksessä (VNp 282/1994) puhdistamolietteen käytöstä maataloudessa on määritetty raskasmetallien raja-arvot maanviljelyksessä käytettävälle lietteelle (nykyisin korvattu VNa 179/2012*).

Metalli	Lannoitevalmisteasetus MMMa 24/11 Pitoisuus (mg/kg kuiva-ainetta)	VNp 282/1994 Pitoisuus (mg/kg)
Arseeni	25	
Elohopea	1,0	1,0
Kadmium	1,5	1,5
Kromi	300	300
Kupari	600	600
Lyijy	100	100
Nikkeli	100	100
Sinkki	1500	1500

*Valtioneuvoston päätös puhdistamolietteen käytöstä maataloudessa (282/1994) kumottiin uuden jätelain ja jäteasetuksen voimaan tullessa (VNa 179/2012), ja siinä lannoitevalmistekäyttöä koskevat kohdat siirrettiin lannoitevalmistelainsäädäntöön. Puhdistamolietteen käytöstä, silloin kun sitä käytetään lannoitevalmisteena maataloudessa, säädetään jatkossa lannoitevalmistelainsäädännössä. Näin jäte- ja lannoitevalmistelainsäädännön aikaisemmat päällekkäisyydet ja ristiriitaisuudet poistuivat.

3.2.2 Ravinteet jätevesilietteissä

Mineraalisten lannoitteiden korvaaminen kierrätysravinteilla on nousemassa yhä tärkeämmäksi ympäristöky-symykseksi mm. siksi, että maailman mineraalisten fosforivarantojen on arvioitu riittävän nykyisellään noin sadaksi vuodeksi. Lisäksi raakafosfaatti on määritelty EU:ssa 20 kriittisen materiaalin joukkoon. Jätevesiliet-teet sisältävät ravinteita, kuten fosforia ja typpeä. Jätevedenpuhdistamoille tuleva jätevesi sisältää fosforia noin 8,8 mg/l (Säylä ja Vilpas, 2012). Myös ulkomaisessa tutkimuksessa jätevedenpuhdistamolle tulevan ve-den fosforipitoisuuden on arvioitu olevan 4–16 mg/l. (Euroopan komissio, 2015; Mulchandani ja Westerhoff 2016; Rittmann *et al.* 2011)

Fosforin hyötykäytön ongelmana on, että kunnallisten jätevesilietteiden sisältämä fosfori on usein sitoutunut niukkaliukoisiin fosforisuoloihin, jotka eivät ole kasveille helposti hyödynnettävässä muodossa. Fosforin liukoisuuteen vaikuttavat fosforin saostuskemikaalit ja niiden käyttömäärät. Toisaalta lietteitä hyödynnettäessä kompostointi ja mädätys vaikuttavat lietteen typpipitoisuuteen heikentäen lannoitteen ominaisuuksia. (Vesilaitosyhdistys, 2013; Uusiouutiset, 2010)

Fosforin hyötykäyttö lietteestä on tulossa kansainvälisesti entistä merkittävämmäksi lainsäädännön muutosten takia. Esimerkiksi Ruotsissa on asetettu tavoite, että vuoteen 2015 mennessä 60 % jäteveden sisältämästä fosforista käytetään hyödyksi. Saksassa on suunniteltu lainsäädännön muutoksia, joilla vähennetään fosforin hävikkiä. Alankomaissa puolestaan on otettu käyttöön fosfaatin arvoketjua koskeva sopimus, jossa eri toimijat ovat sitoutuneet käyttämään kierrätettyä fosforia tuotantoprosesseissaan. (Euroopan komissio, 2013) Lisäksi Sveitsissä on ohjattu lainsäädännöllä käyttämään yhdyskuntalietteen fosforia vuoden 2016 alusta lähtien (Repo, 2016).

Koska fosforin kierrätys lisääntyy kansainvälisesti edellä mainittujen lainsäädännöllisten uudistusten myötä, niin myös raskasmetallien erotus jätevesilietteestä tulee nousemaan entistä tärkeämmäksi. Näin taataan, että raskasmetallien kulkeutuminen ravintoketjuun olisi vähäistä ja lietteiden raskasmetallipitoisuudet eivät estäisi fosforin kierrätystä.

3.3 JÄTEVESIEN JA HULEVESIEN RASKASMETALLILÄHTEITÄ

3.3.1 Jätevesien raskasmetallit

Raskasmetalleja päätyy vesiin ja lietteisiin teollisuudesta ja muista pistemäisistä lähteistä. Raskasmetallien vähentäminen näistä lähteistä voi olla haastavaa, sillä pistemäisten lähteiden tunnistaminen ei aina ole mahdollista. Raskasmetalleja päätyy vesiin myös hajapäästöinä laajoista päästölähteistä, joista esimerkkinä voidaan mainita kupariset vesiputket tai lyijyn käyttö bensiinissä (Marchioretto, 2003). Lyijyllistä bensiiniä käytettiin Suomessa vuoteen 1993 asti (Hakkarainen 1993).

Raskasmetallien määrään jätevesilietteessä voidaan ennaltaehkäisevästi vaikuttaa jo jätevesien syntypaikalla esimerkiksi kotitalouksissa ja teollisuudessa. Koska raskasmetallien päätymistä vesistöihin ei voida täysin ennaltaehkäistä, yhtenä vaihtoehtona on erottaa niitä jätevedenpuhdistamoilla. Tässä raportissa on tarkasteltu lietteiden raskasmetallien erotusmenetelmiä tarkemmin kappaleessa 3.6.

Raskasmetallien pitoisuudet jätevesissä ovat olleet merkittävä haitta aikaisemmin, mutta niiden pitoisuudet ovat pienentyneet 70-luvulta lähtien. Tähän on vaikuttanut haitta-aineiden poistaminen jo niiden syntypaikoilla. Teollisuus, lentokentät, kotitaloudet sekä hulevedet ovat jätevedenpuhdistamoille päätyvien haitta-aineiden lähteitä. Raskasmetallien lisäksi muita jätevedenpuhdistamolla syntyvien lietteiden ongelmakomponentteja ovat mm. lääkeainejäämät, palonestoaineet ja elektroniikkateollisuuden yhdisteet. (Vesilaitosyhdistys, 2013)

Aikaisemmin lannoitteissa käytettiin ulkomailta tuotua fosfaattia, joka lisäsi peltojen kadmiumpitoisuuksia, ja siten se on voinut vaikuttaa osaltaan myös lietteisiin päätyvän kadmiumin pitoisuuksiin. Nykyään käytettävässä kotimaista fosfaattia kadmiumpitoisuudet eivät ole ongelma lannoitteissa. Muita vesien kadmiumlähteitä ovat paperiteollisuus, kaivos- ja metalliteollisuus, kaatopaikkojen suotovedet ja autojen pesu. (Nykänen-Kurki *et al.* 2001; Vesilaitosyhdistys 2014)

Myös elohopean päätymistä vesiin on onnistuttu vähentämään. Aikaisemmin hammaslääkärin käyttämistä amalgaamipaikka-aineista tuli päästöjä jätevedenpuhdistuslaitokselle, mutta tilanne on muuttunut amalgaamipaikkojen käytön vähentyessä. Elohopeaa päätyy vesiin pääasiassa paperiteollisuudesta, kaivos- ja metalliteollisuudesta sekä kaatopaikkojen suotovesistä, mutta elohopeapitoisuudet pintavesissä voivat lisääntyä myös kaukolaskeuman takia. (Nykänen-Kurki *et al.* 2001; Vesilaitosyhdistys, 2014)

Jätevesien sisältämien nikkelpitoisuuksien lähteitä ovat mm. nikkeliä sisältävien metalliseoksien käyttö, kaivosteollisuus, vedenkäsittelyssä käytettävät saostuskemikaalit ja nikkelin jalostaminen. Lyijypäästöjä voivat aiheuttaa esimerkiksi juotosmetallit, ruuti, sähkö- ja telekaapelit, maalit ja korroosionestoaineet. Lisäksi jätevedenpuhdistamoille tulevassa vedessä on havaittu olevan hieman kohonneita nikkeli- ja lyijypitoisuuksia, jos alueella on sijainnut lentokenttä tai satama. (Vesilaitosyhdistys, 2014)

Suomessa jätevedenpuhdistamoilla yhden raskasmetallipitoisen ainevirran muodostavat myös puhdistusprosessiin syötettävät kemikaalit, jotka sisältävät epäpuhtauksina raskasmetalleja. Esimerkiksi fosforin saostukseen käytetyt ferro- ja ferrisulfaatti tai sammutettu kalkki, jota käytetään pH:n säätöön, voivat lisätä raskasmetallipitoisuuksia. Raskasmetallit päätyvät lopulta käsiteltyyn jäteveeseen ja kuivattuun lietteeseen. (Laukkanen, 2006) Myös rakennusmateriaalien korroosio ja kuluminen aiheuttavat raskasmetallipäästöjä vesiin (Kuntaliitto, 2012). Taulukossa 3.3 on esitelty arseenin ja raskasmetallien päästölähteitä vesiin.

Taulukko 3.3. Arseenin ja raskasmetallien päästölähteitä vesiin (mukaillen Makkonen, 2015; Vesilaitosyhdistys, 2014).

Metalli	Vesiin päätyvien metallien lähteitä
Arseeni	Metalliteollisuus, puun kyllästämöt, polttoprosessit
Elohopea	Paperi-, metalli-, kaivos- ja kloorialkaliteollisuus, kaatopaikkojen suotovedet, hammashuollon käyttämät amalgaamipaikat
Kadmium	Metalliteollisuus, maalit, lannoitteet, autopesulat
Kromi	Metalliteollisuus
Kupari	Autopesulat, metalliteollisuus, painoteollisuus
Lyijy	Autopesulat, maaliteollisuus, juotosmetallit, kaapelit, painoteollisuus
Nikkeli	Metalliteollisuus, elektroniikkateollisuus, saostuskemikaalit
Sinkki	Metalliteollisuus, kaatopaikat

Ihmisen terveyden ja ympäristön suojelemiseksi on laadittu ympäristölaatonormi eli EQS-arvo vesiympäristölle haitallisille aineille pintavedessä, sedimentissä tai eliöstössä. EQS-arvoa ei tulisi ylittää. Niina Vienon johtamassa selvityksessä on todettu, että jätevedenpuhdistamoille tuleva vesi on joissain tapauksissa ylittänyt raskasmetallien osalta EQS-arvoja. Aineistona tutkimuksessa oli 31 jätevedenpuhdistamolle tulevat vesivirrat, joissa kadmiumin EQS-arvo ($0,08 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) ylittyi kahdeksalla puhdistamolla, lyijyn ($>1,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) kahdella puhdistamolla ja nikkelin ($>20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) kuudella puhdistamolla. (Vesilaitosyhdistys, 2014) Kohonneet haitta-aineiden pitoisuudet jätevedenpuhdistamolle tulevassa vedessä voivat luonnollisesti nostaa myös muodostuvan lietteen raskasmetallipitoisuuksia.

3.3.2 Hulevesien raskasmetallit

Hulevesiä muodostuu sade- ja sulamisvesistä, jotka eivät imeydy maaperään rakennetuilla alueilla. Teiden päällystäminen ja rakentaminen lisäävät hulevesien muodostumista, sillä vesien imeytyminen maaperään estyy. Hulevedet ovat verrattain puhtaita vesiä, eivätkä ne aina vaadi puhdistusta. Tästä huolimatta hulevedet voivat silti sisältää kohonneita haitta-ainepitoisuuksia. Haitallisia aineita voivat olla mm. ravinteet, sulfaatti, kloridi, polysykliset aromaattiset hiilivedyt (PAH), haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) ja metallit sekä raskasmetallit. Raskasmetallit voivat päätyä hulevesiin erilaisista lähteistä, kuten liikenteestä (jarrut, renkaat, öljyvuodot), teollisuudesta, peltikatoilta tai ilmakehästä. Esimerkiksi teiden suolaus edistää metallien liukeneamista ajoneuvoista talvisin, ja näin sulamis- ja hulevesien raskasmetallipitoisuudet voivat kasvaa. (Valtanen, 2015; Davis *et al.* 2001)

Hulevesien hallinnan yhtenä tavoitteena on vähentää niiden johtamista jätevesiviemäriin (L682/2014), ja siksi vesihuoltolaissa on kielletty hulevesien johtaminen jätevesiviemäriin. Poikkeuksen muodostavat alueet, joilla ei ole erillistä hulevesiviemäriä, tai jos jätevesiviemäri on rakennettu ennen vuotta 2015 ja viemäriin sekä vesihuoltolaitoksen kapasiteetti on riittävä myös hulevesille. (L681/2014, 17§) Lain avulla pyritään vähentämään jätevedenpuhdistamoilla käsiteltävien vesien määrää. Hulevesiä varten on rakennettu hulevesiviemäreitä sekaviemäreiden rinnalle, mutta vanhoilla keskusta-alueilla erillisviemärit kuitenkin puuttuvat. Esimerkiksi Kouvolassa 65 %, Heinolassa 40–50 % ja Kokemäellä 30 % jätevedenpuhdistamoille tulevasta vedestä on hule-, vuoto- tai kuivatusvesiä. (Kouvolan vesi, 2016; Kokemäen vesihuolto, 2016; Itä-Suomen ympäristölupavirasto, 2004) Näin ollen hulevedet voivat kattaa huomattavan osuuden tulevasta vedestä ja kuormittaa

turhaan jätevedenpuhdistamoita. Siksi hulevesien johtamista puhdistamoille halutaan vähentää. Lisäksi on arvioitu, että ilmastonmuutoksen seurauksena sademäärät tulevat Suomessa lisääntymään, mikä voi myös lisätä muodostuvien hulevesien määrää (Kuntaliitto, 2012).

Yleisenä tavoitteena on, että rakentaminen ei vaikuttaisi muodostuvien hulevesien määriin, ja saavutettaisiin luonnonmukainen veden kiertokulku. Esimerkiksi luonnon alueilla sadannasta imeytyy maaperään pintakerros- ja pohjavesivaluntana yhteensä noin 50 % ja pintavaluntana poistuu noin 10 %, kun taas kaupunkiympäristössä vedestä imeytyy maaperään noin 15 % ja pintavaluntana poistuu noin 55 %. Loput vedestä poistuu haihduntana, mikä on merkittävä tekijä varsinkin kesäaikana. (Kuntatekniikan keskus ja Vantaan kaupunki, 2014)

Hulevesiä voidaan hallita viivytämällä niiden kulkeutumista altainen, tulvaniittyjen tai painanteiden avulla, jolloin vedet voivat imeytyä maaperään tai haihtua ilmaan. Nykyään on kehitetty myös vettä läpäiseviä pintamateriaaleja, joita voidaan käyttää esimerkiksi pysäköintialueilla vähentämään hulevesien muodostumista. (Kuntatekniikan keskus ja Vantaan kaupunki, 2014) Teollisuusalueilla voidaan käyttää hulevesien puhdistukseen esikäsitelymenetelmiä, joita ovat hiekan- ja öljynerotuskaivot, tasaasaltaat, kasvillisuuden peittämät alueet, laskeutusaltaat ja viherpainanteet. (Kuntatekniikan keskus ja Vantaan kaupunki, 2014) Hulevesien hallintaan voidaan rakentaa myös viivytytyslampia. Lisäksi myös lievästi tai voimakkaasti likaantuneita hulevesiä, jotka ovat peräisin esimerkiksi teollisuusalueilta tai vilkkailta kulkuväyliltä, voidaan käsitellä biopidätyskäsitoilla, jotka voivat pidättää jopa 100 % raskasmetalleista tasaten samalla virtaamia. Biopidätysaltaat koostuvat kasvillisuudesta, biologisesti aktiivisesta kate- ja humuskerroksesta sekä savi- ja hiekkakerroksesta. (Kuntaliitto, 2012)

3.4 MUODOSTUVAT LIETEMÄÄRÄT JA LIETTEIDEN HYÖTYKÄYTTÖ

Lietettä on arvioitu muodostuvan Suomessa vuosittain noin 23 miljoonaa tonnia, josta 93 % on lantaa. (Sitra, 2007) Erään arvion mukaan Suomessa vesihuollossa ja yhdyskuntien jätevedenpuhdistamoilla syntyy lietettä noin miljoonaa tonnia vuodessa, joka vastaa kuivapainoltaan noin 160 000 tonnia (Laitinen *et al.* 2014). EU:ssa lietteiden tuotantomäärät ovat lisääntyneet yhdyskuntajätevesien käsittelyä koskevan direktiivin (91/271/ETY) käyttöönoton seurauksena.

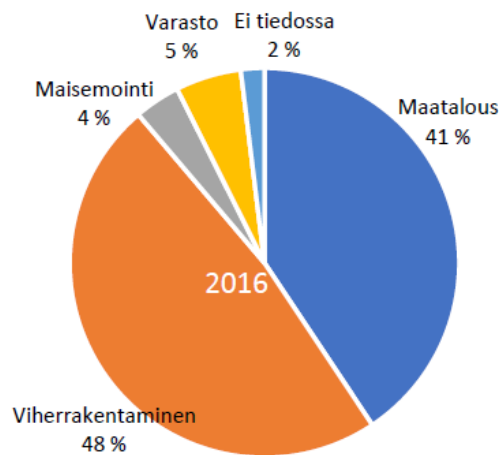
Maailmanlaajuisesti tarkasteltuna jätevesilietteitä syntyy merkittäviä määriä. Esimerkiksi Kiinassa syntyy jätevedenpuhdistamoilla vuosittain 34 miljoonaa kuutiota puhdistamolietettä, jonka kuiva-ainepitoisuus on 80 %. (Xu *et al.* 2017) Taulukossa 3.4 on esitetty esimerkkejä jätevesilietteiden määristä ja niiden sisältämistä haitta-aineiden pitoisuuksista eräissä valtioissa. Suomessa puhdistamolietteiden sisältämät raskasmetallipitoisuudet ovat kansainvälisesti keskimääräistä alhaisempia (Vesilaitosyhdistys, 2013).

Taulukko 3.4. Esimerkkejä jätevesiliettemääristä ja lietteen kadmiumin, kromin ja lyijyn pitoisuuksista maittain (mukaillen Pathak *et al.* 2009).

Maa	Lietemäärä (tonnia kuiva-ainetta)	Vuosi	Kadmium mg/kg kuiva-ainetta	Kromi mg/kg kuiva-ainetta	Lyijy mg/kg kuiva-ainetta
Kiina	4 000 000	2000	2,3–10	45,8–78,4	57,5–109
Tanska	140 000	2002			
Suomi	160	2005			
Ranska	1172	2005			
Saksa	99	2005	1,5	50	67,7
Hong-Kong	170 000	2006	-	663	52,5–57
Irlanti	113	2005			
Luxembourg	166	2005			
Espanja	160	2005	2,37–18,3	54,4–3809	167–223
Iso-Britannia	2 180 000	2006	3,5	159,5	221,5
Yhdysvallat	8 000 000	2000	25	178	170

Tähän asti yhdyskuntien jätevesilietteitä on hyödynnetty Suomessa pääasiassa viherrakentamisessa, kaatopaikkojen maisemoinnissa ja maataloudessa. Lietteen hyötykäyttöä koskevaa tilastointia vaikeuttaa se, että

samaa lietettä voidaan käsitellä usealla eri menetelmällä hyötykäyttöketjussa, jolloin liete tilastoituu useampaan kertaan. Vuonna 2017 valmistuneen selvityksen mukaan yhdyskuntien puhdistamolietteen käyttö maataloudessa on huomattavasti yleisempää kuin virallisissa tilastoissa ilmoitetaan. Kuvassa 3.1 on esitetty yhdyskuntajätevesilietteen hyötykäyttötapojen osuudet Suomessa vuonna 2016, kun käsitellyn lietteen kokonaismäärä oli 832 000 tonnia (147 000 kuivapainotonna). (Vilpanen ja Toivikko 2017)

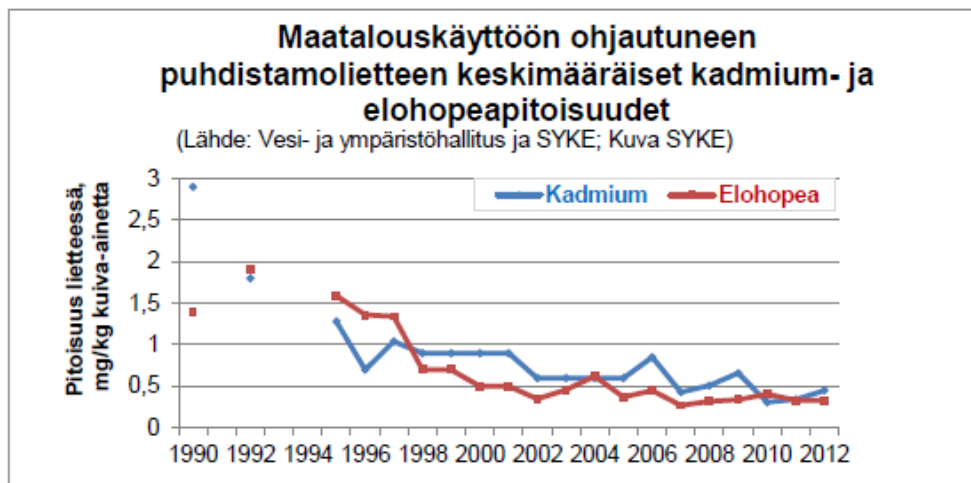


Kuva 3.1. Yhdyskuntien puhdistamolietteiden hyötykäyttö vuonna 2016 lietteen kokonaismäärän ollessa 147 000 kuivapainotonna (Vilpanen ja Toivikko 2017).

Aikaisemmin osa jätevesilietteestä on päätyneet kaatopaikoille, mutta vuoden 2016 alusta voimaan astuneen kaatopaikka-asetuksen seurauksena kaatopaikkasijoitus ei ole enää mahdollista. Jos orgaanisen hiilen kokonaismäärä ylittää 10 % tai jos hehkutushäviö on yli 10 %, jätettä ei hyväksytä kaatopaikoille. Jätevedenpuhdistamoilla syntyvien aerobisesti tai anaerobisesti hajoavien jätteiden sijoittaminen kaatopaikoille on myös kielletty. (Laitinen *et al.* 2014; VNa 331/2013) Siksi jätevesilietteilille täytyy etsiä uusia hyödyntämisvaihtoehtoja.

Lietteiden sisältämistä raskasmetalleista eniten ongelmia aiheuttavat kadmium, elohopea ja lyijy. Myös kupari ja sinkki ovat raskasmetalleja, mutta niiden haitallisuus pienissä pitoisuuksissa on vähäisempää, sillä ne ovat hivenaineina tärkeitä ihmisille. Kadmiumin ja elohopean sekä erityisesti lyijyn pitoisuudet maatalouteen ohjautuneessa puhdistamolietteessä ovat vähentyneet Suomessa 90-luvulta lähtien (Kuvat 3.2 ja 3.3). Lyijypitoisuuden vähenemisen on arvioitu olevan seurausta lyijyn käytön kieltämisestä bensiinissä. (Laitinen *et al.*

2014) Taulukossa 3.5 on esitelty raskasmetallien ja arseenin kokonaispitoisuuksia tuotteistamattomassa mädätetyssä ja kuivatussa lietteessä.



Kuva 3.2. Kadmium- ja elohopeapitoisuudet maatalouskäyttöön ohjautuneessa puhdistamolietteessä vuosina 1990–2012 (Laitinen *et al.* 2014).



Kuva 3.3. Maatalouskäyttöön ohjautuneen puhdistamolietteen keskimääräiset lyijypitoisuudet vuosina 1990–2012 (Laitinen *et al.* 2014).

Taulukko 3.5. Arseenin ja raskasmetallien kokonaispitoisuudet tuotteistamattomassa jätevedenpuhdistamolla mädätetyssä ja kuivatussa lietteessä (mukaillen Vesilaitosyhdistys, 2013).

Metalli	Pitoisuus kuivatussa lietteessä (mg/kg kuiva-ainetta)
Arseeni	2,7
Kadmium	0,42
Kromi	33
Kupari	267
Elohopea	0,63
Nikkeli	28
Lyijy	15
Sinkki	490

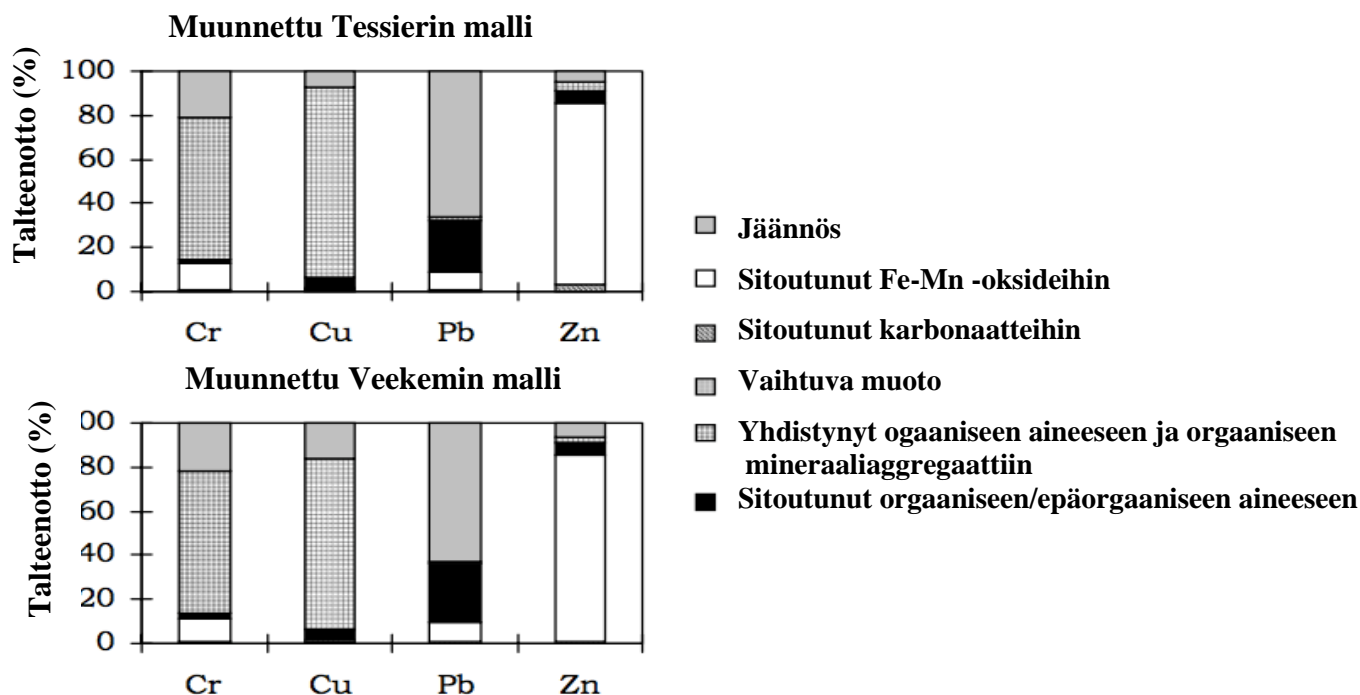
3.5 RASKASMETALLIT LIETTEISSÄ

3.5.1 Raskasmetallien spesiaatio

Raskasmetallit voivat olla lietteissä hyvin erilaisissa kemiallisissa muodoissa. Raskasmetallien spesiaatiota lietteissä voidaan tutkia uuttamalla metalleja lietteiden kiintoaineista nestefaasiin. Käytettyjä uuttokemikalleja ovat mm. etikkahappo, jolla voidaan liuottaa vaihtuvassa muodossa olevat metallit, hydroksyyliammoniumkloridi, jolla voidaan liuottaa pelkistävät metallit, sekä vetyperoksidi ja ammoniumasetaatti, joilla erotetaan hapettuvat komponentit. Jäännösmuotojen liuotuksessa voidaan käyttää typpihappoa, perkloorihappoa ja fluorivetyä. (Pathak *et al.* 2009)

Kun raskasmetallien spesiaatio tunnetaan, voidaan paremmin arvioida niiden käyttäytymistä ja erotusmenetelmien soveltuvuutta. Raskasmetallien spesiaatio vaikuttaa niiden ekotoksisuuteen, biosaatavuuteen ja kulkeutuvuuteen. Lietteessä olevat raskasmetallit voivat olla liuenneena vedessä ionimuodossa, orgaanisina tai epäorgaanisina komplekseina, saostuneina suoloina tai hydroksideina, saostuneina metallioksidien kanssa tai adsorboituneina kiintoaineeseen. Lietteen ominaisuudet, kuten pH, lämpötila, redox-potentiaali tai mukana olevat kompleksinmuodostajat, vaikuttavat metallien kemialliseen muotoon, kuten myös jätevesilietteen ominaisuudet ja käytetyt käsittelyprosessit. (Marchioretto, 2003; Babel ja del Mundo Dacera, 2006; Pathak *et al.* 2009)

Kuvassa 3.4 on esitetty esimerkki siitä, missä muodoissa raskasmetallit (Cr, Cu, Pb ja Zn) ovat olleet mädättämällä käsitellyssä jätevesilietteessä. Spesiaatiota on tutkittu kahdella eri uuttomenetelmällä: muunnetulla Tessierin mallilla ja muunnetulla Veekenin mallilla. Tulokset on suhteutettu 100 %:n talteenottoon. Tuloksista on nähtävissä, että sinkin sitoutuminen rauta- ja mangaanioksideihin oli korkea (82,5 % ja 85,5 %). Lyijyä lukuun ottamatta vain pieni osa tutkituista raskasmetalleista oli sitoutunut orgaaniseen ja epäorgaaniseen aineeseen. (Marchioretto, 2003)



Kuva 3.4. Esimerkki raskasmetallien olomuodoista lietteessä tutkittuna kahdella eri uuttomenetelmällä (muunnettu Tessierin malli ja muunnettu Veekenin malli) (mukaiillen Marchioretto, 2003).

Tutkimuksissa on myös havaittu, että kupari, kromi ja alumiini ovat usein hapettuvassa muodossa mädätyissä lietteissä. Sinkki ja nikkeli puolestaan ovat herkemmin vaihtuvassa ja pelkistyvässä muodossa, jolloin ne ovat helpommin kulkeutuvia verrattuna kupariin, kromiin ja alumiiniin. (Pathak *et al.* 2009)

Myös Babel ja del Mundo Dacera (2006) ovat koonneet tietoa raskasmetallien spesiaatiosta jätevesilietteessä. Esimerkiksi kadmiumin on havaittu olevan lietteissä eniten karbonaattiyhdisteenä tai jäännös muodossa. Yleisesti tutkimuksissa ei ole havaittu selkeää, yhtenevää tulosta raskasmetallien spesiaatiosta, koska jätevesilietteiden ominaisuudet määräävät minkälaisina yhdisteinä raskasmetallit ovat lietteissä. Tämän vuoksi tuloksista ei voida tehdä suoria johtopäätöksiä.

Uutena haasteena yhdyskuntalietteissä ovat metalleja sisältävät nanopartikkelit. Metallipitoisia nanopartikkeleita esiintyy ruoka-aineissa (Ag, TiO₂, Si, Pt), tekstiileissä (Ag) ja lääkeaineissa (Au, Si). Näistä lähteistä nanopartikkelit kulkeutuvat veteen, josta ne siirtyvät lietteisiin jätevedenpuhdistamoilla. Päättyessään pelloille

nämä nanopartikkelit, joiden tarkkaa käyttäytymistä luonnossa ei vielä tunneta, voivat aiheuttaa ongelmia. (Mulchandani *et al.* 2016)

3.5.2 Raskasmetallien sitoutuminen kiintoaineeseen

Tutkimuksissa on havaittu, että raskasmetallit ovat sitoutuneet ja adsorboituneet vahvasti mineraaleihin ja orgaanisiin aineisiin jätevedenpuhdistamoiden lietteissä ja siksi niiden liuottamisessa ja erottamisessa tarvitaan hyvin happamia olosuhteita. (Marchioretto, 2003) Raskasmetallit ovat vesiliuoksessa usein positiivisesti varautuneita ja voivat adsorboitua lietteen negatiivisesti varautuneisiin pintoihin. Esimerkiksi sinkille on määritetty adsorboitumista kuvaava logaritminen adsorptiovakio ($\log K_d$), jonka arvo on 3,8–5,1. Yleisesti $\log K_d$ -arvon ollessa yli 2,7 haitta-aineen sitoutuminen lietteeseen on merkittävää. Tämän perusteella voidaan sanoa, että sinkillä on huomattavan hyvä kyky adsorboitua lietteeseen. (Vesilaitosyhdistys, 2014)

Suurin osa lietteissä olevista raskasmetalleista on kiinnittynyt kiintoaineeseen, sillä tutkimuksissa on havaittu, että vain 1,5 % raskasmetalleista on lietteessä liukoisessa muodossa. (Marchioretto, 2003) Tämä havainto tulee ottaa huomioon valittaessa tehokasta menetelmää lietteen raskasmetallien poistoa varten.

Jätevedenpuhdistamoilla on saavutettu keskimäärin hyviä tuloksia raskasmetallien poistossa, sillä esimerkiksi jäteveden elohopea-, kadmium- ja lyijypitoisuuksia on pystytty vähentämään puhdistusprosesseissa yli 80 %. Nikkelin poistuma puolestaan on ollut alhainen, ja sen määrä on jopa lisääntynyt puhdistusprosessissa. Tarkkaa syytä tähän ei ole tiedossa, mutta fosforinsaostuskemikaalin sisältämän nikkelin on arvioitu olevan mahdollinen selittäjä. Raskasmetallien haihtuminen on mahdollista jätevesienpuhdistuksessa, mutta sen arvioidaan olevan kuitenkin vähäistä. (Vesilaitosyhdistys, 2014) Raskasmetallien kertyminen puhdistamolietteeseen on esitetty taulukossa 3.6. (Makkonen, 2015)

Taulukko 3.6. Raskasmetallien kertyminen puhdistamolietteeseen (mukaihen Vesilaitosyhdistys, 2015; Makkonen, 2015).

Metalli	Kertyminen puhdistamolietteeseen
Arseeni	50–80 %
Elohopea	93 %
Kadmium	81 %
Kromi	20–80 %
Kupari	40–90 %
Lyijy	89 %
Nikkeli	9 %
Sinkki	75 %

Raskasmetalleja sisältävän lietteen partikkelikokoa on myös tutkittu. Esimerkiksi Marchioretton (2003) työssä on havaittu, että lietepartikkelit, joiden koko on alle 0,063 mm käsittävät 70 % lietteen kokonaismassasta, ja tämä fraktio sisältää 78–85 % lietteen raskasmetalleista. Kuitenkin kaikenkokoiset lietepartikkelit sisältävät jossain määrin raskasmetalleja, ja siksi raskasmetallien erotuksessa ei voida keskittyä vain tiettyyn partikkelikokoon. (Marchioretto, 2003)

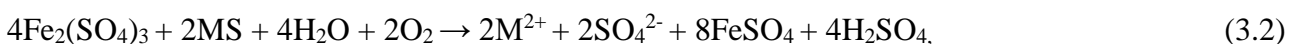
3.6 RASKASMETALLIEN EROTUSMENETELMÄT LIETTEISTÄ

Lietteiden raskasmetallien erotukseen voidaan soveltaa sekä pilaantuneen maaperän käsittelyssä että vesienpuhdistuksessa käytettäviä menetelmiä. Maa-aineksen raskasmetallien erotuksessa käytettyjä menetelmiä ovat mm. bioliuotus, kemiallinen uutto, elektrokineettiset prosessit, ylikriittinen uutto ja fytoimediaatio. (Marchioretto, 2003; Babel ja del Mundo Dacera, 2006)

3.6.1 Bioliuotus

Bioliuotuksessa tietyt bakterikannat liuottavat lietteeseen sitoutuneita raskasmetalleja liukoiseen muotoon aineenvaihduntansa avulla. Yleisimmin käytettyjä mikro-organismeja metallien liuotuksessa ovat *At. thiooxidans* ja *At. ferrooxidans*. Bakteerit käyttävät joko rautaa tai rikkiä ravintonaan katalyysiprosessissa. Käytettyjä energianlähteitä ovat mm. FeSO_4 , FeS_2 ja S^0 . Samalla lietteen pH laskee. (Fontmorin ja Sillanpää, 2015; Pathak *et al.* 2009) Bioliuotusta tapahtuu luonnostaan, mutta sitä voidaan nopeuttaa valitsemalla reaktio-olosuhteet oikein. Reaktiota nopeuttavat matala pH, sopiva lämpötila, ilmastus, sekoitus ja lietemateriaalin laatu. Bioliuotusta on käytetty metallien liuotukseen mädätetystä lietteestä panos- ja jatkuvatoimisesti. (Babel ja del Mundo Dacera, 2006; Pathak *et al.* 2009)

Reaktiot, joihin bioliuotusmenetelmä perustuu, ovat yksinkertaistettuna:



jossa MS tarkoittaa metallisulfidia ja M^{2+} metalli-iona. Reaktio 3.1 tapahtuu *Thiobacillus*-bakteerin toiminnan seurauksena, kun taas reaktio 3.2 on kemiallinen reaktio.

Muut kuin rautasulfidit voidaan hapettaa *T.ferrooxidans* bakteerin avulla metalli-ioniksi ja sulfaatiksi hapellisissa olosuhteissa reaktion 3.3 mukaisesti.



Kylmä ilmasto hidastaa bioliuotusta, mikä täytyy huomioida menetelmää valittaessa. Lämpötilan noustessa 10 °C:sta 25 °C:een, liuotustehokkuuden on huomattu lisääntyvän noin 30 %. Optimilämpötila bioliuotukselle on havaittu olevan 25–35 °C. (Babel ja del Mundo Dacera, 2006) Metallien bioliuotuksessa käytetyt bakteerikannat voidaan jakaa mesofiilisiin ja termofiilisiin riippuen bakteerien toimintalämpötilasta. Mesofiilisistä bakteereista esimerkiksi *At. ferrooxidans* toimii 20–40 °C lämpötilassa. Termofiiliset bakteerit puolestaan voivat toimia korkeissa lämpötiloissa, jopa 70 °C:ssa. (Pathak *et al.* 2009)

Bioliuotusta käytetään perinteisesti metallien liuotukseen malmista ja se on käytössä mm. Terrafame Oy:n kaivoksella nikkelin liuotuksessa. Bioliuotus ei ole vielä käytössä teollisessa mittakaavassa lietteiden käsittelyssä (Xu *et al.* 2017). Bioliuotus on arvioitu lupaavaksi menetelmäksi raskasmetallien liuottamiseen lietteistä, sillä se on suhteellisen halpa käsittelymenetelmä. Lisäksi bioliuotuksella on havaittu olevan positiivinen vaikutus lietteen vedenpoistoon. Bioliuotuksen tarvitsema kemikaalimäärä on vain viidesosa verrattuna kemialliseen liuotukseen. Bioliuotuksen kuluja toisaalta lisäävät lietteen tarvitsema ilmastus ja sekoitus sekä lietteen pitkä käsittelyaika, joka on noin 16–20 päivää. (Pathak *et al.* 2009) Mikrobit ovat myös herkkiä olosuhteille, ja esimerkiksi kohonnut raskasmetallipitoisuus voi heikentää niiden toimintaa (Fontmorin ja Sillanpää, 2015).

3.6.2 Kemiallinen uutto

Kemiallinen uutto tapahtuu liuotuskemikaaleilla, joita voivat olla vahvat epäorgaaniset hapot (HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄), orgaaniset hapot (etikkahappo, sitruunahappo, oksaalihappo), kelatoijat (etyleenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA), nitrilotrietikkahappo (NTA), natriumtripolyfosfaatti (STPP)) ja tietyt epäorgaaniset kemikaalit. Kemiallisessa uutossa kiintoaineeseen sitoutuneet komponentit liuotetaan nestefaasiin kemikaalien avulla, jolloin ne ovat helpommin käsiteltävissä. Kemiallinen uutto on yksi käytetyimmistä menetelmistä raskasmetallien poistoon maaperästä, lietteistä ja sedimenteistä. (Babel ja del Mundo Dacera, 2006; Suanon *et al.* 2016) Menetelmän haittapuolena on, että uuttokemikaalit voivat aiheuttaa sekundääristä vesien likaantumista. Lisäksi menetelmän hinta on korkeahko, 100–400 €/1000 kg käsiteltävää ainesta. (van Deuren *et al.* 2002; Kersch 2003)

Kemiallisen uuton pääperiaate voidaan kuvata kaavalla 3.4.



missä Liete-M kuvaa lietteeseen sitoutunutta metallia ja M^{z+} metalli-iona.

Kun uuttoprosessissa käytetään kelatoivia aineita, kuten EDTA:ta tai NTA:ta, reaktio voidaan kuvata kaavalla 3.5.



missä M kuvaa metallia.

Käsiteltäessä yhdyskuntalietettä kemiallisella uutolla on havaittu, että EDTA-kelatoija toimi parhaiten raskasmetallien erotukseen järjestyksessä $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} \approx \text{Cu} > \text{Cr}$, joka kuvaa raskasmetallien poiston tehokkuutta. NTA:n teho raskasmetalleihin yhdyskuntalietteen käsittelyssä oli puolestaan seuraava: $\text{Cd} \approx \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Zn} \approx \text{Cu} \approx \text{Cr}$. Kuparin liukenemisen uuttokemikaaleilla todettiin olevan suhteellisen heikkoa. Epäorgaaniset hapot olivat tutkimuksessa tehokkaampia raskasmetallien uutossa verrattuna orgaanisiin happoihin tai kelatoijiin. Epäorgaanisten happojen ongelmana ovat niiden haitalliset ympäristövaikutukset. (Babel ja del Mundo Dacera, 2006) Lietteen kosteuspitoisuudella on havaittu olevan vaikutusta metallien liukenemiseen, sillä liukenemistä tapahtuu helpommin kuivatusta lietteestä. Kuitenkin suurin liukenemiseen vaikuttava muuttuja on pH, sillä se vaikuttaa metallien adsorboitumiseen, organomineraalikomplekseihin ja redox-potentiaaliin. (Marchioretto, 2003)

3.6.3 Ylikriittinen uutto

Ylikriittisessä uutossa käytetään tavallisten liuottimien sijasta puristettua fluidia (kaasu tai neste), joka on ylikriittisessä tilassa eli sen olomuoto ei ole selvästi kaasu, neste tai kiinteä. Esimerkiksi hiilidioksidia käytetään yleisesti uuttoaaineena. Menetelmän etuna on sen ympäristöystävällisyys verrattuna esimerkiksi epäorgaanisten happojen käyttöön. (Babel ja del Mundo Dacera, 2006)

Ylikriittisessä uutossa käytettävä hiilidioksidi on polaariton, ja siksi se ei voi liuottaa polaarisia aineita. Tämän vuoksi ylikriittisessä uutossa käytetään apuaineita. Kun sovelletaan ylikriittistä uuttoa raskasmetallien erotukseen, haasteena on raskasmetallien varaus, mikä voidaan välttää käyttämällä kompleksoijia. Tällöin metallikompleksien liukeneminen ylikriittiseen fluidiin on mahdollinen. (Babel ja del Mundo Dacera, 2006) Ylikriittisellä uutolla on liuotettu mm. metallista kuparia, kultaa ja palladiumia, kun typpihappoa on käytetty hapettimena ja beta-diketonia kelatoijana (Wang ja Wai, 2005).

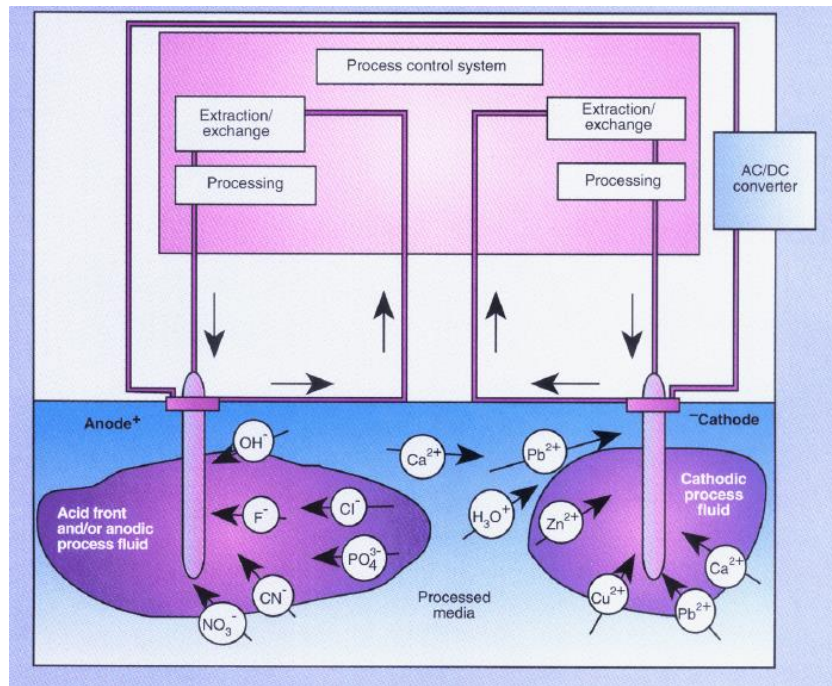
Ylikriittistä uuttoa käytetään ruoka-, lääkeaine- ja kosmetiikkateollisuudessa teollisessa mittakaavassa. Menetelmää on käytetty raskasmetallien poistoon lietteistä vain laboratoriomittakaavassa. Ylikriittisen uuton ongelmana ovat sen korkeat investointikustannukset, jotka nostavat tuotteiden kustannuksia. (Knez *et al.* 2014; Babel ja del Mundo Dacera, 2006)

Huomioitavaa sekä kemiallisessa uutossa että bioliuotuksessa on se, että käsittelyprosessin jälkeen raskasmetallit täytyy erottaa uutoliuoksesta ja näin ehkäistä niiden haitallisia ympäristövaikutuksia. Ensimmäisessä vaiheessa kiintoaine tulee erottaa raskasmetallipitoisesta nesteestä esimerkiksi suodatuksella tai sentrifugoimalla. Nesteeseen lienneet raskasmetallit voidaan erottaa esimerkiksi saostuksella. Yleisiä raskasmetallien saostukseen käytettyjä kemikaaleja ovat mm. CaO, NaOH, NaS tai H₂S. (Babel ja del Mundo Dacera, 2006) Saostuksessa voidaan käyttää myös useampaa eri saostuskemikaalia eri vaiheissa, esimerkiksi hydroksidi- ja sulfidisaostusta, joka on havaittu tehokkaaksi raskasmetallien saostuksessa. Saostunut aines poistetaan nesteestä esimerkiksi flotaatiolla, sedimentaatiolla tai suodatuksella. Myös selektiivinen ioninvaihto on hyväksi havaittu menetelmä saostuneiden raskasmetallien erotukseen. On myös havaittu, että jos liuoksessa on rautaa tai alumiinia, raskasmetallit voivat adsorboitua rauta- tai alumiinihydroksidiin. (Marchioretto, 2003).

3.6.4 Elektrokineettinen menetelmä

Elektrokineettisessä menetelmässä (electroreclamation, electrokinetic remediation, electrochemical decontamination) asetetaan katodi ja anodi lietteeseen tai maa-ainekseen ja niiden välille luodaan jännite-ero (Kuva 3.5). Liette tai maa-aines toimii väliaineena, jossa sähkövirta kulkee. Tällöin kationit, kuten raskasmetallit,

siirtyvät katodille ja anionit, kuten kloridi, nitraatti ja negatiivisesti varautuneet orgaaniset yhdisteet, kulkeutuvat anodille. Elektrokineettisessä menetelmässä tapahtuu ionien kulkeutumista kohti elektrodeja, sorptiota lietteessä/maa-aineksessa sekä saostumista ja liukenemisreaktioita. Ionien kulkeutumissuunta ja sen nopeus riippuvat ionien koosta, varauksesta ja polaarisuudesta sekä elektro-osmoosin aikaansaaman vesivirran voimakkuudesta. Vesi kuljettaa myös varauksettomia (epä)orgaanisia aineita. (Penttinen, 2001)



Kuva 3.5. Elektrokineettisen menetelmän toimintaperiaate maa-aineksessa (Acar ja Alshwabkeh, 1993).

Haitta-aineet saadaan erotettua lietteestä pumppaamalla nestettä elektrodien läheisyydestä (Penttinen, 2001). Ionien erottuminen ja poisto voidaan toteuttaa myös sähkösaostamalla tai ioninvaihdolla joko elektrodeilla tai erillisessä yksikössä (Acar ja Alshwabkeh, 1993). Yhtenä erotusmenetelmänä on lisätä katodi- ja anodikammioiden välille ioninvaihtomembraani, joka estää ionien takaisinkulkeutumisen ja näin ionit saadaan erotettua toisistaan. Elektrokineettisessä menetelmässä muodostuu katodin ympärillä emäksiset olosuhteet pelkistymisen seurauksena, kun taas anodilla muodostuu happamat olosuhteet hapetuksen seurauksena. (Pei *et al.* 2016)

Matala pH edistää raskasmetallien kulkeutumista, sillä happamissa olosuhteissa raskasmetallit ovat liukoisessa muodossa, ja näin niiden on mahdollista liikkua väliaineessa. Lisäksi korkea virta edistää lietteen happamoitumista ja näin lisää metallien erotusta. On havaittu, että optimaalinen kosteuspitoisuus maa-aineksen

käsittelyssä on noin 15 %. Jos kosteuspitoisuus laskee alle 10 %:iin, menetelmän tehokkuus pienenee (Penttinen, 2001). Elektrokineettisen menetelmän energiankulutus on tutkimuksissa havaittu olevan 60–200 kWh/m³ (Babel ja del Mundo Dacera, 2006).

3.6.5 Fytoremediaatio

Fytoremediaatiossa hyödynnetään kasvien kykyä sitoa itseensä raskasmetalleja ja muita haitallisia aineita maaperästä ja myös stabiloida haitta-aineita maaperässä. Fytoremediaatio on luonnollinen vaihtoehto, sillä se ei edellytä esimerkiksi kemikaalien käyttöä.

Fytoremediaatio voidaan jakaa erityyppisiin alalajeihin. Fytoakkumulaatiossa käytetään kasveja sitomaan haitta-aineita lehtiin ja varsiin, ja näin estetään haitta-aineiden kulkeutuminen pohjavesiin. Myös kasveissa haitta-aineiden olomuoto voi muuttua vähemmän haitalliseksi. Tällöin puhutaan fytodegradaatiosta. Fytodegradaatio ei ole mahdollinen raskasmetalleille, koska ne eivät hajoa. Kasvit voivat myös haihduttaa haitta-aineita, ja tämän on havaittu olevan mahdollista seleenille ja elohopealle. Menetelmä tosin ei ole kovin käytökelpoinen, sillä se vain muuttaa haitta-aineen esiintymisen maaperästä ilmakehään. (Gomes *et al.* 2016; Penttinen, 2001)

Kasvien avulla voidaan stabiloida esimerkiksi raskasmetalleja vähemmän haitalliseen muotoon maaperässä kasvien juurien vaikutuksesta alueella, jonne juuret ovat levittäytyneet. Tällöin puhutaan fytostabiloinnista. Kasvien juuristo muuttaa esimerkiksi maaperän pH:ta. Menetelmässä tapahtuvan kemiallisen stabiloinnin lisäksi sillä voidaan fyysisesti vähentää maaperän eroosiota tai valunnan muodostumista, jotka myös vähentävät haitta-aineiden kulkeutumista maaperässä. (Gomes *et al.* 2016) Dede ja Ozdemir (2016) käyttivät tutkimuksessaan kuutta eri kasvia (*Conium maculatum*, *Brassica oleraceae* var. *oleraceae*, *Brassica juncea*, *Datura stramonium*, *Pelargonium hortorum* and *Conyza canadensis*) yhdyskuntalietteen käsittelyyn. Tutkimuksen tuloksena saatiin tutkituille raskasmetalleille seuraavat poistumat: kadmium 68 %, nikkeli 75 %, kupari 65 % ja sinkki 23 %.

Kasvit voivat sitoa raskasmetallien lisäksi myös metallipitoisia nanopartikkeleita. Kasvien on todettu sitovan nanopartikkeleita myös ilmasta kasvien lehtien kautta. Fytoremediaatiota voidaan käyttää nanopartikkeleiden sitomiseen maaperästä ja ilmasta, mutta aihetta on tutkittu vasta vähän. (Gomes *et al.* 2016)

Fytoremediaatio on hidas menetelmä ja sen käsittelyaika on yleensä vuosia. Käsiteltävän alueen tulee soveltua kasvien kasvualustaksi, eikä haitta-aineiden pitoisuudet saa olla liian korkeita kasvien kasvun kannalta. Käsitelyssä käytettävien kasvien tulee olla soveltuvia paikallisiin olosuhteisiin. (Penttinen, 2001)

Fytoremediaation haasteena on haitta-aineita, kuten raskasmetalleja, sisältävien kasvien hävitys, sillä nämä kasvit luetaan ongelmajätteeksi ja niiden hävitys täytyy tehdä sen mukaisesti. Yleinen käytössä oleva menetelmä on kasvien polttaminen. Raskasmetallit eivät kuitenkaan häviä poltossa ja ne päätyvät muodostuvaan tuhkaan. Vaikka muodostuva tuhka sisältää raskasmetalleja, sen käsittely ja loppusijoitus on helpompaa, sillä tuhkan tilavuus on alle 10 % alkuperäisestä tilavuudesta. (Gomes *et al.* 2016; Penttinen, 2001)

3.7 VEDENKÄSITTELYMENETELMÄT LIETTEIDEN KÄSITTELYSSÄ

Lietteiden käsittelyssä voidaan yleisesti käyttää alun perin pilaantuneen maa-aineksen käsittelyyn kehitettyjä menetelmiä, mutta vedenkäsittelytekniikoiden käyttö on vähäistä lietteiden sisältämän kiintoaineen takia. Käsiteltäessä raskasmetallipitoista lietettä tulee raskasmetallit ensin erottaa kiintoaineesta, johon ne ovat suurella todennäköisyydellä sitoutuneet, sillä on todettu, että vain 1,5 % lietteiden raskasmetalleista on vesifaasisissa (Marchioretto, 2003). Tämän vuoksi tässä kirjallisuustutkimuksessa ei ole nähty tarpeellisena tutkia vedenkäsittelymenetelmien käyttöä lietteiden puhdistamisessa toisin kuin tutkimussuunnitelmassa on alun perin suunniteltu.

3.8 ONLINE-MITTAUKSET VEDEN JA LIETTEIDEN ANALYSOINNISSA

Online-mittauksilla voidaan saada reaaliaikaista ja luotettavaa tietoa veden laadusta ja näin voidaan reagoida nopeasti vedenlaadun muutoksiin (Tattari *et al.* 2015) esimerkiksi teollisuuden prosesseissa tai kohteissa, joissa muutokset ovat nopeita. Tällä hetkellä online-mittauksena voidaan vesienkäsittelyprosesseista tehdä yleisesti mm. pH:n, lämpötilan, kiintoaineen, lietteen sakeuden, johtokyvyn sekä happi- ja typpipitoisuuksien mittauksia. Myös fosforin jatkuvatoiminen analysointi on ollut kehityksen kohteena. (Tarvainen *et al.* 2015) Jatkuvatoimisten analysointimenetelmien kehitys on muutenkin aktiivista. Esimerkiksi Oulun yliopiston vetämässä ”Ölly- ja metallipäästöjen jatkuvatoiminen mittaaminen kaivoksissa ja satamissa sekä niiden leviämisen CFD-pohjainen mallintaminen (JaMit)” –EAKR-hankkeessa (2015-2017) kehitettiin jatkuvatoimista kuparin ja nikkelin analysointiin soveltuvaa elektrodia sekä mittauskonseptia, jotka on tarkoitus kaupallistaa.

Kaupallistettuja, jatkuvatoimisia mittausmenetelmiä on saatavilla niin vesi- kuin lietemääritysten tekemiseen. Esimerkiksi Outotec Courier 8 SL –analysointilaitte on kehitetty mm. kaivosten lietteiden metallien online-mittauksiin (Outotec, 2016). Myös Thermo Fischer tarjoaa XRF (röntgenfluoresenssi) –menetelmään perustuvaa online-mittalaitetta, joka soveltuu myös lietteiden metallipitoisuuksien analysointiin (Thermo Scientific, 2012).

Metallien analysointiin vedestä on myös kehitetty mittalaitteita ja esimerkiksi Meoline Oy on kehittänyt jatkuvatoimisen raskasmetallien mittausslaitteen, jolla voidaan mitata metallipitoisuuksia luonnonvesistä ja teollisuusvesistä pienissä pitoisuuksissa (0,01–1 mg/l). (Räty, 2015)) Myös Seibold Wasser GmH on kehittänyt spektrofotometrisen menetelmän raskasmetallien jatkuvatoimiseen mittaamiseen vesistä. Menetelmällä voidaan mitata metallipitoisuuksia, jotka ovat yli 5 ppb. (Seibold, 2015) Metrohmin ADI 2045TI Process Analyzer –laite soveltuu metallien jatkuvatoimiseen analysointiin vedestä. Laitteella voidaan analysoida orgaaniseen aineeseen sitoutuneet metallit hajottamalla orgaaninen aine UV-valolla fotolyttisesti. (Metrohm AG, 2017).

Yksi haaste jatkuvatoimisissa mittalaitteissa on niiden likaantuminen. Likaavien vesien mittaamisessa laitteiden ja antureiden huoltoväli on lyhempi verrattuna puhtaampiin vesiin. Vesimittauksissa mittalaitteiden likaantumista voidaan ehkäistä esisuodattamalla tuleva vesi kiintoaineesta. Optisten mittalaitteiden puhtaanapitoon on kehitetty mm. harjapesuri ja paineilmapuhdistus. Myös huuhtelua etanoli-vesiseoksella on kokeiltu. Muita jatkuvatoimisen mittauksen haasteita ovat datan suuri määrä ja sen käsittely, mittausslaitteiden hankintakustannukset ja luotettavasti mitattavien muuttujien vähäinen määrä. (Tattari *et al.* 2015; Tarvainen *et al.* 2015)

3.9 YHTEENVETO

Yleisesti jätevesilietteiden raskasmetallien erotukseen käytetyistä menetelmistä voidaan sanoa, että tiettyä kustannustehokasta menetelmää ei ole vielä kehitetty raskasmetallien erottamiseksi. Olemassa oleviin laitteisiin liittyy useita kustannuksia kohottavia tekijöitä: esimerkiksi liuotuskemikaalien ja sähkön intensiivinen käyttö käsittelyn aikana. Menetelmät voivat olla myös hitaita.

Yhteenveto käytetyistä ja tässä selvityksessä esitetyistä menetelmistä on esitetty Taulukossa 3.7. Lähimpänä suuren mittakaavan käyttöä ovat bioliuotus ja kemiallinen uutto. Molempiin menetelmiin liittyy kuitenkin huomattavia haasteita, vaikka niiden avulla on saavutettu hyviä raskasmetallien poistotehokkuuksia. Varsinkin bioliuotuksella on saatu aikaan suhteellisen hyviä tuloksia. Täytyy kuitenkin muistaa, että monet tutkimukset on tehty laboratorio-olosuhteissa huoneenlämmössä, jolloin lämpötila on sopiva bakteerien toiminnalle. (Babel ja del Mundo Dacera, 2006) Suomen talvessa bioliuotus voi olla huomattavasti hitaampaa, koska bakteerien toiminta hidastuu kylmissä olosuhteissa. Kemiallisella uutolla voidaan erottaa tehokkaasti raskasmetalleja, mutta sen ongelmana on runsas kemikaalien käyttötarve, mikä lisää myös menetelmän kustannuksia ja ympäristövaikutuksia. (Babel ja del Mundo Dacera, 2006)

Ylikriittisen uuton on havaittu olevan tehokas joillekin raskasmetalleille. Menetelmän käyttö on kuitenkin hyvin alkutekijöissään lietteiden käsittelyssä. Esimerkiksi menetelmässä käytettyjen apuaineiden käyttö lisää menetelmän kustannuksia erityisesti, jos apuaineita ei voida kierrättää. (Babel ja del Mundo Dacera, 2006)

Fytoremediaatiota on käytetty onnistuneesti raskasmetallien erotukseen maa-aineksesta ja lietteistä. Fytoremediaatiossa ei tarvita kemikaaleja ja se on ympäristömyönteinen menetelmä. Se on kuitenkin toiminnaltaan melko hidas, ja merkittävimpana haittatekijänä on raskasmetallien siirtyminen maa-aineksesta kasveihin käsittelyn aikana. Raskasmetalleja sisältävät kasvit tulee jälkikäsitellä esimerkiksi polttamalla, jolloin raskasmetallit päätyvät osin tuhkaan.

Kirjallisuusselvityksessä tarkasteltiin myös raskasmetallien spesiaatiota lietteissä. Työssä havaittiin, että lietteiden ominaisuudet vaihtelevat paljon ja että raskasmetallit sitoutuvat pääosin kiintoaineeseen. Tämänhetkisen tiedon perusteella perinteisten vesienkäsittelymenetelmien käyttö lietteiden käsittelyssä on hyvin rajoittu-

nutta, sillä raskasmetallit ovat sitoutuneet kiintoaineeseen. Erään tutkimuksen mukaan vain 1,5 % raskasmetalleista oli lietteessä liukoisessa muodossa (Marchioretto, 2003). Tämän vuoksi raskasmetallien erotuksessa metallit tulee ensin liuottaa kiintoaineesta.

Tutkimuksissa on todettu, että raskasmetallien erotus lietteestä on kannattavaa vain lietteille, joiden raskasmetallipitoisuus on korkea. Tällöin vähennetään raskasmetallien huuhtoutumista luontoon ja lietettä voidaan hyödyntää maanparannusaineena ilman haittatekijöitä. Käsiteltyä lietettä, jonka raskasmetallipitoisuus on alhainen, voidaan myös polttaa. Raskasmetallien erotuksesta aiheutuvat hyödyt ovat tällöin suuret, vaikka metallien erotuksesta aiheutuukin kustannuksia. (Marchioretto, 2003)

Kirjallisuusselvityksen perusteella voidaan sanoa, että hulevesien osalta raskasmetallien poisto on tehokkainta hyödyntämällä maaperän kykyä käsitellä haitallisia yhdisteitä esim. biopidätyskaistojen, tasaus- ja laskeutusaltaiden, viherpainanteiden ja kasvillisuuden peittämien alueiden avulla, joihin myös tässä hankkeessa selvityksessä ollut pajukosteikko voidaan laskea kuuluvaksi, vaikka sinne ei tullutkaan erityisen raskasmetallipitoisia vesiä. On kuitenkin muistettava, että erityisen likaiset hulevedet vaativat esikäsitelyä.

Vaikka lietteille ja jätevesille suunnatut haitallisten aineiden käsittelymenetelmät ovat kehittyneet merkittävästi viimeisten vuosien aikana, merkittävin raskasmetallipäästöjen hallintamenetelmä tänä päivänä edelleen on raskasmetallien käytön vähentäminen. Jätelakiin (646/2011) kirjatun jätehuollon etusijajärjestyksen eli jätehierarkian mukaan syntyvän jätteen määrää ja haitallisuutta on vähennettävä. Raskasmetallipäästöjen ennaltaehkäisy jo syntypaikoilla kotitalouksissa ja teollisuudessa onkin tärkein työkalu raskasmetallipäästöjen hallitsemiseksi. Tästä syystä lietteen raskasmetallienpoistomenetelmiä taloudellisempia voisivat olla esim. erilaiset sorptiomateriaaliratkaisut, joilla metalleja voidaan kohtuu hyvin esim. hulevedestä pidättää (kts. kpl 1). Tällainen ratkaisu ei vaadi paljon tilaa, ja esim. suodatintyyppinen ratkaisu on kohtuullisen helposti toteutettavissa, mutta metallien talteenotto sorptiomateriaalista voi olla haastavaa ainakin taloudellisesti kustannustehokkaasti. Koska tässä selvityksellä käytetylle pajukosteikolle ei tullut merkittäviä raskasmetallipitoisuuksia, sen kokonaispuhdistuskapasiteettia metallien poistossa pohjoisissa olosuhteissa ei pystytty suoraan selvittämään. Pajukosteikko vaatisi enemmän tilaa kuin esimerkiksi sorptiomateriaaliratkaisut, ja pajun poltosta syntyvän tuhkan metallien erotuskustannukset riippuvat esim. kokonaispitoisuuksista. Teknisesti pajukosteikko olisi kohtuullisen helposti toteutettavissa.

Taulukko 3.7. Yhteenveto kirjallisuudessa esitetyistä raskasmetallien erotusmenetelmistä lietteistä ja niiden ominaisuuksia.

Menetelmä	Käyttökohde, olosuhteet	Metallien poistuma	Mittakaava	Viite
Bioliuotus	Erityyppisiä jätevedenpuhdistamon lietteitä, KAP 1,6-31,44 g/L 21 °C, 240 h panostoiminen reaktori	rikin- ja raudanhapetusbakteerilla Mn 92 ja 89 %; Zn 85 ja 82 %; Cd 82 ja 75 % . Cu poistuma suhteellisen hyvä verrattuna kemialliseen uuttoon.	Laboratorio-mittakaava	Babel ja Mundo Dacera, 2006; Marchioretto, 2003
Fytoremediaatio	Yhdyskuntaliete, kasveina <i>Conium maculatum</i> , <i>Conyza canadensis</i> , <i>Datura stramonium</i> , <i>Brassica oleraceae</i> var. <i>oleraceae</i> , <i>Pelargonium hortorum</i> ja established control <i>Brassica juncea</i>	Enimmillään Cd 68 %, Ni 75 %, Cu 65 %, Zn 23 %		Dede ja Ozdemir, 2016
Kemiallinen uutto	Jätevedenpuhdistamon lietteitä KAP 20 %. Olosuhteet pH 2-6 liuottimina oksaalihappo, sitruunahappo, HNO ₃ , huoneenlämpötila	Poistuma sitruuna- ja oksaalihapolla Cu 70% ja 60% Zn 90 % ja 70 % Kemiallisessa uutossa Cu poistuma melko matala.		Babel ja Mundo Dacera, 2006; Marchioretto, 2003
Ylikriittinen uutto	Kontaminoitunut maa-aines (15 787 ppm As, 261 ppm Cr, 2 054 ppm Sb, 3730 ppm Cu, 807 ppm Zn, and 3 055 ppm Pb), eri ligandeja (mm. Cyanex 301, 302, Kelex 100) Paine 300 atm, 60 °C	As, Cu, Pb ja Zn noin 10–50 %	Laboratorio-mittakaava	Smart <i>et al.</i> 1997; Babel ja Mundo Dacera, 2006
Elektrokineettinen menetelmä	Jätevesilietteen puhdistus elektrokineettisesti, etyleeni-diamiinin lisäys → kelaatiovaikutus	Zn 87,5 %, Cu 67,6 % ja Pb 57,8 %	Laboratorio-mittakaava	Pei <i>et al.</i> 2016

3.9 LÄHTEET

- Acar, Y.B. & Alshwabkeh, A.N. (1993) Principles of electrokinetic remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (13): 2638–2647.
- Babel, S. & del Mundo Dacera, D. (2006) Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review. *Waste Manage* 26(9): 988-1004.
- Davis, A.P., Shokouhian, M. & Ni, S. (2001) Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* 44(5): 997-1009.
- Dede, G. & Ozdemir, S. (2016) Effects of elemental sulphur on heavy metal uptake by plants growing on municipal sewage sludge. *Journal of Environmental Management* 166: 103-108.
- Direktiivi 91/271/ETY. Euroopan neuvoston direktiivi yhdyskuntajätevesien käsittelystä. 21.5.1991.
- Euroopan komissio (2013) Komission tiedonanto Euroopan parlamentille, neuvostolle, Euroopan talous- ja sosiaalikomitealle ja alueiden komitealle. Kuulemista koskeva tiedonanto fosforin kestävästä käytöstä. COM(2013) 517 final. Saatavissa: <http://ec.europa.eu/environment/consultations/pdf/phosphorus/FI.pdf>.
- Euroopan komissio (2015) Report on critical raw materials for the EU - Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. Ref. Ares (2015)1819503 - 29/04/2015.
- Fontmorin, J. & Sillanpää, M. (2015) Bioleaching and combined bioleaching/Fenton-like processes for the treatment of urban anaerobically digested sludge: Removal of heavy metals and improvement of the sludge dewaterability. *Separation and Purification Technology* 156, Part 2: 655-664.
- Gomes, M.A.dC., Hauser-Davis, R.A., de Souza A.N. & Vitória A.P. (2016) Metal phytoremediation: General strategies, genetically modified plants and applications in metal nanoparticle contamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 134, Part 1: 133-147.
- Hakkarainen O. (1993) Lyijy saatiin pois bensiinistä. *Helsingin Sanomat*. 8.9.1993.
- Itä-Suomen ympäristölupavirasto (2004) Heinolan kaupungin jätevedenpuhdistamon ja kompostointitoiminnan ympäristölupa nro. 64/04/1 dnro. ISY-2003-Y-59.
- Kersch, C., (2003) Supercritical extraction of metals from contaminated solid matrices. TU Delft. Opinnäytetyö. ISBN: 90-9017604-7.
- Kokemäen vesihuolto (2016) Hulevedet eivät kuulu jätevesiviemäriin. Saatavissa: <http://www.kokemaen-vesihuolto.fi/viemari/hulevedet/>.
- Kouvolan vesi (2016) Hulevedet. Saatavissa: <http://www.kouvolanvesi.fi/asiakkaalle/hulevedet/>.
- Knez, Ž., Markočič, E., Leitgeb, M., Primožič, M., Knez Hrnčič, M. & Škerget, M., (2014) Industrial applications of supercritical fluids: A review. *Energy* 77: 235-243.
- Kuntaliitto (2012) Hulevesiopus. Saatavissa: http://shop.kunnat.net/product_details.php?p=2714.
- Kuntatekniikan keskus & Vantaan kaupunki (2014) Vantaan kaupungin hulevesien hallinnan toimintamalli – Perustietoa suunnittelijoille ja rakentajille. Saatavissa: https://www.vantaa.fi/instancedata/prime_product_julkaisu/vantaa/embeds/vantaawwwstructure/120411_Hulevesien_hallinnan_toimintamalli.pdf.
- L 646/2011. Jätelaki. 17.6.2011.

L 682/2014. Laki maankäyttö- ja rakennuslain muuttamisesta. 22.8.2014.

L 681/2014. Laki vesihuoltolain muuttamisesta. 22.8.2014.

Laitinen, J., Alhola K., Manninen, K. & Säylä, J. (2014) Puhdistamolietteen ja biojätteen käsittely ravinteita kierrättäen – hankeraportti. Suomen ympäristökeskus. Saatavissa: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUKEwinvYKX4MvdAhUE1SwKHcRLB1IQFjAAegQICRAC&url=http%3A%2F%2Fwww.syke.fi%2Fdownload%2Fnoname%2F%257B75C943EE-6205-42AA-B130-1105133D5FFF%257D%2F105713&usg=AOvVaw04yLxa6hNLcUAAEX_-WkUX

Laukkanen, T. (2006) Jätevedenpuhdistamon ainetase, esimerkkinä raskasmetallien tase. Vesitalous 3/2006 s. 28-34. Saatavissa: <http://www.vesitalous.fi/wp-content/uploads/2010/02/3-2006.pdf>.

Makkonen, E. (2015) Teollisuusjätevesien seuranta ja hallinta – tapauskohteena Jyväskylän seutu. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto. 109 s.

Marchioretto, M.M. (2003) Heavy metals removal from anaerobically digested sludge. ISBN: 90-5808-908-8. Väitöskirja. Saatavissa: <http://www.syngen.it/wp-content/uploads/2013/02/Heavy-metals-removal-from-anaerobically-digested-sludge.pdf> Metcalf & Eddy (2003) Wastewater Engineering, Treatment and Reuse. Fourth edition. New York, the McGraw-Hill Companies Inc. p. 1818. ISBN 0-07-041878-0.

Metrohm (2017) Industrial Process Analyzers. Saatavissa: <http://pdf.medicaexpo.com/pdf/metrohm/industrial-process-analyzers/80400-156674.html>.

MMMa 24/11. Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista. Maa- ja metsätalousministeriö. 1.9.2011.

Mulchandani, A. & Westerhoff, P. (2016) Recovery opportunities for metals and energy from sewage sludges. *Bioresources Technology* 215: 215-226.

Nykänen-Kurki, P., Mäkelä-Kurtti, R., Mäkinen-Aakula, M., Tontti, T. & Mäntylähti, V. (2001) Mikkelin kaupungin puhdistamolietteen käyttömahdollisuus maataloudessa. MTT:n julkaisuja julkaisusarja A 95. Saatavissa: <https://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/440206/asarja95.pdf?sequence=1>.

Outotec (2016) Outotec Courier 8 SL On-line analyzer –esite. Saatavissa: http://new.outotec.com/globalassets/products/analyzers-and-automation/ote_courier_8sl_online_analyzer_eng.pdf.

Pathak, A., Dastidar, M.G. & Sreekrishnan, T.R. (2009) Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *Journal of Environmental Management* 90(8): 2343-2353.

Pei, D., Xiao, C., Hu, Q. ja Tang, J. (2016) Electrokinetic gathering and removal of heavy metals from sewage sludge by ethylenediamine chelation. *Procedia Environmental Sciences*. 31: 725-734.

Penttinen, R. (2001) Maaperän ja pohjaveden kunnostus - Yleisimpien menetelmien esittely. Suomen ympäristökeskus. ISBN 952-11-0943-2 Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/40841/SYKEmo_227.pdf?sequence=1.

Repo, E. (2016) Jätevedenpuhdistamosta ravinnejalostamoksi. Esitys 16.2.2016 Kiertotalouden mahdollisuudet Etelä-Savossa –seminaarissa. Saatavissa: http://www.helsinki.fi/ruralia/materiaalit/Tunkiotaloudesta_kohti_16.2.2016/Repo-1602-2016-jatevedenpuhdistamosta-ravinnejalostamoksi.pdf.

Rittmann, B.E., Mayer, B., Westerhoff, P. & Edwards, M. (2011) Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere* 84(6): 846-853.

Räty, J. (2015) Luentoesitys Vesienhallinta kaivoksessa –kurssilla 15.4.2015. Oulun yliopisto.

- Seibold Wasser Gmbh (2015) Online analyser for heavy metals: Seibold Composer. Saatavissa: <http://www.seibold-wasser.at/online-analyser-for-heavy-metals-en.html>.
- Sitra (2007) Lietteenkäsittelyn nykytila Suomessa ja käsittelymenetelmien kilpailukyky –selvitys. ISBN 978-951-563-597-6. Saatavissa: <http://www.sitra.fi/julkaisut/muut/Lietteenk%C3%A4sittely.pdf>.
- Smart, N.G., Carleson, T.E., Elshani, S., Wang, S., Wai, C.M. (1997) Extraction of toxic heavy metals using supercritical fluid carbon dioxide containing organophosphorus reagents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36: 1819-1826.
- Suanon, F., Sun, Q., Dimon, B., Mama, D. & Yu, C., (2016) Heavy metal removal from sludge with organic chelators: Comparative study of N, N-bi(carboxymethyl) glutamic acid and citric acid. *J Environ Manage* 166: 341-347.
- Säylä, J. & Vilpas, R., Yhdyskuntien jätevesien puhdistus 2010. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 21/2012. ISSN 1796-1726 (verkkojulkaisu).
- Tarvainen, M., Kotilainen, H. & Suomela, J. (2015) Uudet menetelmät vesistöjen seurannassa – mahdollisuudet ja haasteet. Raportteja 86. Varsinais-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. ISBN 978-952-314-321-0 (PDF). Saatavissa: https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/120174/RA%2086_2015_Uudet%20menetelm%C3%A4%20vesist%C3%B6jen%20seurannassa.pdf?sequence=2.
- Tattari, S., Koskiaho, J. & Tarvainen M. (2015) Virtavesien vedenlaadun jatkuvatoiminen mittaaminen - käytännön opas. OPAS 5 | 2015 Varsinais-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. ISBN 978-952-314-365-4 (PDF). Saatavissa: http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/120177/Opas%205_2015_Virtavesien%20vedenlaadun%20jatkuvatoiminen%20mittaaminen.pdf?sequence=2.
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J., (2012) Heavy metals toxicity and the environment. *EXS 101*: 133–164. doi:10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
- Thermo Scientific (2012) Thermo Scientific Multi-Stream Analyzer (MSA). Saatavissa: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/D10599~.pdf>.
- Uusiouutiset (2010) Puhdistamolietteen hyötykäyttöön. Vol. 21 (2010) 4. Saatavissa http://www.uusiouutiset.fi/wp-content/uploads/2010/05/uu20104_s20-231.pdf.
- Valtanen, M. (2015) Effects of urbanization on seasonal runoff generation and pollutant transport under cold climate. Academic dissertation. <https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/153832/Effectso.pdf?sequence=1>
- Van Deuren, J., Lloyd, T., Chhetry, S., Liou, R. & Peck, J., (2002) Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. Saatavissa: <https://frtr.gov/matrix2/section1/toc.html>.
- Vesilaitosyhdistys (2013) Puhdistamolietteen käyttö maataloudessa. Saatavissa: https://www.proagria.fi/sites/default/files/attachment/puhdistamolietteen_kaytto_2013s.pdf. ISBN 978-952-6697-91-8.
- Vesilaitosyhdistys (2014) Haitalliset aineet jätevedenpuhdistamoilla -hankkeen loppuraportti. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 34. Saatavissa: http://www.vvy.fi/files/4119/Haitalliset_aineen_jatevedenpuhdistamoilla_-hankkeen_loppuraportti.pdf.
- Vilpanen M. & Toivikko S. (2017) Yhdyskuntalietteen käsittelyn ja hyödyntämisen nykytilannekatsaus. Suomen Vesilaitosyhdistys. ISBN 978-952-6697-35-2.

VNa 179/2012. Valtioneuvoston asetus jätteistä. 19.4.2012.

VNa 331/2013. Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista. 2.5.2013.

VNp 282/1994. Valtioneuvoston päätös puhdistamolietteen käytöstä maanviljelyksessä. 14.4.1994.

Wang, J.S. & Wai C.M., (2005) Dissolution of precious metals in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 922-926.

Xu, Y., Zhang, C., Zhao, M., Rong, H., Zhang, K. & Chen, Q., (2017) Comparison of bioleaching and electrokinetic remediation processes for removal of heavy metals from wastewater treatment sludge. *Chemosphere* 168: 1152-1157.

Taulukko L1. Suodatinpilottitestauksissa käytettyjen materiaalien alkuainekoostumus ennen ja jälkeen testauksia.

Analysoitu aine	ALOXrc (2-4 mm) ennen testauksia	ALOXrc (2-4 mm) testausten jälkeen	OKTO JT-hiekka (2-4 mm) ennen tes- tauksia	OKTO JT-hiekka (2-4 mm) testausten jälkeen	PalPower M10 (5-15 mm) ennen testauksia	PalPower M10 (5-15 mm) testausten jälkeen	OKTO-murske (4-16 mm) ennen testauksia	OKTO-murske (4-16 mm) testausten jälkeen
SiO ₂ , %	0,27	1,56	26,94	24,75	27,77	26,32	30,1	26,56
Al ₂ O ₃ , %	87,2	83,92	4,46	4,38	3,5	2,65	4,06	4,59
Fe ₂ O ₃ , %	0,34	0,2	6,64	10,43	7,02	7,57	2,48	3,48
Mn, %	0,003	0,016	1,144	1,213	0,102	0,112	1,007	1,074
MgO, %	0,04	0,29	9,57	10,93	27,54	32,46	11,13	9,21
CaO, %	0,05	0,95	47,68	40,04	11,57	7,28	47,38	46,41
Na ₂ O, %	1,12	0,25	0,06	0,06	0,16	0,08	0,06	0,04
K ₂ O, %	0,01	0,04	0,02	0,02	0,57	0,34	0,01	0,01
TiO ₂ , %	0,006	0,005	1,038	0,954	0,136	0,103	1,03	0,904
P ₂ O ₅ , %	0,06	0,04	< 0,01	0,03	0,02	0,04	< 0,01	< 0,01
Total, %	100,6	99,29	94,68	92,23	100,4	98,41	96,39	92,02
Sc, ppm	< 1	< 1	2	2	7	7	2	2
Be, ppm	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	< 1
V, ppm	6	< 5	318	346	52	41	240	290
Cr, ppm	< 20	60	> 10000	> 10000	1440	1660	> 10000	> 10000
Co, ppm	1	1	81	155	53	64	35	34
Ni, ppm	20	20	3880	6390	800	1320	1740	1920
Cu, ppm	< 10	< 10	210	310	40	30	60	130
Zn, ppm	< 30	800	< 30	60	100	170	< 30	50
Ga, ppm	45	48	4	5	4	3	2	2
Ge, ppm	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
As, ppm	< 5	< 5	< 5	7	53	77	< 5	< 5
Rb, ppm	< 2	< 2	< 2	2	19	9	< 2	< 2
Sr, ppm	< 2	64	332	280	67	69	296	313
Y, ppm	< 1	1	11	10	5	3	16	11
Zr, ppm	< 2	4	203	198	41	29	173	244
Nb, ppm	< 1	5	599	593	2	< 1	503	398
Mo, ppm	4	3	> 100	> 100	5	3	77	> 100

Ag, ppm	< 0,5	< 0,5	0,7	0,7	< 0,5	< 0,5	0,7	0,9
In, ppm	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Sn, ppm	< 1	< 1	5	8	3	< 1	1	3
Sb, ppm	< 0,5	< 0,5	0,8	1	3	2,8	< 0,5	< 0,5
Cs, ppm	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,8	0,8	< 0,5	< 0,5
Ba, ppm	< 2	26	284	259	207	152	231	216
La, ppm	< 0,1	0,3	43,4	63,4	6,2	4,3	115	33,7
Ce, ppm	0,5	0,3	35,2	45,6	12,6	10,5	58,7	29,7
Pr, ppm	< 0,05	< 0,05	4,03	5,31	1,39	0,93	5,94	2,98
Nd, ppm	0,2	0,1	14,8	19,7	4,7	3,6	19,4	11,3
Sm, ppm	< 0,1	< 0,1	2	2,6	1	0,7	1,2	1,6
Eu, ppm	< 0,05	< 0,05	0,24	0,2	0,25	0,16	0,21	0,24
Gd, ppm	< 0,1	< 0,1	1,2	1,2	0,8	0,6	1	1,1
Tb, ppm	< 0,1	< 0,1	0,2	0,2	0,1	< 0,1	0,2	0,2
Dy, ppm	< 0,1	< 0,1	1,4	1,2	0,9	0,6	1,2	1,2
Ho, ppm	< 0,1	< 0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2
Er, ppm	< 0,1	< 0,1	0,8	0,7	0,5	0,4	0,7	0,7
Tm, ppm	< 0,05	< 0,05	0,11	0,1	0,08	0,05	0,1	0,11
Yb, ppm	< 0,1	< 0,1	0,7	0,7	0,5	0,4	0,6	0,7
Lu, ppm	< 0,01	< 0,01	0,09	0,11	0,07	0,06	0,1	0,1
Hf, ppm	< 0,2	< 0,2	8,5	8,9	1,2	0,6	7	7,2
Ta, ppm	< 0,1	0,1	36,8	30,8	0,3	< 0,1	22	16,4
W, ppm	3	< 1	22	37	4	< 1	16	14
Tl, ppm	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1
Pb, ppm	< 5	< 5	< 5	< 5	6	< 5	< 5	< 5
Bi, ppm	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Th, ppm	< 0,1	< 0,1	1,7	1,7	2,3	1,6	1,3	1,6
U, ppm	< 0,1	36,5	1,7	4,4	0,9	1,7	1,5	2,1

