



Helsingin kaupungin

ympäristökeskuksen julkaisuja

2/96

# Öljy-yhdisteiden biologinen hajoaminen ja saastuneen maan biosaneeraus

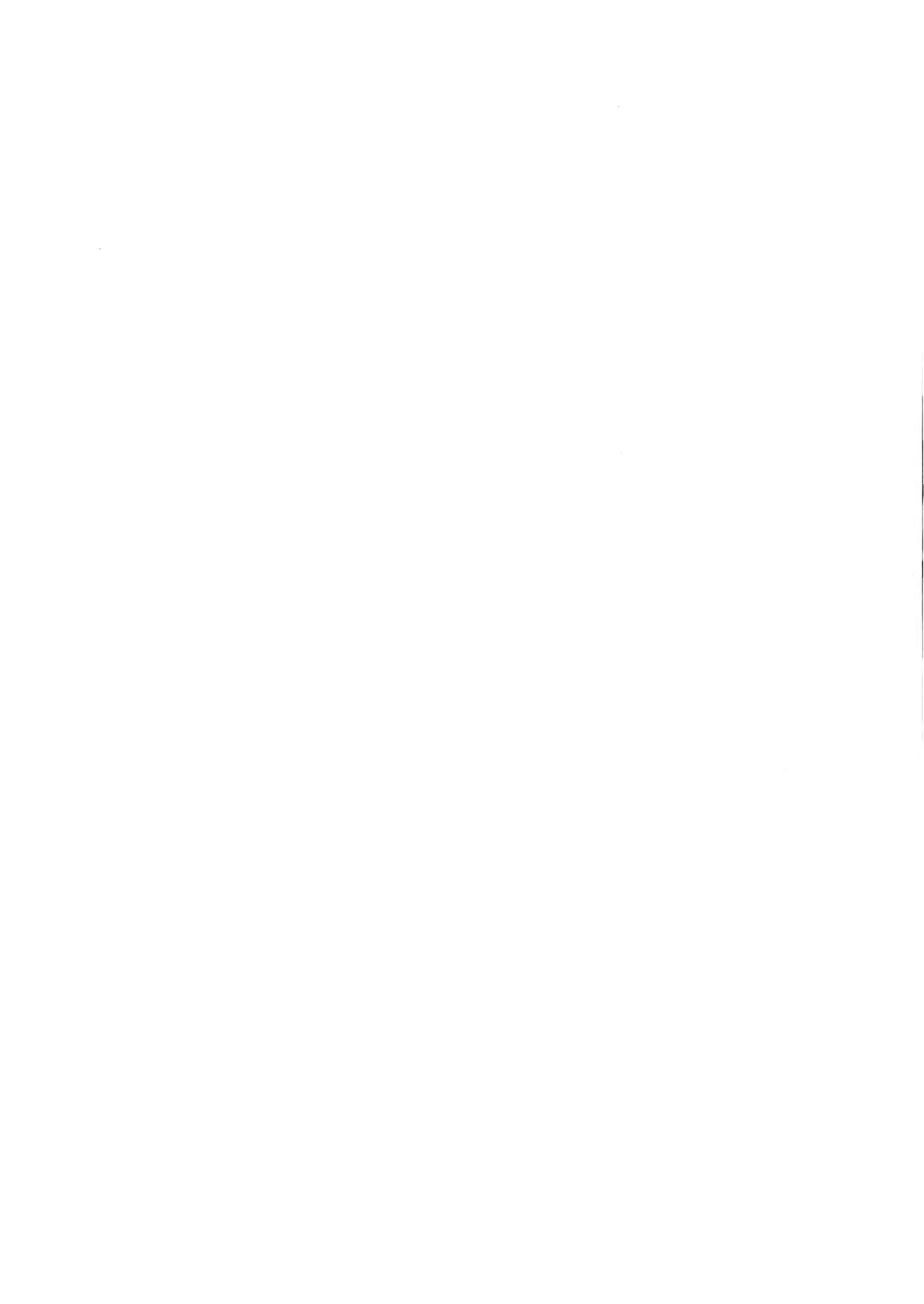


Anna Forsbacka  
Helsinki 1996

Kannen kuva: Eija-Leena Ranta

Anna Forsbacka

Öljy-yhdisteiden biologinen hajoaminen  
ja saastuneen maan biosaneeraus



# SISÄLLYSLUETTELO

## TIIVISTELMÄ SAMMANDRAG

1. JOHDANTO	1
2. SAASTUNUT MAAPERÄ	1
3. ÖLJY-YHDISTEIDEN KEMIALLINEN KOOSTUMUS	2
3.1 Raakaöljy	3
3.2 Jalostetut öljytuotteet	4
3.3 Erikoistuotteet	6
4. HIILIVETYJEN KÄYTTÄYTYMINEN MAAPERÄSSÄ	7
4.1 Yhdisteen ominaisuudet	7
4.2 Maaperän ominaisuudet	9
5. HIILIVETYJEN HAJOAMISEEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT	10
5.1 Mikrobit	10
5.2 Hiilivetyjen biosaatavuus	13
5.3 Ympäristötekijät	14
5.3.1 Lämpötila	14
5.3.2 Happi	16
5.3.3 Ravinteet	17
5.3.4 Kosteus	18
5.3.5 Happamuus	18
6. MIKROBIOLOGINEN HAJOAMINEN	19
6.1 Avoketjuiset hiilivedyt	20
6.2 Rengasrakenteiset hiilivedyt	22
6.3 Aromaattiset hiilivedyt	23
6.4 Metyylitertiääributyylieetteri	27
7. KÄSITTELYMENETELMÄT	28
7.1 Kunnostusmenetelmän valinta	28
7.2 <i>In situ</i> -käsittely	29
7.2.1 Pintakerroskäsittely	30
7.2.2 Hydrauliset menetelmät	30
7.2.3 Maaperän ilmastus	31
7.2.4 Juuristopuhdistus	31
7.3 <i>Ex situ</i> -menetelmät	32
7.3.1 Peltokäsittely	32
7.3.2 Maakerroskäsittely	33
7.3.3 Kompostointi	33
7.3.4 Bioreaktorit	35
8. KOMPOSTOINNIN TOTEUTUS	36
9. TAPAUSSELOSTUKSIA	39
10. JOHTOPÄÄTÖKSET	45
11. KIRJALLISUUS	47



## TIIVISTELMÄ

Otettaessa vanhoja teollisuus-, varasto-, huoltoasema- ja satama-alueita sekä energia- ja jätehuollon käytössä olleita alueita asuin- tai virkistyskäyttöön, on niiden maaperä usein osoittautunut saastuneeksi ja alueilla on jouduttu tekemään maaperän kunnostustoimenpiteitä. Helsingissä valtaosassa tapauksista ovat saastumisen aiheuttajina olleet orgaaniset yhdisteet.

Tämä raportti on kirjallisuusselvitys öljy-yhdisteiden koostumuksesta, niiden käyttäytymisestä maaperässä, maaperän mikrobeista sekä öljy-yhdisteillä saastuneen maan puhdistamisesta mikrobiologisilla käsittelymenetelmillä ja siihen vaikuttavista tekijöistä. Raportissa on mukana myös tapauselostuksia öljy-yhdisteillä likaantuneen maan kompostoinnista.

Mikrobiologiset kunnostusmenetelmät soveltuvat käytettäväksi useimmille orgaanista alkuperää oleville haitta-aineille. Mikrobiologisessa hajoamisessa haitta-aineesta muodostuu lopputuotteena hiilidioksidia ja vettä sekä epäorgaanisia suoloja. Raportissa on esitetty yleisimpien suoraketjuisten ja aromaattisten hiilivetyjen hajoamismekanismit sekä niitä hajottavat mikrobit. Raportissa on käsitelty myös lämpötilan, hapen, kosteuden, ravinteiden sekä pH:n vaikutusta mikrobiologiseen hajoamiseen.

Öljy-yhdisteiden saastuttamalle maalle kehittyy yleensä ajan kuluessa myös yhdisteitä hajottava mikrobikanta. Kun mikrobeille tarjotaan suotuisat olosuhteet, voidaan mikrobiologisen hajotustoiminnan tehokkuus kasvattaa moninkertaiseksi. Bioreaktoreissa mikrobiologiset hajoamisolosuhteet voidaan säätää tarkasti ja hajoaminen on niissä tehokkainta. Lähinnä rakenneteknisten ongelmien vuoksi bioreaktorien käyttö suurten maamassojen puhdistukseen on kuitenkin toistaiseksi ollut vähäistä. Yleisin saastuneiden maiden biotekninen käsittelymenetelmä Suomessa on ollut aumakompostointi, jolla on saatu varsin tyydyttäviä tuloksia. Öljyllä saastuneella maalla on parhaimmillaan yhden kasvukauden aumakompostoinnin jälkeen alkuperäinen mineraaliöljypitoisuus pienentynyt kahdella kolmasosalla alkuperäiseen verrattuna.

## SAMMANDRAG

När gamla industri-, lager-, bensinstation- och hamnområden samt områden för energiförsörjning och avfallshantering tagits i bostads- och rekreationsbruk, har marken ofta varit nedsmutsad. Man har varit tvungen att utföra saneringsåtgärder av marken på dessa områden. I största delen av fall i Helsingfors har marken nedsmutsats av organiska ämnen.

Denna rapport är en litteraturundersökning som behandlar oljeföreningarnas sammansättning, hur oljeföreningar uppför sig i marken, markens mikrober samt mikrobiologiska saneringsmetoder av mark, som är nedsmutsad av oljeföreningar och faktorer som påverkar saneringen. I rapporten finns också beskrivningar av fall där mark, som har varit nedsmutsad med oljeföreningar, komposterats.

Mikrobiologiska saneringsmetoder kan tillämpas vid de flesta föroreningar av organiskt ursprung. I mikrobiologisk nedbrytning blir föroreningar till koldioxid och vatten och oorganiska salter. I rapporten beskrivs de mest allmänna alifatiska och aromatiska kolkvävens nedbrytningsmekanismer och mikrober som nerbryter dessa kolkväven. Rapporten handlar också om hur temperatur, syre, fuktighet, näring och pH-värden påverkar mikrobiologisk nedbrytning.

I marken, som blivit nedsmutsad av oljeföreningar, utvecklas under tidens lopp en mikrobstam som bryter ner dessa föreningar. Då mikroberna erbjuds lämpliga omständigheter, kan effektiviteten av mikrobiologisk nedbrytning utökas mångfaldigt. Nedbrytningen är mest effektiv i bioreaktorer där man kan noggrant reglera omständigheterna för den mikrobiologiska nedbrytningsprocessen. Det är närmast på grund av strukturella problem som bioreaktorer tillsvidare sällan använts för sanering av större jordmängder. Den mest allmänna biotekniska saneringstekniken för förorenad jord är stackkompostering och resultaten har varit tillfredställande. Med stackkompostering av jord som varit nedsmutsad av olja har mineraloljehaltigheten under en växtperiod som bäst minskat med två tredjedelar från det ursprungliga.



## 1. JOHDANTO

Maaperän saastuminen on viime aikoina osoittautunut yhdeksi merkittävimmistä ympäristöongelmista. Suomen maaperän saastuneisuutta selvitettiin vuonna 1989 käynnistyneessä saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojektissa (SAMASE-projekti). Elokuussa 1994 julkaistuun loppuraporttiin oli koottu tietoja noin 10 000 saastuneeksi epäillystä maa-alueesta, joista kunnostuksen tarpeessa arvioitiin olevan lähes 1200 kohdetta.<sup>1</sup>

Helsingin kaupungin ympäristönsuojelun tavoite- ja toimenpideohjelmassa vuosille 1994-1998 on maaperään liittyviksi tavoitteiksi esitetty mm. kaupungin saastuneiden maa-alueiden tunteminen ja saastuneen maaperän tutkimus- ja kunnostusmenetelmien kehittäminen.<sup>2</sup> Helsingin maaperän saastumista koskevat tutkimukset on koottu Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuun Maaperähygieeniset tutkimukset Helsingissä<sup>3</sup>. Ympäristökeskuksen julkaisussa Saastuneiden maa-alueiden kunnostusmenetelmät Helsingissä<sup>4</sup>, on esitelty eri vaihtoehtoja saastuneen maaperän kunnostamiseen. Huokoskaasun käyttöä maaperään tai pohjaveteen joutuneiden haihtuvien orgaanisten yhdisteiden levinneisyyden kuvaajana käsitellään julkaisussa Huokoskaasu maaperän ja pohjaveden saastuneisuuden kuvaajana<sup>5</sup>. Tässä kirjallisuusselvityksessä käsitellään likaantuneen maan bioteknisiä puhdistusmenetelmiä.

Helsingissä maaperän kunnostustoimenpiteitä on toistaiseksi tehty lähinnä otettaessa vanhoja teollisuus- ja varastoalueita asuin- ja virkistyskäyttöön. Maaperän likaantumista on tapahtunut myös öljysäiliöiden vuotojen ja ylitäytön seurauksena. Helsingissä on tällä hetkellä käynnissä maaperän tutkimus- ja kunnostustöitä useissa kohteissa. Valtaosassa saastumisen aiheuttajana ovat olleet orgaaniset yhdisteet (öljytuotteet, kreosoottiöljy ja liuottimet). Osalla alueista esiintyy kaikkia edellä mainittuja haitta-aineita sekä joillakin myös raskasmetalleja. Helsingissä on lisäksi toiminnassa noin 100 huoltoasemaa, joilla mahdollisesti joudutaan tekemään maaperän kunnostustoimenpiteitä, kun huoltoasemia saneerataan.

Mikrobiologisia menetelmiä saastuneiden maa-alueiden kunnostuksessa on tutkittu paljon, koska niillä on mahdollista hajottaa haitta-aine täydellisesti haitattomiksi lopputuotteiksi (hiilidioksidiksi, vedeksi ja epäorgaanisiksi suoloiksi). Fysikaaliset ja kemialliset puhdistusmenetelmät, kuten aktiivihiilisuodatus ja uutto, usein vain siirtävät haitta-aineen paikasta toiseen. Maamassojen stabilointi ei myöskään poista haitta-aineita, vaan säilöo ne muodossa, josta myöhempi vapautuminen voi joissakin olosuhteissa olla mahdollista. Maamassojen poltto korkeassa lämpötilassa on tehokas menetelmä, mutta se on kallista ja syntyvä polttojäte saattaa olla edelleen jatkokäsittelyä vaativaa ongelmajätettä. Näihin verrattuna biosaneeraus on usein myös edullisempi vaihtoehto.<sup>6</sup>

## 2. SAASTUNUT MAAPERÄ

SAMASE-projektin loppuraportissa saastunut maa-alue määritellään seuraavasti:

*"Maa-alue on saastunut, jos siinä olevan haitallisen aineen tai tekijän pitoisuus ylittää huomattavasti kyseessä olevan alueen luontaisen pitoisuuden ja aineen kokonaisuusmäärä"*

*maaperässä on merkittävä, tai saastuminen aiheuttaa alueen maankäytöstä ja ympäristöolosuhteista johtuen merkittävää välitöntä tai välillistä vaaraa luonnolle, ympäristölle tai terveydelle. Tällaiseksi alueeksi luetaan myös rannalta vesistöön jatkuva saastunut alue.*"<sup>1</sup>

Maaperän saastuneisuutta arvioidaan haitallisen aineen pitoisuuden tai muun haitallisen ominaisuuden perusteella, joita verrataan ympäristön tausta-arvoihin. Jos alueen haitta-aineen pitoisuus on kertaluokkaa suurempi kuin taustapitoisuusarvo, voi kyseessä olla maaperän saastuminen. Myös vähäisempi haitta-aineen pitoisuuden kohoaminen maassa tai pohjavedessä voidaan tulkita toimenpiteitä edellyttäväksi maan saastumiseksi, jos ympäristöolosuhteet, maankäyttö ja haitta-aineen määrä sitä edellyttävät.

SAMASE-raportissa on esitetty maankäytön ohje- ja raja-arvot useimmille ympäristön orgaanisille ja epäorgaanisille haitta-aineille. *Ohjearvo* ilmaisee haitta-aineen suurimman pitoisuuden, jota pidetään ihmiselle ja ympäristölle vaarattomana. Alueen maankäytölle ja maamassojen sijoittamiselle ei tällöin aseteta rajoituksia. *Raja-arvo* ilmaisee haitta-aineen pitoisuuden, jonka ylittäminen yleensä edellyttää kunnostustoimenpiteitä. Viitearvojen väliin jäävät maa-alueet voidaan jättää kunnostamatta, jos alueen käyttö- ja kunnostustarve ovat vähäisiä, mutta alueen maankäyttöä on silloin rajoitettava. Viranomaiset voivat riskien arvioinnin perusteella päätyä muihinkin haitta-aineiden pitoisuusvaatimuksiin. Taulukossa 1 on esitetty ohje- ja raja-arvot eräille tässä kirjallisuustutkimuksessa käsiteltäville orgaanisille haitta-aineille.<sup>1</sup>

TAULUKKO 1. Ohje- ja raja-arvot maaperässä eräille orgaanisille haitta-aineille

Haitta-aine	ohjearvo (mg/kg)	raja-arvo (mg/kg)
Bensiini	100	500
Kevyt polttoöljy	300	1000
Raskas polttoöljy	600	2000
MTBE	5	100
Bentseeni	0,5	25
Etyylibentseeni	5	50
Ksyleeni	0,5	25
Tolueeni	2	120
PAH yhteensä	20	200
PAH yksittäin	1-5	20-40

Jos käytössä ei ole alueen luonnontilaisen ympäristön mittaustuloksia, käytetään SAMASE-raportissa esitettyjä ohjearvoja. Yhdenkin saastuneen maan ohjeellisen pitoisuusrajan ylittyminen merkitsee yleensä aina jonkinasteista haittaa tai vaaraa.

### 3. ÖLJY-YHDISTEIDEN JA LIUOTTIMIEN KEMIALLINEN KOOSTUMUS

Selvitettäessä öljy-yhdisteiden aiheuttamaa maaperän ja pohjaveden saastumista, on päähuomio yleensä kohdistettu bentseeniin, tolueeniin, etyylibentseeniin ja dimetyylibentseeniin l. ksyleeneihin (BTEX), jotka ovat bensiinin, dieselöljyn ja kevyen polttoöljyn komponentteja. Ne liikkuvat hyvin huokoisessa maaperässä, liukenevat jonkin verran veteen ja ovat myrkyllisiä kasveille ja eläimille. Raakaöljy ja erilaiset öljytuotteet ovat koostumukseltaan hyvin vaihtelevia seoksia. BTEX-ryhmän ohella suurimpana

ryhmänä ovat kevyet tyydyttyneet ja aromaattiset hiilivedyt. Yleissääntönä voidaan pitää, että homologisen sarjan sisällä kunkin hiilivedyn ja sen happi-, rikki- ja typpijohdannaisten pitoisuus öljyseoksessa pienenee moolimassan kasvaessa. Poikkeuksena tästä säännöstä ovat aromaattiset ja heterosykliset yhdisteet, joiden alkyylisivuketjussa on yhdestä kolmeen hiiliatomia. Näitä yhdisteitä on usein runsaammin kuin vastaavia alkyloimattomia yhdisteitä.

Öljy-yhdisteiden yleisimpiä tyydyttyneitä hiilivetyjä ovat suoraketjuiset alkaanit heksaanista dekaaniin. Moolimassaltaan painavampien suoraketjuisten alkaanien osuus pienenee moolimassan kasvaessa. Kevyet jalostetut öljytuotteet ja kevyt raakaöljy sisältävät korkeina pitoisuuksina sykloheksaania, metyyliisykloheksaania, 2-metyylilibutaania, metyylipentaania, trimetyylipentaaneja, dimetyylilibutaania ja metyyliisyklopentaania.

Yleisimpiä aromaattisia hiilivetyjä öljy-yhdisteissä BTEX-ryhmän lisäksi ovat trimetyylibentseenit, tetraliinit/indaanit, tetrametyylibentseenit, naftaleenit, metyyliinaftaleenit, dimetyyliinaftaleenit, metyyliifenantreenit ja dimetyyliifenantreenit. Käytetyt moottoriöljyt voivat sisältää metyylifluoreeneja ja -pyreenejä, bents(a)antraseenia ja metyylibentsopyreenejä.<sup>7</sup>

### 3.1 RAAKAÖLJY

Raakaöljyn molekyyli rakenne ja öljyn sisältämien erilaisten epäpuhtauksien määrät ja laatu vaihtelevat eri alueiden öljyesiintymissä. Raakaöljyn pääkomponentteja ovat:

- Hiilivedyt:
  - suoraketjuiset ja haarautuneet alkaanit (mm. metaani ja etaani)
  - rengasrakenteiset alkaanit (mm. syklopentaani, sykloheksaani)
  - aromaattiset yhdisteet (mm. bentseeni, tolueni, ksyleeni)
- Kemiallisesti sitoutuneet aineet:
  - rikki (0,1-7 %)
  - typpi (0,01-0,9 %)
  - happi (0,06-0,4 %)
  - nikkeli (< 100 mg/kg)
  - vanadiini (< 1 500 mg/kg)
- Fysikaalisesti sekoittuneet aineet:
  - suolat
  - vesi
  - sedimentit<sup>8</sup>

Maailmassa on tällä hetkellä käytössä yli 1 500 öljyesiintymää. Esiintymien raakaöljyn kemiallinen koostumus vaihtelee ja jokaisella öljyesiintymällä on omat tunnuspiirteensä. Tämä mahdollistaa esimerkiksi merialueilla tapahtuneiden öljyvahinkojen alkuperän selvittämisen.

Raakaöljyt voidaan esiintymäalueen hiilivetykoostumuksen perusteella jaotella päätyy-

peittäin seuraavasti:

- Parafiiniset raakaöljyt  $C_nH_{2n+2}$ 
  - suurin osa hiilivedyistä on suoraketjuisia ja haarautuneita alkaaneja (mu-kaanlukien pristaani ja fytaani)
  - esiintymisalueina mm. Pensylvania ja Libya
- Nafteeniset raakaöljyt  $C_nH_{2n}$ 
  - suurin osa hiilivedyistä on rengasrakenteisia hiilivetyjä, joissa on yksi tai useampi tyydyttynyt rengas (4-renkaisia steraaneja ja 5-renkaisia hopaaneja käytetään sisäisinä kvantitatiivisina standardeina niiden huonon biohajoavuuden vuoksi)
  - esiintymisalueena mm. Venezuela
- Aromaattiset raakaöljyt
  - yhdisteet, joissa on yksi tai useampi aromaattinen rengas. Öljytyypistä riippuen yhdisteet, joilla on yksi tai useampi toisiinsa liittynyt rengas ovat vallitsevia tässä luokassa. Aromaattisiin renkaisiin voi olla liittyneenä tyydyttyneitä renkaita ja/tai sivuketjuja
  - esiintymisalueena mm. Borneo
- Rikkipitoiset raakaöljyt
  - sisältävät rikkivetyä ja merkaptaaneja
  - esiintymisalueena Lähi-itä<sup>9</sup>

Suomessa on viime vuosina käytetty enimmäkseen Pohjanmeren alueella tuotettuja raakaöljyjä, jotka ovat laadultaan kevyitä ja yleensä vähän rikkiä sisältäviä.<sup>8</sup>

### 3.2 JALOSTETUT ÖLJYTUOTTEET

Raakaöljystä saadaan tislaamalla laadusta riippuen vaihtelevat määrät kaasuja, bensiinejä, keskitisleitä ja pohjatuotteita. Kevyimmistä raakaöljyistä bensiini- ja keskitislesaanto voi nousta yli 50 % kokonaissaannosta, kun taas raskaista laaduista niiden saanto on vain joitakin prosentteja. Vastaavasti raskaiden pohjaöljyjen saannot vaihtelevat 39 % (kevyet raakaöljyt) - 85 % (raskaat raakaöljyt).<sup>8</sup>

Seuraavassa on lyhyt kuvaus raakaöljystä valmistettavista öljytuotteista (tislautumislämpötilan mukaan jaoteltuna).

Nestekaasut ovat raakaöljyn helpoimmin haihtuva osa, joka erotetaan heti jalostusprosessin alussa. Normaalipaineessa ja -lämpötilassa nestekaasut ovat kaasumaisia, mutta paineenalaisina ne ovat nestemäisiä. Kemiallisesti nestekaasu on propaanin ja butaanin seosta (teollisuuskaasu) tai propaania (kotitalouskaasu).<sup>8</sup>

Bensiinien tislausalue on 30-180 °C. *Moottoribensiinit* koostuvat kevyistä hiilivedyistä. Niiden hiililuku vaihtelee välillä  $C_3$ - $C_{12}$ . Pääkomponentteja ovat alkaaniset (20-40 %), alkeeniset (5-20 %), rengasrakenteiset (10-20 %) ja aromaattiset (25-40 %) hiilivedyt. Lisäksi niiden valmistuksessa käytetään happea sisältäviä korkeaoktaanisia komponent-

teja, kuten metyyli-tertiääributyylieetteri (MTBE) ja/tai C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-alkyyli-metyylieetteri (12-15 %).<sup>10</sup>

Moottoribensiiniä voidaan valmistaa reformoimalla tai alkyloimalla. Reformoinnissa lämmön ja katalyytin vaikutuksesta bensiinissä olevien hiilivetyjen rakenne muuttuu siten, että rakenteesta irtoaa vetyä ja tapahtuu renkaanmuodostusta ja isomeroitumista. Tämän seurauksena bensiinin oktaaniluku nousee. *Reformaatti* sisältää runsaasti aromaattisia yhdisteitä (esim. tolueni ja ksyleeni) ja sitä voidaan käyttää myös petrokemiallisten prosessien lähtöaineena.

Alkylointi on prosessi, jossa haarautunut tai rengasrakenteinen hiilivety yhtyy katalyytin vaikutuksesta kaksoisidoksen sisältävään hiilivetyyn. *Alkylaatti* on korkeaoktaanista, vähäaromaattista moottoribensiiniä, joka sopii lyijyttömän moottoribensiinin valmistukseen.<sup>8</sup>

Suomessa on vuonna 1994 otettu käyttöön *bensiinin reformulointi*, jolla pyritään pienentämään haihtuma- ja pakokaasupäästöjä mm. käyttämällä happipitoisia komponentteja (esim. metyyli-tertiääributyylieetteri, tertiiääriamyylimetyylieetteri), kaventamalla tislauksaluetta sekä alentamalla höyrynpainetta ja aromaattisten ja alkeenisten hiilivetyjen osuutta ja rikkipitoisuutta.<sup>11</sup>

*Teollisuusbensiinit* koostuvat pääosin suoraketjuisista ja haaroittuneista tyydytetyistä hiilivedyistä. Ne ovat raaka-aineita, joista valmistetaan eteeniä ja propeenia sekä edelleen petrokemikaaleja ja vetyä.<sup>8</sup>

Petrolien tislauksalue on 150-230 °C. Niitä käytetään mm. polttoaineena lentokoneissa (lentopetroli) sekä valaistukseen ja lämmitykseen (valo- ja lämmityspetroli). Lentopetroli, josta ennen käytettiin nimeä kerosiini, sisältää aromaattisia hiilivetyjä alle 20 %.<sup>8</sup>

Kaasuöljyjen tislauksalue on 150-420 °C. *Dieselöljy* on dieselmoottorien polttoaine. Siihen lisätään erilaisia lisäaineita parantamaan tuotteen syttymisherkkyyttä kuvaavaa setaanilukua, varastoitavuutta ja kylmyyden sietokykyä. Hiililuku vaihtelee C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub> sisältäen suoraketjuisia ja rengasrakenteisia alkaaneja yli 80 % sekä aromaattisia hiilivetyjä alle 20 %, joista kolmirenkaisia aromaattisia yhdisteitä alle 1 %.

*Kevyt polttoöljy* on lämmityspolttoaine, jota käytetään myös dieselmoottorikäyttöisissä kulkuneuvoissa ja työkoneissa tieliikenteen ulkopuolella. Koska se ominaisuuksiltaan muuten vastaa dieselöljyä, siihen lisätään käytön valvonnan helpottamiseksi tunnistamisaineina punaista väriainetta ja furfuraalia. Hiililuku on C<sub>9</sub>-C<sub>27</sub> ja se sisältää suoraketjuisia ja rengasrakenteisia alkaaneja noin 70 % ja aromaattisia hiilivetyjä noin 30 %, joista kolmirenkaisia aromaattisia yhdisteitä enintään 1 %.<sup>8,10</sup>

Raskaat polttoöljyt tislautuvat 150-750 °C lämpötilassa ja niiden hiililuku on C<sub>9</sub>-C<sub>100</sub>. Ne ohennetaan lämpökrakkauksella ja ohentimilla sopivaan viskositeettiin. Suurin osa ristikistä on sitoutuneena suuriin molekyyliin, joten rikki rikastuu lähes 90 %:sti pohjatuotteisiin, joiden rikkipitoisuus voi siten raakaöljystä riippuen vaihdella 0,3-6 %. Rikkipitoisuus voidaan säätää halutulle tasolle vain käyttämällä vähän rikkiä sisältävää raakaöljyä tai sekoittamalla eri laatuja keskenään. Metallipitoisuus vaihtelee alle 1 mg/kg aina 1 000 mg/kg asti.

Raskaan polttoöljyn tyypilliseen hiilivetykoostumukseen kuuluu "öljyosa" (50-80 %, jossa noin 30 % ohentimena käytettyä kaasuoilyä), asfalteeneja (5-20 %, lähes kiinteitä, erittäin suurimolekyylisiä, kondensoituneita hiilivety-molekyylejä) sekä pehmeitä ja kovia hartseja (suurimolekyylisiä pitkäketjuisia alkyyliaromaattisia yhdisteitä).

Laivoille myytävä laivapolttoaine eli *bunkkeri* valmistetaan raskaasta pohjatuotteesta, johon lisätään ohennin, jonka setaaniluku on korkea (varmistaa tuotteen soveltuvuuden moottorikäyttöön).<sup>8,10</sup>

Bitumi on raakaöljyn tislauksen raskain jae. Se on väriltään mustaa ja huoneen lämpötilassa kiinteä tai puolikiinteä aine. Bitumin ominaisuuksia ovat hyvä tartuntakyky ja sitkeys sekä veden- ja sähköneristyskyky. Kemiallisesti se on varsin inertti. Bitumeja käytetään lähinnä tienrakennuksessa sekä teollisuudessa erilaisissa pinnoitteissa.<sup>8</sup>

### 3.3 ERIKOISTUOTTEET

Metyyli-tertiääri-butyylieetteri on korkeaoktaaninen reformuloidun moottoribensiinin komponentti. Sen osuus moottoribensiineissä on 11-15 tilavuus-%.

MTBE:tä valmistetaan isobuteenista ja metanolista. MTBE käyttäytyy bensiinissä kuten tavalliset hiilivedyt ja poikkeaa muista bensiinikomponenteista vain suuren happipitoisuutensa osalta (18 paino-%). Happea sisältävät komponentit parantavat palamisreaktiota moottorissa, mikä pienentää pakokaasujen hiilimonoksidi- ja hiilivety-päästöjä.

MTBE:tä ei luokitella terveydelle vaaralliseksi, mutta sillä on narkoottinen vaikutus kuten muillakin eettereillä.<sup>8</sup> Vaikka MTBE ei ole akuutisti myrkyllinen, sen krooniset vaikutukset ovat vielä tuntemattomat.<sup>12</sup>

Suomessa MTBE:tä on lisätty bensiinin vuodesta 1991 alkaen ja se on yleisimmin käytetty oksigenaatti. Uusia bensiinin happipitoisia komponentteja ovat mm. TAME (tertiääriamyylimetyylieetteri), jota valmistetaan penteeneistä (C5) ja metanolista sekä C6-alkeeneista ja metanolista valmistettava THxME (tertiääriheksyylimetyylieetteri) ja C7-alkeeneista ja metanolista valmistettava THpME (tertiääriheptyylimetyylieetteri).<sup>13</sup>

Liuottimet ovat yleisnimi joukolle kemiallisesti hyvin erilaisia raaka-, apu- ja puhdistusaineita. Valtaosa niistä on hiilivetyjä ja niiden halogeenijohdannaisia sekä alkoholeja, estereitä, eettereitä, aldehydejä ja ketoneja. Harvinaisempia liuotinaaineita ovat nitrilit ja heterosykliset yhdisteet. Suurin liuottimien käyttäjä Suomessa on maaliteollisuus, missä käyttökohteena ovat alkydimaalit ja erilaiset puunsuoja-aineet. Toinen suuri käyttökohde on rasvan ja öljypohjaisen lian poisto.

Tavallisimpia halogeenittomia liuottimia ovat heksaani, liuotinbensiini (aromaattinen ja aromaattivapaa), metanoli, etanoli, propanolit, butanolit, dietyylieetteri, asetoni, metyylietyyliketoni, metyyli-isobutylyliketoni, sykloheksanoni, etyyliasetaatit, propyyliasetaatit, butyyliasetaatit, asetonitriili, tolueni ja dimetyylibentseenit sekä etyleeniglykolinomono(metyyli/etyyli/butyly)etteriasetaatit. Bentseeniä ei liuottimissa enää ole merkittäviä määriä.

Useimmat liuotinaaineet ovat huoneenlämmössä nopeasti haihtuvia. Kemiallisesti ne ovat pysyviä, eivätkä tavallisesti reagoi liuottamansa yhdisteen kanssa. Yleensä liuottimina käytetään liuotinseoksia, jotka sisältävät liuotinominaisuuksiltaan erilaisia yhdisteitä. Halogenoiduilla hiilivedyillä on monipuoliset liuotinominaisuudet, joten niitä käytetään sellaisenaan.<sup>14,15</sup>

Voiteluaineet sekoitetaan perusöljyistä ja lisäaineista. Perusöljy on tyypillisesti 30-60 hiiliatomia sisältävä hiilivety (moolimassa 300-800). Perusöljyt jalostetaan raakaöljystä joko öljynjalostuksen prosesseilla tai petrokemian kautta syntetisoimalla. Synteettinen perusöljy polyalfaolefiini (PAO) on moolimassaltaan pieni (300-600). Se on rakenteeltaan haarautunut alkaani, eikä se sisällä rengasrakenteisia tai aromaattisia hiilivetyjä.

Voiteluaineiden sisältämien lisäaineiden osuus (liuottimena käytetty perusöljy mukaanlukien) voi nousta yli 20 %. Lisäaineiden tehtävät voiteluaineissa ovat hyvin moninaisia, joten niistä pyritään rakentamaan valmiita seoksia.

Valmiita voiteluaineita nimitetään perusöljyjensä mukaan mineraaliöljyiksi, synteettisiksi öljyiksi tai niiden seoksia semi- eli osasynteettisiksi öljyiksi.<sup>8</sup>

#### 4. HIILIVETYJEN KÄYTTÄYTYMINEN MAAPERÄSSÄ

Orgaaninen yhdiste on maaperään joutuessaan yleensä nestemäisessä muodossa. Sen käyttäytymiseen maaperässä vaikuttavat paitsi yhdisteen ominaisuudet myös maaperässä vallitsevat olosuhteet sekä pohjaveden kulkeutuminen.

##### 4.1 YHDISTEEN OMINAISUUDET

Orgaaninen yhdiste voi ominaisuuksiensa perusteella maaperään jouduttuaan joko *haihtua* kyllästymättömän maakerroksen kaasufaasiin, *kulkeutua* pohjaveden mukana joko siihen liuenneena tai liukenemattomana tai *imeytyä* ympäröiviin maakerroksiin. Yhdiste voi myös *hajota* kemiallisesti, biologisesti tai valon vaikutuksesta. Yleensä hiilivetyseokseen vaikuttaa samanaikaisesti useampi eri mekanismi, joista kukin etenee omalla aika-asteikollaan. Kuitenkin vain maan pintakerroksissa tapahtuva haihtuminen ja hajoaminen poistavat alkuperäistä yhdistettä maaperästä.<sup>16</sup>

Öljyn hiilivedyistä pyrkivät *haihtumaan* sellaiset, joiden kiehumispiste on alle 250 °C tai joiden höyrynpaine on yli 0,1 mmHg. Näihin kuuluvat alkaanit dodekaaniin (höyrynpaine 0,12 mmHg) ja aromaattiset yhdisteet naftaleeniin (höyrynpaine 0,09 mmHg kiinteänä ja 0,24 mmHg nestemäisenä) saakka. Yhdisteet, joilla on korkea Henryn vakio (H), voivat haihtua pohjaveden yläpuolisessa kerroksessa. Hiilivetyjen haihtumisnopeus on suoraan verrannollinen niiden höyrynpaineeseen.<sup>7,17</sup>

Sekä haihtuminen että imeytyminen vähentävät alhaisessa lämpötilassa kiehuvien kevyiden yhdisteiden osuutta. Jäljelle jäävään osaan vaikuttavat erilaiset fysikaaliset ja kemialliset tekijät. Maanpinnalla valo hajottaa 2-4 -renkaisia aromaattisia yhdisteitä. Maan pintakerroksissa mikrobit hajottavat tyydyttyneitä ja yksinkertaisia aromaattisia hiilivetyjä joko aerobisesti tai anaerobisesti. Raskaammat aromaattiset yhdisteet sekä

pooliset hiilivedyt jäävät suhteellisen koskemattomiksi. Siten öljyllä saastunut maaperä muuttuu ajan kuluessa koostumukseltaan yhä aromaattisemmaksi ja poolisemmaksi lähestyen asfalttimaista koostumusta.<sup>16</sup>

Aineen hydrofobisuutta kuvaa sen oktanoli/vesi -jakautumiskerroin  $K_{OW}$ . Hydrofobiset yhdisteet, joilla on korkea  $K_{OW}$  (öljyseokset, polyklooratutbifenyylit ja klooratut liuottimet), pyrkivät kiinnittymään pohjavesikerroksen kiinteään materiaaliin, mikä vähentää niiden liikkuvuutta ja biosaatavuutta. Toisaalta hydrofiiliset yhdisteet, joiden  $K_{OW}$  on alhainen (ketonit, alkoholit), liikkuvat hyvin maaperässä. Hajoamisnopeus pyrkii pienenemään  $K_{OW}$ :n kasvaessa, koska yhdisteen  $K_{OW}$  ja vesiliukoisuus ovat kääntäen verrannollisia ja vesiliukoisuus säätelee suurelta osin yhdisteen biosaatavuutta ja hajoamisnopeutta.<sup>17</sup>

Hiilivetyjen vesiliukoisuus pienenee ja  $K_{OW}$  kasvaa moolimassan kasvaessa. Yleissääntönä voidaan pitää, että kemikaalit, joiden liukoisuus veteen on alle 0,1 mg/l ja joiden  $\log K_{OW}$  on suurempi kuin 5, liikkuvat heikosti maaperässä ja on epätodennäköistä, että niitä esiintyisi pohjavedessä enempää kuin erittäin pieninä pitoisuuksina. Tämän perusteella liikkuvimpiin hiilivetyihin kuuluvat:

- tyydyttyneet hiilivedyt, joiden moolimassa on pienempi kuin nonaanin
- yksirenkaiset aromaattiset hiilivedyt, joiden moolimassa on pienempi kuin heksyylibentseenin
- polysykliset aromaattiset hiilivedyt, joiden moolimassa on pienempi kuin pyreenin
- heterosykliset yhdisteet, joiden moolimassa on pienempi kuin metyyliidi-bentsotiofeenin<sup>7</sup>

Nestemäiset hiilivedyt voivat *kulkeutua* maaperässä veteen liukenemattomana yhdisteen tiheydestä riippuen joko veden pinnalla tai pohjalla. Liukenemattomien hiilivetyjen kulkeutumiseen vaikuttavat viskositeetti, tiheys, pintajännitys, poolisuus ja kiehumispiste. Pohjavesikerroksen pinnalla oleva orgaaninen yhdiste leviää huomattavasti helpommin ja laajemmalle alueelle kuin vesikerroksen pohjalla oleva, joka yleensä pysähtyy vahinkopaikan läheisyydessä oleviin läpäisemättömän kerroksen painanteisiin. Niistä hiilivety-yhdisteet voivat levitä edelleen veteen liuenneena tai dispergoituneena. Veteen liunnut yhdiste kulkeutuu veden virtausten mukana laimentuen jatkuvasti.<sup>18</sup>

Yleensä kevyemmät hiilivedyt pyrkivät haihtumaan ja diffundoitumaan ylöspäin, kun taas suuren moolimassan omaavat yhdisteet jäävät veteen liukenemattomaan faasiin. Lisäksi kemikaalit, joilla on alhainen  $K_{OW}$  pyrkivät diffundoitumaan ulospäin ja liukenemaan vesifaasiin. Nämä prosessit johtavat siihen, että pienen moolimassan omaavat kemikaalit ennen pitkää häviävät veteen liukenemattomasta faasista. Eräillä kemikaaleilla ja öljyn kemiallisilla fraktioilla (esim. asfalteenit ja hartsit) on niin vähäinen liikkuvuus, että ne jäävät liukenemattomaan faasiin kunnes ne kevyempien jakeiden hävityä kiinteytyvät.<sup>7</sup>

Polyaromaattisia hiilivetyjä on mm. kreosoottiöljyssä (jopa 85-90 %). PAH-yhdisteet ovat hydrofobisia ja yksi syy niiden pysyvyyteen ympäristössä onkin niiden huono vesiliukoisuus. PAHien lipofiilisyyden, pysyvyys luonnossa ja genotoksisuus kasvavat molekyylikoon kasvaessa 4 tai 5 bentseenirengasta sisältäviin yhdisteisiin.<sup>19</sup>



MTBE on bensiinin hiilijakeita vesiliukoisempaa (48 000 mg/l) ja kulkeutuu maaperässä kohti pohjavettä, kun muut bensiinijakeet voivat pikkuhiljaa haihtumalla siirtyä maasta ilmakehään tai hajota biologisesti. Pohjavedessä voi siten esiintyä MTBE:tä, vaikka siinä ei muuten bensiiniä olisikaan.<sup>12</sup>

Tutkittaessa metanolin, MTBE:n ja BTEX-ryhmän kulkeutumista pohjaveden mukana havaittiin, että metanoli ja MTBE kulkeutuivat pohjavedessä kuten merkkiaineena käytetty kloridi, mutta yksirenkaiset aromaattiset yhdisteet kulkeutuivat suhteessa niiden hydrofobisuuteen. Bentseenin kulkeutumisnopeus oli noin 90% pohjaveden kulkeutumisnopeudesta, toluenin noin 75% ja etyylibentseenin ja isomeeristen ksyleenien noin 67%.<sup>20</sup>

## 4.2 MAAPERÄN OMINAISUUDET

Maaperään joutuessaan hiilivedyt ovat yleensä nestefaasissa. Faasin kulkeutumisnopeuteen maaperässä vaikuttaa maan läpäisevyys ja kuljetun matkan pituuteen käytävissä olevan nesteen määrä. Tätä arvioitaessa voidaan käyttää hyväksi pohjaveden kulkeutumisnopeutta eri maalajeissa:

- syvällä olevat savikerrokset 0,0000001-0,01 m/vrk
- pintasavimaalajit 0,01-0,2 m/vrk
- hiesumaa 0,1-1 m/vrk
- hietä 1-5 m/vrk
- hiekka 5-20 m/vrk
- sora 100-1000 m/vrk

Mitä enemmän orgaanista ainesta maaperässä on, sitä hitaammin orgaaniset yhdisteet liikkuvat siinä. Maaperän orgaaninen aines, savikerrosten ja hiukkasten pinnat sekä epäorgaanisten oksidien saostumat pidättävät tehokkaasti varsinkin poolisia hiilivetyjä adsorboimalla niitä. Kapillaarivoimat vaikuttavat sitä enemmän hiilivetyjen liikkumiseen mitä hienojakoisempaa maa on.<sup>12,17</sup>

Kyllästymättömässä maaperässä hiilivedyt liikkuvat pääosin pystysuunnassa osan materiaalista jäädessä huokoiseen maaperään kapillaarivoimien vaikutuksesta. Maa-ainekseen imeytyminen vähentää kevyiden hiilivetyjen haihtumista ja alentaa hiilivetyjen akuuttia myrkyllisyyttä, mutta lisää niiden pysyvyyttä. Hiilivetyfaasi kulkeutuu kyllästymättömässä maaperässä alaspäin, kunnes faasin massa pienenee riittämättömäksi pitämään yllä virtausta alaspäin tai maan läpäisevyys pienenee tasolle, jolla painovoima ei enää pysty voittamaan kapillaarivoimia. Hiilivetyjen saavuttaessa kyllästyneen vyöhykkeen vettä kevyemmät hiilivedyt jäävät kellumaan veden pinnalle kun taas vettä raskaammat hiilivedyt vajoavat vesikerroksen alle.<sup>7,21</sup>

Ölji-yhdisteiden hiilivetyjen käyttäytymistä kyllästyneessä ja kyllästymättömässä maaperässä eri orgaanisen hiilen pitoisuuksilla on tutkittu käyttäen mallina kahdentoista öljy-yhdisteille tyypillisen hiilivedyn käyttäytymistä (sykloheksaani, heksaani, 2,3-dimetyylibutaani, 2,2-dimetyylipentaani, 1,2,4-trimetyylibentseeni, naftaleeni, 2-metyylinaftaleeni, dibentsotiofeeni, 1-metyylifenantreeni, bents(a)antraseeni, 5-metyylikryseeni, bentso(a)pyreeni). Tutkimuksessa todettiin näiden hiilivetyjen jakautuvan kyllästy-

mättömässä maaperässä pääasiallisesti ilma- ja maafaasien välillä. Orgaanisen hiilen pitoisuuden maaperässä lisääntyessä kaikkien hiilivetyjen sitoutuminen maapartikkeleihin kasvoi. PAH-yhdisteet sitoutuivat maapartikkeleihin lähes täydellisesti kaikissa olosuhteissa. Pääosa yhdisteistä sitoutui maahiukkasiin myös kyllästyneessä maaperässä ja kuten kyllästymättömässä maaperässäkin, niiden sitoutuminen lisääntyi orgaanisen hiilen kokonaispitoisuuden kasvaessa. Kyllästyneessä vyöhykkeessä haihtuminen on häviävän pientä. Tutkituista yhdisteistä liukoisimmat ja moolimassaltaan kevyimmät kulkeutuivat maaperässä hitaasti pohjaveden kuljettamina. Hiilivetyjen kulkeutumisen nopeus oli kääntäen verrannollinen hiilivedyn maa/vesi-jakautumiskertoimeen ja suoraan verrannollinen maaperän läpäisevyyteen. Hiilivetyjen kulkeutumista voidaan arvioida yhdisteiden log  $K_{ow}$ -arvon perustella. Hiilivedyt, joiden log  $K_{ow} < 5$  kulkeutuvat herkemmin, kun taas yhdisteet joiden log  $K_{ow} > 5$  kulkeutuvat hitaammin. Syöpää aiheuttavilla PAH-yhdisteillä on log  $K_{ow} > 5$ , joten ne liikkuvat vain vähän maaperässä ja pohjavedessä.<sup>7</sup>

## 5. HIILIVETYJEN HAJOAMISEEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

Hiilivetyseoksen hajoamiseen luonnossa vaikuttavat hiilivetyjen laadun ja määrän lisäksi paikallinen mikrobikanta sekä vallitsevat ympäristöolosuhteet. Öljyn hiilivetyjen hajottamiseen kykeneviä mikrobeja löytyy lähes kaikkialta, joten ne harvoin ovat rajoittavana tekijänä öljy-yhdisteiden hajoamisessa. Ympäristöolosuhteilla onkin yleensä ratkaiseva merkitys sekä hiilivetyjen hajoamisnopeudelle että lopputulokselle. Joissakin olosuhteissa hiilivedyt saattavat hajota täydellisesti muutamassa päivässä tai jopa tunnissa, kun taas toisissa olosuhteissa samat hiilivedyt voivat olla hyvinkin pysyviä.

### 5.1 MIKROBIT

Mikro-organismit voivat hajottaa monia ympäristön orgaanisia haitta-aineita ja käyttää niitä joko hiilen ja/tai energian lähteenä kasvuun tai hajottaa niitä kometabolian seurauksena, jolloin hiilen ja energian lähteenä käytetään jotain muuta hiilivetyä.

Valtaosa maan mikrobeista sijaitsee maan muokkauskerroksessa (30 cm) ja metsämaassa humuskerroksessa (5-20 cm). Mikrobit kykenevät yleensä hajottamaan biologista alkuperää olevia aineita, koska evoluutio on miljoonien vuosien kuluessa kehittänyt niille siihen tarvittavat geenit. Sen sijaan teollisesti tuotettujen kemikaalien hajottamiseen tarvittavia entsyymejä ei mikrobeilla aina ole, joten tällaiset kemikaalit ovat luonnossa pysyviä tai niistä muodostuu muuntumistuotteita, jotka kertyvät ekosysteemiin.<sup>12</sup>

Maaperän mikro-organismeja ovat bakteerit, aktinomykeetit l. sädesienet sekä sienet, joihin tässä luetaan kuuluviksi myös hiivat. Yleisimpiä maassa esiintyviä bakteereja ovat *Arthrobacter* (5-60 %), *Bacillus* (7-67 %), *Pseudomonas* (3-15 %) sekä *Agrobacterium*, *Alcaligenes* ja *Flavobacterium* (1-20 %). Yleisimpiä aktinomykeettejä ovat *Streptomyces* ja *Nocardia*. Sienistä yleisimpiä ovat *Aspergillus*, *Geotrichum*, *Penicillium* ja *Trichoderma* sekä hiivoista *Candida*, *Rhodotorula* ja *Cryptococcus*.<sup>22</sup>

Mikrobien nopea evoluutio ja kyky sopeutua uusien yhdisteiden hajottamiseen tekevät mahdolliseksi niiden hyödyntämisen ympäristömyrkköjen hajottamisessa. Laboratoriois-

sa hajotuskykyisten mikrobien rikastumista voidaan nopeuttaa luomalla mikrobien kasvulle suotuisat olosuhteet. Aikojen kuluessa on myös saastuneilla alueilla tapahtunut vastaavaa luonnonvalintaa, joten näiltä alueilta löytyy usein hajotuskykyisiä mikrobeja. Geeninsiirtotekniikoiden kehittyminen tarjoaa uusia mahdollisuuksia sellaisten mikrobien tuottamiseen, joilla on toivottuja ominaisuuksia.<sup>6</sup> Perimältään muunneltujen mikrobien käyttökelpoisuutta ympäristön puhdistuksessa ei kuitenkaan vielä ole osoitettu ja lisäksi mm. lainsäädännölliset esteet rajoittavat niiden käyttöä.<sup>23</sup>

Öljytuotteiden pääkomponentit ovat biologista alkuperää (lukuunottamatta pieninä pitoisuuksina esiintyviä lisäaineita) ja siten yleensä suotuisissa olosuhteissa mikrobiologisesti hajoavia. Kun alueelle tulee esim. öljyvudon seurauksena vieraita hiilivetyjä, paikalle kehittyy nopeasti näitä hiilivetyjä hajottava mikrobiyhteisö, jonka osuus heterotrofisessa yhteisössä kasvaa ja muodostaa vähitellen suurimman osan mikrobeista. Saastumattomilla alueilla hiilivetyjä hajottavien mikrobien osuus on yleensä alle 0,1 %, kun taas öljyllä saastuneilla alueilla niiden osuus voi olla jopa 100 %. Hiilivetyjä hajottavien mikrobien määrä heijastaakin usein ekosysteemin saastuneisuuden astetta.

Hiilivetyjä hajottavien mikro-organismien (mm. *Pseudomonas*, *Corynebacterium*) tuottamat emulgoivat aineet ovat usein rasvahappoja ja niiden johdannaisia sekä joskus myös monimutkaisempia polymeerejä. Emulgoivat aineet lisäävät öljyn hiilivetyjen mikrobiologista hajoamista. Runsaasti emulgoivia aineita tuottavat mikrobit eivät tosin aina ole tehokkaita hiilivetyjen hajottajia.<sup>24</sup>

Öljyn hiilivetyjä hajottavia mikrobeja on tunnistettu yli 200. Yleensä hajottajat ovat aerobisia bakteereja, koska aerobinen hengitys on energeettisesti edullisempaa verrattuna sekä anaerobiseen hengitykseen että fermentaatioon. Hajottajista tärkeimpiä ovat heterotrofiset bakteerit, mutta myös sienet, aktinomykeetit, fototrofiset mikrobit ja oligotrofiset bakteerit kykenevät hajottamaan öljyn hiilivetyjä.

Mikrobeista tärkeimpiä ovat *Corynebacterium*- ja *Pseudomonas*-bakteerit, jotka kykenevät hajottamaan useimpia öljyn hiilivetyjä.

Alkaaneja hajottavia aerobisia bakteereja ovat mm. *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Chlorella*, *Corynebacterium*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas* ja *Torulopsis* sekä sieniä mm. *Candida*, *Saccharomyces* ja *Streptomyces*.

Sykloalkaaneja pystyvät aerobisista bakteereista hajottamaan mm. *Acetobacter*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Bacterium aliphaticum*, *Corynebacterium*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Pseudomonas* ja *Sarcina* sekä sienistä mm. *Penicillium*.

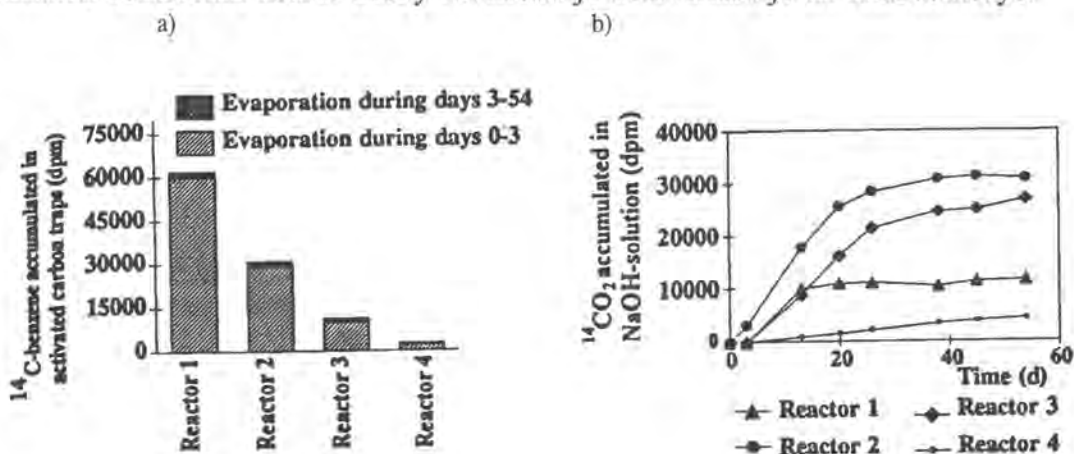
Aromaattisia hiilivetyjä hajottavia aerobisia bakteereja ovat mm. *Achromobacter*, *Aeromonas*, *Beijerinckia*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Moraxelia*, *Nocardia* ja *Pseudomonas*. Levistä tunnetaan mm. *Agmenellum*, *Amphora*, *Anabaena*, *Aphanocapsa*, *Chlamydonas*, *Chorella*, *Coccochloris*, *Cylindrotheca*, *Dunaliella*, *Microcoleus*, *Navidula*, *Nitzschia*, *Nortoc*, *Oscillatoria*, *Petalonia*, *Porphyridium* ja *Ulva* sekä sieniä ovat mm. *Absidia*, *Aspergillus*, *Basidiobolus*, *Candida*, *Choanephora*, *Circinella*, *Claviceps*, *Cokeromyces*, *Conidiopolus*, *Cunninghamiella*, *Curvularia*, *Debaryomyces*, *Emericellopsis*, *Epicocum*, *Epicocurn*, *Gilbertella*, *Güocladium*, *Helicortylum*, *Hyphochytrium*, *Mucor*, *Neurospora*, *Panaeolus*, *Penicillium*, *Pestalotia*, *Phizophlyctis*,

*Phycomyces*, *Phytkochytrium*, *Phytophthora*, *Psilocybe*, *Rhizopus*, *Saccharomyces*, *Saprolegnia*, *Smittium*, *Sordana*, *Syncephalastrum*, *Thamnidium*, *Thraustochytrium* ja *Zygorrhynchus*.<sup>25</sup>

Yksittäiset mikrobit pystyvät hajottamaan vain rajoitetun määrän hiilivetyjä. Satoja hiilivety-yhdisteitä sisältävän seoksen biologiseen hajottamiseen tarvitaan usein bakteerien, sienien ja hiivojen yhteisvaikutusta. Bakteerien hajotuskykyä pidetään yleensä tehokkaimpana. Hiilivetyjen mikrobiologista hajoamista on tutkittu lähinnä bakteereilla, mihin on syynä niiden helpompi viljeltävyys ja nopeampi kasvu sieniin verrattuna. Bakteereille voidaan myös käyttää molekyylibiologisia menetelmiä.<sup>17</sup> Bakteerien aktiivisuus ja määrä lisääntyvät öljyisessä maassa nopeammin kuin sienten, joiden aktiivisuus toisaalta yleensä kestää kauemmin. Bakteerien ja hiivojen kyky hajottaa alkaaneja vähennee hiiliketjun kasvaessa, kun taas sienien hajotuskykyyn ei hiiliketjun pituudella tai rakenteen monimutkaisuudella ole todettu olevan vaikutusta. Sienien metabolia ei aina ole riittävä täydelliseen mineralisaatioon, vaan siihen tarvitaan myös bakteereita.<sup>25</sup>

Saastuneiden maamassojen bioteknisessä käsittelyssä käytetään usein mikrobilisäystä, joka voi olla joko laboratorio-olosuhteissa kasvatettua hajotuskykyistä mikrobikantaa tai esimerkiksi valmiiksi kompostoitunutta materiaalia. Halogenoimattomille hiilivedyille mikrobilisäys ei yleensä ole välttämätön, mutta sen käyttö voi nopeuttaa hajoamisen alkamista. Käsiteltäessä haihtuvilla hiilivedyillä (VOC) saastunutta maata, saattaa haihtuminen olla hajoamista merkittävämpi pitoisuuden alenemiseen johtava mekanismi. Bensiinin C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> hiilivetyjen on todettu kompostoitessa häviävän nopeammin haihtamalla kuin hajoamalla. Mikrobilisäyksellä voidaan tehostaa hiilivetyjen hajoamista erityisesti kompostoinnin alkuvaiheessa.<sup>26</sup>

Mikrobilisäyksen vaikutusta haihtuvien hiilivetyjen hajoamiseen tutkittiin laboratorio-olosuhteissa bioreaktoreilla, joihin oli lisätty <sup>14</sup>C-leimattua bentseeniä. Haihtuneen radioaktiivisen bentseenin ja toisaalta hajoamistuotteena muodostuneen radioaktiivisen hiilidioksidin määrät mitattiin. Kokeessa käytettiin neljää bioreaktoria, joihin oli <sup>14</sup>C-leimatun bentseenin lisäksi lisätty ravinteita ja aktiivihiihtä ja/tai mikrobilisäys.



Reaktori 1:ravinne (Kekkilä 6-superex 124 mg/kg) Reaktori 2:ravinne ja *Rhodococcus opacus* GM-14  
 Reaktori 3:ravinne ja aktiivihiihti (10 mg/kg) Reaktori 4:ravinne, aktiivihiihti ja *R. Opacus*

KUVA 1.<sup>26</sup> a) <sup>14</sup>C-bentseenin haihtuminen eri reaktoreista  
 b) <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>:n muodostuminen <sup>14</sup>C-bentseenistä

Kuvassa 1 on esitetty  $^{14}\text{C}$ -leimatun bentseenin haihtuminen (a) ja siitä hajoamistuotteena muodostuvan  $^{14}\text{CO}_2$ :n määrä eri reaktoreissa (b). Kuten kuvasta 1. a) nähdään oli bentseenin haihtuminen huomattavasti vähäisempää reaktoreissa 2, 3 ja 4 reaktoriin 1 verrattuna. Kuvasta 1. b) nähdään, että hiilidioksidin muodostuminen oli voimakkainta reaktorissa 2, mikä osoittaa tehokkaampaa mineralisaatiota reaktoriin 1 verrattuna. Reaktorissa 4, johon oli lisätty sekä aktiivihiili että *R. Opacus*, hiilidioksidin muodostuminen oli vähäistä, mihin syynä voi olla  $^{14}\text{C}$ -bentseenin ja sen metaboliittien pidättymisen aktiivihiileen. Näiden tulosten mukaan kevyiden hiilivetyjen haihtumista kompostoinnin aikana voidaan merkittävästi vähentää käyttämällä mikrobilisäystä ja/tai aktiivihiiltä.<sup>26</sup>

Viime vuosina on tutkittu myös valkolahottajasienen (*Phanerochaete chrysosporium*) mahdollista käyttöä biologisissa puhdistusprosesseissa. Sitä on käytetty useiden ympäristön pysyvien ja myrkyllisten haitta-aineiden hajotukseen: mm. PAH-yhdisteet (bentso(a)pyreeni, pyreeni, antraseeni, kryseeni), klooratut aromaattiset yhdisteet (pentakloorifenoli, PCB, dioksiini), torjunta-aineet (DDT, lindaani), väriaineet (kristallivioletti), räjähdysaineet (TNT, RDX, HMX) sekä eräät muut yhdisteet kuten syanidi, atsidi ja hiilitetrakloridi. Valkolahottajasieni hajottaa näitä yhdisteitä samalla epäspesifisellä mekanismilla kuin se hajottaa ligniiniä, joka on puun rakennepolymeeri. Valkolahottajasieni ei heterotrofisten mikrobien tavoin käytä ligniiniä hiilen lähteenä kasvuun, vaan hajottaa sitä saadakseen puukuidun sisällä olevaa selluloosaa.

Hajotusmekanismi perustuu valkolahottajasienen erittämiin solun ulkopuolisiin peroksi-daasientsyymeihin. Koska hajotusmekanismin pääkomponentit ovat solunulkoisia, sieni voi hajottaa niukkaliukoisia yhdisteitä ja se sietää korkeitakin haitallisten aineiden pitoisuuksia. Esimerkiksi syanidia metaboloidakseen bakteerit joutuvat ottamaan sen solun sisälle, mikä vaurioittaa solun elintoimintoja. Valkolahottajasieni sen sijaan hajottaa syanidia solun ulkopuolella ja sietää jopa 260 mg/kg syanidipitoisuuden. Syanidin kompleksointi metallin kanssa edistää mineralisaatiota ja maaperässä syanidi esiintyy yleensä kompleksimuodossa esim. raudan kanssa. Valkolahottajasieni ei, päinvastoin kuin usein bakteerit, tarvitse sopeuttamista tiettyyn haitta-aineeseen, vaan ravinnonlähteen niukkuus käynnistää hajotuksen.<sup>27</sup>

Toisaalta valkolahottajasienen sekä useiden muiden sienien on todettu mm. metyloivan kloorifenoleita kloorianisoleiksi, jotka ovat rasvaliukoisempia ja siten biokertyvämpiä kuin kloorifenolit. Sienien tuottamat entsyymit voivat myös katalysoida kloorattujen dibentso-*p*-dioksiinien, dibentsofuraanien ja difenyyliettereiden muodostumista kloorifenoleista. Tämän vuoksi on aina osoitettava, että ympäristömyrkyt hajoavat vaarattomiksi lopputuotteiksi eikä haitallisia sivutuotteita muodostu.<sup>6</sup>

## 5.2 HIILIVETYJEN BIOSAATAVUUS

Hiilivedyt ovat maaperässä jakautuneet kiinteään, nestemäisen ja kaasumaisen faasin välillä. Niiden hajoamiseen vaikuttavat kemikaalin jakautuminen ja siirtymisnopeus eri faasien välillä. Monet orgaaniset yhdisteet ovat haihtuvia, hydrofobisia tai pyrkivät kiinnittymään maahiukkasiin. Bakteerit taas ottavat hajottamansa yhdisteet yleensä nestefaasista. Siten prosessit (mm. pidättäminen, haihtuminen), jotka pienentävät nestefaasin hiilivetypitoisuutta, myös vähentävät biologista hajoamista. Termillä *biosaata-*

*vuus* voidaan kuvata mikrobien mahdollisuutta käyttää hiilivetyä. Se käsittää useita fyysikaalisia ja kemiallisia mekanismeja, jotka rajoittavat hiilivetyjen saatavuutta mikrobien käyttöön ja siten myös hajoamisen nopeutta ja lopputulosta.<sup>17,28</sup>

Mikrobit pystyvät parhaiten käyttämään hyväkseen liukoisessa muodossa olevia hiilivetyjä. Osa öljyn hiilivedyistä esiintyy lämpötilasta riippuen joko kiinteinä tai nesteinä. Hiilivetyjä hajottavat mikrobit toimivat pääasiassa öljy/vesi -pinnalla ja ne voivat peittää kokonaan öljypisaran pinnan. Mikrobit eivät voi kasvaa öljypisaran sisällä, ellei siellä ole vettä. Lisäämällä öljy/vesi -pinnan alaa, eli pienentämällä pisarakokoa, voidaan nopeuttaa biologista hajoamista. Tämä tekee öljyn helpommin mikrobien saatavaksi ja edistää myös hapen ja ravinteiden saantia.<sup>24</sup>

Hiilivetypitoisuus vaikuttaa biologiseen hajoamiseen. Jos yhdisteen pitoisuus on niin suuri, että aine on mikrobeille myrkyllinen, hajoaminen luonnollisesti estyy. Hajotuksen yhteydessä mahdollisesti muodostuvat välituotteet voivat myös olla mikrobeille myrkyllisiä ja siten pysäyttää hajotustoiminnan. Toisaalta yhdisteen liian pieni pitoisuus voi myös estää biologisen hajoamisen, koska alhainen substraattipitoisuus ei anna tarpeeksi energiaa mikrobeille riittävän suuren hajotustoimintaan kykenevän mikrobipopulaatio kehittymiseksi. Hiilivedyn hajotuksen voi estää myös mikrobeille helpommin käytettävissä olevan ravinnonlähteen saatavuus.<sup>6</sup>

### 5.3 YMPÄRISTÖTEKIJÄT

Hiilivetyjen hajoamiseen vaikuttavat ympäristötekijät ratkaisevasti. Suomessa alhainen lämpötila rajoittaa hiilivetyjen hajoamista luonnossa, vaikka muut ympäristötekijät olisivatkin biologisen hajoamisen kannalta suotuisat. Saastuneen maan biologisille käsittelymenetelmille (kompostointi, bioreaktorit) onkin olennaista, että niissä käsiteltävän maamassan lämpötila nousee ympäristön lämpötilaa korkeammaksi. Biologisen hajoamisen edellytyksenä on lisäksi riittävä happi-, kosteus- ja ravinnepitoisuus sekä sopiva pH.

#### 5.3.1 Lämpötila

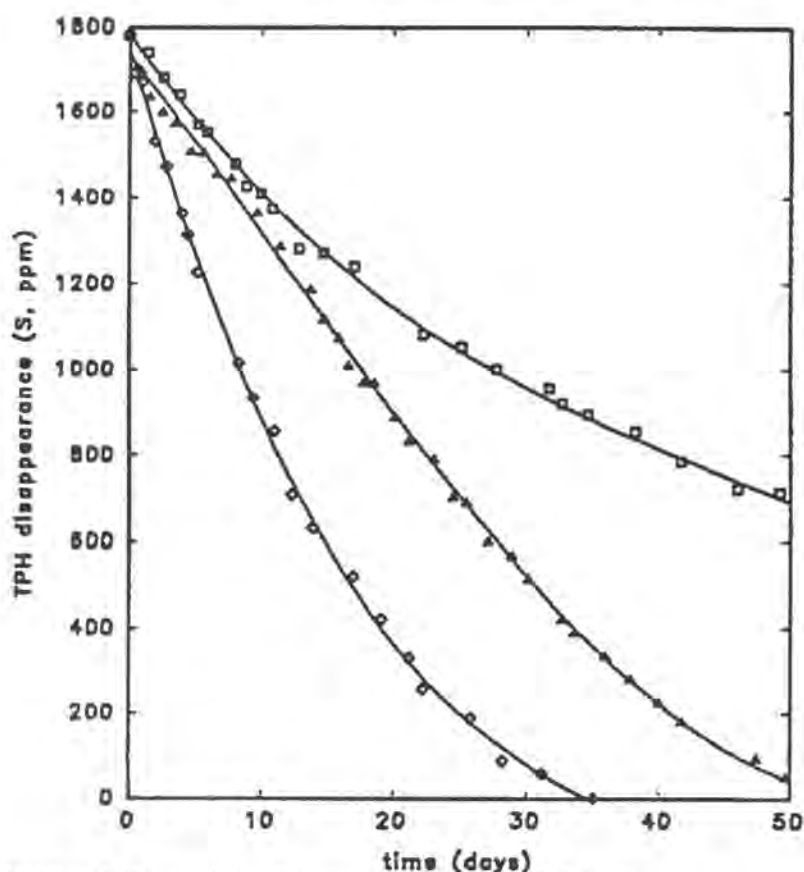
Mikrobit voidaan luokitella lämpötilan sietokyvyn mukaan psykoofiilisiin (< 20 °C), mesofiilisiin (20-40 °C) ja termofiilisiin (> 40 °C) mikrobeihin. Kaikkiin näihin ryhmiin kuuluvia öljyn hiilivetyjä hajottavia mikrobeja on eristetty. Hajotusta on todettu tapahtuvan myös alle 0 °C lämpötilassa sekä myös 70 °C lämpötilassa, vaikka nämä alueet sijaitsevatkin mikrobien lämmönsietokyvyn ääri rajoilla.<sup>24</sup>

Suomessa keskilämpötila on 4-6 °C ja maa on jäässä suuren osan vuodesta, mikä käytännössä estää biologisen hajotustoiminnan. Maaperän lämpötila 15 cm syvyydessä ylittää eteläisessäkin Suomessa +15 °C vain heinäkuussa.<sup>6</sup> Lämpötila vaikuttaa entsyymaattisesti katalysoitujen reaktioiden reaktionopeuksiin. Yleensä mikrobiologisten reaktioiden reaktionopeudet kaksinkertaistuvat jokaista lämpötilan 10 °C nousua kohden.<sup>17</sup>

Lämpötila vaikuttaa öljytuotteiden fysikaaliseen tilaan ja koostumukseen, mikrobien hiilivetyjen hajotusnopeuteen ja mikrobiyhteisön koostumukseen. Korkeammat lämpötilat lisäävät mikrobeille usein myrkyllisten lyhytketjuisten alkaanien ja muiden pienimo-

lekyylipainoisten hiilivetyjen haihtumista ja pienentävät öljyn hiilivetyjen viskositeettia ja niiden liukoisuutta vesifaasiin. Alhainen lämpötila hidastaa biologisen hajoamisen alkamista ja pienentää mikrobien entsyymaattista aktiivisuutta.<sup>29</sup>

Zhou ja Crawford<sup>29</sup> tutkivat bentseenin, etyylibentseenin, heksaanin, metyyliypentaanin, o-ksyleenin ja toluenin hajoamista eri lämpötiloissa ja maalajeissa. Kuvassa 2 on esitetty alkuperäisen 1780 mg/kg kokonaishiilivetytitoisuuden pieneneminen 50 vuorokauden seurantajakson aikana eri lämpötiloissa. Tutkimuksessa todettiin, että hiilivetyjen hajoamisnopeus vuorokaudessa 11 °C lämpötilassa oli 62 mg/kg ja se nousi 114 mg/kg lämpötilan ollessa 25 °C ja edelleen 135 mg/kg 37 °C lämpötilassa.



KUVA 2. Kokonaishiilivetytitoisuuden pieneneminen eri lämpötiloissa  
 □ 11 °C, ▲ 25 °C ja ◇ 37 °C

Lämpötila vaikuttaa myös hiilivetyjen hajoamisjärjestykseen. Tutkittaessa bentseenin, etyylibentseenin, heksaanin, metyylietyyliypentaanin, o-ksyleenin ja toluenin keskinäistä hajoamisjärjestystä lämpötiloissa 11, 25 ja 37 °C (taulukko 2) todettiin, että kevyet avoketjuiset hiilivedyt, kuten heksaani ja metyylietyyliypentaani, hävisivät aromaattisia hiilivetyjä hitaammin matalissa lämpötiloissa, mutta nopeammin korkeissa lämpötiloissa. Tämä voi viitata siihen, että lämpötilan laskiessa sekä kevyiden avoketjuisten hiilivetyjen liukoisuus maaveteen että niiden myrkyllisyys maaperän mikrobeille kasvoi ja niiden haihtuvuus pieneni, mistä seurasi hiilivetyjen hajoamisnopeuden hidastuminen. On myös mahdollista, että aktivaatioenergia reaktionopeutta rajoittavana tekijänä oli korkeampi avoketjuisten yhdisteiden metaboliassa kuin aromaattisten yhdisteiden.<sup>29</sup>

TAULUKKO 2. Bentseenin, etyylibentseenin, heksaanin, metyylietyylipentaanin, o-ksyleenin ja toluenin hajoamisnopeus eri lämpötiloissa

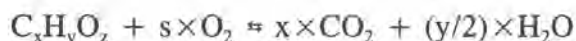
Yhdiste	Hajoamisnopeus (% alkuperäisestä kokonaishiilivetykonsentraatiosta/vrk)		
	11 °C	25 °C	37 °C
bentseeni	5,6 (±0,5)	1,6 (±0,5)	4,0 (±0,5)
tolueeni	2,5 (±0,6)	1,5 (±0,6)	1,9 (±0,9)
etyylibentseeni	26 (±1,8)	17 (±1,4)	20 (±1,9)
o-ksyleeni	1,4 (±0,5)	1,2 (±0,5)	2,0 (±1,0)
metyylietyylipentaani	0,8 (±0,5)	2,5 (±0,4)	23 (±2,7)
heksaani	1,2 (±0,5)	3,2 (±0,4)	11 (±4,8)

### 5.3.2 Happi

Hapella on mikrobiologisessa hajoamisessa kaksi eri toimintatapaa. Happi voi toimia joko elektronien vastaanottajana tai reagoida suoraan orgaanisen molekyylin kanssa. Elektronien vastaanottajana happi on korvattavissa muilla epäorgaanisilla yhdisteillä kuten nitraatilla, metalli-ioneilla, sulfaatilla tai hiilidioksidilla, mutta suoraan reagoivana aineena sitä ei voi korvata.<sup>17</sup>

Hiilivedyt hajoavat luonnossa pääasiassa aerobisesti, missä ensimmäisenä vaiheena on hiilivedyn hapettuminen oksigenaasilla, mikä vaatii alkuainehapetta. Maaperässä hapen saatavuuteen vaikuttavat maaperän laatu, mikrobien hapen kulutus ja käytettävissä olevien substraattien määrä.<sup>21</sup>

Aerobiset mikrobit käyttävät soluhengityksessään ilmakehän hapetta. Hiilivetyjen hajoamisessa tarvittavan hapen määrä voidaan laskea seuraavasta stokiometrisestä tasapainoyhtälöstä:



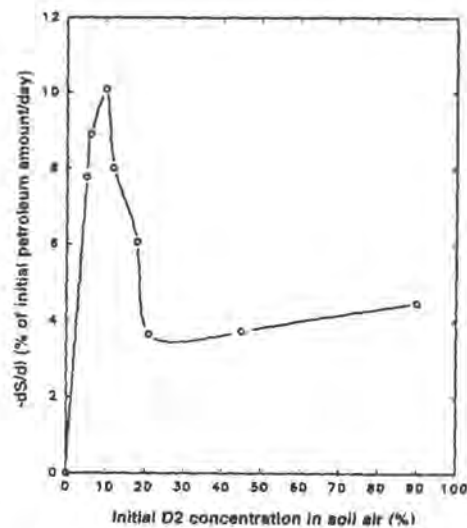
Reaktioyhtälön perusteella hapen kulutus hapetusreaktiossa avoketjuisille ja aromaattisille hapetta sisältämättömille hiilivedyille vaihtelee 3-3,5 kg O<sub>2</sub>/kg hiilivetyä.

Biologisessa hajoamisessa hapen kulutus voi olla pienempi, koska hengitykseen käytettävän hapen määrä on riippuvainen biomassaksi käytettävien hiilivetyjen osuudesta. Tämä voi muodostaa jopa 50% kokonaismäärästä, mistä seuraa, että 1 kg hiilivetyä tarvitsee täydelliseen biologiseen hajoamiseen 1,5-3,5 kg hapetta.

Suuri hapentarve muodostaa ongelmia erityisesti *in situ* -puhdistuksessa. Esimerkiksi kun puhdistetaan 1 m<sup>3</sup> maata, jossa on 16 kg hiilivetyä (10 g/kg maata), on veden tarve 3 000-6 000 m<sup>3</sup> käytettäessä puhdistukseen vain ilman hapella kyllästettyä vettä. Tämä on käytännössä sekä ajallisesti että taloudellisesti vaikea toteuttaa.<sup>30</sup>

Zhoun ja Crawfordin<sup>29</sup> mukaan liian suuri happimäärä ei toisaalta myöskään ole biologisessa hajoamisessa edullista. Kuvassa 3 on esitetty maaperän huokosilman happipitoisuuden vaikutus hiilivetyjen hajoamiseen. Hiilivetyjen hajoamisnopeus oli suurimmillaan happipitoisuuden ollessa 10 % ja laski alle puoleen happipitoisuuden kohotessa 20 %.





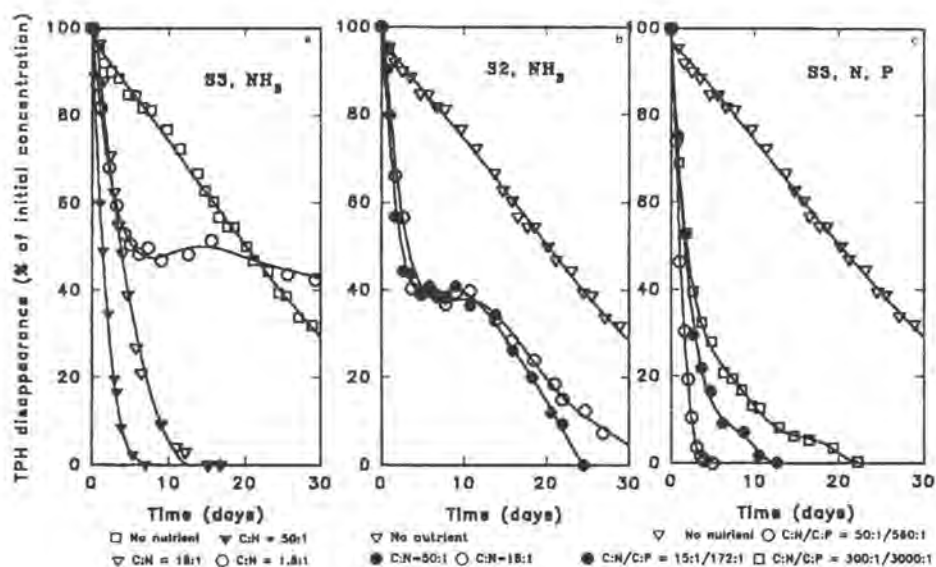
KUVA 3. Maaperän huokosilman happipitoisuuden (%) vaikutus hiilivetyjen hajoamiseen.

### 5.3.3 Ravinteet

Ympäristön orgaaniset haitta-aineet koostuvat pääasiassa hiilestä ja vedystä, joten maaperän saastuminen muuttaa ympäristössä vallitsevaa hiili-typpi-tasapainoa. Yleensä typen ja fosforin puutteen on todettu rajoittavan hiilivetyjä hajottavien mikrobien kasvua.

Teoreettisesti voidaan laskea, että muutettaessa 1 g hiilivetyä solumateriaaliksi tarvitaan 150 mg typpeä ja 1 g fosforia.<sup>31</sup>

Zhou ja Crawford<sup>29</sup> tutkivat hiili-typpi- ja hiili-typpi/hiili-fosfori -suhteiden vaikutusta biohajoamiseen. Kuvassa 4 on esitetty ravinnelisyysten vaikutus hiilivetyjen hajoamiseen.



KUVA 4. Ravinteiden vaikutus öljyn hiilivetyjen hajoamiseen a) ja b) lisätty  $\text{NH}_3$ -höyryä ja c) lisätty  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - ja  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ -liuoksia.

Maanäytteisiin lisättiin ammoniakkihöyryä siten, että saavutettiin hiili-typin -suhteet 50:1, 18:1 ja 1,8:1. Hiili-typin -suhteella 50:1 hiilivetyjen hajoamisnopeus nousi 784 mg/kg/vrk verrattuna 114 mg/kg/vrk ilman ravinnelisyästä. Täydelliseen mikrobiologiseen hajoamiseen tarvittava aika lyheni 70 vrk:sta alle 20 vrk:een. Liian suuri typen määrä (hiili-typin -suhde 1,8:1) puolestaan lähes pysäytti hajoamisen, mihin todennäköisesti on syynä ammoniakin myrkyllisyys maaperän mikrobeille.

Maanäytteisiin lisättiin vielä ammoniumnitraatti- ja dikaliumvetyfosfaatti-liuoksia. Hiili-typin/hiili-fosfori -suhteiksi saatiin 300:1/3000:1, 50:1/560:1 ja 15:1/172:1, joista suhteella 50:1/560:1 oli hiilivetyjen hajoamisnopeus 1046 mg/kg/vrk.

Eräiden tutkimustulosten (taulukko 3) mukaan typen lisääminen nitraattimuodossa ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) yhdistettynä fosforilannoitukseen on tehokkain lannoitusmuoto.<sup>32</sup>

TAULUKKO 3. Typpilähteen ja fosforin vaikutus hiilen mineralisaatioon (g  $\text{CO}_2\text{-C/kg}$  maata)

P	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NaNO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	kontrolli
on	3.82	3.51	2.99	2.83	2.95	1.81
ei	3.42	2.16	2.16	1.97	1.95	1.54

### 5.3.4 Kosteus

Koska mikrobit toimivat pääasiassa vesifaasissa, on riittävä kosteuspitoisuus tärkeää mikrobiologisen hajoamisen kannalta. Vesi toimii myös hapen ja ravinteiden kuljettajana. Kompostoinnissa ja muissa biologisissa prosesseissa ihanteellinen vesipitoisuus voisi olla jopa 100 %, mutta todellisuudessa vesipitoisuuden on kuitenkin oltava huomattavasti pienempi mikrobien hapensaannin turvaamiseksi. Lisäksi liiallinen vesipitoisuus estää esimerkiksi kompostin lämpenemisen, sillä veden haihtuminen vaatii runsaasti energiaa.<sup>33</sup>

Maassa voi hiilivetyjen hajoamisen rajoittavana tekijänä olla mikrobien kasvuun ja metaboliaan käyttämän veden puute. Tutkittaessa öljyisen lietteen hajoamista maaperässä suurimmat hajoamisnopeudet saavutettiin 30-90 % vesi-kyllästysasteella.<sup>34</sup>

### 5.3.5 Happamuus

Maan pH voi ääriolosuhteissa vaihdella välillä 2,5-11. Mikrobiologiselle toiminnalle edullisin pH on 6-8. Mikrobiologinen hajoaminen on hyvin hidasta pH 4,5 alapuolella.<sup>6</sup>

Yleensä sienet sietävät laajempaa pH-aluetta kuin bakteerit. Ihanteellinen pH-alue useimmille bakteereille on 6,0-7,5, kun taas sienille se on 5,5-8,0. Sienten kohdalla pH:n yläraja aiheutuu ravinteiden saostumisesta korkeassa pH:ssa eikä niinkään siitä, etteivät sienet sietäisi vieläkin korkeampaa pH:ta.<sup>33</sup>

Bensiinin hajoamisnopeus maaperässä saatiin kaksinkertaistumaan nostamalla maan pH 4,5:stä pH 7,4:än. Nostamalla pH 8,5:een hajoamisnopeus hidastui huomattavasti.<sup>21</sup>

## 6. MIKROBIOLOGINEN HAJOAMINEN

Mikrobit, lähinnä bakteerit ja sienet, hajottavat orgaanista ainetta pilkkomalla yhdisteiden hiilirunkoja. Hiilivetyjen yleisin hajoamistapa on aerobinen hapettuminen. Täydellisessä mikrobiologisessa hajoamisessa (mineralisaatiossa) mikrobi käyttää orgaanista yhdistettä hiilen ja energian lähteenä ja tuloksena on yhdisteen hajoaminen epäorgaaniseksi lopputuotteiksi (hiilidioksidiksi, vedeksi ja epäorgaanisiksi suoloiksi). Hajoaminen ei kuitenkaan aina ole täydellistä, vaan osa aineesta hajoaa solumassaksi ja hapettumisen välituotteiksi. Hiilivety voi myös hajota vain osittain, jolloin tuloksena on uusi, pysyvä yhdiste, koska lopulliseen hajotukseen tarvittava entsyymi puuttuu. Tämä hajoamisen välituote voi myös olla mikrobeille myrkyllinen estäen yhdisteen jatkohajotuksen. Hajottamisen asemasta mikrobit voivat myös katalysoida muuntumisreaktiota (esim. metyloituminen, polymerisoituminen), jolloin lopputuotteena voi olla alkuperäistä yhdistettä haitallisempi lopputuote.<sup>6</sup>

Kemiallisten sidosten hajoamistavoista tärkein on hydrolyyttinen pilkkoutuminen ja muita ovat mm. mono- ja dioksigenaasin vaikutuksesta tapahtuva hajoaminen sekä hydrogenaatio ja muut pelkistysmekanismit. Hydrolyyttinen pilkkoutuminen voi tapahtua paitsi solun sisällä myös sen ulkopuolella mikrobien ympäristöönsä erittämien hydrolyyttisten entsyymien vaikutuksesta. Se on pääasiallinen hajoamistapa useille biopolymeereille kuten proteiinit, selluloosa, tärkkelys ja muut hiilihydraatit ja rasvat. Sellaisia sidoksia sisältävien yhdisteiden, joita ei voi (termodynaamisista syistä) hydrolyyttisesti pilkkoa, on päästävä mikrobisolun sisään ennenkuin hajoaminen voi alkaa. Useimmat hapetus- ja pelkistysreaktiot tarvitsevat kofaktoreita, joita on riittävässä määrin vain solun sisällä. Eräät mikrobien (tavallisesti sienien) erittämät hapettavat entsyymit pystyvät säilymään hapetuskykyisinä myös solun välittömässä läheisyydessä, kuten esimerkiksi ligniiniä hajottavat entsyymit. Tämä onkin ainoa mahdollinen hajoamistapa sellaisille molekyyleille, jotka eivät hajoa hydrolyyttisesti tai jotka eivät kokonsa vuoksi tai muusta syystä pääse mikrobisolun sisään.<sup>35</sup>

Hiilivedyistä alkaanit hajoavat nopeasti ja niiden hajoaminen johtaa täydelliseen mineralisaatioon. Useat sienet ja bakteerit pystyvät hajottamaan niitä. Haarautuneet alkaanit hajoavat myös täydellisesti joskin hitaammin. Sykloalkaanien hajoavuus vähenee renkaiden määrän lisääntyessä. Monoaromaattiset hiilivedyt hajoavat helposti, polyaromaattiset hiilivedyt puolestaan ovat vaikeasti hajoavia. Kaksirenkaisen naftaleenin puoliintumisaika maassa on vain kaksi päivää, kolmirenkaiset aromaattiset hiilivedyt voivat säilyä maaperässä yli vuoden ja viisirenkaiset yli viisi vuotta. Asfalteenit (makromolekyylejä, joissa toisiinsa liittyneitä sivuketjullisia bentseenirenkaita) ja hartsit (rikki-, typpi- ja happiyhdisteitä sisältäviä makromolekyylejä) ovat mikrobiologisesti erittäin huonosti hajoavia ja ne voivat jäädä pysyvästi maaperään sitoutuneena maan orgaaniseen ainekseen.<sup>34</sup>

Usein vaikeasti hajoavan kemikaalin hajotus edellyttää toista, helposti saatavilla olevaa yhdistettä mikrobin energianlähteeksi. Kometaboliolla onkin ilmeisesti varsin ratkaiseva merkitys öljyn hiilivetyjen hajoamisessa, erityisesti vaikeammin hajoavien haarautuneiden ja rengasrakenteisten hiilivetyjen osalta.<sup>24</sup>

Öljy-yhdisteiden hiilivetykoostumus vaikuttaa yksittäisten hiilivetyjen hajoamiseen. Raskaan bunkkeriöljyn on todettu hajoavan huomattavasti hitaammin kuin kevyen

diesel- tai polttoöljyn ja vastaavasti raskaan raakaöljyn hajoamisen on todettu olevan hitaampaa kuin kevyen raakaöljyn hajoamisen. Eri öljytyyppien yksittäisten komponenttien hajoamisessa on todettu erittäin suuria eroja.<sup>21</sup>

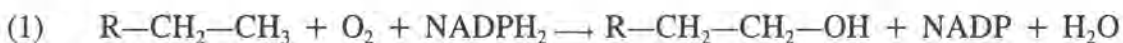
Mikrobien on todettu hajottavan hyvin seuraavia hiilisiidoksia: C<sub>n</sub>-C (n > 0), C-H, C(O)-N, C-O-S ja C-O-P. Vaikeasti hajotettaviin hiilivetyksiin kuuluvat tertiäärinen ja kvartaäärinen hiilisiidos sekä C-X (X=Cl,Br,F), C-S, C-P ja C-Si -sidokset.<sup>12</sup>

Eräiden mikrobien on todettu pystyvän hajottamaan joitakin hiilivetyjä myös anaerobisesti. Luonnossa hiilivetyjen anaerobinen hajoaminen on kuitenkin vähäistä, joten seuraavassa keskitytään pääasiassa aerobisiin hajoamismekanismeihin.

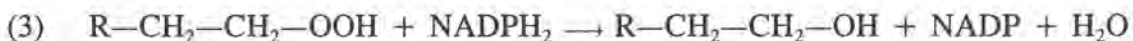
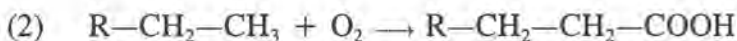
## 6.1 AVOKETJUISET HIILIVEDYT

Alkaaneista helpoimmin hajoavia ovat keskipitkän hiiliketjun (C<sub>10</sub>- C<sub>24</sub>) omaavat alkaanit. Lyhytketjuiset alkaanit ovat rasvaa liuottavien ominaisuuksiensa vuoksi myrkyllisiä useille mikro-organismeille. Biohajoavuus vähenee hiiliketjun pituuden kasvaessa, eikä hiilivety voi enää toimia hiilen lähteenä mikrobeille molekyylipainon ylittäessä 500. Hiiliketjun haarautuneisuus yleensä pienentää hajoamisnopeutta, koska tertiääriset ja kvartaääriset hiiliatomit häiritsevät hajoamismekanismia tai estävät sen kokonaan.<sup>22</sup> Jopa 44 hiiliatomia sisältävien avoketjuisten hiilivetyjen on todettu hajoavan mikrobiologisesti.<sup>24</sup>

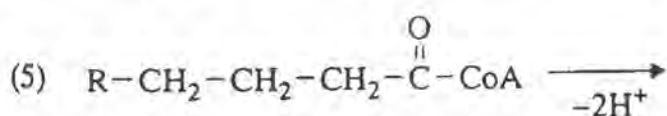
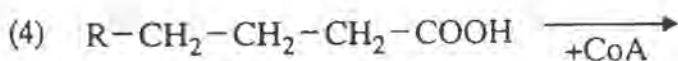
Alkaanien hajoamisen alkuvaiheessa vaikuttavat entsyymit (mono- ja dioksigenaasient-syymit) tarvitsevat alkuainehappia. Ensimmäisessä tapauksessa (reaktioyhtälö 1) happimolekyylin toinen atomi liittyy alkaaniin muodostaen primäärisen alkoholin ja toinen pelkistyy vedeksi NADPH<sub>2</sub>:n toimiessa elektronin luovuttajana.<sup>22</sup>

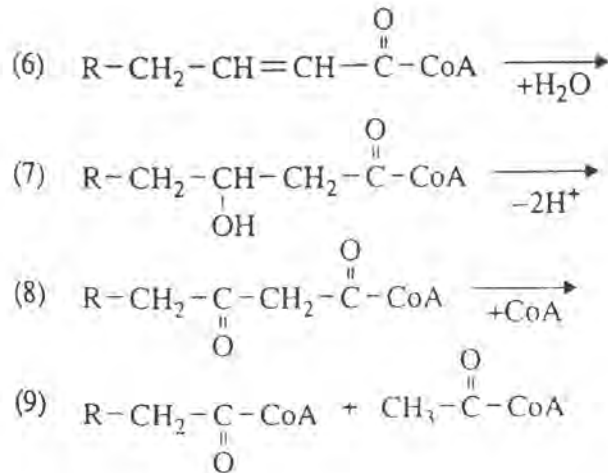


Toisessa tapauksessa molemmat happimolekyylin atomit siirtyvät alkaanille muodostaen epävakaan hydroperoksidaasi välivaiheen (2), joka pelkistyy NADPH<sub>2</sub>:n vaikutuksesta alkoholiksi ja vedeksi (3).



Rasvahapon muodostuttua mikrobiologinen hajoaminen etenee β-hapetuksella, mistä seuraa kaksi hiiliyksikköä lyhyemmän rasvahapon ja asetyyli-CoA:n muodostuminen (4-9). Asetyyli-CoA:sta muodostuu hiilidioksidia trikarboksyylihappokierron (sitruunahappokierron) kautta. Nämä reaktiot toistuvat, kunnes lopputuotteena alkaanien mineralisaatioissa saadaan hiilidioksidia ja vettä.

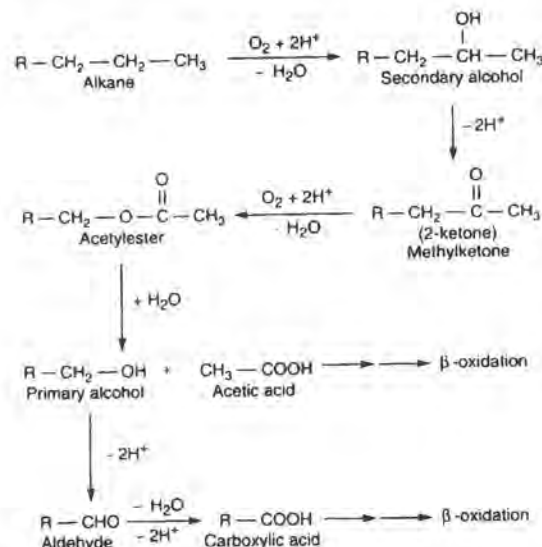




$\beta$ -hapetus ei välttämättä tarvitse alkuainehappea, joten rasvahappojen biohajoaminen voi ensivaiheen aerobisen hapettumisen jälkeen edetä myös anaerobisesti. Alkaanien hajoaminen kokonaan anaerobisissa olosuhteissa olisi ehkä mahdollista (suora dehydrogenaatio, jonka jälkeen muodostuu alkeeni  $\rightarrow$  alkoholi  $\rightarrow$  aldehydi  $\rightarrow$  rasvahappo), mutta sitä ei ole voitu osoittaa. Käytännön kokemukset viittaavat siihen, että alkaanit olisivat pysyviä alkuainehapen puuttuessa.

Myös molemmat terminaaliset metyyliryhmät voivat hapettua samanaikaisesti ( $\omega$ -hapetus), jolloin muodostuu dikarboksyylihappo. Tällä tavoin voidaan kiertää hiiliketjun haaroittuneisuudesta aiheutuva  $\beta$ -hapetuksen estyminen.

Osa mikro-organismeista aloittaa alkaanien hapetuksen subterminaalisesti (kuva 5), jolloin alkuainehappi sitoutuu hiiliketjun keskelle. Tällä tavoin muodostuu ensin sekundaarinen alkoholi, joka hapettuu ensin ketoniksi ja sitten esteriksi. Esterisisidos katkeaa, jolloin muodostuu primäärinen alkoholi ja rasvahappo. Näiden kahden hajoamistuotteen hiiliatomien summa on sama kuin alkuperäisen hiilivedyn. Alkoholia hapettuu aldehydin kautta rasvahapoksi ja molemmat osat metaboloituvat edelleen  $\beta$ -hapetuksella.



KUVA 5. Alkaanien subterminaalinen hapettuminen<sup>22</sup>

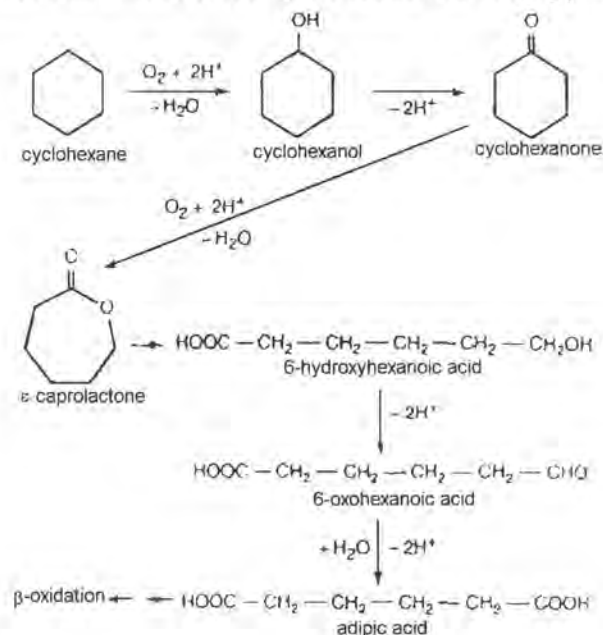
Bakteerit, jotka käyttävät alkaaneja ainoana hiilen lähteenään, hajottavat niitä ensisijaisesti monoterminaalisesti. Subterminaalisesti alkaaneja hajottavat sellaiset bakteerit, jotka eivät kykene käyttämään hapettamaansa hiilivetyä hiilen ja energian lähteenään. Nämä bakteerit hapettavat samanaikaisesti kometabolisesti jonkun muun hiilen ja energian lähteeksi sopivan substraatin.<sup>36</sup>

Haaraketjuisten alkaanien hajoamista on tutkittu vähemmän kuin suoraketjuisten. Suoraketjuisten alkaanien hajotuksen on todettu vähentävän haarautuneiden hajoamista. Haaraketjuisten alkaanien vaikeampi mikrobiologinen hajoaminen voi aiheutua mm. niiden myrkyllisyydestä mikrobeille ja mikrobien kyvyttömyydestä ottaa niitä solunsisälle. Terminaalinen haarautuminen estää hiilivedyn mikrobiologisen hajoamisen.<sup>24</sup>

Alkeeneja muodostuu raakaöljyn krakkauksessa. Ne ovat mikrobiologisesti vaikeammin hajoavia kuin vastaavat alkaanit. Alkeenien (ja alkyynien) mikrobiologista hajoamista on tutkittu varsin vähän. Alkeenien aerobinen hajoaminen voi tapahtua samalla mekanismilla kuin alkaanien. Toisaalta kaksois- ja kolmoissidokset ovat kemiallisesti reaktiivisempia, joten ne voivat hapettua epoksidaatiolla. Muodostunut epoksidi hajoaa todennäköisesti ensin dioliksi, sitten karboksyylihapoksi ja rasvahapoksi ja lopulta päämääriseksi alkoholiksi. Alkeenit ja alkyynit voivat hajota myös anaerobisesti.<sup>17</sup>

## 6.2 RENGASRAKENTEISET HIILIVEDYT

Sykloalkaanit ovat yleensä mikrobiologisesti hyvin vaikeasti hajotettavissa. Monimutkaiset rengasrakenteiset yhdisteet, kuten hopaanit, ovat luonnossa kaikkein pysyvimpiä öljyn hiilivetyjä. Sykloalkaanit eivät yleensä yksinään pysty toimimaan mikrobien ainoana hiilen lähteenä, ellei niillä ole tarpeeksi pitkää avoketjuista substituenttia. Substituoidut sykloalkaanit ovatkin mikrobiologisesti helpommin hajoavia kuin vastaavat substituomattomat muodot. Erityisesti, jos substituenttina on alkaani, alkaa hajoaminen siitä ja välituotteena muodostuu sykloalkaani-karboksyylihappoa.<sup>24</sup>



KUVA 6. Sykloheksaanin hapettuminen<sup>22</sup>

Rengasrakenteiset hiilivedyt, joilla ei ole terminaalista metyyliiryhmää, hajoavat subterminaalisen hapetuksen kaltaisella mekanismilla. Sykloheksaanista (kuva 6) muodostuu mono-oksigenaasi hydroksylaation seurauksena rengasrakenteinen alkoholi, josta edelleen dehydrogenaation kautta muodostuu ketoni. Tämä hapettuu ensin laktoniksi ja lopulta välivaiheiden kautta dikarboksyylihapoksi, joka metaboloituu edelleen  $\beta$ -hapetuksella. On löydetty organismeja, jotka kasvavat sykloheksaanilla, ja siten ilmeisesti kykenevät viemään koko hajotusmekanismin läpi. Kuitenkin useimmat organismit, jotka pystyvät muuntamaan sykloheksaania sykloheksanoniksi, eivät kykene laktonin muodotukseen ja renkaan avaamiseen ja päinvastoin.<sup>22</sup>

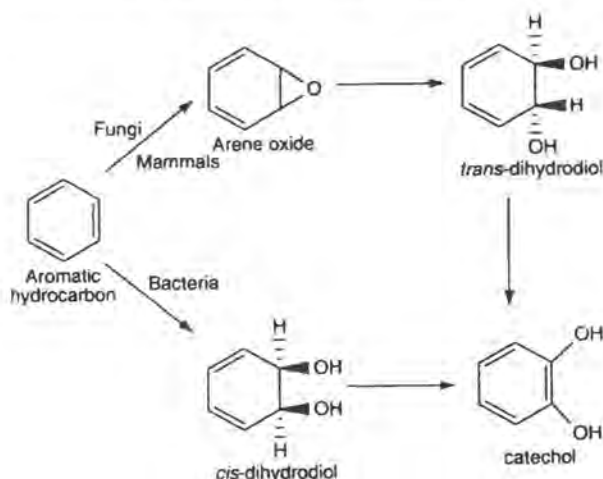
Alkyyli-substituoidut sykloalkaanit ovat helpommin hajoavia kuin vastaavat substituomattomat hiilivedyt. Hajoaminen alkaa yleensä sivuketjusta varsinkin, jos se on sopivan kokoinen alkaani.<sup>24</sup>

Monosykliset yhdisteet kuten syklopentaani, sykloheksaani ja sykloheptaani liuottavat mikrobien lipidikalvoa, ja ovat myrkyllisiä useille hiilivetyjä hajottaville mikrobeille.<sup>36</sup>

### 6.3 AROMAATTISET HIILIVEDYT

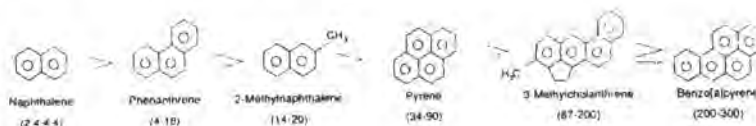
Aromaattiset hiilivedyt muodostuvat yhdestä (monoaromaattiset) tai useammasta bentseeniyksiköstä (polyaromaattiset). Moniin aromaattisiin hiilivetyihin on liittynyt erilaisia alkyyli- tai heterosyklisiäryhmiä, jotka voivat sisältää typpeä, happea tai rikkiä. Alkyyli-substituoiduilla aromaattisilla hiilivedyillä pitkäketjuinen alkyyli-substituentti voi ylläpitää mikrobien kasvua eivätkä mikrobit pysty hajottamaan vaikeammin hajoavaa bentseenirengasta.<sup>37</sup>

Useimmat aromaattiset yhdisteet hajoavat aerobisesti muodostaen välituotteena 1,2-dihydroksibentseeniä i. katekolia (Kuva 7). Eukaryootiset organismit (sienet, nisäkkäät) muodostavat 1,2-dihydroksibentseeniä epoksidin ja *trans*-diolin kautta mono-oksigenaasin avulla (ylempi reitti). Prokaryootit (bakteerit) käyttävät koko happimolekyylin dioksigenaasireaktiossa muodostaen ensin *cis*-diolin (alempi reitti). Molemmissa katekolin aromaattinen rengas avautuu joko *meta*- tai *orto*-asemassa.<sup>17,22</sup>



KUVA 7. Sienet ja muut eukaryootiset solut muodostavat *trans*-dioleja (ylempi reitti) kun taas bakteerit muodostavat *cis*-dioleja (alempi reitti) hapettaessaan aromaattisia hiilivetyjä.<sup>22</sup>

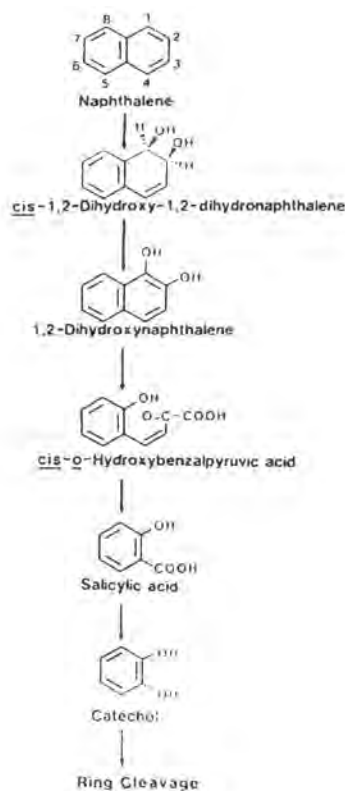
Polyaromaattisten hiilivetyjen mikrobiologinen hajoaminen vähenee moolimassan ja vesi-oktanoli-jakautumiskertoimen kasvaessa ja vesiliukoisuuden pienentyessä (Kuva 11). Moolimassaltaan pienellä naftaleenilla on lyhyt puoliintumisaika, kun taas moolimassaltaan suuri bentso[a]pyreeni on luonnossa pysyvä.



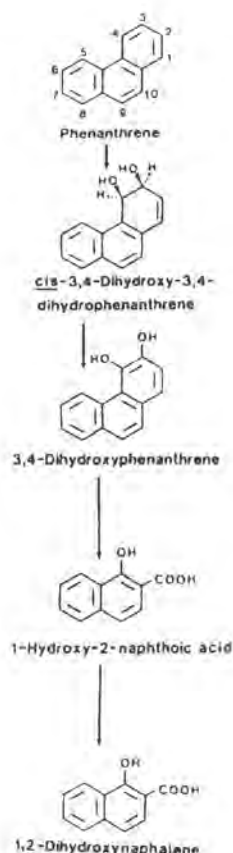
KUVA 11. PAH-yhdisteiden hajoamisnopeuden hidastuminen moolimassan kasvaessa. Suluissa puoliintumisaika viikoissa.<sup>19</sup>

Yksinkertaisin polyaromaattinen hiilivety on naftaleeni, jota useat bakteerit voivat käyttää hyväkseen. Hajoaminen alkaa taas dihydrogenaasientsyymien välityksellä, jolloin muodostuu *cis*-dihydrodiolia. Tämä hajoaa edelleen kuvan 12 a) mukaisesti muodostaen lopulta 1,2-dihydroksibentseeniä, joka puolestaan hajoaa kuten aiemmin on esitetty.

a)



b)



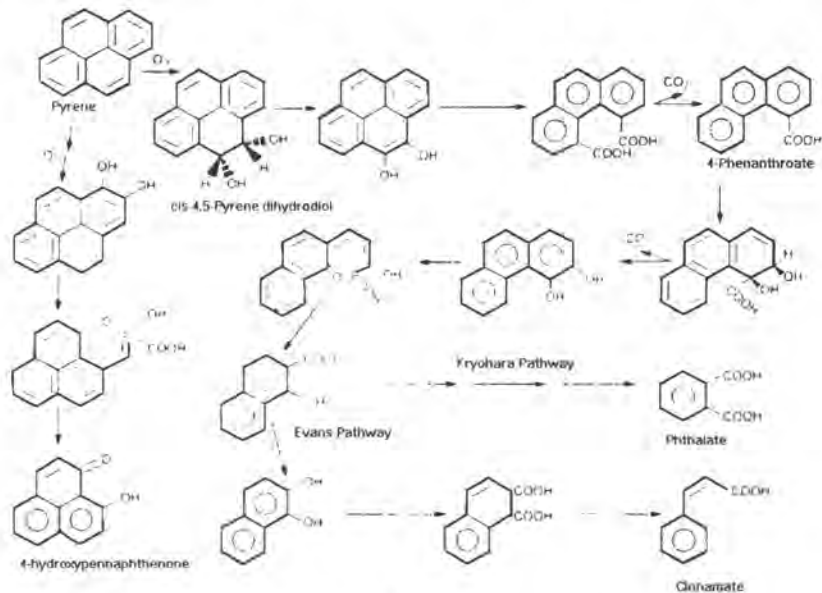
KUVA 12. a) Naftaleenin hajoaminen ja b) fenantreenin hajoaminen<sup>38</sup>.

Useampi renkaisten polyaromaattisten yhdisteiden hajoaminen tapahtuu pääpiirteissään samalla tavalla. Hajoaminen alkaa dioksigenaasientsyymien välityksellä ja *cis*-dihydrodiolin muodostumisella, joka edelleen hapettuu vastaavaksi dioliksi. Renkaan pilkkoutu-



misen jälkeen sivuketju katkeaa ja muodostuu yhtä rengasta pienempi dioli. Periaate on esitetty fenantreenille kuvassa 12 b) ja vastaava hajoamistie voidaan esittää myös ant-raseenille.

Neljän tai useamman renkaan polyaromaattisille hiilivedyille ei täydellistä hajoamisreit-  
tiä ole selvitetty, mutta ensivaiheen hapettumistuotteiden perusteella hajoaminen ilmei-  
sesti seuraa edellä kuvattuja reittejä. Esimerkiksi pyreenille on esitetty seuraava mah-  
dollinen hajoamisreitti *Mycobacterium* sp. PYR-1:n hajottaessa sitä (kuva 13).



KUVA 13. Pyreenin mahdollisia hajoamisreittejä<sup>19</sup>

Kuten hajoamiskaavioista nähdään, voi biohajoamisessa mineralisaation lisäksi muodos-  
tua hapettumistuotteita sekä sivureaktioiden lopputuotteita. Näiden väli- ja sivutuottei-  
den mahdollinen myrkyllisyys on syytä aina selvittää suurimolekyylisten PAH-yhdis-  
teiden biologisessa hajotuksessa. Lisäksi PAH-yhdisteet esiintyvät luonnossa yleensä  
aina monimutkaisina seoksina, missä biohajoamiseen vaikuttavat hiilivetykoostumus ja  
-pitoisuus, vallitsevat olosuhteet sekä PAH-yhdisteiden mahdollinen vaikutus toistensa  
hajoamiseen, mitä on toistaiseksi tutkittu varsin vähän.<sup>19</sup>

## 6.4 METYYLITERTIÄÄRIBUTYYLIEETTERI

Eetteriyhdisteet ovat yleensä vaikeasti hajoavia. MTBEn rakenne, johon sisältyy tertiää-  
rinen butyyliryhmä, tekee sen erityisen hankalaksi mikrobin kannalta. MTBE on ha-  
pettomassa maaperässä täysin hajoamaton aine.<sup>6</sup> Laboratoriokokeiden perusteella  
MTBE ei hajoa helposti aerobisissa olosuhteissa. 60 päivän seurannan aikana  
MTBE ei hajonnut lainkaan, kun samoissa olosuhteissa BTEX-yhdisteet hajosivat täy-  
dellisesti 13 päivässä. Kokeessa tutkittiin myös MTBEn pitoisuuden vaikutusta hii-  
livityjen hajoamiseen ja todettiin, että vasta pitoisuudella 200 mg/l MTBE vaikutti hie-  
man hidastavasti o/m-ksyleenin hajoamiseen. Tämän perusteella voitiin todeta, että  
MTBEn akuutti myrkyllisyys hiilivetyjä hajottaville mikrobeille on varsin alhainen.<sup>39</sup>

## 7. KÄSITTELYMENETELMÄT

Saastuneen maan käsittelymenetelmät voidaan jakaa kahteen pääryhmään sen mukaan, missä käsittely tapahtuu. *In situ*-menetelmissä käsittely toteutetaan maaperässä kaivamatta maata ylös ja se soveltuu käytettäväksi esimerkiksi rakennetuilla alueilla, missä mittavia maansiirtotöitä on vaikea toteuttaa. *Ex situ*-menetelmissä käsiteltävä maa-aines kaivetaan ylös ja käsitellään joko paikalla (*on site*) tai erillisellä käsittelyyn varatulla alueella (*off site*).

### 7.1 KUNNOSTUSMENETELMÄN VALINTA

Kunnostusmenetelmän valinta riippuu sekä käsiteltävän alueen ympäristöolosuhteista että haitta-aineen määrästä, laadusta ja levinneisyydestä. Alustava valinta voidaan tehdä sen perusteella, sijaitsevatko käsiteltävät maamassat helpommin käsiteltävässä pintakerroksessa vai syvemmillä maaperässä. Joskus paras lopputulos saavutetaan yhdistämällä useampi eri menetelmä. Kunnostusmenetelmän valinta voidaan toteuttaa kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa käydään läpi kaikki tarjolla olevat kunnostusmenetelmät kohteen tuntomerkkien perusteella ja valitaan teknisesti sopivat vaihtoehdot. Toisessa vaiheessa valitaan yksityiskohtaisemman selvityksen perusteella lopullinen kunnostusmenetelmä tai niiden yhdistelmä.

Kunnostusmenetelmän alustavan valinnan kannalta tärkeitä saastunutta kohdetta kuvaavia tuntomerkkejä ovat:

#### 1. Alueeseen liittyvät tuntomerkit:

*Ympäristölliset tekijät:*

- sijainti suhteessa uhanalaisiin toimintoihin
- nykyiset ja entiset rakennelmat ja perustukset
- nykyinen ja tuleva maankäyttö
- vuodenajat

*Maaperän olosuhteet:*

- maalaji
- maaperässä olevat esteet
- maaperän kerroksellisuus ja heterogeenisuus

*Pohjavesiolosuhteet:*

- pohjaveden korkeus
- muutokset pohjaveden korkeudessa
- pohjaveden virtaama ja sen nopeus
- läpäisemätön kerros

#### 2. Saasteisiin liittyvät tuntomerkit:

*Ympäristölliset tekijät:*

- saastuneen maa-alueen raja
- saastuneiden maakerrosten paksuus

- saastuneen maan sijainti suhteessa pohjaveteen
- saasteen laatu, pitoisuus ja jakauma maaperässä
- eri saasteiden esiintyminen yhdessä

*Saasteiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet:*

- myrkyllisyys
- liukenevuus
- haihtuvuus
- tiheys

Alustavan valinnan jälkeen teknisesti sopivien kunnostusmenetelmien soveltuvuutta tutkitaan yksityiskohtaisemmin myös muiden kuin teknisten tekijöiden suhteen. Valintaan vaikuttavat tekijät ovat:

- taloudellisia*: kunnostus- ja seurantakustannukset
- ajallisia*: menetelmän kehittämisen ja varsinaisen puhdistyön vaatima aika
- teknisiä*: menetelmän suoritus-kustannussuhde ja luotettavuus
- terveydellisiä*: työsuojeluun, asutukseen ja ympäristöön vaikuttavat tekijät
- ympäristönsuojelullisia*: kunnostöiden ympäristölle aiheuttamat lisärasitukset
- lakisäätteisiä*: kunnostuskohteen suunniteltu jatkokäyttö ja viranomaisten edellyttämät luvat

Kunnostusmenetelmän valinnassa voidaan em. tekijöitä painottaa eri tavoilla. Tekninen soveltuvuus ja taloudelliset tekijät ovat menetelmän valinnassa yleensä keskeisiä, mutta kunnostuskohteesta riippuen esimerkiksi ympäristölliset ja terveydelliset vaikutukset pohjavesialueella voivat olla ratkaisevia.<sup>40</sup>

## 7.2 IN SITU-KÄSITTELY

*In situ*-menetelmiä käytetään usein herkästi haihtuville hiilivedyille (C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>) sekä silloin, kun haitta-aine on sijainniltaan vaikeasti kaivettavalla alueella, esimerkiksi rakennusten välittömässä läheisyydessä. *In situ*-käsittelyssä koko kunnostettavaa kohdetta käsitellään yhtenä suurena bioreaktorina, jonka olosuhteet säädetään mikrobiologiselle hajoamiselle suotuisiksi. Menetelmät perustuvat yleensä joko ilman tai veden kulkeutumiseen maan sisällä. *In situ*-menetelmät ovat yleensä hyvin tapauskohtaisia ja ne vaativat perusteellisen esitutkimuksen. Seuraavat tekijät puoltavat *in situ* -menetelmien käyttöä:

- haitta-aineita on vain yhtä tyyppiä tai aine ryhmää (esim. tolueni, dieselöljy)
- saastuneen maan määrä on rajallinen
- haitta-aine on biohajoavaa
- haitta-aine voidaan liuottaa ja/tai haihduttaa
- maaperä on suhteellisen läpäisevää
- likaantuneen vyöhykkeen alapuolella on häiriintymättömiä kerroksia kuten savi
- haitta-aine on joutunut maahan suotautumalla (ei hautaamalla)

Ennen kunnostusta on selvitettävä haitta-aineiden laatu, pitoisuus ja jakauma maaperässä sekä kunnostuksen mahdolliset vaikutukset pohjaveden ja ympäristön pilaantumiseen. Suurimpana riskitekijänä *in situ*-käsittelyssä ympäristön kannalta on saasteiden entistä laajempi leviäminen pohjavesiin.<sup>41</sup>

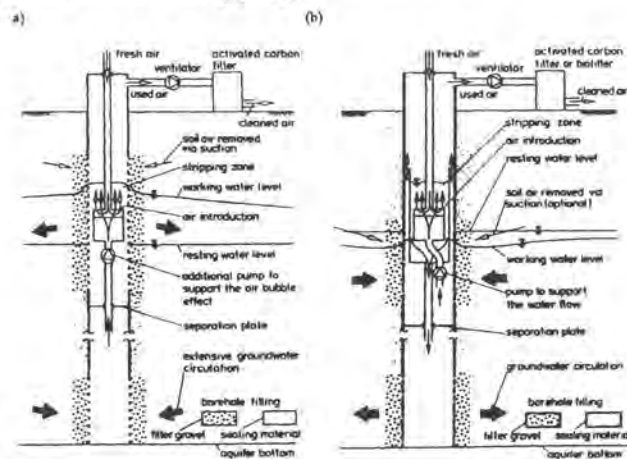
Kasvien juuriston käyttöä maaperän biologiseen puhdistukseen ollaan myös selvittämässä ja sitä voidaan pitää yhtenä *in situ*-menetelmänä.

### 7.2.1 Pintakerroskäsittely

Pintakerroksissa olevien haitta-aineiden käsittelyssä voidaan käyttää yksinkertaisia *in situ*-kunnostusmenetelmiä, mikäli käsiteltävän maakerroksen paksuus on korkeintaan muutama desimetri. Maahan levitetään tai sekoitetaan koneellisesti ravinteita ja mahdollisesti mikro-organismeja. Saavutetut puhdistustulokset ovat menetelmän yksinkertaisuuden vuoksi heikompia muihin menetelmiin verrattuna ja menetelmä soveltuu käytettäväksi vain hyvin läpäiseviin maalajeihin ja helposti hajoaviin saasteisiin. Samaan puhdistustulokseen päästään ympäristönsuojelun kannalta luotettavammalla peltokäsittelyllä, missä suotovesien aiheuttama pohjaveden saastumisvaara on yleensä pienempi.<sup>40</sup>

### 7.2.2 Hydrauliset menetelmät

Kehittyneemmät maaperän biologisessa *in situ*-kunnostuksessa käytetyt menetelmät perustuvat veden pumppaukseen ja kierrätykseen. Vesi on kuitenkin kantaja-aineena varsin tehoton, se leviää epätasaisesti ja sitä tarvitaan yleensä kohtuuttomia määriä riittävän happimäärän kuljettamiseen. Hydraulisten olojen muuttaminen ja veden syöttö likaantuneeseen kohteeseen ovat osa kokonaisvaltaisempaa puhdistussysteemiä, jossa veden tehtävänä on kaasujen pumppaamisen lisäksi sekä kuljettaa haitta-aineita maan pinnalle jatkokäsittelyyn että siirtää happea sisältäviä yhdisteitä ja ravinteita pohjaveden kyllästäämään kerrokseen. Hydraulisista keinoista kehittyneimpiin kuuluvat UVB-kaivot (Kuva 14), joissa pohjavesi puhdistetaan kaivoihin sijoitetuissa bioreaktoreissa maan sisässä. Maan pinnalla on vain huokos- ja reaktorikaasuja puhdistava suodatin tai tarvittaessa erillinen vedenkäsittely-yksikkö. Vettä hapetetaan kuplittamalla ilmaa sen läpi kaivon sisässä (engl. *in situ* air stripping).<sup>41</sup>



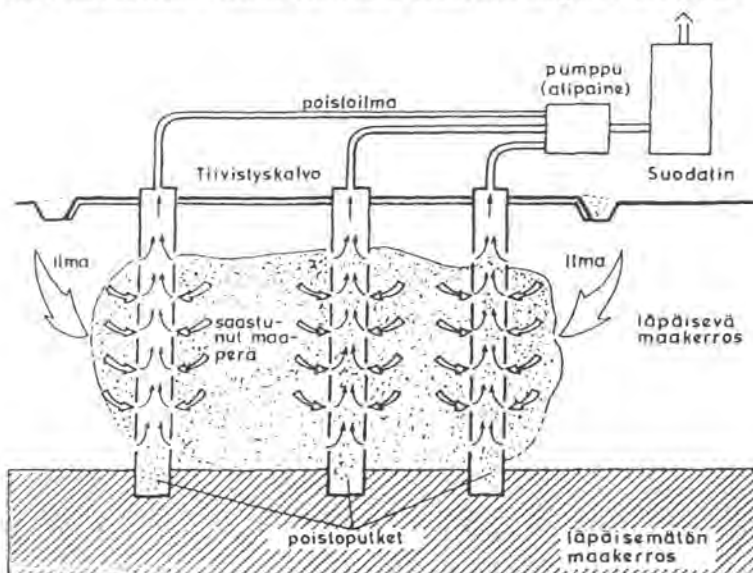
KUVA 14. *In situ*-strippaus käyttäen UVB-kaivotekniikkaa a)ylöspäin pumpatun (esim. klooratut liuotimet) ja b)alaspäin pumpatun (esim. BTEX, fenoli, lentopetroli)<sup>41</sup>

### 7.2.3 Maaperän ilmastus

Ilmastamalla tehty maaperän kunnostus on ollut käytössä 1980-luvun loppupuolelta alkaen. Ilmastaminen nopeuttaa sekä mikrobiologista hajoamista että fysikaalis-kemiallisia tapahtumia. Puhtaan ilman kierto maaperässä muuttaa nestefaasin ja kaasufaasin välistä tasapainoa ja johtaa myös vähemmän haihtuvien haitta-aineiden siirtymiseen kaasufaasiin. Tärkeimmät siirtonopeutta määräävät tekijät ovat haihtuvien aineiden höyrynpaine, ilman lämpötila ja vaihtuvuus maaperässä.

Öljytuotteiden haihtumiseen maaperästä vaikuttavat öljyjakeiden laatu ja pumppauksen teho. Bensiinillä saastuneen maan kunnostus on tehokasta ilman biologisia prosesseja, mutta dieselöljyn ja sitä raskaampien aineiden poistoon tarvitaan mikrobien myötävaikutusta. Haihtuvimpien aineiden hajoaminen/haihtuminen -suhteelle maaperässä on olemassa maksiminsa. Jos halutaan välttää maasta imettävien kaasujen käsittelyä, joka on suhteellisen kallista (jopa 50 % kokonaiskustannuksista), kannattaa hajotus maaperässä viedä mahdollisimman pitkälle.

Yksinkertaisimmillaan maaperän ilmastus (bioventing) toimii siten, että saastuneeseen kohteeseen asetetaan putkia, joiden kautta huokoskaasuja imetään alipainepumpun avulla pohja- tai orsiveden yläpuolisista, hyvin läpäisevistä maakerroksista ja mahdollisesti myös pohjaveden pintakerroksesta. Oikovirtauksia estetään tiivistämällä maan pinta. Kaasut johdetaan suodatettuna ilmaan (Kuva 15). Kaasujen virtausta voidaan tehostaa asentamalla tulopuolelle putkisto ja pumppu ylipainetta varten. Tuloilmaa voidaan tarvittaessa lämmittää, mikä tehostaa mikrobiologista toimintaa.<sup>41</sup>



KUVA 15. Maaperän alipainekäsittely<sup>41</sup>

### 7.2.4. Juuristopuhdistus

Kasveja on perinteisesti käytetty jätevesien puhdistukseen (mm. järviruoko). Viime aikoina on tutkittu mahdollisuutta käyttää kasveja (mm. mänty, herne ja muut palkokasvit, vehnä, riisi, maissi jne.) myös saastuneen maan *in situ* -puhdistukseen. Kasvit voivat menestyä saastuneilla maa-alueilla, jos maaperän haitta-ainepitoisuus ei ole kovin suuri. Ne sitovat pintamaata ja maan kosteutta ja siten ehkäisevät haitta-aineiden le-

viämistä saastuneelta alueelta ympäristöön. Lisäksi kasvit tuovat maahan happea ja ravinteita ja niiden juuret ulottuvat syvälle maaperään. Juuriston yhteydessä olevien mikrobien määrä on 10-1000 kertainen ympäröivään maahan verrattuna.

Mikrobien määrän on todettu lisääntyvän kemikaalilla saastuneessa maassa, joten ilmeisesti mikrobien yhtenä tehtävänä on suojella kasvia kemikaalien haittavaikutuksilta. Haitta-aineiden hajotus tapahtuukin pääosin kasvien juuristossa mikrobien ja sienirihmastojen toimesta. Siihen vaikuttavat sekä kasvilajin että juuristossa elävien mikrobien ja sienirihmastojen ominaisuudet, sekä niiden keskinäinen vuorovaikutus. Usein myös kometabolialla on suuri merkitys. Erilaiset juurten erittämät aineet (mm. hiilihydraatit, proteiinit) ovat ilmeisesti tärkeitä mikrobien toiminnalle. Kasvin juuristossa hiilivedyn hajotukseen kykenevät mikrobit eivät välttämättä pysty siihen ympäristöstään irrotettuina.

Juuristo estää yleensä suurten ja moolimassaltaan painavien lipofiilisten yhdisteiden pääsyn eteenpäin, kun taas pienet ja moolimassaltaan kevyet pooliset yhdisteet voivat kulkeutua myös itse kasviin. Kasvien käyttöä orgaanisten ja epäorgaanisten (mm. nitraatti, metallit) haitta-aineiden rikastamiseen maaperästä on myös tutkittu.<sup>42,43</sup>

### 7.3 EX SITU- MENETELMÄT

Biologisissa *ex situ*-menetelmissä saastunut maa-aines kaivetaan ylös maasta ja käsitellään joko paikan päällä (*on site*) tai viedään erilliselle käsittelyalueelle (*off site*). Tällaisia käsittelymenetelmiä ovat mm. peltokäsittely, kompostointi ja käsittely bioreaktoreissa.

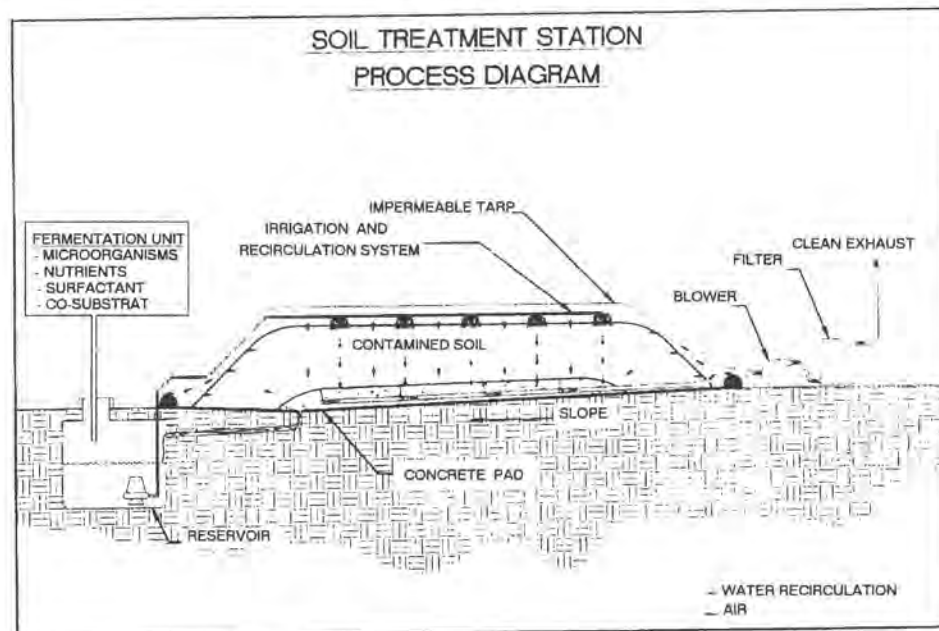
#### 7.3.1 Peltokäsittely

Haitta-aineiden biologisista käsittelymenetelmistä kauimmin on ollut käytössä erityisesti öljylietteille käytetty peltokäsittely (landfarming). Se on varsin yksinkertainen menetelmä, jolla ei päästä yhtä hyviin tuloksiin kuin kompostoinnilla tai bioreaktorilla. Peltokäsittely soveltuukin parhaiten käytettäväksi jo luonnon olosuhteissa helposti hajovalle orgaanisille haitta-aineille (esim. öljyliete), jotka levitetään sopivalle maa-alueelle ja käsitellään tavallisilla maataloudessa käytetyin menetelmin kuten kyntäminen (hapan saanti) ja lannoitus (ravinteet). Käsiteltävän maakerroksen paksuus ei saisi olla paksumpi kuin 0,5 metriä, ettei hapan ja ravinteiden kulkeutuminen maassa vaikeutuisi. Suomen oloissa on arvioitu, että öljyistä jätettä voidaan levittää 10-25 kg neliometriä kohden, kun lisäysten väli on neljä vuotta.

Mikrobit hajottavat suurimman osan lietteen sisältämistä öljyn hiilivedyistä muutaman kasvukauden aikana, minkä jälkeen alueelle voidaan levittää uusi liete-erä. Osa hiilivedyistä mm. asfalteenit ja hartsit jäävät hajoamatta muodostaen ns. biologista pikeä. Peltokäsittely poikkeaa muista kunnostusmenetelmistä siinä, että käsiteltävä alue toimii puhdistusalustana. Kyseisen alueen puhdistamiseen ei edes pyritä, vaan maaperään jää jäämiä käsiteltävistä aineista. Ympäristön pilaantumisriskin välttämiseksi on peltokäsittelyalue perustettava esimerkiksi saviperäiselle maalle tai paksun, hiekkakerroksella ja salaojituksella suojatun muovikalvon päälle ja sade- ja valumavedet on johdettava ojituksen avulla käsiteltäviksi.<sup>40</sup>

### 7.3.2 Maakerroskäsittely

Maakerroskäsittelymenetelmät (engl. biopad, biopile tai solid-phase) voidaan katsoa pelto- ja kompostikäsitteilyn välimuodoiksi. Puhdistettava maamassa levitetään ilman tukiaineita noin puolen metrin korkuiseksi kerrokseksi eristetyn alustan päälle. Maata kastellaan ja siihen lisätään ravinteita ja tarvittaessa myös mikrobilisäys. Ilmastus hoidetaan joko mekaanisella sekoituksella tai ilmastusputkien avulla. Menetelmää on käytetty mm. dieselöljyllä likaantuneen maan puhdistukseen.<sup>41</sup>

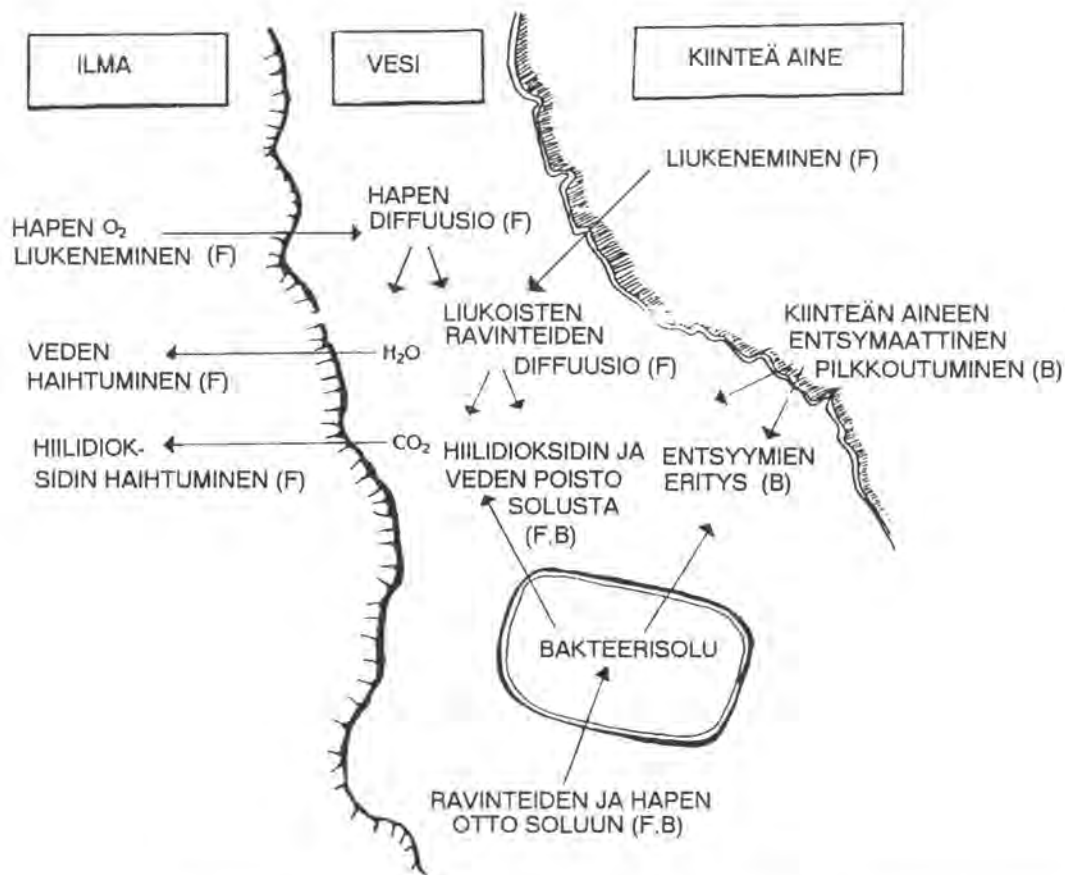


KUVA 16. Maan "biopile"-käsitteily<sup>44</sup>

Kuvan 16 tapauksessa käsiteltävänä oli noin 400 m<sup>3</sup> yli 20 vuotta sitten maahan joutunutta dieselöljyä, joka oli osittain hajonnut biologisesti ja koostui pääasiassa hitaasti hajoavista haarautuneista hiilivedyistä. Käsitteily tapahtui eristetyllä alustalla kahdessa n. 200 m<sup>3</sup> kasassa, joihin oli liitetty koneellisen ilmastuksen poistoilman suodatus sekä kasteluveden kierrätys. Kasoja käännettiin 2-4 viikon välein ja niihin lisättiin ravinteina typpeä, fosforia ja kaliumia. Neljän kuukauden käsitteilyn aikana mineraaliöljy- ja rasvapitoisuudet laskivat ensimmäisessä kasassa alkupitoisuudesta 6100 mg/kg loppupitoisuuteen 1850 mg/kg ja toisessa kasassa alkupitoisuudesta 6850 mg/kg loppupitoisuuteen 1800 mg/kg. Käsitteilyä suunniteltiin jatkettavaksi vielä kolme kuukautta, missä ajassa maa todennäköisesti puhdistuisi.<sup>44</sup>

### 7.3.3 Kompostointi

Kompostointi voidaan määritellä biologiseksi prosessiksi, jossa monilajinen mikrobien muodostama eliöyhteisö hajottaa orgaanista materiaalia kosteissa, aerobisissa ja riittävästi lämpöeristetyissä olosuhteissa siten, että lopputuotteiksi syntyy hiilidioksidia, vettä, stabiilia humusainetta ja epäorgaanisia suoloja sisältävää materiaalia sekä lämpöenergiaa siinä määrin, että prosessiin liittyy lämpötilan oleellinen nousu.<sup>45</sup> Kuvassa 17 on esitetty kompostiekosysteemissä vaikuttavia fysikaalisia ja biologisia tekijöitä.

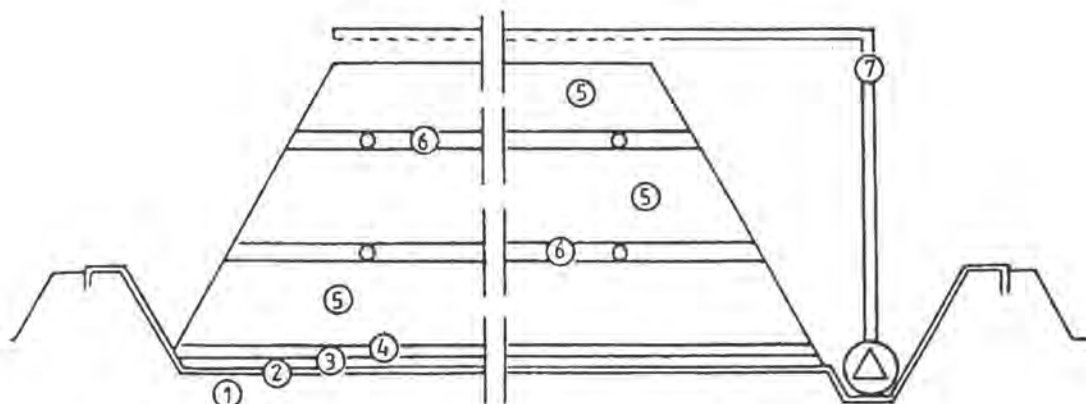


KUVA 17. Kompostiekosysteemi ja joitakin tekijöitä, jotka vaikuttavat kompostoitumisnopeuteen - (F=fysikaalinen, B=biologinen)<sup>45</sup>

Kompostointia on käytetty useiden maaperän haitallisten aineiden käsittelyyn. Esimerkiksi öljytuotteiden saastuttamien maiden puhdistukseen se soveltuu hyvin. Kompostointi ei kuitenkaan sovellu runsaasti haihtuvia yhdisteitä sisältävän maan puhdistukseen.<sup>46</sup>

Kompostoinnissa likaantunut maa-aines kootaan kompostiaumoihin tai -altaisiin (Kuva 18). Ilman kulkeutumisen tehostamiseksi kompostoitavaan massaun sekoitetaan kuohkeuttavia aineita, kuten puunkuorta tai murskattua puuainesta. Komposti voidaan varustaa kastelu- ja ilmastointilaitteilla sekä lämpöä eristävillä ja tasaisemman kosteuden takaavilla kerroksilla. Auman kattaminen edistää tasaisten hajotusolosuhteiden muodostumista reuna-alueilla ja vähentää haihtuvien yhdisteiden vapautumista ilmaan. Perustamisvaiheessa kompostiin lisätään ravinteita ja hivenaineita sekä mahdollinen mikrobilisäys, joka voi koostua joko vanhasta, samantyyppisiä aineita hajottaneesta kompostimateriaalista tai puhtaista mikrobiviljelmistä. Seosmassan pH säädetään sopivalle alueelle (pH n. 7). Aumoja ilmastetaan kääntämällä ja sekoittamalla ajoittain.<sup>41</sup>





- |  |  |
|--|--|
| 1 = Pohjan taseus (sora, hiekka)                                   | 5 = Saastuneen maan ja jauhetun puukuoren sekoitus |
| 2 = Pohjaeriste (2 mm:n muovikalvo)                                | 6 = Ilmava välikerros ilmautusputki-               |
| 3 = Salaojitus   | neen   |
| 4 = Saasteita osittain adsorboiva ohjakerros (jauhettua puukuorta) | 7 = Kastelulaitteet                                |

KUVA 18. Kastelulla ja ilmastoinnilla varustettu komposti<sup>40</sup>

Kompostin perustaminen, käytännön toteutus sekä eräitä tapausselostuksia on esitetty luvussa 8.

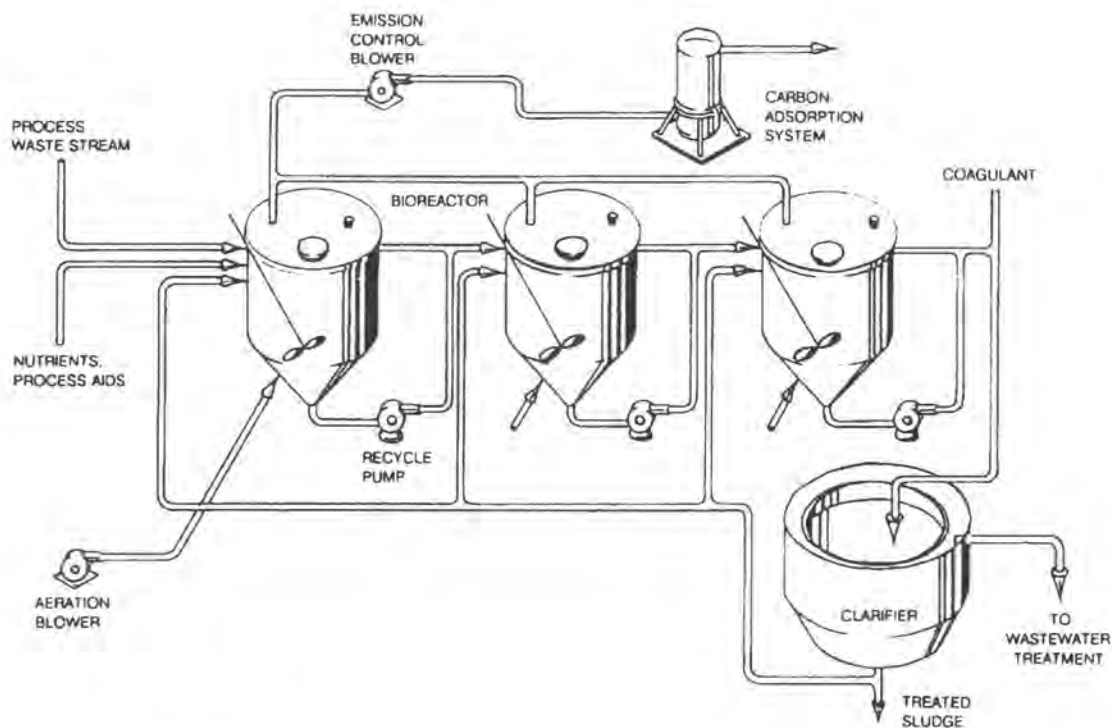
#### 7.3.4 Bioreaktorit

Bioreaktoreiksi voidaan luokitella sekä kosteudeltaan kompostikuivaa (noin 10 paino-% vettä) massaa käsittelevät rumpukompostorit että lietereaktorit, missä käsiteltävä maaines on suspensoitu veteen (noin 30 paino-% maata). Bioreaktorit ovat täyssekoitteisia suljettuja systeemejä, missä hajotusolosuhteet voidaan lämpötilan, happipitoisuuden, kosteuden ja ravinteiden osalta säätää optimaalisiksi. Bioreaktorit soveltuvat hyvin vaikeasti hajotettavien aineiden käsittelyyn, koska niissä saadaan sekoituksen ansiosta muita menetelmiä parempi kontakti haitta-aineiden ja niitä hajottavien mikrobin välille.

Rumpukompostoreissa sekoitus tapahtuu pyörimisliikkeen avulla ja ne ovat usein jatkuvatoimisia. Kompostiseos syötetään sisään rumpuun, missä se etenee pyörimisliikkeen ja laitteen sisärakenteiden ansiosta rumpun toiseen päähän ja ulos systeemistä. Hajotusteholtaan rummut ovat tehokkaita ja käsittelyajat ovat niissä oleellisesti lyhyempiä kuin esimerkiksi perinteisessä aumakompostoinnissa. Suurten maamassojen käsittelyssä rajoittavana tekijänä on niiden mekaaninen kestävyys, minkä vuoksi aktiivinen kehitystyö niiden osalta on ainakin Suomessa ollut varsin vaikeata, joitakin yksittäisiä pilot-mittakaavan kokeiluja lukuunottamatta. Niillä on kuitenkin päästy hyviin tuloksiin, jopa 10-40 % öljypitoisuuksien hajoamiseen muutamissa viikoissa. Tällä hetkellä on kuitenkin kehitteillä rakenteeltaan uudentyypisiä rumpuratkaisuja, missä aiemmin ilmenneitä mm. akseli- ja laakeriongelmia ei pitäisi esiintyä. Suomen ympäristökeskuksen laboratoriossa on myös meneillään rumpureaktorien hajotustehon testaus hitaasti hajoaville öljyaineksille, mistä alustavat tulokset ovat varsin lupaavia.<sup>41,47</sup>

Lietereaktoreissa sekoitus tapahtuu liikkuvien lapojen ja ilmastuksen avulla. Reaktoriallas on yksinkertaisimmillaan maahan kaivettu, muovilla tiivistetty oja, jonka alkupää toimii ilmakompressorien avulla biomassaa kasvattavana täyssekoitusreaktorina ja loppupää tulppavirtausreaktorina. Toisaalta se voi olla erilaisia sekoitussäiliöitä ja reakt-

tioaltaita sisältävä suljettu laitos, jolla voidaan käsitellä useampia kemikaaleja sisältävää maata samalla kertaa (Kuva 19).<sup>41</sup>



KUVA 19. Lietereaktori<sup>48</sup>

Lietereaktorit toimivat usein panosperiaatteella, missä aktiivinen mikrobikanta poistetaan reaktorista yhdessä käsitellyn maan kanssa. Uuden mikrobikannan kehittymistä voidaan nopeuttaa kierrättämällä osaa käsitellystä massasta. Lietereaktorin hajotustehokkuuteen vaikuttaakin olennaisesti käsiteltävän orgaanisen yhdisteen vesiliukoisuuden lisäksi aktiivisen mikrobipopulaation määrä käsitelyn aikana.<sup>48</sup> Lietereaktoreja on perinteisesti käytetty veteen ainakin osittain liukenevien, haihtuvien tai osittain haihtuvien orgaanisten yhdisteiden käsittelyyn. Viime aikaisten kokeiden perusteella lietereaktoreita voidaan käyttää myös hankalasti hajoavien, veteen liukenemattomien öljy-yhdisteiden käsittelyyn. Käsitelyajat ovat lyhyempiä verrattuna kiinteitä aineita hajottaviin reaktoreihin ja ilmastuksen, sekoituksen, lämpötilan sekä kaasupäästöjen hallinta on niissä helpompaa.<sup>46</sup>

## 8. KOMPOSTOINNIN TOTEUTUS

Seuraavassa käsitellään yksityiskohtaisemmin eräitä saastuneiden maiden kompostoinnissa tärkeitä tekijöitä kuten:

- kompostointikenttä ja suotovesien keräily
- auman perustaminen ja tukiaineet
- kääntölaitteet
- ilmastus ja poistoilman suodatus
- lämpötilan ja kosteuspitoisuuden seuranta

Kompostointikentän rakentamisessa on otettava huomioon kentän riittävä koko ja rakenne, jotta kentällä voidaan työskennellä eivätkä valumavedet pääse leviämään ympäristöön. Kentän koko on riippuvainen käsiteltävän massan ja tukiaineen määrästä, kompostointilaitteiden vaatimasta tilasta, kompostin varastointitarpeesta ja valumavesien keräilyjärjestelystä. Suomen olosuhteissa voi valumavesi kompostointikentällä olla 40-60 % sadannasta. Jos suotovesiä ei voida imeyttää maahan, kuten kompostoitaessa saastuneita maamassoja, on kentän pohjamateriaalin oltava asfalttia tai betonia, jotka mahdollistavat myös kompostin kääntölaitteiden käytön. Valumavesien ympäristöön pääsyn estämiseksi kompostialue on varustettava kokoojajilla tai -viemäreillä. Kompostin sekoittamisessa käytettävien koneiden tilantarve vaikuttaa myös kompostointikentän kokoon. Ohjeeksi pyöräkuormaajaa käytettäessä on esitetty  $0,75 \text{ m}^3$  kompostia/ $\text{m}^2$  ja kääntölaitetta käytettäessä  $0,9 \text{ m}^3$  kompostia/ $\text{m}^2$ .<sup>49</sup>

Kompostiauma perustetaan levittämällä auman pohjalle noin 20-30 cm paksuudelta ja hieman pohjaa leveämmälle alueelle tukiainetta, joka voi olla puumursketta tai kuoriketta. Tätä alinta huokoista kerrosta ei sekoiteta kompostoitavan maan joukkoon, vaan sen tehtävänä on edistää kompostin ilmastumista. Käsiteltävät maamassat sekoitetaan, minkä avulla käsiteltävät haitta-aineet saadaan tasaisemmin jakautumaan massaan. Tarvittaessa maa-aines voidaan myös seuloa karkeamman aineksen erottamiseksi. Sitten ne levitetään kerroksittain tukiaineen kanssa pohjakerroksen päälle. Tukiaineina käytetyt kuorike ja puumurske eroavat toisistaan siten, että kuorike sisältää ravinteita ja sillä on kyky adsorboida öljyisiä aineksia, kun taas puumurske pitää kompostimassan helpommin ilmapavana. Tukiaineen ja likaantuneen maan sekoitussuhde on vähintään 1:2, hyvin likaisilla mailla sekoitussuhteena voidaan käyttää 1:1.<sup>46</sup>

Auman kokoon vaikuttaa käytetty kääntömenetelmä. Riittävän lämmöneristyksen kannalta vähimmäismittoina voidaan pitää 1,5 m korkeutta ja 3-7 m pohjan leveyttä, pituus määräytyy paikallisten olosuhteiden mukaan. Kompostoinnin alkuvaiheessa yli 2,5 m korkeus voi, materiaalista riippuen, johtaa auman liialliseen tiivistymiseen. Varastointivaiheessa voi auman koko olla suurempikin. Aumojen korkeutta rajoittavat aerobisten olosuhteiden säilyttämisen lisäksi työskentelyssä käytettävät koneet.<sup>45, 46</sup>

Kompostointi on aerobinen prosessi. Orgaanisen aineen biologisessa palamisessa tarvittavan hapen ja siinä muodostuvan hiilidioksidin on voitava vaihtua kompostoitavan materiaalin ja sitä ympäröivän ilman välillä. Ilmastuksen tarvetta on vaikea määrittää yleispätevästi, koska hapen kulutukseen vaikuttavat useat tekijät (mm. kompostin lämpötila, kosteuspitoisuus, mikrobipopulaation koko ja ravinteiden saatavuus). Kompostiin sekoitetaan tukiainetta ilman kulkeutumisen parantamiseksi ja sitä tehostetaan kääntämällä kompostia. Ilmastointi voidaan toteuttaa myös koneellisesti. Puhallin on ilmastuksen kannalta noin 1,5 kertaa tehokkaampi kuin imuri, mutta imuria käytettäessä voidaan poistoilma käsitellä suodattimella ja siten estää haihtuvien hiilivetyjen pääsy ympäristöön. Käännöt eivät koneellista ilmastointia käytettäessä ole välttämättömiä, mutta ne varmistavat pintamateriaalin tasaisen kompostoitumisen. Koneellista ilmastointia käytettäessä voi ongelmia aiheuttaa ilmastuskanavien muodostuminen, jolloin ilma ei kulje tasaisesti koko kompostoitavan materiaalin läpi. Liian vähäinen ilmastus hidastaa mikrobien toimintaa ja edistää anaerobista hajoamista, liian runsas ilmastus taas jäädyttää kompostia.<sup>45, 49</sup>

Kompostoinnissa käytetään usein lämpötilan ohjausta. Lämmönhevikkä voidaan pienentää eristämällä komposti ja pienentämällä ulkopinta-alaa tilavuuteen verrattuna. Kompostia voidaan myös lämmittää esimerkiksi lämpöputkien tai vaipan avulla sekä myös johtamalla lämmitettyä ilmaa kompostiin. Kylminä aikoina liian usein suoritettut käännöt saattavat haitata kompostointiprosessin edistymistä kylmän pintakerroksen jäädyttävän vaikutuksen vuoksi. Toisaalta kompostin lämpötila voi nousta myös liian korkeaksi, jolloin hajotustoiminta ja kompostoituminen hidastuvat. Lämpötilaa voidaan alentaa yli-ilmastamalla kompostia tai suurentamalla ulkopinta-alaa kompostin tilavuuteen verrattuna.<sup>45, 49</sup>

Kosteus on kompostoinnissa olennaisen tärkeä tekijä, koska mikrobit pystyvät lisääntymään ja toimimaan ainoastaan vesiliuoksessa. Mikrobin toiminnan ja biokemiallisten reaktioiden kannalta ei vesipitoisuudella ole varsinaista ylärajaa. Käytännössä vesipitoisuuden ylärajan asettaa kuitenkin hapensaannin estyminen veden täyttäessä huokostilan kokonaan. Kompostoinnin kannalta sopiva kosteuspitoisuus on noin 30-40 %. Kompostiseos on silloin kosteaa, mutta ei kuitenkaan niin märkää, että siitä irtoaisi puristettaessa vettä. Jos kompostin kuiva-ainepitoisuus ylittää 75 %, kannattaa aumoja kastella, mieluiten suoraan aumojen sisään sijoitetuilla letkuilla.<sup>46</sup>

Kompostiin lisätään yleensä ravinteita, koska niiden puutteen on usein havaittu hidastavan mikrobiologista hajoamista. Ravinteina käytetään esimerkiksi typpi- ja fosforilannoitteita tai ureaa. Typpi voidaan lisätä katettuihin aumoihin nitraattina, jolloin se ei lisää biologista hapenkulutusta. Sen sijaan avokompostissa nitraattityppi huuhtoutuu pois sadeveden mukana. Ravinnelisänä voidaan käyttää myös kunnallista jätevesilietettä, mutta silloin on otettava huomioon lietteen mukana tuleva runsas orgaaninen aine ja sen vaikutus orgaanisten yhdisteiden hajoamiseen. Ravinnelisäys ei kuitenkaan ilmeisesti aina ole välttämätön. Kompostin happamuus säädetään tarvittaessa lähelle neutraalia (pH 6,5-7,5), yleensä kalkilla.<sup>12,46</sup>

Koska öljy-yhdisteet ovat orgaanista alkuperää, luonnosta yleensä löytyy runsaasti niiden hajottamiseen pystyviä mikrobeja. Öljytuotteilla saastuneiden maiden kompostoinnissa ei mikrobilisäyksestä yleensä ole ollut hyötyä.<sup>6</sup> Mikrobilisäyksen käyttö voi mahdollisesti nopeuttaa hajoamisen alkamista, varsinkin jos kyseessä on "tuore" saastuminen, eikä paikalle ole ehtinyt vielä kehittyä hajottavaa mikrobikantaa. Mikrobilisäyksellä (esim. *Rhodococcus opacus* GM-14) voidaan myös vähentää haihtuvien orgaanisten hiilivetyjen (VOC) päästöjä kompostoinnin alkuvaiheessa.<sup>26</sup>

Aumojen kääntäminen tehdään kompostoinnin alkuvaiheessa noin kahden viikon välein ja myöhemmin noin kerran kuukaudessa. Haihtuvia öljy-yhdisteitä kompostoitessa kannattaa myös alkuvaiheen käännöt tehdä harvemmin, jolloin haihtuvat yhdisteet voivat rauhassa hajota auman sisällä. Ainakin kompostoinnin alkuvaiheessa kannattaa huolehtia siitä, että pohjalle jää tukiainekerros myös käännön jälkeen.<sup>46</sup> Käännöt voidaan tehdä esimerkiksi etukuormaajalla varustetulla traktorilla, pyörä- eli kauhakuormaajalla, kaivinkoneella tai varsinaisilla kääntölaitteilla. Varsinaisten kompostin kääntölaitteiden etuna on niiden tehokkuus ja pienempi tilantarve aumojen välissä esimerkiksi pyöräkuormaajaan verrattuna.<sup>49</sup>

Kompostoinnin edistymistä seurataan yleensä lämpötilamittauksilla. Lämpötilan kohoaminen on merkinä biologisen toiminnan vilkastumisesta, ja se kohoaa yleensä enimmillään noin 40-50 °C:een. Öljyainesten hajoamista seurataan mittaamalla mineraaliöljypitoisuuksia kompostoinnin aikana. Kevyempien öljyainesten ollessa kyseessä, analysoidaan myös haihtuvat hiilivedyt. Yleensä kompostoinnissa hajoaa noin 2/3 alkutilanteen öljyhiilivedyistä yhden kesäkauden aikana lähtötasosta juurikaan riippumatta.<sup>46</sup>

Saneerauksen onnistumista voidaan arvioida mittaamalla käsiteltävän yhdisteen pitoisuuden pienenemistä maamassassa. Pitoisuuden aleneminen ei välttämättä kuitenkaan merkitse sitä, että käsiteltävä maa-aines olisi puhdistunut. Seosaine lisää puhtaan maan osuutta ja kääntöjen seurauksena pitoisuudet tasoittuvat, mikä alentaa korkeimpia pitoisuuksia. Erilaisten muuntumisreaktioiden seurauksena yhdiste voi kuitenkin muuntua, jopa entistä myrkyllisemmäksi ja ympäristölle vaarallisemmaksi lopputuotteeksi. Puhdistustulosta on seurattava siten, että voidaan osoittaa mikrobin hajottavan yhdistettä vaarattomiksi lopputuotteiksi ja että haitallisia sivutuotteita ei muodostu.<sup>6</sup>

Puhdistustulosta on seurattu mm. käyttämällä valobakteeritestiä (*Vibrio fisheri*) ja *Pseudomonas Putida*-bakteerin kasvunestymistä. Valobakteeritesti ilmaisee välittömät bakteeriaineenvaihdunnan häiriöt ja *P.putida*-testi useamman sukupolven solunjakautumisen häiriöt, joten testit soveltuvat hyvin eri vasteita mittaavaksi testipariksi. Yksinkertaisuutensa vuoksi ne sopivat myös maanäytteiden myrkyllisyyden alustavaan arviointiin ja luokitteluun sekä mahdollisesti myös saastuneiden maa-alueiden kartoitukseen.<sup>50</sup>

## 9. TAPAUSSÉLOSTUKSIA

Suomessa on kompostoimalla käsitelty mm. öljytuotteilla, kreosootilla ja kloorifenoleilla saastuneita maita. Seuraavassa tarkastellaan lähemmin kahta öljy- ja yhtä kreosootitapausta.

### Nurmijärven öljykompostit

#### *Taustatiedot*

Kokeilussa kerättiin öljytuotteiden saastuttamia maita kolmelta pääkaupunkiseudun huoltoasemalta. Maata oli yhteensä noin 800 m<sup>3</sup> (1200 tonnia) ja se koostui yhtä suurista osuuksista jäteöljyllä, dieselöljyllä ja bensiinillä saastuneita maa-aineksia. Kompostointi suoritettiin Nurmijärvellä Metsä-Tuomelan asfaltoidulla kompostointikentällä kesällä 1993.<sup>51</sup>

Maista seulottiin pois karkea materiaali 65 mm seulalla ja se vietiin kaatopaikalle (145 tonnia). Seulottu maa koottiin aluksi seosaineen kanssa noin 1,5-1,7 m korkeisiin ja 3,5 m leveisiin aumoihin, joiden pituus vaihteli. Tukiaineena käytettiin männyn kuorta noin 300 m<sup>3</sup>. Jäte- ja dieselöljyllä saastuneilla mailla kuoriketta sekoitettiin suhteessa 1:3 ja bensiinillä saastuneilla mailla sekoitussuhde oli 1:4. Kunkin auman pohjalle laitettiin noin 25 cm kuorikekerros ilmastoinnin parantamiseksi sekä suotuvan öljyn imeyttämi-

seksi. Valmiissa aumoissa oli sekä kuorike- että maakerroksia kolme.

Seulotun maan ja seosaineen koostumus kompostoinnin alussa on esitetty taulukossa 4.

TAULUKKO 4. Seulotun maan ja seosaineen koostumus<sup>51</sup>

MATRIISI	tot-HC mg/kg	N <sub>tot</sub> mg/kg	NH <sub>4</sub> -N mg/kg	P <sub>tot</sub> mg/kg	pH	OA %
JÖ	2 600	780	23	310	6.6	3.6
DÖ	1 600	1 490	54	284	6.0	11.4
BE	500	300	22	220	6.2	3.5
SA	15 000	4 000	90	310	4.9	97
Y	20 200	EM	EM	EM	EM	EM

Missä JÖ jäteöljyllä saastunut maa  
 DÖ dieselöljyllä saastunut maa  
 BE bensiinillä saastunut maa  
 SA seosaine

Y mikrobilisäys  
 HC hiilivetyttöisyys  
 OA orgaaninen aines  
 EM ei määritetty.

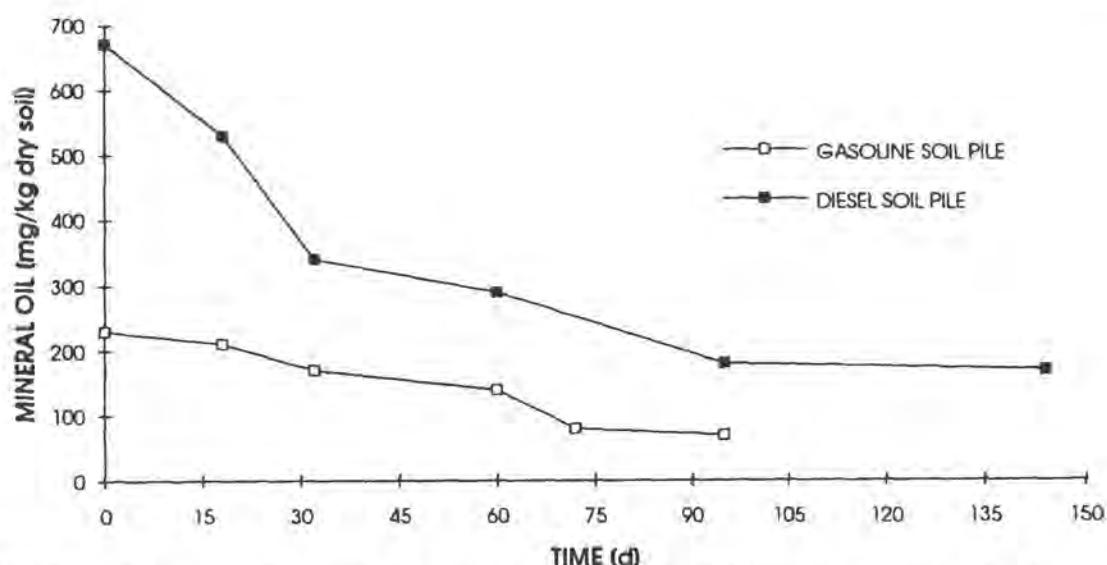
Lannoitteena käytettiin Kemiran Typpirikasta Y-lannosta, missä ravinteiden suhteet olivat 26 % typpeä, 3 % fosforia ja kaliumia, 1,5 % rikkiä, 0,5 % magnesiumia ja 0,0006 % seleeniä. Typpi koostui ammoniumtypestä (54 %) ja nitraattitypestä (46 %). Lannoite annosteltiin maiden hiilivetyttöisuuden mukaan siten, että sitä oli jäteöljyllä saastuneessa maassa noin 1 kg kompostikuutiota kohden. Sekoituksen yhteydessä 60 ja 90 vrk:n kuluttua lisättiin vielä noin puolet alkuperäisestä annoksesta. Bensiinillä ja dieselöljyllä saastuneisiin maihin lannoitetta lisättiin vähemmän. Yhteen kontrolliaumaan ei lisätty ravinteita. Aumojen pH säädettiin rakeisella kalkilla lähelle neutraalia tai hieman emäksiseksi. Kahteen jäteöljyllä saastuneen maan kompostiaumaan lisättiin kaupallinen mikrobilisäys.

Aumoja käännettiin ruuvityyppisellä sekoittajalla aluksi kahden ja lopussa neljän viikon välein. Kääntämisen yhteydessä aumoista otettiin näytteitä. Kääntämisen jälkeen aumat peitettiin muovilla sopivien kosteusolosuhteiden ylläpitämiseksi ja myös estämään haihtuvien yhdisteiden haihtumista. Pieni osa aumoista jätettiin peittämättä, jotta voitaisiin seurata miten muuttuvat ilmasto-olosuhteet vaikuttavat. Valmiiden aumojen kokonaistilavuus oli 750 m<sup>3</sup>.

Kompostoinnin aikana lämpötila nousi korkeimmillaan hieman yli 40 °C:een. Viimeiset lämpötilamittaukset tehtiin marraskuussa, jolloin ulkolämpötila oli -2 °C ja auman lämpötila oli +5 °C.

### Tulokset

Maa-ainesten öljy-yhdisteiden määrät alenivat viiden kompostointikuukauden aikana selvästi. Alkuperäinen jäteöljypitoisuus aleni kahdella kolmanneksella, 2400 mg/kg:sta 700 mg/kg:aan. Kuvassa 20 on esitetty bensiini- ja dieselöljyaumojen mineraaliöljypitoisuuden pieneneminen ajan funktiona.



KUVA 20. Mineraaliöljyn hajoaminen kompostiaumoissa (dieselillä ja bensiinillä saastuneet maat)

Hajoamisnopeus oli suunnilleen sama riippumatta alkupitoisuuksista. Nopeinta hajoaminen oli kahden ensimmäisen kuukauden aikana. Ravinteiden lisääminen ei juurikaan vaikuttanut lopputulokseen, mutta se kiihdytti hajoamista prosessin alussa, mistä on etua Suomen ilmastoja ajatellen. Mikrobilisäyksellä ei ollut merkitystä tulokseen. Aumojen peittäminen osoittautui tarpeelliseksi haihdunnan ja sateitten aikana tapahtuvan aumojen tiivistymisen estämiseksi.

Varsinainen kompostointityö maksoi noin 70-80 mk/m<sup>3</sup> likaista maata. Kaivuun ja kuljetuksen sisältävät kokonaiskustannukset olivat noin 250 mk/m<sup>3</sup>.

### Mustankorkean kaatopaikan öljykomposti

#### *Taustatiedot*

Mustankorkean kaatopaikan öljykompostista on tuloksia kahdelta kompostointikaudelta, loppuraportit 1989<sup>52</sup> ja 1990<sup>53</sup>. Kaatopaikalla aloitettiin öljyisen maamassan kompostointi keuhällä 1989. Massa oli öljynkeräysaltaan pohjalle vuosien varrella syntyneitä öljyistä mineraalimaata, joka kerättiin altaan pohjalta sen tyhjentämisen jälkeen.

Kompostointikentäksi valittiin tasainen noin 100×160 m<sup>2</sup> kenttä, joka päällystettiin tiiviillä savi-hiesukerroksella öljyn maahan suotautumisen ehkäisemiseksi. Kentän laidoille kasattiin maata 0,5-1 metrin korkuiseksi valliksi.

Kompostoitavaa öljynsekaista altaanpohjalietettä oli kaikkiaan noin 2 750 m<sup>3</sup>. Lietteen öljypitoisuus vaihteli huomattavasti (välillä 9,7-64 %). Lietteen koostumuksesta tyydytettyjä hiilivetyjä oli noin 50 %, aromaattisia hiilivetyjä noin 20-25 % ja erilaisia asfalteeneja ja resiineja 25-30 %. Helposti hajoavien jakeiden osuudeksi arvioitiin 70-80 %. Lietteessä todettiin olevan epäpuhtautena jonkin verran PCB:tä, kloorattuja hiilivetyjä ja kloorifenoleita. Tämän lisäksi yksi kompostiauma rakennettiin öljyonnettomuuspaikalta kerätystä turve-öljyseoksesta. Sen öljypitoisuus oli 7,4 %.

Kompostiaumoihin lisättiin kaasujenvaihdon parantamiseksi männyn kuorirouhetta saman verran kuin öljyjätettä. Aumoihin lisättiin edellisen kesän koekompostoinnista mikrobilisäyksenä toimivaa materiaalia kaikkiaan noin 70 m<sup>3</sup>. Lannoitteena käytettiin kuivattua jätevesilietettä, jota lisättiin komposteihin vajaa puolet öljylietteen määrästä. Näiden lisäksi aumoihin lisättiin ureaa. Seosaineet sekoitettiin keskenään jo aumojen rakentamisvaiheessa mullan seulomiseen tarkoitetulla Remu-seulalla. Kaikkiaan valmistettiin kahdeksan aumaa, joista yksi oli öljyonnettomuuden öljy-turveseos-auma. Aumojen kokonaispituus oli 650 m.

Aumoja käännettiin kesän 1989 aikana kolme kertaa. Kääntämisen vaikutusta kompostoitumiseen seurattiin kääntämällä yhtä aumoista kerran ja toista kaksi kertaa kesän aikana. Kesällä 1990 aumoja käännettiin viisi kertaa. Aumoja kasteltiin kumpanakin kompostointikautena kerran siten, että kasteluvesi ohjattiin suoraan auman sisälle. Näin aumat kastuivat sisältä, eikä mainittavaa valuntaa tapahtunut kuten kasteltaessa aumoja sadettamalla. Kastelun jälkeen aumat käännettiin, jotta kanavoitunut vesi leviäisi tasaisesti koko materiaaliin.

### *Tulokset*

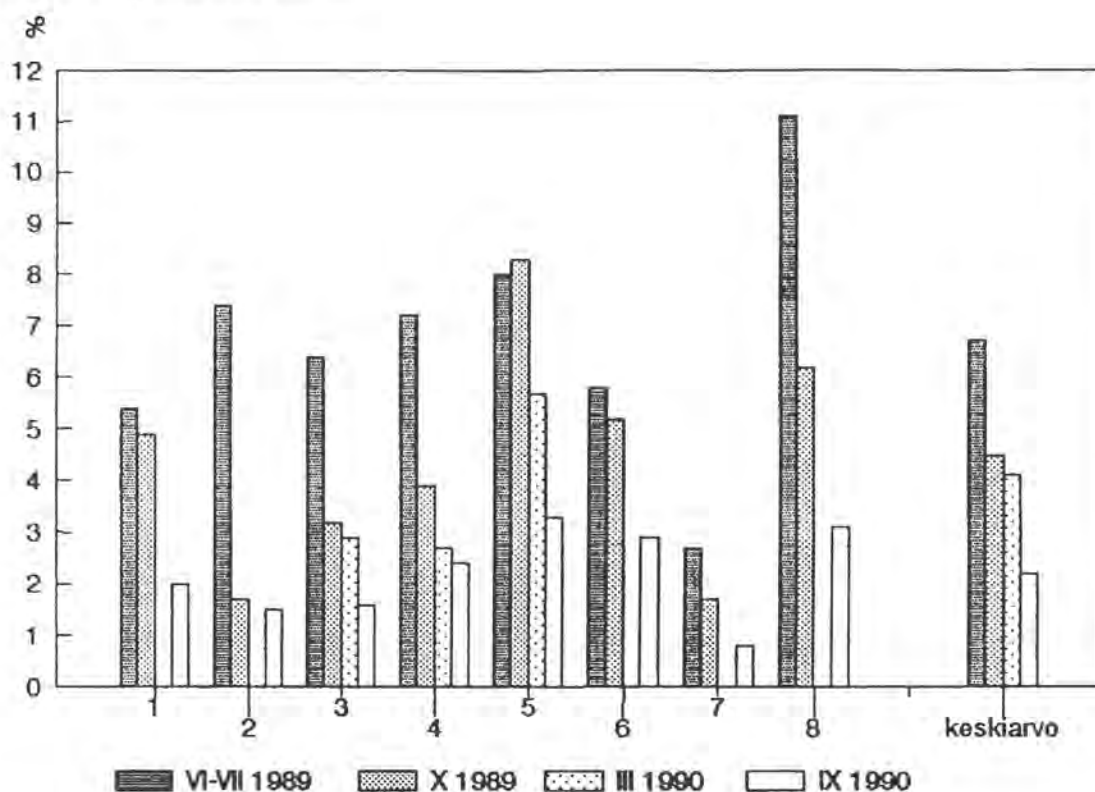
Kompostoinnin aikana seurattiin aumojen lämpötilaa, kosteusprosenttia, pH:ta, kokonaistypen määrää, hehikutushäviötä, hiili-typisuhdetta sekä tilavuusprosenttia. Öljypitoisuudet määritettiin kompostointikausien alussa ja lopussa.

Ensimmäisenä kompostointikautena lämpötilat kohosivat kaikissa aumoissa nopeasti korkeiksi, joissakin aumoissa yli 60 °C:een. Aumojen keskilämpötilat olivat pitkiä aikoja selvästi yli 50 °C. Vain kerran kompostointikauden lopussa käännettyssä aumassa lämpötilat pysyivät tasaisina ja jonkin verran muiden aumojen lämpötilaa alhaisempina. Kompostoinnin alussa lämpötilat olivat aumojen pintaosissa selvästi korkeammat kuin aumojen sisäosissa. Ero tasoittui pian ensimmäisen käynnön jälkeen ja lämpötilat pysyivät samakaltaisina koko aumassa. Tämä osoittaa kaasujenvaihdon toimineen hyvin, eikä hapenpuutteesta aiheutuvaa lämpötilan nopeaa laskua havaittu. Toiselta kompostointikaudelta ei ole käytettävissä tarkkoja lämpötilatietoja, mutta lämpötilat ovat todennäköisesti olleet yli 30 °C. Edellisen vuoden korkeita lämpötiloja ei kuitenkaan ilmeisesti saavutettu, sillä helpoimmin hajoavat aineet oli käytetty loppuun, mikä hidasti mikrobien toimintaa.

Aumojen kosteus vaihteli välillä 20-30 % ja niiden pH pysyi lähellä neutraalia (keskiarvo 7,0-6,7) koko kompostoinnin ajan. Hehikutushäviö (orgaanisen aineen osuus) pieneni kompostoinnin aikana, koska biologisessa hajoamisessa orgaaninen aines hajoaa epäorgaanisiksi aineiksi (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), jotka poistuvat kompostista joko haihtumalla tai valuntana. Kokonaistypen määrä ja hiili-typisuhde olivat toisena kompostointikautena lähes samat tai hieman edelliskautta alhaisemmat. Typeä häviää kompostista epäorgaanisessa muodossa joko haihtumalla (NH<sub>4</sub>) tai valunnan mukana (NO<sub>3</sub>). Toisaalta hiiltä häviää CO<sub>2</sub>:na suhteessa enemmän, joten hiili-typsi -suhde pienenee. Tilavuuspainot kasvoivat kompostoinnin aikana huomattavasti, mikä osoittaa materiaalin rakenteen hajoamista ja tiivistymistä. Kääntöjen määrän lisääminen on ollut tärkeää riittävän ilmaston aikaansaamiseksi. Aumojen öljypitoisuus oli kahden kompostointikauden aikana pienentynyt keskimäärin kolmannekseen lähtötilanteesta (seitsämästä kahteen prosenttiin, kuva 21). Yksittäisten näytteiden öljypitoisuudet vaihtelivat loppunäytteissä



0,8 ja 3,7 prosentin välillä.



KUVA 21. Kompostiaumojen öljypitoisuudet<sup>53</sup>

Ennen kompostointiprojektia otettujen näytteiden perusteella helpoiten biologisesti hajoavien tyydyttyjen ja aromaattisten öljyjakeiden osuus materiaalissa oli 70-80 %. Loput olivat hitaasti tai ei ollenkaan hajoavia jakeita. Kompostoinnin voidaan siten katsoa olevan turhaa sen jälkeen, kun helpoimmin hajoavat (vesiliukoisimmat ja siten myös ympäristölle usein haitallisimmat jakeet) ovat hajonneet. Jos kriteerinä pidetään 70 % hajoamista, täytti kahdeksasta aumasta kolme tämän ehdon. Kun kaatopaikkakelpoiselle jätteelle sovelletaan 2 % öljypitoisuuden raja-arvoa, katsottiin kaksi muuta aumaa voitavan myös käyttää kaatopaikan täytemaaksi. Kolmen auman osalta pidettiin tarpeellisena jatkaa kompostointia vielä yhden kasvukauden ajan.

### Kreosootilla saastuneet maat

#### *Taustatiedot*

Vilppulan Likastensuon kaatopaikalla toteutettiin kesällä 1993 kreosoottipitoisen maan kompostointikokeilu.<sup>50</sup>

Polysykliset aromaattiset hiilivedyt hajoavat luonnonolosuhteissa erittäin hitaasti, koska olosuhteet eivät yleensä ole mikrobien toiminnalle suotuisat. Yhdisteiden pysyvyys kasvaa yhdisteen koon kasvaessa. Kreosoottiöljyn sisältämistä PAH-komponenteista vaikeimmin hajoavia ovat neljä-kuusirenkaiset aromaattiset yhdisteet, joita kreosoottiöljyssä on yleensä 2-5 paino-%. Muita komponentteja ovat mm. naftaleeni (13-16 paino-%), substituoidut naftaleenit (18-27 paino-%) sekä kolmirenkaiset aromaattiset hiilive-

dyt (13-18 paino-%). Mikrobiologisessa hajotuksessa voidaan yhdisteiden puoliintumisaikoja lyhentää huomattavasti.

TAULUKKO 5. Eräiden PAH-yhdisteiden puoliintumisaikoja luonnossa ja mikrobiologisessa käsittelyssä.<sup>50</sup>

YHDISTE	RENKAITA	PUOLIINTUMISAIKA (vrk)	
		luonnossa	mikrobiol.
Naftaleeni	2	17-48	10-40
Antraseeni	3	50-460	25-40
Fenantreeni	3	16-200	30-50
Fluoreeni	3	32-60	40-50
Fluoranteeni	4	140-400	70-80
Pyreeni	4	210-1900	70-85
Kryseeni	4	370-1000	100-125
Bentso(a)pyreeni	5	57-530	30-80
Bentso(b)fluoranteeni	5	360-600	130-150
Bentso(ghi)peryleeni	6	590-650	150-170

Kompostoitava maa oli peräisin Vilppulan kunnan Pollarinkankaan entiseltä teollisuuskaatopaikalta. Kaatopaikkaa oli käyttänyt enimmäkseen paikallinen puunkyllästämö läjittäessään alueelle mm. kyllästyksessä syntyneitä kreosoottisakkoja. Saastunut maa jaettiin kahteen kompostiin, joiden kummankin tilavuus oli noin 5 m<sup>3</sup>. Toiseen kompostiin lisättiin *Mycobacterium* sp. puhdasviljelmää, jonka tiedetään hajottavan useita PAH-yhdisteitä. Toinen komposti toimi ympäjämmättömänä vertailukompostina. Bakteeriviljelmiä sekoitettiin kompostiin kauhakuormaajalla mahdollisimman tasaisesti, minkä jälkeen kompostit peitettiin muovilla, jotta sade ei huuhtoisi PAH-yhdisteitä ympäristöön. Komposteja ei sekoitettu bakteerilisyksen jälkeen.

Noin kuukauden ajan kompostoidusta kreosoottimaasta tehtiin lisäksi laboratorionkompostit. Ne rakennettiin auman muotoon ja kunkin tilavuus oli noin 2 litraa. Kompostien kosteudeksi säädettiin 75 % ja ne peitettiin väljästi muovilla kosteuden säilyttämiseksi. Kompostit pidettiin huoneenlämmössä pimeässä ja ne sekoitettiin kerran viikossa ja samalla säädettiin tarvittaessa kosteus.

Kompostoitavan massan PAH-pitoisuus oli alussa nestekromatografisesti määritettynä 23,5 g/kg, missä kaksi- ja kolmirenkaisten osuus oli 78 % ja kaasukromatografia/massaspektrometrisesti määritettynä 26 g/kg, josta kaksi- ja kolmirenkaisten osuus oli 81 %. Pääosa näytteen PAH-yhdisteistä oli suhteellisen pienikokoisia ja siten todennäköisesti varsin hyvin hajoavia. PAH-yhdisteiden pitoisuus oli kuitenkin hyvin korkea ja ilmeisesti jo sinällään bakteerien toimintaa hidastava. Lisäksi kompostien metallipitoisuudet olivat varsin suuret, kupari 3000 mg/kg, kromi 7000 mg/kg ja arseeni 2500 mg/kg, mikä on noin 100 kertaa enemmän kuin taustapitoisuudet yleensä.

#### Tulokset

Kenttäkomposteissa kokonais-PAH-pitoisuus aleni 57 % neljässä kuukaudessa. Naftaleenin pitoisuus aleni 98 %, fluoreenin 84 % ja fenantreenin 73 %.

Laboratorionkompostien kokonais-PAH-pitoisuus aleni 84-89 % 10 kuukaudessa. Kaksi- ja kolmirenkaisten yhdisteiden pitoisuus aleni noin 98 %, kolmirenkaisten 88-98 % ja neljärenkaisten 4-77 %.

Ympätystä kenttäkompostista ei kompostoinnin lopussa löytynyt siihen lisättyä *Mycobacterium*-lajia. Kompostiin todettiin lisätyn vähemmän bakteereita, kuin maassa oli ennestään, eikä käytetyllä viljelymenetelmällä pystytty selektiivisesti laskemaan lisätyn bakteerin määrää kompostista viljellystä näytteestä. Siten ei tiedetä, pysyikö lisätty bakteeri toimintakykyisenä kenttäkompostiin lisäämisen jälkeen. 4 kk:n kompostoinnin jälkeen oli kompostin PAH-komponenttien pitoisuus analyysitulosten perusteella korkeampi kuin kompostoinnin alussa. Todennäköinen selitys tälle on näytteen epähomogeenisuudesta aiheutuva virhe.

Laboratoriokompostista, johon oli lisätty noin 60-kertainen solumäärä näytteestä mitattuun kokonaispesäkelukuun verrattuna, ei myöskään 6 kk lisäyksen jälkeen löytynyt *Mycobacterium* sp:tä. Niissä sen sijaan PAH-yhdisteiden hajoaminen nopeutui ensimmäisen kuukauden aikana mikrobilisäyksen jälkeen ja hajoamisnopeus oli sitä suurempi mitä enemmän bakteereja lisättiin. 10 kk:n kompostoinnin jälkeen mikrobilisäyksen saaneissa komposteissa PAH-pitoisuudet olivat selvästi alhaisempia kuin ilman mikrobilisäystä kompostoidussa materiaalissa.

## 10. JOHTOPÄÄTÖKSET

Biologiset käsittelymenetelmät soveltuvat monien orgaanisten haitta-aineiden hajottamiseen. Ne ovat usein kustannuksiltaan edullisempia verrattuna maamassojen polttoon, maaperän stabilointiin ja fysikaalis-kemiallisiin menetelmiin.

Kompostointia voidaan pitää yleismenetelmänä useimpien orgaanisten yhdisteiden hajottamiseen. Se soveltuu hyvin Suomenkin olosuhteisiin, koska vilkkaan hajotustoiminnan seurauksena kompostin lämpötila nousee ympäristön lämpötilaa korkeammaksi. Riittävän suuri auma voi siten tuottaa enemmän lämpöä kuin Suomen talvi-ilma haihduttaa, joten kompostointi etenee myös talvella. Hyvin rakennettu kompostointikenttä, missä aumojen kattamisesta ja suotovesien keräilystä on huolehdittu asianmukaisesti, on myös ympäristölle turvallinen vaihtoehto. Hajoaminen edistyy yleensä hyvin, kun aumojen ilmastuksesta ja oikeasta ravinne- ja kosteuspitoisuudesta on huolehdittu. Täydellisessä biologisessa hajoamisessa (mineralisaatiossa) muodostuvat lopputuotteet ovat hiilidioksidi, vesi ja epäorgaaniset suolat. Esimerkiksi öljytuotteiden saastuttamassa maassa voidaan yhden kasvukauden aikana saavuttaa pitoisuuden aleneminen yhteen kolmasosaan alkuperäisestä pitoisuudesta.

Kompostoinnin käyttöä käsittelymenetelmänä rajoittavat toisaalta haitta-aineen suuri haihtuvuus ja toisaalta sen hidas hajoaminen. Jos saastuneessa maassa on haihtuvia hiilivetyjä, voi maata käsiteltäessä ja komposteja ilmastettaessa tapahtuva haihtuminen olla biologista hajoamista suurempaa. Päästöjä voidaan pienentää mm. kattamalla aumat ja suodattamalla ulos tuleva ilma. Hitaasti hajoavilla yhdisteillä kompostointia tulisi jatkaa useiden kasvukausien ajan tyydyttävän lopputuloksen saavuttamiseksi. Todennäköisesti parempaan lopputulokseen päästään bioreaktoreilla, missä hajoaminen on huomattavasti nopeampaa.

Kompostoinnin teoreettiset perusteet ja onnistumiseen vaikuttavat tekijät tunnetaan hyvin ja se on vakiinnuttanut asemansa biologisten käsittelymenetelmien perusmenetelmänä. Erityisesti saastuneiden maiden kompostointia varten rakennettuja kompostointikent-

tiä on Suomeenkin rakennettu jo useita. Uusia menetelmiä ja menetelmien yhdistelmiä on kuitenkin koko ajan kehitteillä. *In situ* -menetelmien kehittymisen myötä myös niillä saavutetut tulokset todennäköisesti paranevat. Toistaiseksi tulos ei aina ole ollut paras mahdollinen, mihin pääsyyinä on usein ollut saastuneen alueen puutteellinen kartoittaminen. Kasvien juuriston ja sienirihmastojen käyttö lievästi saastuneiden alueiden kunnostukseen on kiinnostava vaihtoehto. *Ex situ* -menetelmistä erityisesti suurten maamassojen käsittelyyn pystyvien uuden sukupolven bioreaktorien kehitystyö on käynnissä ja alustavat tulokset ovat lupaavia. Myös bioteknisten menetelmien yhdistämistä muihin kunnostustekniikoihin on tutkittu. Tulevaisuus näyttää, löytyykö uusista tekniikoista nykyisiä olennaisesti parempia vaihtoehtoja.

## 10. KIRJALLISUUS

1. Puolanne J., Pyy O., Jeltsch U. (toim.) 1994. Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa. Saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojekti; loppuraportti. Ympäristöministeriö, Ympäristönsuojelu-osasto, Muistio 5/1994, 218 s.
2. Helsingin kaupungin ympäristökeskus 1994. Helsingin kaupungin ympäristönsuojelun tavoite- ja toimenpideohjelma vuosille 1994-1998. Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja 3/94, 58 s.
3. Leminen K., Pitkänen E., Puntti E., Forss P. 1993. Maaperähygieeniset tutkimukset Helsingissä. Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja 5/93, 126 s.
4. Leminen K., Forss P. 1994. Saastuneiden maa-alueiden kunnostusmenetelmät Helsingissä. Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja 7/94, 28 s.
5. Paatonen E. 1995. Huokoskaasu maaperän ja pohjaveden saastuneisuuden kuvaajana. Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja 2/95, 64 s.
6. Häggblom M., Salkinoja-Salonen M. 1993. Ympäristömyrkkyjen hajotus mikrobien avulla, *Kemia-Kemi* Vol.20, No.3, s.186-191.
7. American Petroleum Institute 1994. Transport and Fate of Non-BTEX Petroleum Chemicals in Soil and Groundwater, API Publication Number 4593. Health and Environmental Sciences Department, prepared under contract by Arthur D. Little, inc., Acorn Park, Cambridge, Massachusetts.
8. Hästbacka K., Haapalinna H., Kytökivi A., Manninen H. (toim.) 1993. Neste öljystä muoveihin, 3.painos, Espoo, 244 s.
9. Seppänen H. 1994. Ympäristösuojelutekniikan perusteet, 539, Otatieto Oy, Hakapaino Oy, Helsinki, s.23-24.
10. Huttunen H., Neste Oy, Öljyntutkimusyksikkö, suullinen tiedonanto.
11. Mobile, liikenteen energiankäytön ja ympäristövaikutusten tutkimusohjelma, Kauppa ja teollisuusministeriön energiateknologian tutkimusohjelmat 1993-1998, Suomalainen reformuloitu benssiini, VTT Energia, Moottoritekniikka (esite).
12. Salkinoja-Salonen M., Maankäyttö ja maan puhtaus, luento Ympäristöalan erikoistumiskurssille 27.4.1995, Helsingin yliopiston Lahden täydennyskoulutusyksikkö, Malminkartano, Helsinki.
13. Neste Engineering, Nextame, The process for high oxygen and low olefin content in motor gasoline (esite).
14. Riipinen H., Rantala K., Anttila A. 1991. Altisteet työssä 10, Orgaaniset liuotainneet, Työterveyslaitos, Työsuojelurahasto, Helsinki, 43 s.

15. Pfäffli P., Anttila A. 1991. Altisteet työssä 23, Bentseeni, Työterveyslaitos, Työsuojelurahasto, Helsinki, 37 s.
16. Blackburn J.W., Harner E.J., Robbins W.K., Prince R.C., Atlas R.M., Wilkinson J.B. 1993. Experimental linkage issues of petroleum site bioremediation, *Biodegradation* 4, s.207-230.
17. Bouwer E.J., Zehnder A.J.B. 1993. Bioremediation of organic compounds -putting microbial metabolism to work, *Trends in Biotechnology*, vol 11, s.360-367.
18. Auralinna J.-P., Strandberg T. 1994. Liuottimien saastuttaman maan ja pohjaveden käsittelymenetelmät, Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja Nro 521, Vesi- ja ympäristöhallitus, 65 s.
19. Cerniglia C.E. 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Biodegradation* 3, s.351-368.
20. Hubbard C.E., Barker J.F., O'Hannesin S.F., Vandegriendt M., Gillham R.W. 1994. Transport and Fate of Dissolved Methanol, Methyl-Tertiary-Butyl-Ether, and Monoaromatic Hydrocarbons in a Shallow Sand Aquifer, API Publication Number 4601, American Petroleum Institute.
21. Leahy J.G., Colwell R.R. 1993. Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment, *Microbiological Reviews*, Vol.54, No.3, s.305-315.
22. Atlas R.M., Bartha R. 1993. *Microbial Ecology, Fundamentals and Applications*, 3.edition, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc.,CA, 563 s.
23. Valo R. 1994. Bioteknisiä ratkaisuja ympäristösaasteiden puhdistukseen, *Ympäristö ja terveys* Vol. 25, No.3, s.42-45.
24. Atlas R.M. 1981. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons:an Environmental Perspective, *Microbial Reviews*, Vol.45, No.1 s.180-209.
25. Fan C.-Y., Krishnamurthy S. 1995. Enzymes for Enhancing Bioremediation of Petroleum-Contaminated Soils: A Brief Review, *J. Air&Waste Management Association*, Vol. 45, s.453-460.
26. Peltola R., Valo R., Salkinoja-Salonen M. 1995. Determining hydrocarbon evaporation from soil during composting of gasoline contaminated soil. Teoksessa Sasaki E. ja Saarinen T. (toim.), *Environmental Research in Finland Today, Proceedings Second Finnish Conference of Environmental Sciences*, Helsinki, November 16-18,1995, s.215-218.
27. Barr D.P., Aust S.D. 1994. Mechanisms White Rot Fungi use to Degrade Pollutants, *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, No. 2, s.78A-87A.
28. Blackburn J.W., Hafker W.R. 1993. *Trends in Biotechnology* Vol. 11, s.328-333.

29. Zhou E., Crawford R.L. 1995. Effects of oxygen, nitrogen and temperature on gasoline biodegradation in soil, *Biodegradation* 6, s.127-140.
30. Lund N.-C., Gudehus G. 1990. Large scale sample tests for a biological *in situ* remediation of soils polluted by hydrocarbons. Teoksessa Arendt, F. ym. (toim.): Contaminated Soil '90. Third International Conference on Contaminated Soil, 10-14 December 1990, Karlsruhe, Vol. I, Kluwer Academic Publishers, NL, s.463-472.
31. Rosenberg E., Legmann R., Kushmaro A., Taube R., Adler E. ja Ron E., 1992. Petroleum bioremediation -a multiphase problem, *Biodegradation* 3, s.337-350.
32. Rasiah V., Voroney R.P., Kachanoski R.G. 1992. Biodegradation of an oily waste as influenced by nitrogen forms and sources, *Water, Air and Soil Pollution* 65, s. 143-151.
33. Hänninen K., Huvio T., Veijanen A., Wihersaari M., Lundström Y. 1993. Aumakompostoinnin työhygieniä, VTT Julkaisuja 776, Espoo, s.14-15.
34. Oudot J. 1994. Soil Pollution by petroleum products and treatments, *Analisis Magazine* Vol. 22, No.2, s.M16-M18.
35. Salkinoja-Salonen M. 1995. Microbes for clean-up, Teoksessa Sasaki E., Saarinen T. (toim.), *Environmental Research in Finland Today, Proceedings Second Finnish Conference of Environmental Sciences*, Helsinki, November 16-18, 1995, s.61-64.
36. Pasanen J. 1991. Öljyisen maan ja jätteen mikrobiologinen puhdistus, *Vesi- ja ympäristöhallitus -sarja A (luonnos)*, 74 s.
37. Smith M.R. 1990. The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria, *Biodegradation* 1, s.191-206.
38. Müller R. 1992. Bacterial degradation of xenobiotics, teoksessa Fry J.C., Gadd G.M., Herbert R.A., Jones C.W., Watson-Craik. I.A. (toim.), *Microbial control of pollution, Society for general Microbiology, Symposium 48*, Cambridge University Press, s.35-57.
39. Moller Jensen H., Arvin E. 1990. Solubility and Degradability of the Gasoline Additive MTBE, and Gasoline compounds in Water. Teoksessa Arendt F. ym. (toim.): Contaminated Soil '90. Third International Conference on Contaminated Soil, 10-14 December 1990, Karlsruhe, Vol. I, Kluwer Academic Publishers, NL, s. 445-448.
40. Jeltsch U. 1990. Saastuneiden maa-alueiden kunnostus, *Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja-sarja A nro 44*, Vesi- ja ympäristöhallitus, Helsinki, 178 s.
41. Puustinen J. 1994. Öljyisen maaperän kunnostustoimenpiteet käytöstä poistettavilla huoltoasemakiinteistöillä: Biologisten puhdistusmenetelmien arviointi sekä niiden soveltuvuuden selvittämien -esiselvitys, *Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja nro 620*, Vesi- ja ympäristöhallitus, Helsinki, 27 s.
42. Anderson T.A., Guthrie E.A., Walton B.A. 1993. Bioremediation, *Environ.Sci.-Technol.*, Vol. 27, No.13, s.2630-2636

43. Romantschuk M. 1995. Plant Root Associated Microbes in Bioremediation. Teoksessa Saski E., Saarinen T. (toim.) Environmental Research in Finland Today, Proceedings Second Finnish Conference of Environmental Sciences, Helsinki, November 16-18, 1995, s.57-60.
44. Lei J., Pouliot Y., Sansregret J.-L. 1993. Biopile system treatment of diesel contaminated soils - case study, Microbial Clean up, Vol.1, No.9, s.2-3.
45. Paatero J., Lehtokari M., Kempainen E., 1984. Kompostointi. Juva, WSOY, 268 s.
46. Puustinen J. 1995. Öljyisten maiden kompostointi ja kompostin perustaminen, luentotiivistelmä, Saastuneet maa-alueet, Uudenmaan ympäristökeskuksen koulutuspäivät Helsingissä, 17.-18.10.1995, toim. K.Savelainen, s.38-41.
47. Puustinen J., Suomen ympäristökeskus, suullinen tiedonanto.
48. Ryan J.R., Loehr R.C., Rucker E.1991. Bioremediation of organic contaminated soils, Journal of Hazardous Materials, 28, s.159-169.
49. Hänninen K., Huotari H. ja Malinen H. 1992. Kompostoinnin biotekniikka ja laitteet, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT tiedotteita 1371, 81 s.
50. Valo R., Ahtiainen J., Molin S., Nevalainen J. ja Jokikokko E. 1994. Kreosoottipitoisen maan puhdistus kompostoimalla, Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja Nro 595, 32 s.
51. Puustinen J., Jorgensen K.S., Strandberg T. ja Suortti A.-M. 1995. Bioremediation of oil contaminated soil from service stations -evaluation of biological treatment, Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja -sarja A, No. 208, 46 s.
52. Martikainen E. 1989. Mustankorkean kaatopaikan öljykompostointiprojekti -vuoden 1989 loppuraportti, Jyväskylän yliopisto, ympäristöntutkimuskeskus, 15 s.
53. Martikainen E. 1990. Mustankorkean kaatopaikan öljykompostointiprojekti -vuoden 1990 loppuraportti, Jyväskylän yliopisto, ympäristöntutkimuskeskus, 7 s.



HELSINGIN KAUPUNGIN  
YMPÄRISTÖKESKUS  
Helsinginkatu 24  
00530 HELSINKI

KUVAILULEHTI

Tekijä(t) Anna Forsbacka			
Nimike Öljy-yhdisteiden biologinen hajoaminen ja saastuneen maan biosaneeraus (kirjallisuusselvitys)			
Julkaisija	Julkaisu-aika	Sivumäärä	Liitteet
Helsingin kaupungin ympäristökeskus	1996	50	
Sarjan nimike		Osanumero	
Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja		2/96	
ISSN-numero 1235-9718	Kieli		
ISBN-numero 951-772-804-2	Koko teos	Tiivistelmä	Taulukot
	fin	fin, swe	Kuvatestit eng
Avainsanat öljy-yhdisteet, biohajoaminen, hiilivedyt, saastunut maaperä, kompostointi, biosaneeraus			
UDK			
Lisätietoja: Erja Puntti-Hannuksela, Helsingin kaupungin ympäristökeskus, ympäristövalvontayksikkö Viipurinkatu 2 00510 Helsinki puh. 7312 2753			





---

## HELSINGIN KAUPUNGIN YMPÄRISTÖKESKUKSEN JULKAISUJA 1995

1. Töölönlahden sedimentin kunto ja sisäinen kuormitus
2. Huokoskaasu maaperän ja pohjaveden saastuneisuuden kuvaajana
3. Kosteus- ja homevaurioista helsinkiläisissä päiväkodeissa
4. Leivosten laatu ja myyntiolosuhteet myymälöissä
5. Koululounaan ravintosisältö ja laatu Helsingissä 1989 - 1993
6. Ryömintätilaisten alapohjien kosteus- ja homevauriot
7. Terveystieteiden toimipisteiden jätehuolto, 2. uudistettu painos
8. Sairauksien esiintyvyys homeille altistuneilla koululaisilla

## HELSINGIN KAUPUNGIN YMPÄRISTÖKESKUKSEN JULKAISUJA 1996

1. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) pitoisuudet ulkoilmassa Helsingissä
2. Öljy-yhdisteiden biologinen hajoaminen ja saastuneen maan biosaneeraus

### **Julkaisujen tilaus:**

ympäristökeskuksen neuvonta  
Helsinginkatu 24, 00530 HELSINKI  
puh. 7312 2730, fax 7312 2235

ISSN 1235-9718  
ISBN 951-772-804-2

---