

Pro gradu -tutkielma

**Humushappojen rooli muokatun Fenton-
menetelmän tehostajina öljyhiilivedyillä
pilaantuneen maaperän kunnostamisessa**

Kristiina Lindell



Jyväskylän yliopisto

Bio- ja ympäristötieteiden laitos

1.11.2022

JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO, Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta
Bio- ja ympäristötieteiden laitos
Ympäristötieteen maisteriohjelma

Lindell Kristiina Humushappojen rooli muokatun Fenton-
menetelmän tehostajina öljyhiilivedyillä
pilaantuneen maaperän kunnostamisessa
Pro gradu -tutkielma: 30 s., 2 liitettä (9 s.)
Työn ohjaajat: Prof. Tuula Tuhkanen ja FM Mikael Hirvonen
Tarkastajat: Prof. Tuula Tuhkanen ja yliopettaja Pia Haapea
Marraskuu 2022

Hakusanat: biohajoaminen, kolonnikoe, panoskoe, vetyperoksidi

Maaperän pilaantuminen on ihmisen toiminnasta aiheutuva ympäristöongelma, joka voi olla haitallinen ympäristön lisäksi myös ihmisten terveydelle. Maaperän pilaantumisesta aiheutuvien haittojen takia pilaantuneiden alueiden kunnostaminen on tärkeitä. Tässä tutkimuksessa selvitettiin turpeesta peräisin olevien humushappojen kykyä tehostaa öljyhiilivedyillä pilaantuneen maaperän kemiallista ja biologista kunnostamista. Tutkimuksen lähestymistapana oli kokeellinen työ, jossa öljyhiilivedyillä pilaantuneelle maa-ainekselle tehtiin panos- ja kolonnikoe sekä kaksi vetyperoksidikoea. Panos- ja kolonnikokeessa selvitettiin öljyhiilivetyjen biohajoavuutta kemiallisen käsittelyn jälkeen. Kemiallisena käsittelynä oli muokattu Fenton-menetelmä, jossa käytettiin humushappoja metalli-ionien kelatoimiseen ja siten estämään vetyperoksidin liian nopeata hajoamista. Vetyperoksidikokeissa selvitettiin pelkän vetyperoksidin vaikutusta maanäytteen öljyhiilivetypitoisuuden vähenemiseen sekä humushappojen kykyä hidastaa vetyperoksidin hajoamista öljyhiilivedyillä pilaantuneissa maanäytteissä. Panos- ja kolonnikokeen aikana öljyhiilivetypitoisuudet vähenivät kemiallisen käsittelyn ja biohajoamisen myötä. Panoskokeessa öljyhiilivetypitoisuudet vähenivät alle niille määritellyn ohjearvon, mutta kolonnikokeessa öljyhiilivetypitoisuudet jäivät ohjearvojen yläpuolelle. Humushappojen havaittiin hidastavan vetyperoksidin hajoamista kolonneissa tehdyissä kokeissa, mikä voi selittää öljyhiilivetyjen heikompa hajoamista lyhyen kontaktiajan kolonnikokeessa. Panoskokeessa humushappojen vaikutusta ei kuitenkaan ollut nähtävissä, sillä öljyhiilivetypitoisuus väheni kaikissa näytteissä suunnilleen saman verran. Vetyperoksidi tehosti öljyhiilivetyjen hajoamista, mutta se oli melko tasavertainen veden ja humusvalmisteiden kanssa. Tämän tutkimuksen perusteella humusvalmisteiden kehittämistä ei välttämättä kannata suunnata öljyhiilivedyillä pilaantuneen maaperän kunnostamiseen, mutta aihetta olisi kuitenkin hyvä tutkia lisää.

UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ, Faculty of Mathematics and Science
Department of Biological and Environmental Science
Master's Degree Programme in Environmental Science

Lindell Kristiina The role of humic acids as enhancers of modified
Fenton reaction in the remediation of petroleum
hydrocarbons contaminated soil
MSci Thesis: 30 p., 2 appendices (9 p.)
Supervisors: Prof. Tuula Tuhkanen and MSci Mikael Hirvonen
Prof. Tuula Tuhkanen and Principal Lecturer Pia
Inspectors: Haapea

November 2022

Keywords: batch test, biodegradation, column test, hydrogen peroxide

Soil contamination is an environmental problem caused by human activity and it can be harmful not only to the environment but also to human health. Due to harmful effects caused by soil contamination, it is important to remediate contaminated areas. In this thesis, the ability of peat derived humic acids to enhance the chemical and biological remediation of petroleum hydrocarbons contaminated soil was investigated. The approach of the study was experimental work where a batch test, a column test and two hydrogen peroxide tests were performed for the petroleum hydrocarbons contaminated soil. In the batch and column test, the biodegradability of petroleum hydrocarbons after the chemical treatment was investigated. The chemical treatment was a modified Fenton reaction where the humic acids were used to chelate metal ions and thus to prevent too rapid decomposition of hydrogen peroxide. In the hydrogen peroxide tests, the effect of the hydrogen peroxide alone to decrease the petroleum hydrocarbon concentration of the soil sample was investigated, as well as the ability of the humic acids to reduce the decomposition of the hydrogen peroxide in soil samples contaminated with the petroleum hydrocarbons. During the batch and column test, the petroleum hydrocarbon concentrations decreased due to the chemical treatment and biodegradation. In the batch test, the petroleum hydrocarbon concentrations decreased below their guideline value, but in the column test the petroleum hydrocarbon concentrations remained above the guideline values. The humic acids were observed to reduce the decomposition of the hydrogen peroxide in the column experiments which may explain the weaker degradation of the petroleum hydrocarbons in the short contact time column experiment. However, the effect of the humic acids was not possible to see in the batch test because the petroleum hydrocarbon concentration declined approximately the same amount in all samples. The hydrogen peroxide enhanced the decomposition of the petroleum hydrocarbons, but it was quite equal to water and humic substances. Based on this study, the development of humic substances should not necessarily focus on the remediation of petroleum hydrocarbons contaminated soil, but it would be good to do more research on this topic.

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	1
1.1	Maaperän pilaantuminen	1
1.2	Öljyhiilivedyt.....	2
1.2.1	Muokattu Fenton-menetelmä ja humushapot	3
1.2.2	Biologinen kunnostus	5
1.2.3	Kunnostusmenetelmien tutkimisen tärkeys	6
2	AINEISTO JA MENETELMÄT	7
2.1	Aineisto	7
2.2	Menetelmät	8
2.2.1	Kuiva-aine ja orgaaninen aine.....	8
2.2.2	Öljyhiilivetytypitoisuuden määrittäminen	9
2.2.3	Vetyperoksidin konsentraation määrittäminen	10
2.2.4	Panoskoe.....	10
2.2.5	Kolonnikoe	12
2.2.6	Vetyperoksidikokeet.....	14
2.2.7	Tilastolliset analyysit	15
3	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	16
3.1	Öljyhiilivetyjen biohajoaminen.....	16
3.1.1	Panoskoe.....	16
3.1.2	Kolonnikoe	19
3.2	Vetyperoksidikokeet	23
3.2.1	Ensimmäinen vetyperoksidikoe	23
3.2.2	Toinen vetyperoksidikoe	23
4	PÄÄTELMÄT	25
	KIITOKSET	26
	KIRJALLISUUSLUETTELO	27
	LIITE 1. KROMATOGRAMMIT PANOSKOKEEN LOPETUKSEN ÖLJYHIILIVETYPITOISUUKSISTA	31
	LIITE 2. KROMATOGRAMMIT KOLONNIKOKEEN LOPETUKSEN ÖLJYHIILIVETYPITOISUUKSISTA	37

1 JOHDANTO

1.1 Maaperän pilaantuminen

Maaperän pilaantuminen on yksi ihmisen toiminnan aiheuttamista ympäristöongelmista. Maaperällä tarkoitetaan ympäristönsuojelulain (527/2014, YSL) 5 §:n perusteella maankuoren ylimmän kerroksen kallioperän ja maanpinnan välistä osaa, joka sisältää irtomaalajeja, huokosvettä, huokosilmaa, eliöitä ja orgaanista ainesta. Maaperän pilaantumisella tarkoitetaan ihmisen toiminnan seurauksena tapahtuvaa muutosta maaperässä, josta aiheutuu haittaa esimerkiksi luonnolle, ympäristön viihtyisyydelle, luonnonvarojen hyödyntämiselle, ihmisten terveydelle tai omaisuudelle (YSL 5 §).

Maaperän pilaaminen on laissa kielletty (YSL 16 §), mutta maaperän pilaantumista kuitenkin ilmenee. Tyypillisiä maaperän pilaantumisen syitä ja pilaavien aineiden lähteitä ovat esimerkiksi teollisuus, kaivostoiminta, huoltoasemat, liikenne, jätevesi, jätteiden hävittäminen sekä lannoitteet (esim. Cunningham ym. 1995, Khan 2008, Jiang ym. 2013, Czarnecki ja Düring 2015, Sarwar ym. 2017). Valtioneuvoston asetuksessa maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista eli niin kutsutussa PIMA-asetuksessa (214/2007, VNa) kerrotaan yleisiä maaperään päätyviä haitallisia aineita esiintyvän esimerkiksi metalleissa ja puolimetalleissa, aromaattisissa ja polyaromaattisissa hiilivedyissä, polyklooratuissa bifenyyleissä, klooratuissa alifaattisissa hiilivedyissä, klooribentseeneissä, kloorifenoleissa, torjunta-aineissa ja öljyhiilivetyjakeissa.

Mikäli maaperässä havaitaan esiintyvän jotakin haitta-ainetta yli sen VNa 214/2007:ssä säädetyn kynnsarvon, täytyy maaperän pilaantumista ja puhdistustarvetta arvioida (VNa 214/2007). Arvioinnissa täytyy selvittää kohteen pilanseen haitta-aineen ominaisuuksia, maaperän ja pohjaveden olosuhteita, kohteen käyttötarkoitusta ja mahdollisen haitta-aineelle altistumisen aiheuttamia seurauksia. Arviointia varten on myös olemassa maaperän haitallisille aineille määritetyt ohjearvot, jotka jaetaan ylempään ja alempaan ohjearvoon perustuen pilaantuneen kohteen käyttötarkoitukseen. Ylemmällä ohjearvolla tarkoitetaan teollisuus-, varasto- ja liikennealueen tyyppisessä käytössä olevan kohteen maaperän haitta-aineen sallittua enimmäismäärää, jonka jälkeen maaperä arvioidaan pilaantuneeksi. Alemmaa ohjearvoa sovelletaan ylempään ohjearvon ulkopuolisiin kohteisiin.

Maaperän pilaantumisen tapahduttua alue tulisi puhdistaa pilaantumisen aiheuttamien haittojen vähentämiseksi. Maaperän puhdistamisessa maaperää pilaavat aineet poistetaan maasta tai muutetaan maaperän olosuhteita siten, että pilaavien aineiden haitallisuus vähenee (Cunningham ym. 1995). Tarkoituksena on saada haitallisten aineiden pitoisuudet alle niiden ohjearvojen, jolloin maaperä ei enää arvioida pilaantuneeksi (VNa 214/2007). Puhdistamiseen on

olemassa erilaisia fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia kunnostustekniikoita. Näihin kuuluvat esimerkiksi pilaantuneen maan poistaminen ja sijoittaminen kaatopaikalle, maan pesu, huokosilmapuhdistus, otsonointi ja kasvien avulla tehtävä haitallisten aineiden poistaminen (Cunningham ym. 1995, Haapea ja Tuhkanen 2006, Sarwar ym. 2017).

Pilaantuneen maaperän puhdistamisesta on ensisijaisesti vastuussa pilaantumisen aiheuttaja (YSL 133 §). Jos aiheuttajaa ei tunneta tai puhdistaminen ei hänen toimestaan onnistu, velvollisuus siirtyy mahdollisesti alueen haltijalle ja sen jälkeen kunnalle (YSL 133 §). Valtio voi myös tukea pilaantuneen alueen puhdistamista järjestämällä puhdistamisen tai myöntämällä valtionavustusta esimerkiksi kunnalle, yhdistykselle, yritykselle tai yksityishenkilölle, jos puhdistaminen ei pilaantumisen aiheuttajan tai muun toimijan kautta onnistu (Pirkanmaan ELY-keskus 2020, Pirkanmaan ELY-keskus 2021). Lisäksi vastaavaa tilannetta varten on myös perustettu esimerkiksi ympäristöministeriön alainen öljysuojarahasto, josta voidaan maksaa korvausta öljyvahinkojen aiheuttamien haittojen kattamiseksi (Laki öljysuojarahastosta 30.12.2004/1406 1 § ja 10 §).

1.2 Öljyhiilivedyt

Öljyhiilivedyt ovat yksi yleisimpiä maaperän pilaantumista aiheuttavia haitallisia aineita (European Soil Data Centre 2021). Niiden lähteitä ovat esimerkiksi huoltoasemat ja rautatieasemat, joissa öljyhiilivetyjä käytetään polttoaineena (Jiang ym. 2013, Lee ja Lee 2013). Huoltoasemilla erityisesti ongelmana ovat maan alla sijaitsevat polttoainesäiliöt, jotka saattavat vuotaa (Atlas ja Cerniglia 1995).

Öljyhiilivetyjen rakenne koostuu monista yhdisteistä, kuten suoraketjuisista ja haaroittuneista hiilivedyistä sekä monosyklisistä ja polysyklisistä aromaattisista hiilivedyistä (Di Toro ym. 2007). Usean yhdisteen koostumuksen takia öljyhiilivetyjen fysikaaliset, kemialliset ja toksikologiset ominaisuudet ovat hyvin vaihtelevat, mikä tekee öljyhiilivetyjen käsittelystä haastavaa niiden päästessä ympäristöön (Xie ja Barcelona 2003). Öljyhiilivetyjen ominaisuuksien tarkastelua varten ne voidaan jakaa alifaattisiin ja aromaattisiin hiilivetyihin (Gustafson ym. 1997 sit. Reinikainen 2007). Lisäksi alifaattiset hiilivedyt voidaan jakaa vielä kuuteen hiilivetyfraktioon ja aromaattiset seitsemään hiilivetyfraktioon perustuen niiden kiehumispisteestä määritettyyn hiiliekvivalenttiin (Gustafson ym. 1997 sit. Reinikainen 2007). Näissä fraktioissa ominaisuuksien tarkastelu on helpompaa, sillä oletetaan, että saman fraktion hiilivedyillä on suunnilleen samanlaiset hiilivetyjen haitallisuuteen liittyvät ominaisuudet (Gustafson ym. 1997 sit. Reinikainen 2007). Fraktioerusteisen jaottelun mukaan suurin osa öljyhiilivedyistä on helposti haihtuvia, mutta esimerkiksi vesiliukoisuudessa on suuria eroja, sillä osa hiilivedyistä liukenee helposti veteen ja osa ei juuri ollenkaan (Gustafson ym. 1997 ja Otte ym. 2001 sit. Reinikainen 2007).

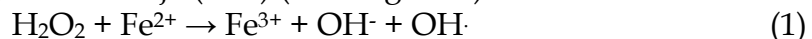
Öljyhiilivetyjen päästessä maaperään niiden koostumus voi muuttua, pitoisuus vähentyä ja ne voivat sitoutua osaksi maa-ainesta (Northcott ja Jones 2001, Tang ym. 2012). Näihin muutoksiin voivat vaikuttaa maaperän ominaisuudet, ja toisaalta myös maaperässä olevat öljyhiilivedyt voivat vaikuttaa maaperän ominaisuuksiin esimerkiksi muuttamalla maaperän happamuutta (Tang ym. 2012). Maaperässä öljyhiilivedyt voivat myös esimerkiksi heikentää kasvien kasvua ja olla haitallisia maaperän eläimistöille sekä maaperän bakteeriston aktiivisuudelle (Tang ym. 2011). Ihmiset puolestaan voivat altistua öljyhiilivedyille esimerkiksi hengitysilman kautta, ihokosketuksella, käyttämällä pilaantunutta vettä tai ravinnon kautta (Agency for Toxic Substances and Disease Registry 1999). Öljyhiilivedyille altistuminen voi aiheuttaa muun muassa päänsärkyä, pahoinvointia, väsymystä, hengitysvaikeutta ja keskushermoston häiriöitä (Agency for Toxic Substances and Disease Registry 1999). Maaperän mahdollista puhdistamisen arviointia varten öljyhiilivedyille yhteisenä kynnysarvona on 300 mg/kg (VNa 214/2007). Ohjearvoja varten öljyhiilivedyt on jaettu kolmeen ryhmään niiden hiililuvun perusteella, ja ohjearvot vaihtelevat ryhmien välillä (taulukko 1).

Taulukko 1. Öljyhiilivetyjen ohjearvot hiililuvun perusteella jaoteltuna (VNa 214/2007, muokattu).

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

1.2.1 Muokattu Fenton-menetelmä ja humushapot

Öljyhiilivedyillä pilaantuneen maaperän kunnostamisessa on käytetty muun muassa muokattua Fenton-menetelmää (esim. Watts ym. 2000). Perinteisessä Fenton-reaktiossa vetyperoksidi (H_2O_2) reagoi rauta(II) (Fe^{2+}) kanssa muodostaen hydroksyyli-radikaaleja ($\text{OH}\cdot$) (Walling 1975):



Reaktiossa tapahtuu kemiallinen hapettuminen eli hapetus-pelkistysreaktio, jossa elektroneja siirtyy hapettumisen kohteelta hapettimelle (Huling ja Pivetz 2006). Perinteistä Fenton-reaktiota on kuitenkin usein muokattu paremmin puhdistuskohteeseen sopivaksi ja paremman puhdistustuloksen saamiseksi (Watts ym. 2000). Reaktioon on esimerkiksi usein lisätty vetyperoksidin pysyvyyttä tehostavia yhdisteitä, jotka mahdollistavat menetelmän käyttämisen lähellä neutraalia olevassa pH:ssa (Zingaretti ym. 2018). Perinteinen Fenton-reaktio onnistuu nimittäin parhaiten happamissa olosuhteissa (pH 2–3), mutta kunnostettavaa maaperää ei ole kannattavaa happamoittaa kunnostusta varten muun muassa maan mikrobitoiminnan mahdollisen häiriintymisen takia, mikä

samalla heikentäisi mahdollista yhdisteiden biologista hajoamista (Goi ym. 2006, Zingaretti ym. 2018).

Yksi muokatussa Fenton-menetelmässä käytetyistä tehostavista yhdisteistä on humushapot (esim. Vione ym. 2004, Georgi ym. 2007, Fan ym. 2013). Humushapot toimivat muokatussa Fenton-menetelmässä kelatoivana ja stabiloivana aineena, jolloin ne kelatoivat maaperässä olevaa rautaa ja siten hidastavat vetyperoksidin hajoamista sekä mahdollistavat vetyperoksidin vaikutussäteen kasvamisen (Zingaretti ym. 2018). Humushappojen tutkimus on lisääntynyt 1990-luvulta lähtien, ja juuri humushappojen käyttö pilaantuneen ympäristön kunnostuksessa on ollut keskeisin niihin liittyvä tutkimusaihe (Xu ym. 2022).

Humushapot kuuluvat humusyhdisteisiin, jotka ovat hajonneista kasvien ja eläinten jäänteistä peräsin olevia orgaanisia yhdisteitä (Weber ym. 2018). Ne ovat hyvin yleisiä ja siten niitä esiintyykin laajasti esimerkiksi maaperässä, turpeessa ja järvien sedimenteissä (Weber ym. 2018). Humusyhdisteet ovat myös hyvin merkityksellisiä, sillä niiden on arvioitu sisältävän jopa 25 % maailman orgaanisesta hiilestä, ja niillä on suuri merkitys maaperän fysikaalisiin, kemiallisiin ja biologisiin ominaisuuksiin (Weber ym. 2018). Humusyhdisteet ovat esimerkiksi väriltään ruskeita tai mustia, joten ne lisäävät auringonvalon imeytymistä maaperään ja siten tehostavat auringonvalon lämmittävää vaikutusta (Chilom ym. 2009, Weber ym. 2018). Niillä on myös kyky hajottaa haitallisia orgaanisia yhdisteitä valossa muodostamiensa reaktiivisten happilajien kautta (Peng ym. 2022). Humusyhdisteet jaetaan niiden vesiliukoisuuden perusteella humushappojen lisäksi fulvohappoihin ja humiiniin (Chilom ym. 2009, Weber ym. 2018). Humushapot liukenevat pH-arvon 2 ylittäviin liuoksiin, fulvohapot liukenevat kaikissa pH-arvoissa ja humiinit eivät puolestaan liukene ollenkaan veteen (Weber ym. 2018).

Humushappojen käyttämisestä pilaantuneen maaperän kunnostamisessa on havaittu olevan paljon hyötyä, mutta joissakin tapauksissa niiden on myös havaittu olevan enemmän haitaksi. Humushappojen on todettu esimerkiksi olevan hyvin toimivia pysyville orgaanisille yhdisteille niillä pilaantuneen maan pesussa, ja muokatun Fenton-menetelmän käytössä humushappojen on tutkittu muun muassa nopeuttavan orgaanisiin yhdisteisiin kuuluvien fenolien hajoamista (Vione ym. 2004, Piccolo ym. 2021). Jalilian Ahmadkalei ym. (2021) kuitenkin havaitsivat, että dieselillä pilaantuneen maaperän kunnostamisessa humushappojen käytöstä oli hyötyä, kun niiden pitoisuus oli 150 mg/l, mutta pitoisuuden ollessa 100 mg/l tai alle kunnostaminen onnistui paremmin ilman humushappoja kuin humushappoja käytettäessä. Toisaalta Georgi ym. (2007) totesivat humushapoista olevan hyötyä pitoisuudella 50–100 mg/l, sillä tässä tutkimuksessa ne lisäsivät orgaanisten yhdisteiden hapettumista. Humushappojen hyödyllisyys voi riippua myös kunnostettavan kohteen pH-arvosta, sillä esimerkiksi Georgi ym. (2007) havaitsivat, että humushappojen käyttö pH-arvossa 5 vastasi samaa kuin kunnostaminen pH-arvossa 3 ilman humushappoja ja vastaavan havaitsivat myös Lipczynska-Kochany ja Kochany (2008) pH-arvoilla 7 ja 3,5. Lisäksi Lipczynska-Kochany ja Kochany (2008)

totesivat, että humushapot heikensivät orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksien vähenemistä, kun pH oli 3,5.

Viime vuosina on myös tutkittu, että muokatussa Fenton-menetelmässä voitaisiin käyttää reaktiota tehostavana yhdisteenä kompostista peräisin olevia jätteiden hajoamisessa syntyneitä humushappoja kaupallisten humushappojen tai yleisesti menetelmässä käytettyjen kaliumdivetyfosfaatin (KH_2PO_4) ja etyleenidiamiinitetraetikkahapon (EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) sijaan, jolloin kunnostus olisi ympäristöystävällisempää ja kiertotalouden mukaista (Zingaretti ym. 2018). Näitä kompostista peräisin olevia humushappoja ja yhdistettä KH_2PO_4 tutkittaessa on havaittu, että molemmat hidastavat vetyperoksidin hajoamista Fenton-reaktiossa sekä parantavat dieselillä pilaantuneen maaperän puhdistustulosta (Zingaretti ym. 2020). Vetyperoksidin hitaamman hajoamisen takia myös sen vaikutusalue maaperässä on laajempi, jolloin se parantaa maaperän puhdistamista (Zingaretti ym. 2020).

1.2.2 Biologinen kunnostus

Biologinen kunnostus on myös yksi mahdollinen öljyhiilivedyillä pilaantuneen maaperän kunnostustapa (Atlas ja Cerniglia 1995). Biologisella kunnostuksella tarkoitetaan kunnostustapaa, jossa elävät mikrobit, kuten sienet ja bakteerit, hajottavat maaperää pilaavaa ainetta. Tätä tapahtuu luonnollisesti maaperässä, mutta sitä voidaan tehostaa esimerkiksi lisäämällä mikrobien määrää tai parantamalla maaperän ominaisuuksia mikrobitoiminnalle suotuisammaksi. Puhdistustulokseen vaikuttavat alueen ominaisuudet, kuten maaperän happipitoisuus ja veden esiintyminen. Happipitoisuutta voidaan parantaa esimerkiksi tuuletusputkilla ja maan muokkauksella. Öljyhiilivedyissä on vaihtelua niiden hajoamisnopeudessa, ja niissä voi olla myös yhdisteitä, jotka eivät ollenkaan hajoa biologisesti. On myös mahdollista, että hajoamisen yhteydessä syntyy haitallisia yhdisteitä. Onnistuessaan biologinen kunnostus olisi edullista, mutta melko hidasta.

Esimerkiksi biologisen kunnostuksen hitauden takia tai huonosti biohajoavien yhdisteiden myötä muokatun Fenton-menetelmän käyttö voi olla biologista kunnostusta parempi vaihtoehto (Watts ym. 2000, Chen ym. 2016). On kuitenkin myös tutkittu, että biologinen ja kemiallinen kunnostusmenetelmä yhdessä käytettynä voi olla tehokkaampi puhdistusmenetelmä kuin pelkästään toisen menetelmän käyttö (esim. Goi ym. 2006). Yhdessä käytettäessä Fenton-menetelmän vetyperoksidi parantaa ja nopeuttaa yhdisteiden biohajoamista, jolloin puhdistustulos on parempi huonosti biohajoavien yhdisteiden suhteen verrattuna pelkkään biologiseen kunnostamiseen (Carberry ja Benzing 1991, Chen ym. 2016, Polli ym. 2018). Kemiallisen käsittelyn vaikutus huonosti biohajoaviin yhdisteisiin perustuu siihen, että kemiallinen käsittely parantaa huonosti biohajoavien yhdisteiden liukoisuutta ja biosaatavuutta esimerkiksi pilkkomalla biohajoamattomat yhdisteet helpommin biohajoavimmiksi yhdisteiksi (Carberry ja Benzing 1991, Chen ym. 2016).

1.2.3 Kunnostusmenetelmien tutkimisen tärkeys

Pilaantuneen maaperän kunnostusmenetelmien tutkiminen on tärkeää, jotta ympäristölle ja ihmisten terveydelle haitallinen pilaantunut maaperä voitaisiin puhdistaa mahdollisimman tehokkaasti. Puhdistaminen tai maaperän loppusijoittaminen on kallista, joten on tärkeää selvittää erilaisia kunnostusmenetelmiä, niissä käytettävien aineiden annosmääriä ja mahdollisia puhdistamista tehostavia menetelmiä. Maaperän puhdistaminen olisi sen loppusijoittamisen sijaan kannattavaa kustannusten lisäksi myös kiertotalouden edistämisen kannalta, koska tällöin puhdistettu maa-aines voitaisiin saada hyötykäyttöön. Maa-aineksen hyötykäyttöön liittyen Suomessa onkin pitkään yritetty saada uusi valtioneuvoston asetus maa-ainesjätteen hyödyntämisestä maarakentamisessa (MASA-asetus), jossa tavoitteena olisi mahdollistaa tiettyjen ympäristönsuojeluvaatimusten täytyessä maa-ainesjätteen käyttäminen maarakentamisessa ilman ympäristölupaa (Järvinen 2018). Puhdistettujen maa-ainesten hyötykäyttöä varten tarvitaan vielä lisää tutkimusta, jotta saataisiin kehitettyä pilaantuneen maa-aineksen kunnostamiseen hyviä menetelmiä, joilla haitalliset pitoisuudet saataisiin niiden ohjearvojen alapuolelle ja siten niiden hyötykäyttö olisi mahdollista.

Tässä tutkimuksessa selvitettiin turpeesta peräisin olevien humushappojen sopivuutta öljyhiilivedyillä pilaantuneen maaperän kunnostamiseen käyttämällä muokattua Fenton-menetelmää ja biologista käsittelyä. Tavoitteina oli selvittää öljyhiilivetyjen biohajoavuudessa tapahtuvaa muutosta kemiallisen käsittelyn jälkeen ja löytää optimaalinen annos käytettäviä aineita, joka nopeuttaa jäännöshiilivetyjen biohajoamista PIMA-asetuksen ohjearvojen alapuolelle. Samalla tarkoitus oli tuottaa myös tietoa mahdollisen täyden mittakaavan käsittelymenetelmien perustaksi. Tutkimuskysymyksinä oli: 1) Lisääkö vetyperoksidi öljyhiilivetyjen hajoamista? 2) Hidastavatko humushapot vetyperoksidin hajoamista? Hypoteeseina oli olemassa olevan tiedon perusteella: 1) kemiallinen käsittely nopeuttaa biohajoamista ja mahdollistaa muuten biohajoamattoman fraktion hajoamisen, 2) humushapot hidastavat vetyperoksidin hajoamista ja siten mahdollistavat vetyperoksidin kulkeutumisen laajemmalle alueelle ja sen vaikutussäteen kasvamisen. Tutkimuksen lähestymistapana oli kokeellinen työ, jossa öljyhiilivedyillä pilaantuneelle maa-ainekselle tehtiin panos- ja kolonnikoe sekä kaksi vetyperoksidikoe. Panos- ja kolonnikokeessa tutkittiin öljyhiilivetyjen biohajoavuutta muokatun Fenton-menetelmän käytön jälkeen. Muokatussa Fenton-menetelmässä käytettiin vetyperoksidia stabiloivia humushappoja vetyperoksidin hajoamisen hidastamiseksi ja käyttötarpeen vähentämiseksi. Vetyperoksidikokeissa selvitettiin pelkän vetyperoksidin vaikutusta maanäytteen öljyhiilivetypitoisuuden vähenemiseen sekä humushappojen kykyä hidastaa vetyperoksidin hajoamista öljyhiilivedyillä pilaantuneissa maanäytteissä.

2 AINEISTO JA MENETELMÄT

2.1 Aineisto

Tutkimuksessa käytetyt maanäytteet olivat peräisin kahdesta eri paikasta Jyväskylässä: osoitteesta Nuuskakuja 4 sekä Mustankorkea Oy:n jätekeskukselta. Kohteessa Nuuskakuja 4 maaperä oli pilaantunut öljyhiilivedyillä (bensiini- ja dieselyhdisteet) kymmeniä vuosia sitten siellä tapahtuneen huoltamotoiminnan myötä (Keski-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus 2020). Kohteessa oli tehty kunnostus massanvaihdolla noin 4 m syvyyteen asti huoltamotoiminnan loppumisen jälkeen 2000-luvun alussa, ja kunnostuksen jälkeen kohdetta oli käytetty sorapäällysteisenä parkkialueena. Maanäytteiden keruuhetkellä kohteessa oli kuitenkin meneillään uusi kunnostus noin 4–9 m syvyydessä maanpinnan tasosta, sillä parkkialueen tilalle oli suunniteltu rakennettavan opiskelija-asuntoja. Asuntojen rakentamista varten tehdyissä uusissa selvityksissä kohteen maaperässä oli havaittu bensiiniyhdisteitä korkeimmillaan pitoisuuksina 500–2700 mg/kg, joten maaperää täytyi kunnostaa kiinteistöjen turvallisen käytön varmistamiseksi ja mahdollisten hajuhaittojen ehkäisemiseksi. Kunnostusmenetelmiksi kohteessa oli valittu massanvaihto noin 4–6 m syvyyteen, huokoskaasukäsittely noin 6 m syvyyteen ja kemiallinen hapetus noin 6–9 m syvyyteen maanpinnan tasosta. Tätä tutkimusta varten alueelta oli kerätty 18.9.2020 monta ämpärillistä pilaantunutta maa-ainesta noin 6 m syvyydestä kaivannon pohjalta ennen huokoskaasukäsittelyn ja kemiallisen hapetuksen aloittamista (kuva 1).



Kuva 1. Nuuskakuja 4:n pilaantunutta maa-alueita. © Tuula Tuhkanen, Jyväskylän yliopisto.

Mustankorkea Oy:n jätekeskukselta maanäytteet kerättiin 22.6.2021 kahteen ämpäriin maakasasta, jossa oli jätekeskukselle tuotua öljyhiilivedyillä pilaantunutta maa-ainesta (kuva 2). Pilaantuneen maa-aineksen öljyhiilivetytypitoisuuden kerrottiin olevan 1100 mg/kg kuiva-ainetta kohti (J. Burman, julkaisematon). Kaikki tutkimuksen maanäytteet säilytettiin tutkimuksen ajan pimeässä huoneessa noin 4 °C lämpötilassa.



Kuva 2. Mustankorkea Oy:n jätekeskuksella oleva öljyhiilivedyillä pilaantunut maanäytekesä.

Tutkimuksen kokeissa käytettiin maanäytteiden hapetuskäsittelyyn vetyperoksidia (H_2O_2 , 30 %, VWR Chemicals) sekä kahta vetyperoksidia stabiloivaa humushappoja sisältävää kasviravinnetta. Toinen kasviravinteista oli NPK Industries -yrityksen RAW Full Up uptake -kasviravinne (myöhemmin Full Up -kasviravinne tai Full Up) ja toinen oli Neova Oy:n 17.9.2020 valmistama kaliumhumaattivalmiste (N200917-822, myöhemmin kaliumhumaatti tai KHU). Full Up -kasviravinteiden koostumuksesta 10 % oli turpeesta peräisin olevia humushappoja, ja kasviravinne oli vesiliukoista (Easy Grow Ltd 2020). Kaliumhumaatin kuiva-ainepitoisuus oli 33 g/l, ja sen pH oli aluksi 10, mutta kokeita varten pH muutettiin fosforihapolla (H_3PO_4) neutraloimalla arvoon 6,7.

2.2 Menetelmät

2.2.1 Kuiva-aine ja orgaaninen aine

Tutkimuksessa käytettyjen maa-ainesten kuiva-ainepitoisuus ja orgaanisen aineksen määrä selvitettiin standardin SFS 3008 mukaan (SFS 1990). Kuiva-ainepitoisuuden määrittämistä varten 10 g maa-ainesta kuivatettiin

upokkaassa yön yli 105 °C lämpötilassa. Tämän jälkeen kuiva-ainepitoisuus saatiin yhtälöstä

$$\text{kuiva - aine} = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \%, \quad (2)$$

jossa *kuiva-aine* on maa-aineksen kuiva-ainepitoisuus (%), m_0 on upokkaan paino (g), m_1 on näytteen ja upokkaan yhteispaino ennen kuivatusta (g) ja m_2 on näytteen ja upokkaan yhteispaino kuivatuksen jälkeen (g).

Orgaanisen aineen määrittämistä varten kuiva-ainepitoisuuden määrittämisen jälkeen maa-ainesta hehkutettiin kahden tunnin ajan 550 °C lämpötilassa. Hehkutuksen aikana hävinnyt osa oli orgaanisen aineksen osuus ja jäljelle jäänyt osa oli epäorgaanisen aineksen osuus. Orgaanisen aineksen osuus saatiin yhtälöstä

$$\text{orgaaninen aine} = 100 - \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \%, \quad (3)$$

jossa *orgaaninen aine* on maa-aineksen orgaanisen aineksen osuus (%), m_0 on upokkaan paino (g), m_1 on näytteen ja upokkaan yhteispaino ennen hehkutusta (g) ja m_2 on näytteen ja upokkaan yhteispaino hehkutuksen jälkeen (g).

2.2.2 Öljyhiilivetytypitoisuuden määrittäminen

Öljyhiilivetytypitoisuus (C10–C40) määritettiin käsittelemättömistä ja käsitellyistä maanäytteistä standardin ISO 16703:2004 mukaan maanäytteitä uuttamalla (ISO 2004). Uutoissa käytettiin uuttoliuosta, joka valmistettiin liuottamalla 30 mg tetrakontaania ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{38}\text{CH}_3$, TCI) ja 30 µl n-dekaania ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$, Merck KGaA) 1000 millilitraan n-heksaania ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, 97 %, VWR Chemicals). Määrittämisessä käytettiin myös standardiliuoksia, jotka valmistettiin sekoittamalla ensin 1 g moottoriöljyä (Neste Special 10W-30) ja 1 g kesälaatuista dieselöljyä Kimax-putkessa. Kimax-putkesta öljyseosta punnittiin 0,5 g 100 ml mittapulloon, joka täytettiin loppuun aiemmin valmistetulla uuttoliuoksella. Standardiliuoksesta valmistettiin standardisuoran liuokset 0,05 mg/ml, 0,25 mg/ml, 0,5 mg/ml, 0,75 mg/ml ja 1,0 mg/ml uuttoliuoksella laimentamalla. Standardina 0 mg/ml käytettiin pelkkää uuttoliuosta.

Maa-aineksen uutossa punnittiin ensin 20 g uutettavaa maa-ainesta Erlenmayerpulloon, jonka jälkeen sinne lisättiin 40 ml asetonia (CH_3COCH_3 , VWR Chemicals) ja 20 ml uuttoliuosta. Näyte laitettiin ravistelijaan (Heidolph Unimax 2010) 160 rpm kierrosnopeudella tunnin ajaksi. Ravistelijan jälkeen näytteen nestemäinen osa kaadettiin erotussuppiloon. Erotussuppiloon lisättiin 100 ml vettä, jonka jälkeen sitä ravisteltiin kädessä. Aiemmin lisätty asetoni saatiin veden kanssa erotettua öljyhiilivedyistä ja uuttoliuoksesta omaksi nestefaasiksi, joka poistettiin erotussuppilosta. Veden lisäys ja ravistelu toistettiin uudelleen mahdollisimman hyvän asetonin poiston mahdollistamiseksi.

Erotussuppiloon jäljelle jäänyt öljyhiilivetyliuos kaadettiin uuteen Erlenmayerpulloon, jonka jälkeen Erlenmayerpulloon lisättiin myös natriumsulfaattia (Na_2SO_4 , Merck KGaA) mahdollisen näytteesen jääneen veden absorboimiseksi. Natriumsulfaattia lisättiin sen verran, että se liikkui irtonaisena Erlenmayerpullon pohjalla pulloa kallistettaessa. Jäljelle jäänyttä

liuosta laitettiin 10 ml puhdistuskolonni läpi Kimax-putkeen. Puhdistuskolonne oli lasinen putki, jonka toinen pää oli tukittu pienellä pumpulitupolla. Puhdistuskolonne sisälsi 2 g Florisilia (MgSiO_3 , VWR Chemicals) ja 2 g natriumsulfaattia, joista Florisil oli ollut ennen käyttöä 16 h ajan $140\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa uunissa.

Puhdistuskolonni läpi menneestä näyteliuoksesta 1 ml ajettiin yhdessä 0,5 ml standardiliuosten kanssa GC-FID-kaasukromatografilla (Shimadzu GC-2010 Plus) käyttäen autoinjektoria Shimadzu AOC-20i ja kapillaarikolonni Phenomenex Zebron ZB-5HT Inferno (pituus 30 m, sisähalkaisija 0,25 mm, kalvon paksuus 0,25 μm , lämpötilarajat $-60 - 400/430\text{ }^\circ\text{C}$, Yhdysvallat). Kantokaasuna oli helium (He) ja sen virtausnopeus oli 42,9 ml/min. Ajo-ohjelman alkulämpötila oli $50\text{ }^\circ\text{C}$, jossa lämpötila pysyi 1 min ajan. Tämän jälkeen lämpötila nousi $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ lopulliseen $360\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilaan asti ja pysyi siinä 10 min ajan. Ajo-ohjelman pituus oli 31,67 min. Näytteen öljyhiilivetytypitoisuus saatiin määritettyä integroimalla retentioajan 5 min kohdalla olevan n-dekaanin (C10) ja 23 min kohdalla olevan tetrakontaanin (C40) piikkien välinen pinta-ala ja laskemalla yhtälö

$$C_h = C_e \times \frac{V_h}{m} \times d \times \frac{100}{TS}, \quad (4)$$

jossa C_h on öljyhiilivetyjen pitoisuus kuivassa maa-aineksessa (mg/kg), C_e on kalibraatiosuorasta määritetty konsentraatio (mg/l), V_h on lisätyn uuttoliuoksen tilavuus (ml), m on maa-aineksen massa (g), d on laimennoskerroin ja TS on maa-aineksen kuiva-ainepitoisuus (%).

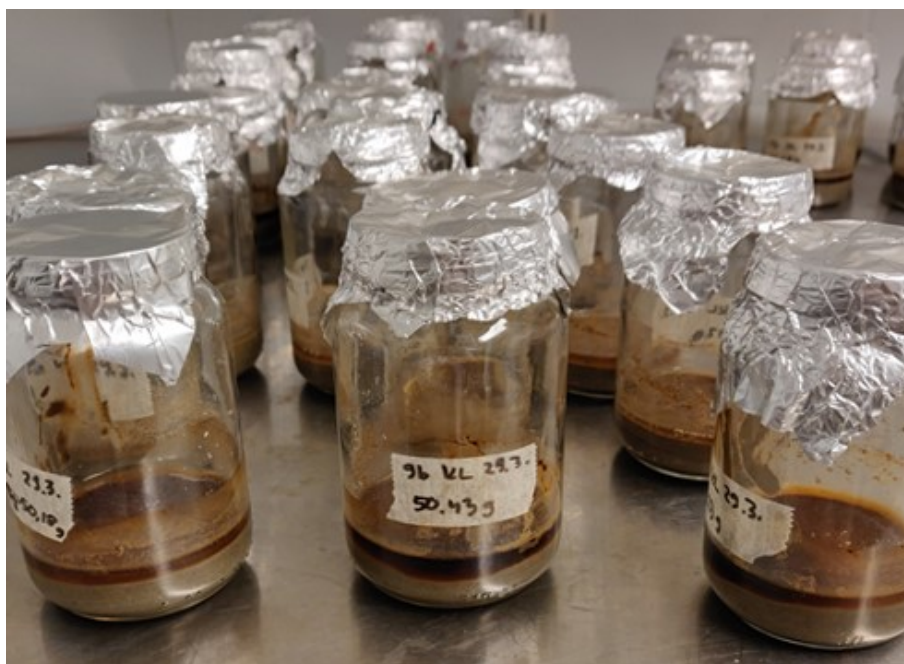
2.2.3 Vetyperoksidin konsentraation määrittäminen

Vetyperoksidin konsentraatio määritettiin tutkimuksen aikana viralliseen menetelmään perustuvan jodometrisen titrauksen avulla (AOAC 1980). Titraus tehtiin suhteella 1:24, jolloin tutkittava liuos sisälsi 1 ml näyteliuosta, 4 ml rikkihappoa (H_2SO_4 , 2 M), 6 ml kaliumjodidia (KI, 1 M), 3 pisaraa ammoniumheptamolybdaattia ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 10,3 g/50 ml) ja 3 pisaraa tärkkelystä. Titrausliuoksena oli 0,1 M natriumtiosulfaatti ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Merck KGaA).

2.2.4 Panoskoe

Panoskokeessa tutkittiin öljyhiilivetyjen biohajoavuutta muokatun Fentonmenetelmän käytön jälkeen ISO 11266:1994 -standardin mukaisesti (ISO 1994). Kokeessa käytettiin Nuuskakuja 4:n maa-ainesta, joka oli homogenisoitu 1 mm siivilillä. Panoskokeen inkubaation aloittamiseksi maa-ainesta lisättiin 50 g pieniin lasipurkkeihin, jotka toimivat kokeessa inkubointipurkkeina (kuva 3). Näytteitä oli 12 erilaista ja kolme rinnakkaista, eli yhteensä maa-ainesta lisättiin 36 lasipurkkiin. Näytteisiin lisättiin maa-aineksen lisäksi vaihtelevasti erilaisina yhdistelminä vettä, vetyperoksidia (2 %), kaliumhumaattia tai Full Up -kasviravinnetta (taulukko 2). Lisätyn vetyperoksidin määrä oli aina 1,1 ml, ja Full Up -kasviravinnetta lisättiin 0,22 g humustuotteen ja maa-aineksen orgaanisen aineksen suhteena 1:2. Kaliumhumaatin määrä oli 6,8 ml tai 3,4 ml riippuen

käytettävästä humustuotteen ja maa-aineksen orgaanisen aineen suhteesta, joka oli 1:2 tai 1:4. Lisättävä veden määrä oli sen mukainen, että näytteissä oli aina 50 % kosteus maa-aineksen kuiva-aineesta. Kokeessa käytetyn maa-aineksen oletettiin sisältävän tarpeeksi rautaa, joten sitä ei lisätty muokatun Fenton-menetelmän käyttöä varten. Näytteitä säilytettiin pimeässä huoneessa lämpötilassa 15 °C, ja näytenpurkkien päällä pidettiin alumiinifoliota kosteuden haihtumisen estämiseksi.



Kuva 3. Panoskokeen inkubointipurkkeja.

Inkubaatiossa mahdollisesti tapahtuneen biohajoamisen selvittämistä varten purkeista otettiin maanäytteitä. Ensimmäiset näytteet otettiin heti kemiallisen käsittelyn jälkeen ja toiset 1 kk kuluttua kokeen aloittamisesta. Maanäytteiden ottaminen tapahtui siten, että jokaisesta rinnakkaisesta näytteestä otettiin noin 3,3 g näytettä samaan uuteen purkkiin niin, että siihen tuli yhteensä 10 g maanäytettä. Maanäytteiden ottamisen jälkeen purkkeihin lisättiin vettä 50 % kosteuspitoisuuden ylläpitämiseksi. Koe lopetettiin 2 kk kuluttua sen aloittamisesta, jolloin rinnakkaiset näytteet yhdistettiin samaan purkkiin ja maanäytteitä otettiin 20 g. Maanäytteitä säilytettiin ennen analysointia pimeässä huoneessa noin 4 °C lämpötilassa mahdollisen öljyhilivetyjen hajoamisen estämiseksi.

Taulukko 2. Panoskokeen kemialliset käsittelyt. Humustuotteen ja orgaanisen aineksen suhde oli kaliumhumaatissa 1:2 tai 1:4 ja Full Up -kasviravinteessa 1:2.

Näytteet	Käsittely
0a-0c	H ₂ O
1a-1c	H ₂ O ₂ ja H ₂ O
2a-2c	2 x H ₂ O ₂ ja H ₂ O
3a-3c	1:2 kaliumhumaatti ja H ₂ O
4a-4c	1:2 kaliumhumaatti, H ₂ O ₂ ja H ₂ O
5a-5c	1:2 kaliumhumaatti, 2 x H ₂ O ₂ ja H ₂ O
6a-6c	1:4 kaliumhumaatti ja H ₂ O
7a-7c	1:4 kaliumhumaatti, H ₂ O ₂ ja H ₂ O
8a-8c	1:4 kaliumhumaatti, 2 x H ₂ O ₂ ja H ₂ O
9a-9c	1:2 Full Up -kasviravinne ja H ₂ O
10a-10c	1:2 Full Up -kasviravinne, H ₂ O ₂ ja H ₂ O
11a-11c	1:2 Full Up -kasviravinne, 2 x H ₂ O ₂ ja H ₂ O

2.2.5 Kolonnikoe

Kolonnikokeella tutkittiin öljyhiilivetyjen biohajoamista ja humushappojen stabilointikykyä vetyperoksidille. Kokeessa tehtiin Mustankorkea Oy:n jätekeskukselta peräisin olevalle öljyhiilivedyillä pilaantuneelle maa-ainekselle yhdeksän erilaista kemiallista käsittelyä. Käsittelyissä lisättiin ensin 243 g maa-ainesta (tiheys 1,2 kg dm³) tilavuudeltaan noin 200 ml kokosiin kolonneihin, jonka jälkeen maa-aineksen läpi valutettiin erilaisina yhdistelminä vettä, vetyperoksidiliuosta, Full Up -kasviravinnetta tai kaliumhumaattia (kuva 4, taulukko 3). Kokeessa nesteen ja kiinteän aineen suhde oli 5. Käytetty vetyperoksidiliuos sisälsi 0,1 M vetyperoksidia ja 5 g/l KH₂PO₄ (VWR Chemicals), ja kaliumhumaatti sekä Full Up oli liuotettu veteen siten, että niiden pitoisuus oli 1 g/l. Muokattua Fenton-menetelmää varten näytteisiin ei lisätty rautaa, sillä käytetyn maa-aineksen oletettiin olevan tarpeeksi rautapitoista.



Kuva 4. Kolonnikokeen toteuttamista.

Taulukko 3. Kolonnikokeen kemialliset käsittelyt. Käsittelyissä yhdisteet laitettiin vaihtelevasti joko samaan aikaan (yhdessä) tai eri aikaan (erikseen) kolonnin läpi. Erikseen laitettaessa ensimmäisen yhdisteen annettiin hetki valua kolonnin läpi ennen toisen yhdisteen lisäämistä.

Näyte	Käsittely
1	400 ml H ₂ O
2	400 ml H ₂ O ₂ -liuos
3	400 ml Full Up -kasviravinne
4	400 ml kaliumhumaatti
5	200 ml kaliumhumaattia ja 200 ml H ₂ O ₂ -liuosta yhdessä
6	200 ml kaliumhumaattia ja 200 ml H ₂ O ₂ -liuosta erikseen
7	200 ml Full Up -kasviravinnetta ja 200 ml H ₂ O ₂ -liuosta yhdessä
8	200 ml Full Up -kasviravinnetta ja 200 ml H ₂ O ₂ -liuosta erikseen
9	200 ml H ₂ O ja 200 ml H ₂ O ₂ -liuosta erikseen

Käsittelyt maa-ainekset kerättiin kannellisiin lasipurkkeihin, joissa maa-aineksen öljyhiilivetyjen biohajoamista seurattiin 2 kk ajan määrittäen maa-aineksen öljyhiilivetytitoisuus heti käsittelyn jälkeen ja 2 kk kuluttua käsittelystä. Kahden kuukauden aikana lasipurkit olivat ensimmäisen kuukauden ajan koskemattomana pimeässä noin 4 °C lämpötilassa, mutta jälkimmäisen kuukauden ajaksi ne otettiin huoneenlämpöön biohajoavuuden nopeuttamiseksi. Jälkimmäisen kuukauden aikana purkkien kansia käytiin myös avaamassa noin viikon välein purkkien happipitoisuuden lisäämiseksi, ja samaan aikaan purkkeihin lisättiin tarvittaessa myös vettä maa-aineksen kosteuden ylläpitämiseksi.

2.2.6 Vetyperoksidikokeet

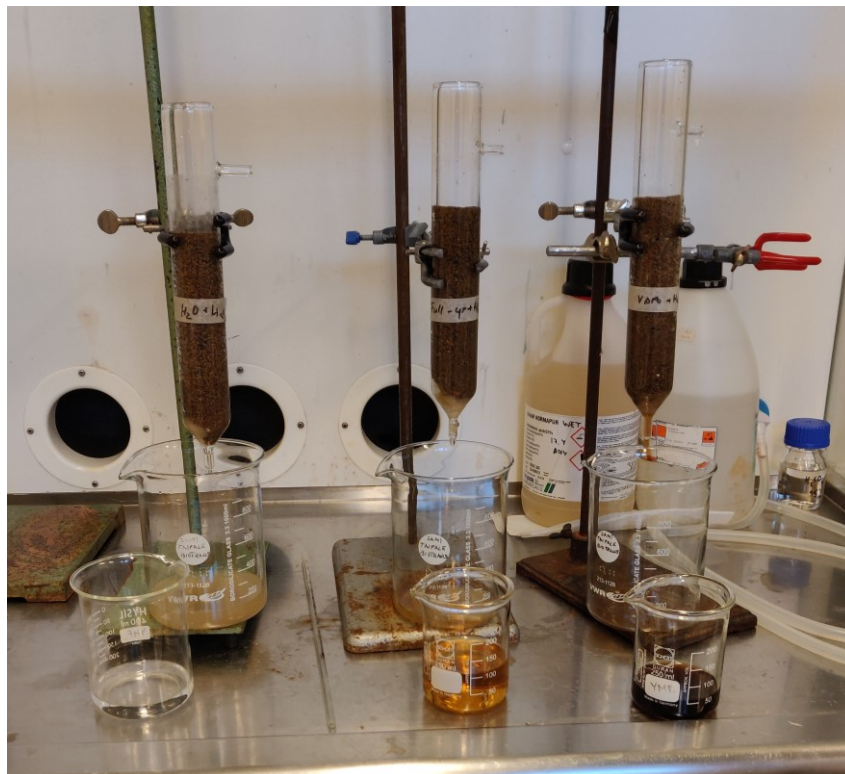
Ensimmäisessä vetyperoksidikokeessa selvitettiin vetyperoksidikäsittelyn vaikutusta pilaantuneen maan öljyhiilivetytitoisuuteen Nuuskakuja 4:n maa-aineksella. Maa-ainesta lisättiin 50 g kuuteen lasipurkkiin, jonka jälkeen kahteen lasipurkeista lisättiin 50 ml vettä, kahteen 50 ml 6 % H₂O₂ ja kahteen 50 ml 3 % H₂O₂ lisäämällä 25 ml vettä ja 25 ml 6 % H₂O₂. Purkkien päälle laitettiin alumiinifoliot kansiksi, ja purkit olivat yön yli ravistelijassa (Heidolph Unimax 2010) 100 rpm kierrosnopeudella. Seuraavana päivänä lasipurkkien sisällöt kaadettiin petrimaljoille haihtumaan neljän vuorokauden ajaksi ennen öljyhiilivetytitoisuuksien määrittystä (kuva 5).



Kuva 5. Ensimmäisen vetyperoksidikokeen näytteet petrimaljoilla haihtumassa.

Toisessa vetyperoksidikokeessa selvitettiin humushappojen vaikutusta vetyperoksidin hajoamiseen öljyhiilivedyillä pilaantuneessa maanäytteessä. Koe tehtiin kolmen kolonnin avulla. Jokaiseen kolonniin laitettiin ensin 250 g

Mustankorkea Oy:n jätekeskukselta peräisin olevaa öljyhiilivedyillä pilaantunutta maa-ainesta, jonka jälkeen yhteen kolonniin lisättiin 200 ml vettä, toiseen kolonniin lisättiin 200 ml Full Up -kasviravinnetta ja kolmanteen kolonniin lisättiin 200 ml kaliumhumaattia (kuva 6). Full Up -kasviravinne ja kaliumhumaatti oli laimennettu veteen suhteessa 0,5 g/l haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Kokeessa käytettiin myös vetyperoksidiliuosta, joka sisälsi 5 g/l KH_2PO_4 ja 30 % H_2O_2 laimennettuna 1 % H_2O_2 . Kun aiemmin lisätyt yhdisteet olivat valuneet kolonnissa maanäytteeseen asti, lisättiin vetyperoksidiliuosta maanäytettä ja vettä sisältävään kolonniin 179 ml ja kahteen muuhun kolonniin 200 ml. Kolonneista läpi menneistä liuoksista määritettiin vetyperoksidin konsentraatit jodometrisella titrauksella (AOAC 1980). Vetyperoksidikokeissa ei aiemman panoskokeen ja kolonnikokeen tapaan lisätty näytteisiin rautaa, sillä maa-aineksen oletettiin sisältävän sitä tarpeeksi luonnostaan.



Kuva 6. Toisen vetyperoksidikokeen maanäytettä sisältävät kolonnit sekä dekanterilaseja, joissa on kolonneihin lisättäviä ja kolonneista läpi valuneita yhdisteitä.

2.2.7 Tilastolliset analyysit

Panoskokeen ja kolonnikokeen öljyhiilivetyypitoisuuksien muuttumista ajan suhteen käsittelyistä riippumatta selvitettiin ei-parametrisella Wilcoxon merkittyjen sijalukujen testillä (*Wilcoxon signed rank test*). Tilastollisen merkitsevyyden rajana käytettiin arvoa 0,05, ja testit tehtiin IBM SPSS Statistics 28 -ohjelmalla.

3 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

3.1 Öljyhiilivetyjen biohajoaminen

3.1.1 Panoskoe

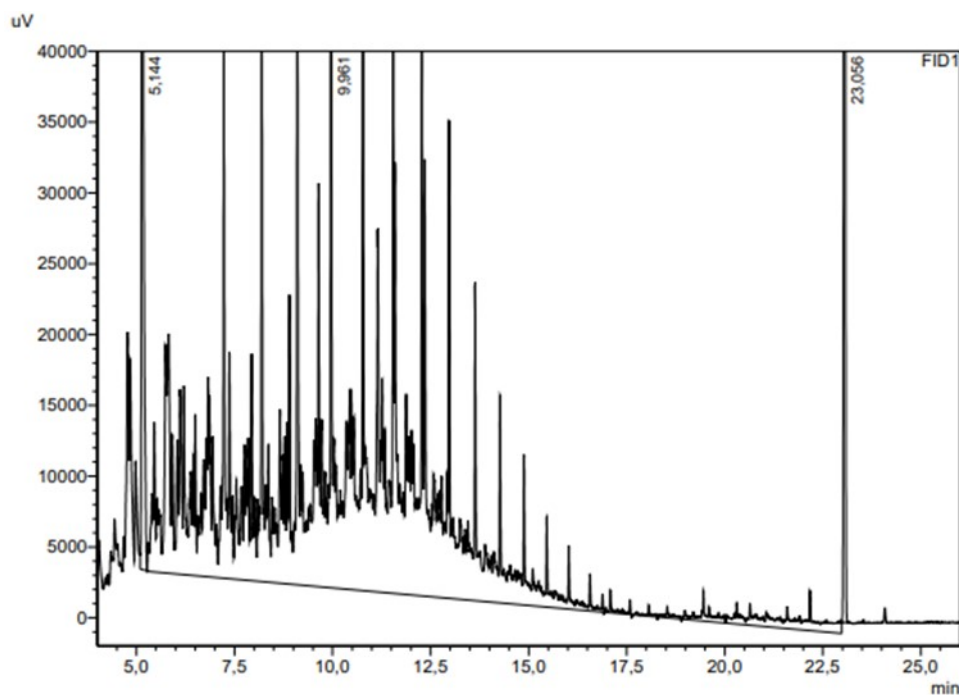
Panoskokeen lopetuksen yhteydessä mitatut näytteiden orgaanisen aineksen pitoisuudet vaihtelivat 6200–8900 mg/kg välillä (taulukko 4). Humushappoja sisältäville näytteille saatiin suurempi orgaanisen aineksen pitoisuus kuin näytteille, jotka eivät sisältäneet humushappoja. Humushappojen lisääminen voikin selittää orgaanisen aineksen pitoisuuden nousua, koska humushapot sisältävät orgaanista ainesta olemalla peräisin kasvien ja eläinten jäänteistä (Weber ym. 2018).

Taulukko 4. Panoskokeen lopetuksessa mitatut näytteiden orgaanisen aineksen pitoisuudet.

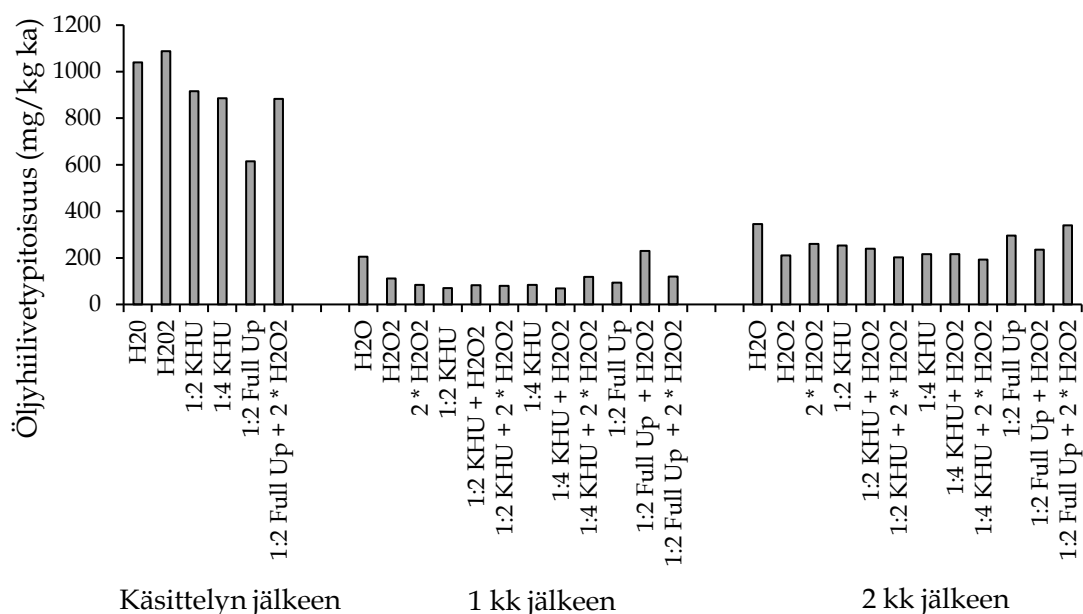
Käsittely	Orgaaninen aine (mg/kg)
H ₂ O	6200
H ₂ O ₂ ja H ₂ O	6300
2 x H ₂ O ₂ ja H ₂ O	6300
1:2 kaliumhumaatti ja H ₂ O	8900
1:2 kaliumhumaatti, H ₂ O ₂ ja H ₂ O	8300
1:2 kaliumhumaatti, 2 x H ₂ O ₂ ja H ₂ O	7900
1:4 kaliumhumaatti ja H ₂ O	7400
1:4 kaliumhumaatti, H ₂ O ₂ ja H ₂ O	7300
1:4 kaliumhumaatti, 2 x H ₂ O ₂ ja H ₂ O	7100
1:2 Full Up -kasviravinne ja H ₂ O	7200
1:2 Full Up -kasviravinne, H ₂ O ₂ ja H ₂ O	7200
1:2 Full Up -kasviravinne, 2 x H ₂ O ₂ ja H ₂ O	6900

Panoskokeessa käytetyn Nuuskakuja 4:n öljyhiilivedyillä pilaantuneen maa-aineen öljyhiilivetyjen alkupitoisuudeksi saatiin ilman kemiallista käsittelyä 548 mg/kg kuiva-ainetta kohti (kuva 7). Panoskokeen aikana öljyhiilivetypitoisuudessa havaittiin muutosta (kuva 8). Heti kemiallisen käsittelyn jälkeen näytteiden öljyhiilivetypitoisuuksiksi saatiin alkupitoisuutta

suurempia pitoisuuksia, mutta sen jälkeen öljyhiilivetytypitoisuus väheni kokeen ensimmäisen kuukauden aikana ajan suhteen verrattaessa heti käsittelyn jälkeistä joukkoa samat käsittelyt sisältävään ensimmäisen kuukauden kohdalla mitattujen arvojen joukkoon (Wilcoxon merkittyyjen sijalukujen testi: $W(6) = 0,000$, $Z = -2,201$, $p = 0,028$). Näiden käsittelyiden joukossa eniten öljyhiilivetytypitoisuuksien vähenemistä havaittiin kaliumhumaattia ja vettä sekä vetyperoksidia ja vettä sisältävissä näytteissä, joissa öljyhiilivetytypitoisuus väheni 90 % tai enemmän (taulukko 5). Ensimmäisen ja toisen kuukauden välillä kokeen aloittamisesta öljyhiilivetytypitoisuudet puolestaan nousivat vähenemisen sijaan verrattaessa toisiinsa käsittelyiden joukkoja kuukausien välillä (Wilcoxon merkittyyjen sijalukujen testi: $W(12) = 78,000$, $Z = 3,059$, $p = 0,002$) (liite 1).



Kuva 7. Kromatogrammi Nuuskakuja 4:n öljyhiilivetyjen alkupitoisuudesta.



Kuva 8. Panoskokeen aikana saadut öljyhiilivetyypitoisuudet. Öljyhiilivetyypitoisuuksien yksikkönä on mg/kg kuiva-ainetta kohti. Kohdassa "käsittelyn jälkeen" oleva tulosten joukko on pienempi kuin ensimmäisen ja toisen kuukauden kohdalla, koska silloin osalle käsittelyistä tuli jostakin selittämättömästä syystä negatiivisia tuloksia eli niitä ei voida huomioida, joten ne on jätetty näistä tuloksista pois.

Taulukko 5. Panoskokeessa öljyhiilivetyypitoisuuden väheneminen heti kemiallisen käsittelyn jälkeisen ja 1 kk jälkeen tehdyn mittauksen välillä.

Käsittely	Öljyhiilivetyypitoisuuden väheneminen (%)
H ₂ O	80,3
H ₂ O ₂ ja H ₂ O	89,8
1:2 kaliumhumaatti ja H ₂ O	92,3
1:4 kaliumhumaatti ja H ₂ O	90,5
1:2 Full Up -kasviravinne ja H ₂ O	84,7
1:2 Full Up -kasviravinne, 2 x H ₂ O ₂ ja H ₂ O	86,5

Panoskokeen aikana heti kemiallisen käsittelyn jälkeen saadut alkupitoisuutta suuremmat öljyhiilivetyypitoisuudet voivat johtua esimerkiksi maa-aineksen heterogeenisyydestä ja pienestä näytekoosta. Maa-aineksen uutonsaanti on myös voinut parantua kemiallisen käsittelyn myötä, sillä vuosikymmenien aikana maa-aineksen humusmatriisiin tarttuneet öljyhiilivedyt

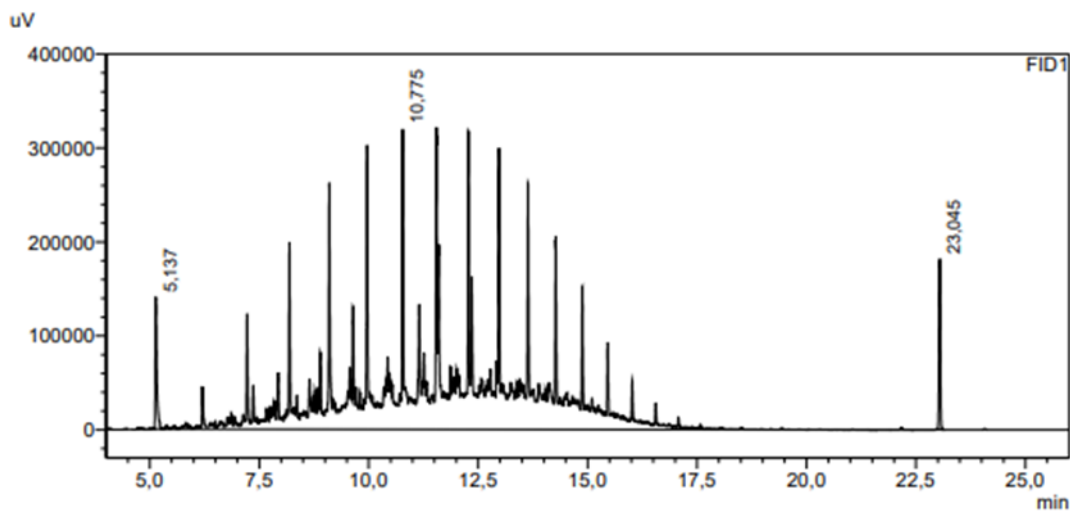
ovat voineet muuttua ja vapautua maa-aineksesta kemiallisen käsittelyn aikana ja siten olla analyysiin kuuluvan uuttomenetelmän saatavissa.

Öljihiilivetyypitoisuuksien väheneminen heti kemiallisen käsittelyn jälkeen mitattujen pitoisuuksien ja ensimmäisen kuukauden kohdalla mitattujen pitoisuuksien välillä kertoo, että kokeessa tapahtui öljyhiilivetyjen biohajoamista. Samalla öljyhiilivetyypitoisuudet vähenivät kaikissa näytteissä alle keskitisille ($>C_{10}-C_{21}$) määritellyn ohjearvon 300 mg/kg (VNa 214/2007), joten kokeessa onnistuttiin vähentämään öljyhiilivetyypitoisuuksia tutkimuksen tavoitteiden mukaisesti. Inkubaatio sekä kemiallisen ja biologisen kunnostusmenetelmän yhdistäminen öljyhiilivedyillä pilaantuneelle maaperälle on myös aiemmin osoittautunut hyödylliseksi, sillä polysyklisille aromaattisille hiilivedyille (PAH-yhdisteet) yhdistetty kemiallinen käsittely ja inkubaatio on todettu paremmaksi kunnostustavaksi kuin vain toisen menetelmän käyttö, ja dieselillä pilaantuneen maaperän kunnostamisessa inkubaatiolla paras tulos saatiin käyttämällä sekä kemiallista että biologista käsittelyä (Palmroth ym. 2006, Polli ym. 2018).

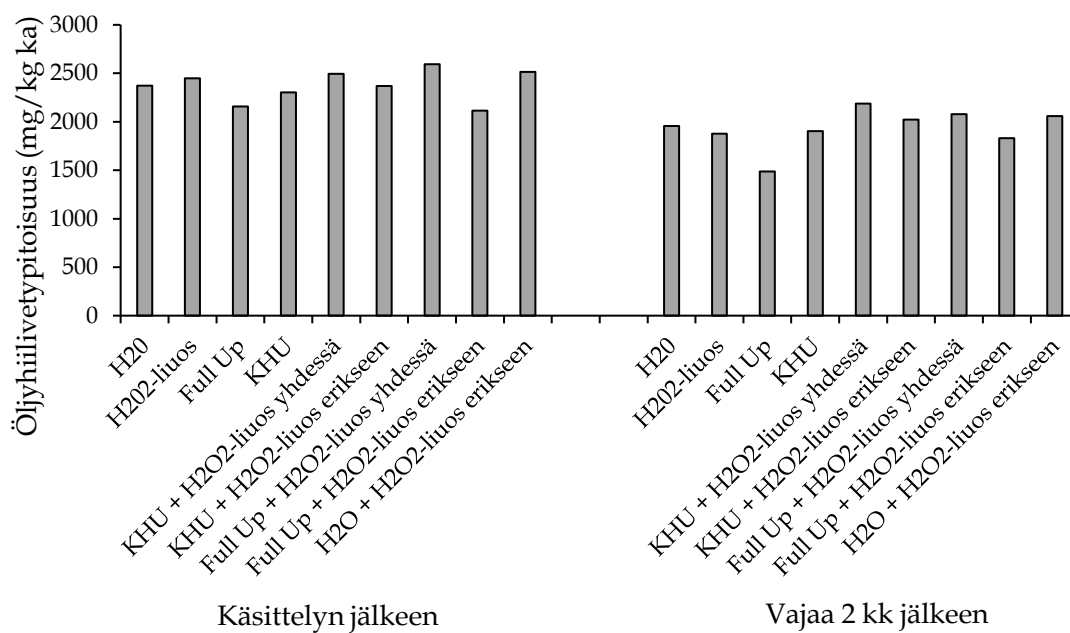
Kokeen ensimmäisen ja toisen kuukauden välillä havaittu öljyhiilivetyypitoisuuksien kasvaminen on todellisuudessa epätodennäköistä, joten havaittua nousua voi selittää öljyhiilivetyypitoisuuden määrittämisessä käytetyn analyysimenetelmän herkkyys ja kahden eri tekijän osallistuminen öljyhiilivetyypitoisuuksien määrittämiseen, jolloin määrittämisessä on voinut olla pieniä eroja tekijöiden välillä. Lisäksi on mahdollista, että öljyhiilivetyjen mahdollinen hajoaminen olisi tapahtunut jo ensimmäisen kuukauden kohdalla, jolloin lisää hajoamista ei olisi havaittavissa enää toisen kuukauden kohdalla. Tällöin kahden tekijän välinen ero selittäisi pitoisuuksien nousun sen sijaan, että ne olisivat pysyneet samana kuukausien välillä.

3.1.2 Kolonnikoe

Mustankorkea Oy:n jätekeskukselta peräisin olevalle öljyhiilivedyillä pilaantuneelle maa-ainekselle saatiin ilman kemiallista käsittelyä öljyhiilivetyjen alkupitoisuudeksi 2872 mg/kg kuiva-ainetta kohti ja orgaanisen aineksen osuudeksi 5150 mg/kg (kuva 9). Kolonnikokeen aikana öljyhiilivetyypitoisuus väheni ajan suhteen käsittelyiden joukossa verrattaessa heti käsittelyn jälkeen saatuja tuloksia kokeen aloittamisesta vajaa 2 kk kuluttua saatuihin tuloksiin (Wilcoxon merkittyjen sijalukujen testi: $W(9) = 0,000$, $Z = -2,666$, $p = 0,008$) (kuva 10, liite 2). Tällä aikavälillä eniten öljyhiilivetyypitoisuuden vähenemistä havaittiin pelkkää Full Up -kasviravinnetta sisältävässä näytteessä, jossa öljyhiilivetyypitoisuuden väheneminen oli ainoana näytteenä reilu 30 % (taulukko 6).



Kuva 9. Kromatogrammi Mustankorkea Oy:ltä peräisin olevan maa-aineksen öljyhiilivetyjen alkupitoisuudesta.



Kuva 10. Kolonnikokeen aikana saadut öljyhiilivetytitoisuudet. Öljyhiilivetytitoisuuksien yksikkönä on mg/kg kuiva-ainetta kohti.

Taulukko 6. Öljyhiilivetyypitoisuuden väheneminen kolonnikokeessa heti kemiallisen käsittelyn jälkeisen ja vajaa 2 kk jälkeen tehdyn mittauksen välillä.

Käsittely	Öljyhiilivetyypitoisuuden väheneminen (%)
H ₂ O	17,5
H ₂ O ₂ -liuos	23,4
Full Up -kasviravinne	31,2
Kaliumhumaatti	17,4
Kaliumhumaatti ja H ₂ O ₂ -liuos yhdessä	12,3
Kaliumhumaattia ja H ₂ O ₂ -liuos erikseen	14,7
Full Up -kasviravinne ja H ₂ O ₂ -liuos yhdessä	19,8
Full Up -kasviravinne ja H ₂ O ₂ -liuos erikseen	13,4
H ₂ O ja H ₂ O ₂ -liuos erikseen	18,1

Öljyhiilivetyypitoisuuksien väheneminen heti kemiallisen käsittelyn jälkeen mitattujen pitoisuuksien ja vajaa kahden kuukauden kuluttua mitattujen pitoisuuksien välillä kertoo, että kokeessa tapahtui öljyhiilivetyjen biohajoamista. Kemiallinen käsittely ja biohajoaminen eivät kuitenkaan vähentäneet öljyhiilivetyypitoisuutta niin paljon kuin panoskokeen perusteella oli odotettavissa, eivätkä öljyhiilivetyypitoisuudet vähentyneet kolonnikokeessa alle öljyhiilivedyille määritellyn ohjearvon. Panoskokeen ja kolonnikokeen menetelmät olivat kuitenkin erilaiset, mikä luultavasti selittää havaittua öljyhiilivetyypitoisuuksien vaihtelevuutta kokeiden välillä. Panoskokeessa maanäytteen kontaktaika lisättyihin yhdisteisiin oli nimittäin hyvin pitkä ja koko maanäyte oli kontaktissa lisättyjen yhdisteiden kanssa, kun taas kolonnikokeessa yhdisteet valuivat nopeasti kolonneista läpi ja kolonneissa on myös voinut muodostua ohivirtauksia eli osa maanäytteestä on voinut jäädä kokonaan ilman kontaktia lisättyjen yhdisteiden kanssa. Siten kolonnikokeessa ei ehtinyt tapahtua niin paljon öljyhiilivetyjen hajoamista kuin panoskokeessa, ja panoskoe vaikuttaa näistä kahdesta luotettavammalta menetelmältä.

Panoskokeessa sekä osassa kolonnikokeen näytteissä havaittiin, että öljyhiilivetyypitoisuudet vähenivät enemmän biohajoamisen aikana kuin kemiallisen käsittelyn aikana. Tämän perusteella hypoteesi 1 (kemiallinen käsittely nopeuttaa biohajoamista ja mahdollistaa muuten biohajoamattoman fraktion hajoamisen) jää voimaan. Toisaalta panoskokeessa heti kemiallisen käsittelyn jälkeen saadut öljyhiilivetyypitoisuudet olivat suurempia kuin maanäytteenä mitattu alkupitoisuus, joten kemiallisen käsittelyn vaikutus öljyhiilivetyjen biohajoamiseen on vähän epäselvä. Tarkempien tulosten saamiseksi kokeisiin olisi myös ollut hyvä sisällyttää yhtenä näytteenä pelkkä maanäyte ilman kemiallista käsittelyä, jolloin muiden näytteiden tuloksia olisi

voinut verrata tämän näytteen tuloksiin. Aiemmissä tutkimuksissa esimerkiksi PAH-yhdisteitä ja öljyllä pilaantunutta maa-ainesta tutkittaessa kemiallisen käsittelyn ja biohajoamisen yhdistelmä on kuitenkin todettu hyväksi kunnostustavaksi, joten kemiallinen käsittely ennen biohajoamista voi olla hyödyllinen (Goi ym. 2006, Valderrama ym. 2009).

Tarkasteltaessa vetyperoksidin vaikutusta öljyhiilivetyjen hajoamiseen voidaan havaita, että vetyperoksidin lisäys näyttää tehostaneen öljyhiilivetyjen hajoamista panoskokeessa ja kolonnikokeessa, mutta vetyperoksidi on kuitenkin melko tasavertainen veden ja humusvalmisteiden kanssa. Esimerkiksi sekä panoskokeessa että kolonnikokeessa saatiin heti kemiallisen käsittelyn jälkeen pelkkää vetyperoksidia sisältävästä näytteestä huonompi tulos kuin pelkkää vettä sisältävästä näytteestä, mutta biohajoamisen tapahduttua pelkkää vetyperoksidia sisältävästä näytteestä saatiin parempi tulos kuin pelkkää vettä sisältävästä näytteestä. Lisäksi esimerkiksi kolonnikokeessa pelkällä Full Up -kasviravinteella tehty käsittely näyttäisi enemmän vähentäneen öljyhiilivetypitoisuutta kuin vetyperoksidi. Näiden kokeiden perusteella vetyperoksidia ei välttämättä siis tarvittaisi. Tulos on yllättävä, sillä vetyperoksidia kuitenkin käytetään osana muokattua Fenton -menetelmää, mikä on yleinen kunnostusmenetelmä öljyhiilivedyillä pilaantuneelle maaperälle (Watts ym. 2000). Toisaalta yllättävää on myös pelkkää vettä sisältävissä näytteissä tapahtunut öljyhiilivetyjen hajoaminen, mutta vastaavaa on havaittu aiemminkin, sillä maaperän kosteuspitoisuuden kasvun on todettu lisäävän PAH-yhdisteiden hajoamista (Liu ym. 2001). Voi olla mahdollista, että vetyperoksidin pitoisuus oli kokeissa liian pieni ja sen takia vetyperoksidilla käsitellyt näytteet eivät selkeästi erotu joukosta vaan vetyperoksidi vaikuttaa tarpeettomalta. Vetyperoksidin pitoisuus ei kuitenkaan saa olla myöskään liian suuri, sillä silloin se voi heikentää haitallisten yhdisteiden biohajoamista (Valderrama ym. 2009, Polli ym. 2018).

Humushappoja sisältävien valmisteiden kaliumhumaatin ja Full Up -kasviravinteen tehokkuus öljyhiilivetypitoisuuksien vähentämiseksi vaikuttaa olevan hieman erilainen panoskokeen ja kolonnikokeen välillä. Panoskokeessa öljyhiilivetypitoisuus näyttää hieman enemmän vähentyneen kaliumhumaattia sisältävissä näytteissä kuin Full Up -kasviravinnetta sisältävissä näytteissä, mutta kolonnikokeessa puolestaan pelkkää Full Up -kasviravinnetta sisältävässä näytteessä öljyhiilipitoisuus vaikuttaa vähentyneen enemmän kuin kaliumhumaattia sisältävässä näytteessä. Kolonnikokeessa humushappoja ja vetyperoksidia sisältävissä näytteissä näyttää kuitenkin olevan melko tasaista valmisteiden välillä. Panoskoe ja kolonnikoe eivät ole ihan täysin toisiinsa verrattavissa menetelmien erilaisuudesta ja hieman erilaisista kemiallisista käsittelyistä johtuen, mutta panoskoe oli näistä kokeista luotettavampi, joten sen perusteella kaliumhumaatti vaikuttaisi hieman tehokkaammalta kuin Full Up -kasviravinne. Vertailun tulos on kuitenkin epävarma, sillä näytteiden välisten erojen tutkimiseksi ei ollut mahdollista tehdä tilastollisia analyyseja rinnakkaisten näytteiden ja toistojen puutteen takia. Lisäksi kokeissa käytettyjen kahden eri maa-aineksen rautapitoisuus olisi voinut olla hyvä määrittää

tarkempien tulosten saamiseksi, sillä nyt kokeissa oletettiin maaperän sisältävän tarpeeksi rautaa ilman tietoa sen todellisesta määrästä.

3.2 Vetyperoksidikokeet

3.2.1 Ensimmäinen vetyperoksidikoe

Ensimmäisessä vetyperoksidikokeessa selvitettiin vetyperoksidin pitoisuuden vaikutusta pilaantuneen maan öljyhiilivetypitoisuuden vähenemiseen Nuuskakuja 4:n maa-aineksella. Nuuskakuja 4:n maa-aineksen alkupitoisuus ilman kemiallista käsittelyä oli 548 mg/kg kuiva-ainetta kohti. Kokeessa maa-aineksen öljyhiilivetypitoisuudeksi kuiva-aineesa saatiin vain vettä sisältäville näytteille 194 ± 18 mg/kg, 3 % H₂O₂ sisältäville näytteille 106 ± 16 mg/kg ja 6 % H₂O₂ sisältäville näytteille 101 ± 10 mg/kg.

Vesi ja vetyperoksidi näyttävät molemmat vähentäneen öljyhiilivetypitoisuutta kokeen aikana. Vetyperoksidi vaikuttaa olleen vettä tehokkaampi, mutta vetyperoksidin väkevyydellä 6 % ja 3 % välillä ei näytä olleen kovin suurta vaikutusta. Yleisesti sopivaan vetyperoksidin pitoisuuteen voi vaikuttaa maa-aineksen orgaanisen aineksen määrä, koska korkea orgaanisen aineksen pitoisuus nopeuttaa vetyperoksidin hajoamista (Goi ym. 2006, Romero ym. 2009). Esimerkiksi on tutkittu, että öljyllä pilaantuneen turvemaan kunnostamiseen muokatulla Fenton-menetelmällä tarvittiin enemmän vetyperoksidia kuin vastaavaan hiekkamaan kunnostamiseen (Goi ym. 2006). Toisaalta on myös havaittu, että hyväksi todetun vetyperoksidin pitoisuuden tuplaantuminen vielä suuremmaksi voi heikentää puhdistustulosta (Goi ym. 2006).

3.2.2 Toinen vetyperoksidikoe

Toisessa vetyperoksidikokeessa selvitettiin vetyperoksidin hajoamista humushappoja sisältävissä öljyhiilivedyillä pilaantuneissa maanäytteissä. Vetyperoksidin hajoamisessa kolonnien välillä oli vaihtelua, sillä eniten vetyperoksidin hajoamista näytti tapahtuneen vetyperoksidiliuosta ja vettä sisältävässä kolonnissa, kun taas vetyperoksidi ei vaikuttanut hajonneen olleenkaan kaliumhumaattia sisältävässä kolonnissa (taulukko 7).

Taulukko 7. Vetyperoksidin hajoaminen maanäytettä sekä vettä, Full Up -kasviravinnetta ja kaliumhumaattia sisältävissä kolonneissa.

Kolonne	Kolonneiin laitetut yhdisteet	Kolonnista läpi menneen H ₂ O ₂ :n osuus
Kolonne 1	Maanäyte + H ₂ O + H ₂ O ₂ -liuos	44 %
Kolonne 2	Maanäyte + Full Up -kasviravinne + H ₂ O ₂ -liuos	82 %
Kolonne 3	Maanäyte + kaliumhumaatti + H ₂ O ₂ -liuos	100 %

Tuloksista nähdään, että humushappoja sisältävistä kolonneista meni paljon vetyperoksidia läpi. Aiemmissä tutkimuksissa humusyhdisteiden on todettu kelatoivan rautaioneja ja sitä kautta tehostavan vetyperoksidin pysyvyyttä sekä haitallisten orgaanisten yhdisteiden hajoamista (Zingaretti ym. 2018, Zingaretti ym. 2020, Peng ym. 2022). Myös vetyperoksidin valuminen kolonnien läpi johtuu luultavasti rautaionien kelatoitumisesta humushapoilla, jolloin rautaionit hajottivat vetyperoksidia hitaasti ja hajoamaton vetyperoksidi ehti valua pois kolonneista. Siten myös hypoteesi 2 (humushapot hidastavat vetyperoksidin hajoamista ja siten mahdollistavat vetyperoksidin kulkeutumisen laajemmalle alueelle ja sen vaikutussäteen kasvamisen) jää voimaan.

Koe tukee kolonnikokeen tuloksia heikosta öljyhiilivetytypitoisuuden vähenemisestä, sillä kolonnikokeessa tuli samaa luokkaa tai parempi tulos pelkkää vettä tai vettä ja vetyperoksidia sisältävistä näytteistä kuin humushappoja ja vetyperoksidia sisältävistä näytteistä. Näytteiden väliset samansuuruiset tulokset johtuvat mahdollisesti siitä, että humushappoja sisältävissä näytteissä vetyperoksidi ei ehtinyt hajota. Mikäli vetyperoksidi olisi ehtinyt hajota, humushappoja ja vetyperoksidia sisältävissä näytteissä öljyhiilivedyt olisivat voineet vähentyä enemmän kuin muissa näytteissä. Panoskokeen tulokset ovat kuitenkin ristiriitaiset tämän päätelmän kanssa, sillä panoskokeessa humushappoja ja vetyperoksidia sisältävissä näytteissä öljyhiilivetytypitoisuudet vähenivät suunnilleen saman verran kuin muissakin näytteissä, vaikka kontaktiaika panoskokeessa oli pitkä. Humushappojen tehokkuus voi kuitenkin riippua esimerkiksi humushappojen pitoisuudesta ja kunnostettavan kohteen pH-arvosta, joten näillä tekijöillä on saattanut olla vaikutusta saatuihin tuloksiin (Georgi ym. 2007, Lipczynska-Kochany ja Kochany 2008, Jalilian Ahmadkalei ym. 2021).

Kokeen tuloksiin liittyy muutamia epävarmuustekijöitä. Tuloksiin voi vähän aiheuttaa virhettä se, että Full Up -kasviravinnetta ja kaliumhumaattia sisältävien näytteiden titrauksessa oli vettä sisältävään näytteeseen verrattuna vaikeampi erottaa, milloin näyte ei ollut enää sinertävä vaan kirkas. Tällöin kirkkaaksi saamisen takia titrausliuosta saattoi tulla lisättyä liikaa, jolloin sillä voi olla vähän vaikutusta saatuihin tuloksiin. Luultavasti siten myös kaliumhumaattia sisältävässä kolonnissa tapahtui jonkin verran vetyperoksidin hajoamista. Toisaalta menetelmä oli kuitenkin melko selkeä ja kolonnien välillä näyttää olevan vaihtelua sen verran paljon, että luultavasti vaihtelun näkisi myös mahdollisesta virheestä huolimatta. Kolonnien välisen vaihtelun tarkasteluun aiheuttaa kuitenkin epävarmuutta rinnakkaisten näytteiden ja toistojen puute, sillä niiden puuttuessa ei ollut mahdollista tehdä tilastollisia analyyssejä kolonnien välisen erojen vahvistamiseksi. Lisäksi maa-aineksen rautapitoisuuden määrittäminen ennen kemiallisten yhdisteiden lisäämistä olisi myös tuonut tarkempia tuloksia.

4 PÄÄTELMÄT

Tässä tutkimuksessa selvitettiin humushappoja sisältävien kasviravinteiden kaliumhumaatin ja Full Up -ravinteen kykyä tehostaa muokattua Fenton-menetelmää ja biologista käsittelyä öljyhiilivedyillä pilaantuneen maaperän kunnostamisessa. Tutkimuksen tuloksien mukaan öljyhiilivetyypitoisuudet vähenivät kemiallisen käsittelyn ja biohajoamisen jälkeen. Panoskokeessa öljyhiilivetyypitoisuudet onnistuttiin vähentämään alle niille määriteltyjen ohjearvojen, mutta kolonnikokeessa pitoisuudet jäivät ohjearvojen yläpuolelle. Humushapot näyttivät hidastavan vetyperoksidin hajoamista kolonneissa tehdyissä kokeissa, mutta pitkän kontaktiajan panoskokeessa humushappojen vaikutusta ei kuitenkaan ollut nähtävissä. Muokatussa Fenton-menetelmässä käytettyä vetyperoksidia ei tutkimuksen kokeiden perusteella välttämättä tarvittaisi öljyhiilivetyypitoisuuksien vähentämiseen, sillä se oli melko tasavertainen veden, kaliumhumaatin sekä Full Up -ravinteen kanssa. Kasviravinteita verrattaessa toisiinsa havaittiin, että niiden tehokkuus öljyhiilivetyypitoisuuksien vähentämiseksi oli melko samanlainen, mutta kaliumhumaatti vaikutti kolonnikoetta luotettavamman panoskokeen perusteella vähän paremmalta kuin Full Up -kasviravinne.

Tutkimuksen tuloksien perusteella humusvalmisteiden kehittämistä ei välttämättä kannata suunnata öljyhiilivedyillä pilaantuneen maaperän kunnostamiseen, sillä muutamista havaituista humushappojen positiivisista vaikutuksista huolimatta tutkimuksen tuloksissa oli vaihtelevuutta, ja humushapot eivät näyttäneet selkeästi auttavan öljyhiilivetyypitoisuuksien vähenemisessä. Tuloksia käsitellessä täytyy kuitenkin huomioida, että ne ovat vain suuntaa antavia, sillä tulosten vahvistamiseksi tarvittaisiin enemmän toistoja ja rinnakkaisia näytteitä. Tästä aiheesta olisi hyvä tehdä lisätutkimuksia, ja niiden suunnittelussa voitaisiin käyttää apuna tämän tutkimuksen tuloksia.

KIITOKSET

Haluan kiittää erityisesti ohjaajiani professori Tuula Tuhkasta ja FM Mikael Hirvosta mielenkiintoisesta aiheesta, opastuksesta sekä työstä tutkielman kokeisiin liittyen. Lisäksi haluan kiittää laboratoriomestareita Emma Pajusta ja Mervi Koistista sekä laboratorioinsinööri Hannu Pakkasta neuvonnasta ja avusta laboratoriotöiden kanssa. Kiitokset kuuluvat myös Maa- ja vesitekniikan tuki ry:lle tutkielman rahoittamisesta.

Jyväskylässä 1.11.2022
Kristiina Lindell

KIRJALLISUUSLUETTELO

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry 1999. *Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)*. Saatavissa <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp123.pdf>
- AOAC 1980. Official Method 32.069. Teoksessa: Horwitz W. (toim.), *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., pp. 545.
- Atlas R.M. & Cerniglia C.E. 1995. Bioremediation of petroleum pollutants. *BioScience* 45: 332–338.
- Carberry J.B. & Benzing T.M. 1991. Peroxide Pre-Oxidation of Recalcitrant Toxic Waste to Enhance Biodegradation. *Water Sci. and Technol.* 23: 367–376.
- Chen K., Chang Y. & Chiou W. 2016. Remediation of diesel-contaminated soil using in situ chemical oxidation (ISCO) and the effects of common oxidants on the indigenous microbial community: a comparison study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91: 1877–1888.
- Chilom G., Bruns A.S. & Rice J.A. 2009. Aggregation of humic acid in solution: Contributions of different fractions. *Org. Geochem.* 40: 455–460.
- Cunningham S.D., Berti W.R. & Huang J.W. 1995. Phytoremediation of contaminated soils. *Trends Biotechnol.* 13: 393–397.
- Czarnecki S. & Düring R.-A. 2015. Influence of long-term mineral fertilization on metal contents and properties of soil samples taken from different locations in Hesse, Germany. *Soil* 1: 23–33.
- Di Toro D.M., McGrath J.A. & Stubblefield W.A. 2007. Predicting the toxicity of neat and weathered crude oil: Toxic potential and the toxicity of saturated mixtures. *Environ. Toxicol. and Chem.* 26: 24–36.
- Easy Grow Ltd 2020. RAW Full Up. <https://www.easy-grow.co.uk/products/nutrients/rawsoluble/raw-full-up/> (luettu 12.3.2022)
- European Soil Data Centre 2021. Soil Contamination. <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/themes/soil-contamination> (luettu 5.4.2021)
- Fan C., Horng C.-Y. & Li S.-J. 2013. Structural characterization of natural organic matter and its impact on methomyl removal efficiency in Fenton process. *Chemosphere* 93: 178–183.
- Georgi A., Schierz A., Trommler U., Horwitz C., Collins T. & Kopinke F.-D. 2007. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Appl. Catal. B-Environ.* 72: 26–36.
- Goi A., Kulik N. & Trapido M. 2006. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil. *Chemosphere* 63: 1754–1763.
- Haapea P. & Tuhkanen T. 2006. Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. *J. Hazard. Mater.* 136: 244–250.

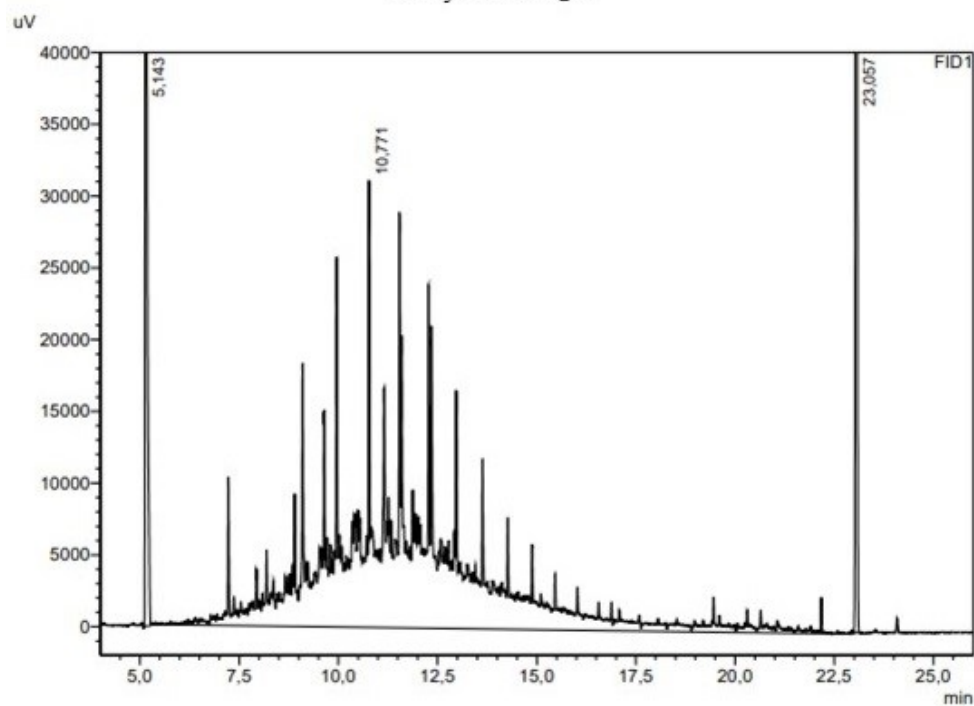
- Huling S.G. & Pivetz B.E. 2006. *In-Situ Chemical Oxidation*. Engineering Issue, United States Environmental Protection Agency (EPA), saatavissa <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA507297.pdf>
- ISO 1994. *International Standard ISO 11266: Soil quality - Guidance on laboratory testing for biodegradation of organic chemicals in soil under aerobic conditions*. International Organization for Standardisation, Geneve.
- ISO 2004. *International Standard ISO 16703: Soil quality – Determination of content of hydrocarbon in the range C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography*. International Organization for Standardisation, Geneve.
- Jalilian Ahmadkalaei S.P., Gan S., Ng H.K. & Abdul Talib S. 2021. The role of humic acid in Fenton reaction for the removal of aliphatic fraction of total petroleum hydrocarbons (diesel range) in soil. *Environmental Science and Ecotechnology* 7, 100109, doi:10.1016/j.ese.2021.100109.
- Jiang S., Zhang Y., Xiang P. & Huang P. 2013. Distribution and Health Risk Assessment of Total Petroleum Hydrocarbon in a Gas Station Contaminated Site in Chongqing, China. *Asian J. Chem.* 25: 7554–7556.
- Järvinen K. 2018. *Ehdotus valtioneuvoston asetukseksi maa-ainesjätteen hyödyntämisestä maarakentamisessa*. Luonnos perustelumuistioksi, ympäristöministeriö, saatavissa <https://www.lausuntopalvelu.fi/FI/Proposal/DownloadProposalAttachment?attachmentId=9572>
- Keski-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus 2020. *Ympäristönsuojelulain (527/2014) 136 §:n mukainen päätös pilaantuneen maaperän puhdistamista koskevan ilmoituksen tarkastamisesta*. Saatavissa <https://www.ymparisto.fi/download/noname/%7BCDC5D082-6FAB-4641-9FDA-61E2D76D68B1%7D/159672>
- Khan S., Cao Q., Zheng Y.M., Huang Y.Z. & Zhu Y.G. 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environ. Pollut.* 152: 686–692.
- Laki öljysuojarahastosta 30.12.2004/1406.
- Lee H. & Lee Y. 2013. Feasibility analysis of the remediation of fuel oil-contaminated soil and groundwater around the railroad station of Y city, Korea with surfactant-aided soil flushing. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 8: 461–472.
- Lipczynska-Kochany E. & Kochany J. 2008. Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH. *Chemosphere* 73: 745–750.
- Liu B., Banks M.K. & Schwab P. 2001. Effects of Soil Water Content on Biodegradation of Phenanthrene in a Mixture of Organic Contaminants. *Soil and Sediment Contamination* 10: 633–658.
- Northcott G.L. & Jones K.C. 2001. Partitioning, Extractability, and Formation of Nonextractable PAH Residues in Soil. 1. Compound Differences in Aging and Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1103–1110.
- Palmroth M.R.T, Langwaldt J.H., Aunola T.A., Goi A., Puhakka J.A. & Tuhkanen T.A. 2006. Treatment of PAH-contaminated soil by combination of Fenton's reaction and biodegradation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81: 598–607.

- Peng X.-X., Gai S., Cheng K. & Yang F. 2022. Roles of humic substances redox activity on environmental remediation. *J. Hazard. Mater.* 435, 129070, doi:10.1016/j.jhazmat.2022.129070.
- Piccolo A., De Martino A., Scognamiglio F., Ricci R. & Spaccini R. 2021. Efficient simultaneous removal of heavy metals and polychlorobiphenyls from a polluted industrial site by washing the soil with natural humic surfactants. *Environ. Sci. Pollut. R.* 28: 25748–25757.
- Pirkanmaan ELY-keskus 2020. Valtiontuki selvittämiseen ja puhdistamiseen. <https://maaperakuntoon.fi/fi-FI/Valtiontuki> (luettu 12.3.2022)
- Pirkanmaan ELY-keskus 2021. Valtionavustus. <https://maaperakuntoon.fi/fi-FI/Valtiontuki/Valtionavustus> (luettu 12.3.2022)
- Polli F., Zingaretti D., Crognale S., Pesciaroli L., D'Annibale A., Petruccioli M. & Baciocchi R. 2018. Impact of the Fenton-like treatment on the microbial community of a diesel-contaminated soil. *Chemosphere* 191: 580–588.
- Reinikainen J. 2007. *Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittämissuhteet*. Suomen ympäristö 23/2007, Suomen ympäristökeskus, saatavissa <http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7BC633F084-8595-4032-BDD8-EFD539D4AED1%7D/91488>
- Romero A., Santos A., Vicente F., Rodriguez S. & Lafuente A.L. 2009. In situ oxidation remediation technologies: Kinetic of hydrogen peroxide decomposition on soil organic matter. *J. Hazard. Mater.* 170: 627–632.
- Sarwar N., Imran M., Shaheen M.R., Ishaque W., Kamran M.A., Matloob A., Rehman A. & Hussain S. 2017. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. *Chemosphere* 171: 710–721.
- SFS 1990. *SFS 3008: Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen määrittäminen*. Suomen standardisoimisliitto SFS, Helsinki.
- Tang J., Wang M., Wang F., Sun Q. & Zhou Q. 2011. Eco-toxicity of petroleum hydrocarbon contaminated soil. *J. Environ. Sci.* 23: 845–851.
- Tang J., Lu X., Sun Q. & Zhu W. 2012. Aging effect of petroleum hydrocarbons in soil under different attenuation conditions. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 149: 109–117.
- Valderrama C., Alessandri R., Aunola T., Cortina J.L, Gamisans X. & Tuhkanen T. 2009. Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 166: 594–602.
- Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007.
- Vione D., Merlo F., Maurino V. & Minero C. 2004. Effect of humic acids on the Fenton degradation of phenol. *Environ. Chem. Lett.* 2: 129–133.
- Walling C. 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts Chem. Res.* 8: 125–131.
- Watts R.J., Haller D.R., Jones A.P. & Teel A.L. 2000. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *J. Hazard. Mater.* 76: 73–89.
- Weber J., Chen Y., Jamroz E. & Miano T. 2018. Preface: humic substances in the environment. *J. Soil. Sediment.* 18: 2665–2667.

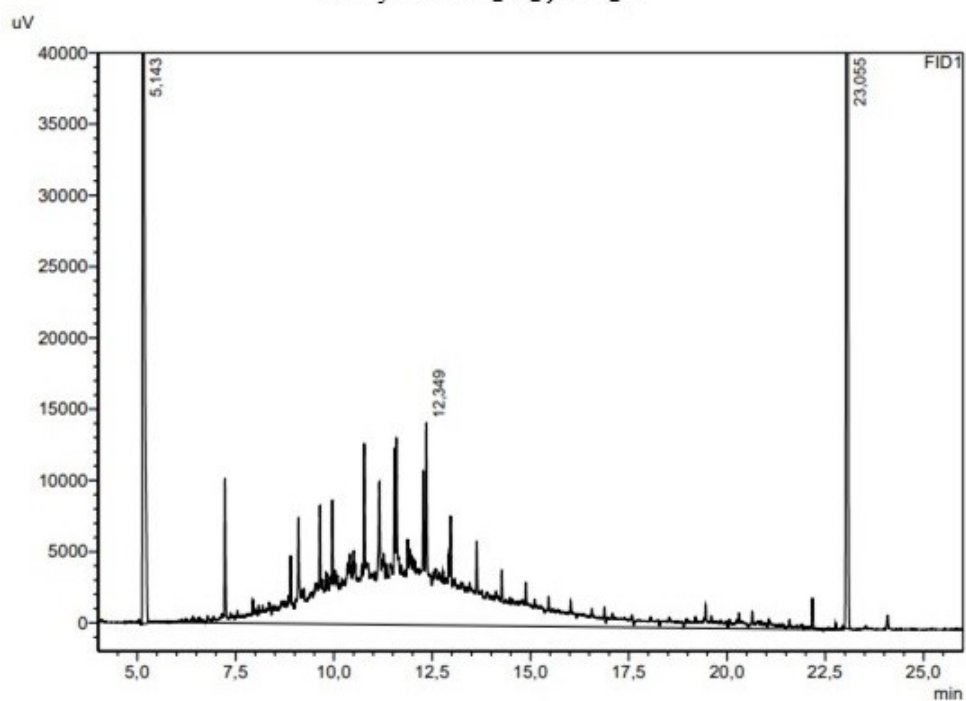
- Xie G. & Barcelona M.J. 2003. Sequential chemical oxidation and aerobic biodegradation of equivalent carbon number-based hydrocarbon fractions in jet fuel. *Environ. Sci. Technol.* 37: 4751–4760.
- Xu P., Zhu X., Tian H., Zhao G., Chi Y., Jia B. & Zhang, J. 2022. The broad application and mechanism of humic acids for treating environmental pollutants: Insights from bibliometric analysis. *J. Clean. Prod.* 337, 130510, doi:10.1016/j.jclepro.2022.130510.
- Ympäristönsuojelulaki 27.6.2014/527.
- Zingaretti D., Lombardi F. & Baciocchi R. 2018. Soluble organic substances extracted from compost as amendments for Fenton-like oxidation of contaminated sites. *Sci. Total Environ.* 619-620: 1366–1374.
- Zingaretti D., Lominchar M.A., Verginelli I., Santos A. & Baciocchi R. 2020. Humic acids extracted from compost as amendments for Fenton treatment of diesel-contaminated soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27: 22225–22234.

LIITE 1. KROMATOGRAMMIT PANOSKOKEEN LOPETUKSEN ÖLJYHIILIVETYYPITOISUUKSISTA

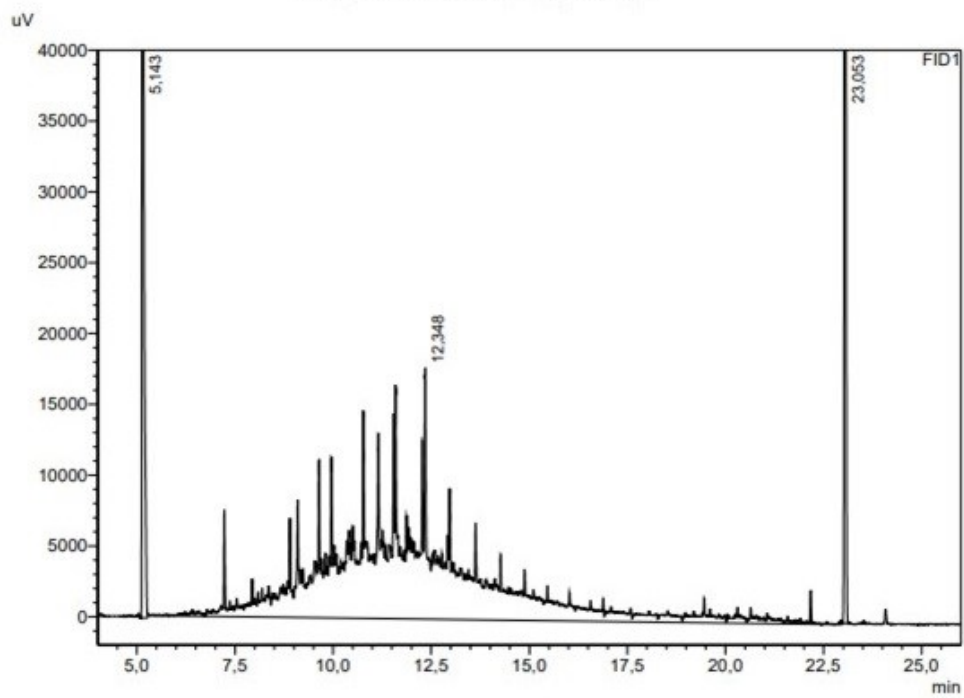
Näyte 0: H₂O



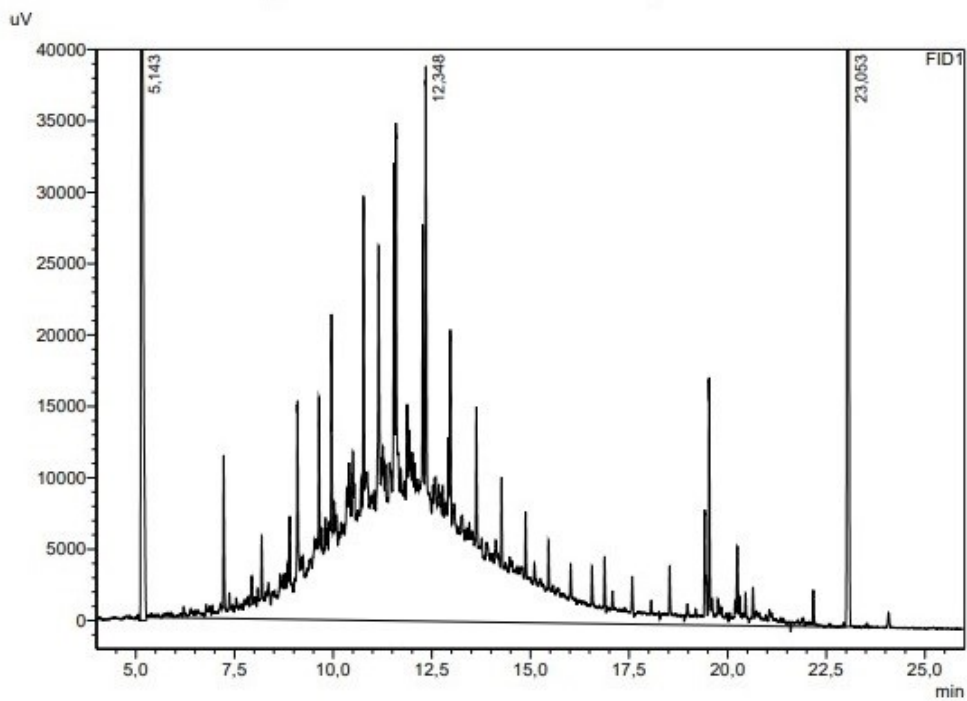
Näyte 1: H₂O₂ ja H₂O



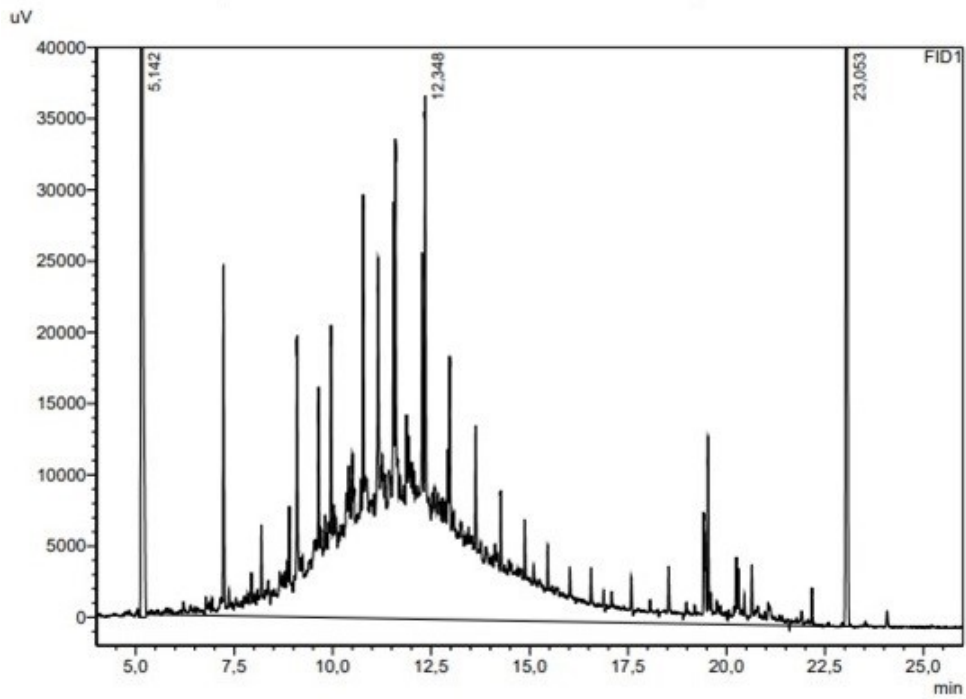
Näyte 2: 2 x H₂O₂ ja H₂O



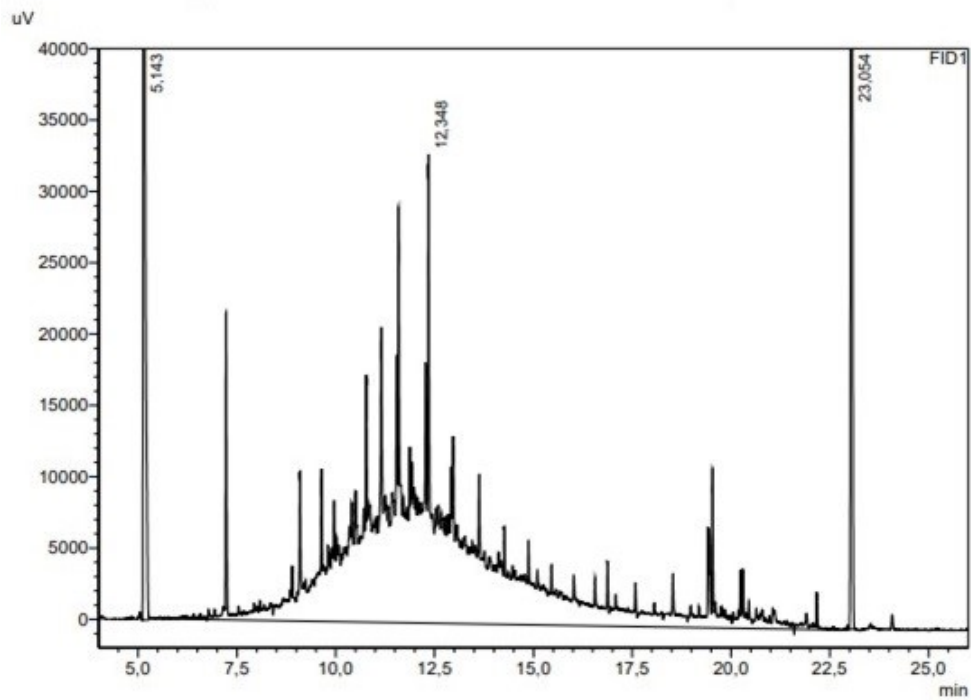
Näyte 3: 1:2 kaliumhumaatti ja H₂O



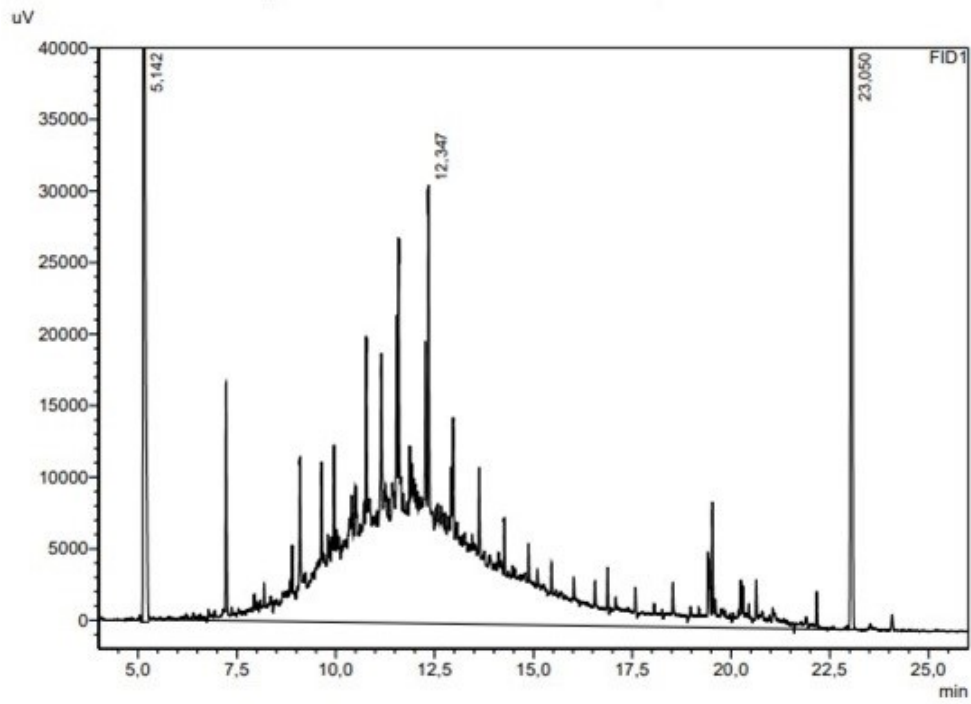
Näyte 4: 1:2 kaliumhumaatti, H₂O₂ ja H₂O



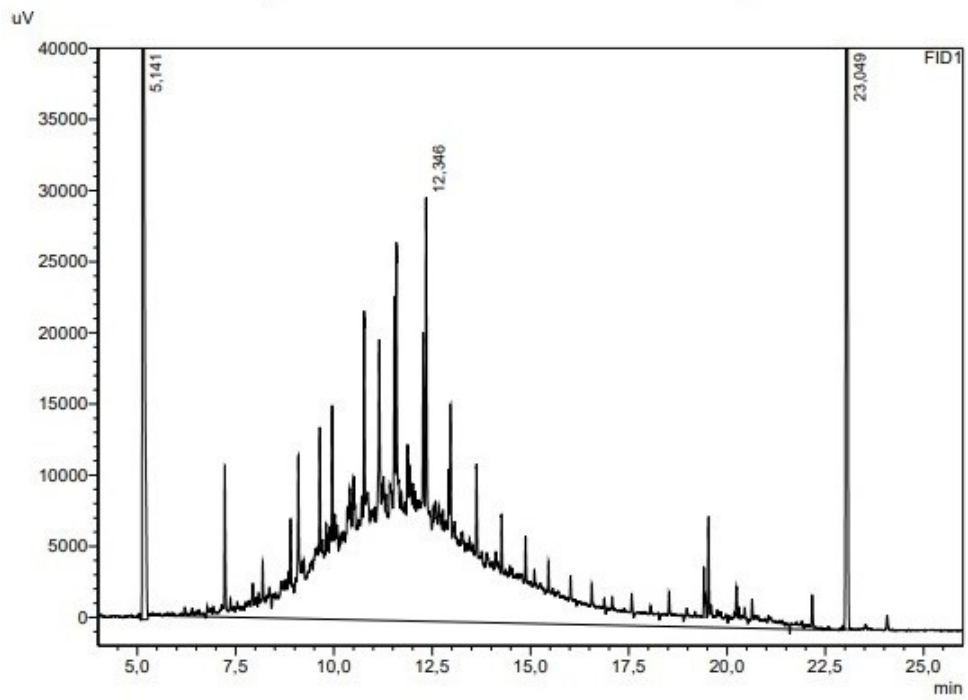
Näyte 5: 1:2 kaliumhumaatti, 2 x H₂O₂ ja H₂O



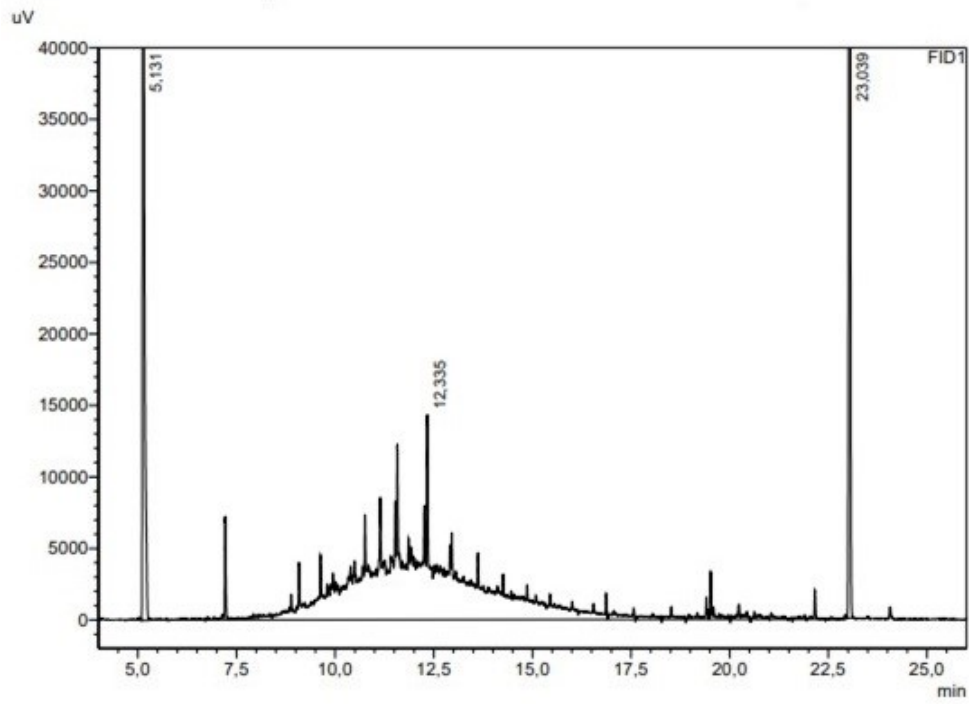
Näyte 6: 1:4 kaliumhumaatti ja H₂O



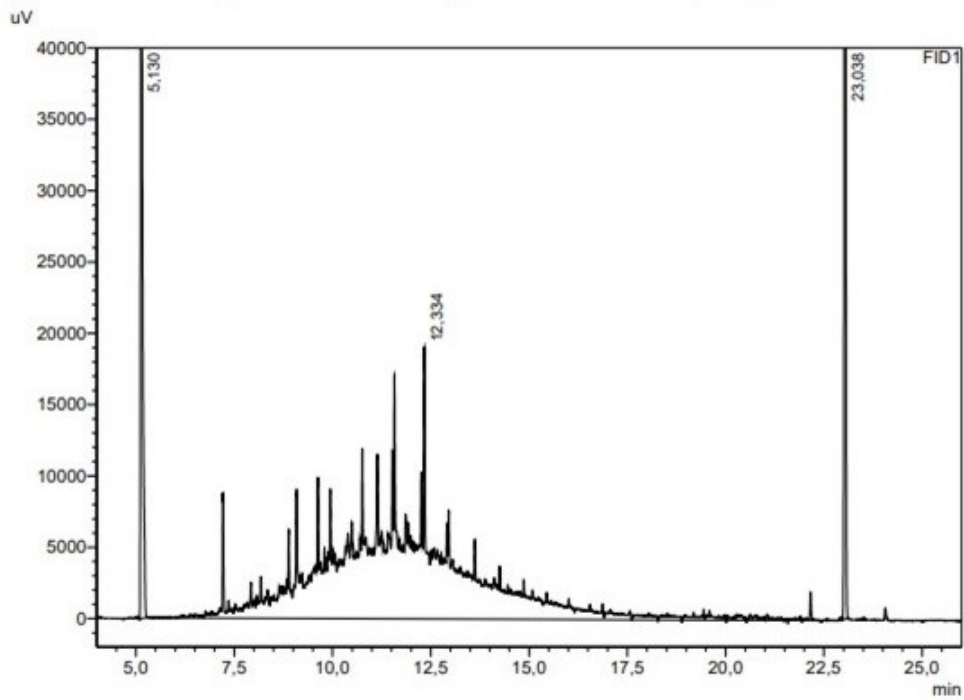
Näyte 7: 1:4 kaliumhumaatti, H₂O₂ ja H₂O



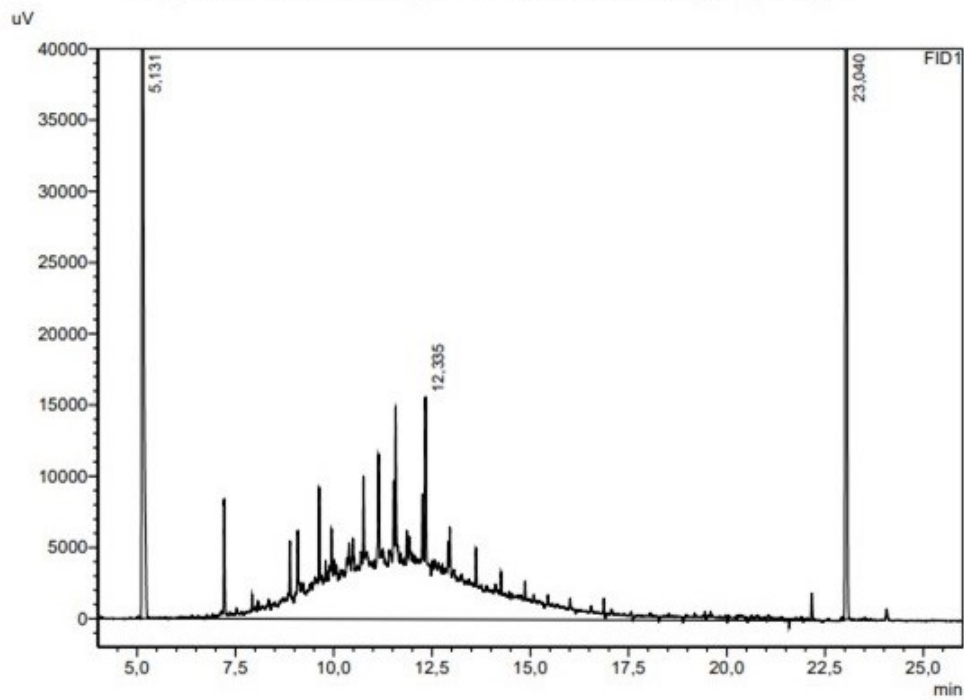
Näyte 8: 1:4 kaliumhumaatti, 2 x H₂O₂ ja H₂O



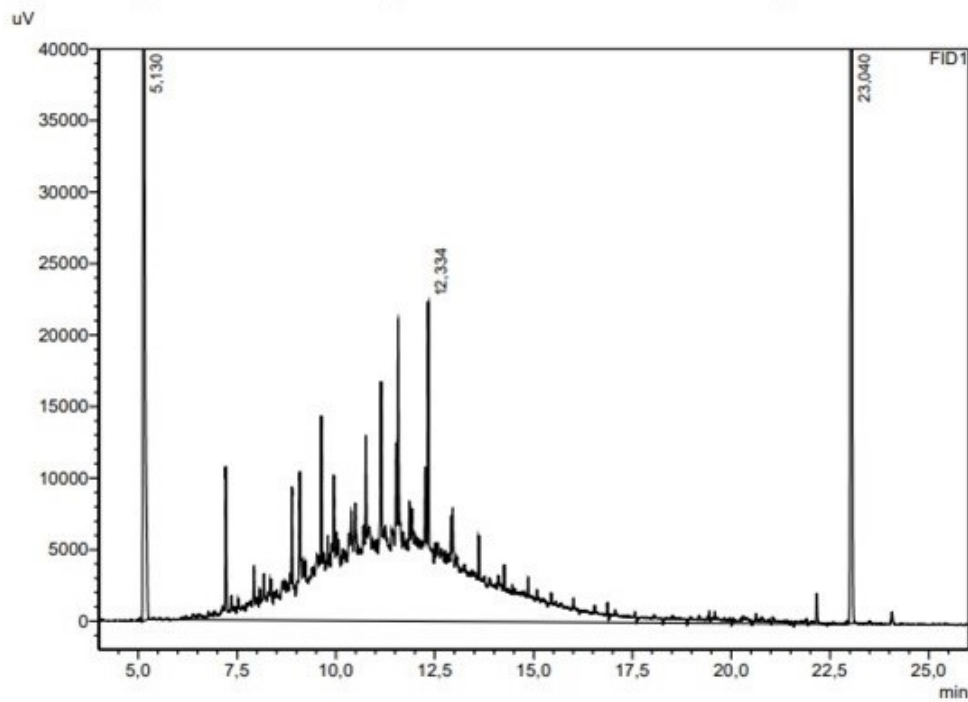
Näyte 9: 1:2 Full Up -kasviravinne ja H₂O



Näyte 10: 1:2 Full Up -kasviravinne, H₂O₂ ja H₂O

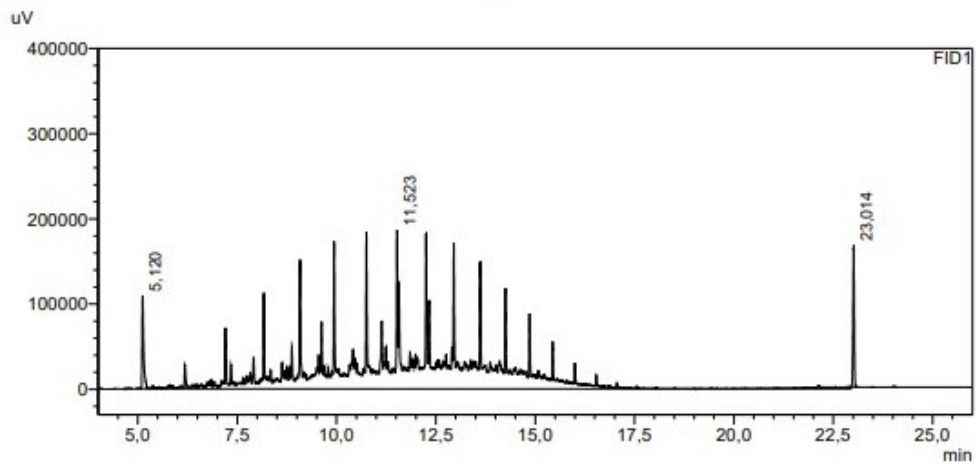


Näyte 11: 1:2 Full Up -kasviravinne, 2 x H₂O₂ ja H₂O

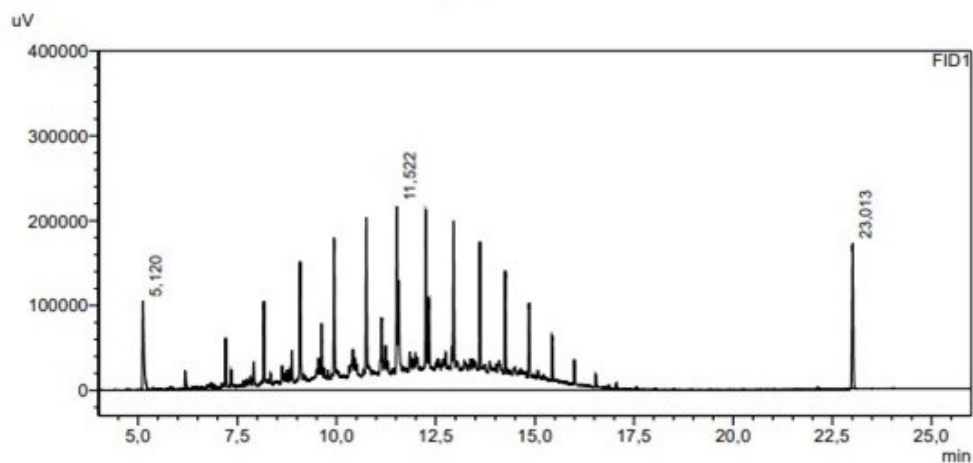


LIITE 2. KROMATOGRAMMIT KOLONNIKOKEEN LOPETUKSEN ÖLJYHIILIVETYYPITOISUUKSISTA

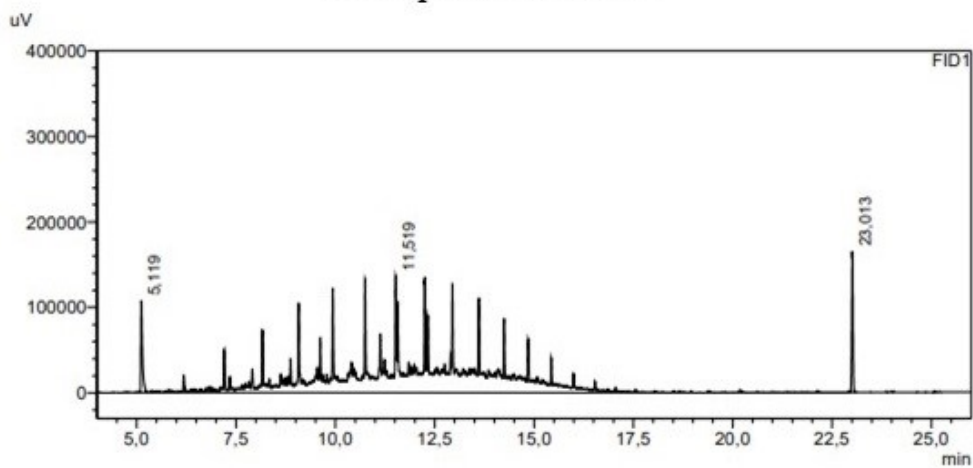
H₂O



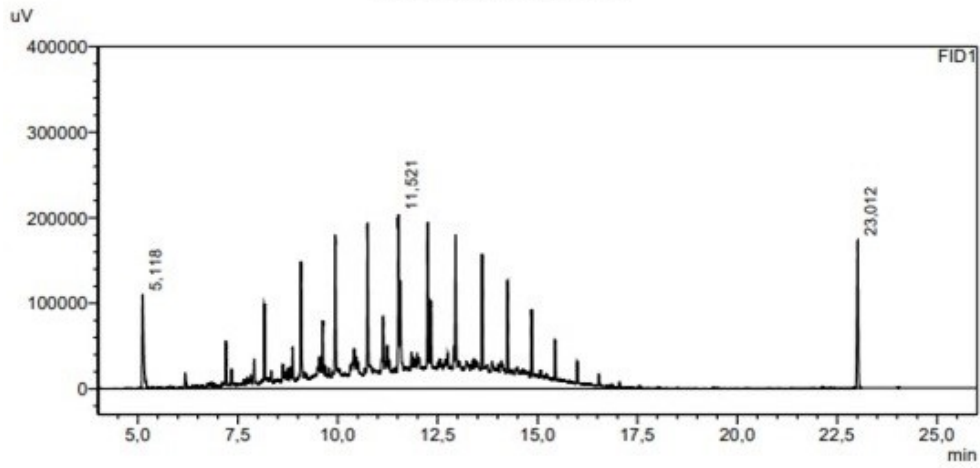
H₂O₂-liuos



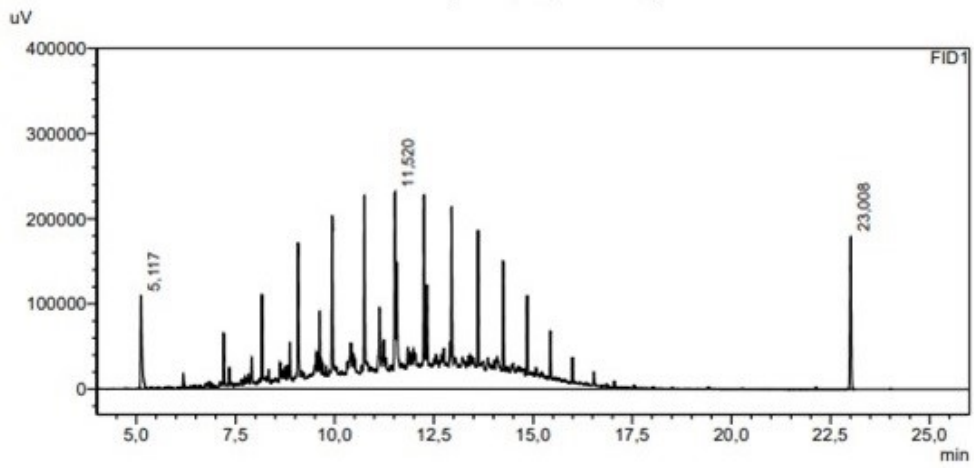
Full Up -kasviravinne



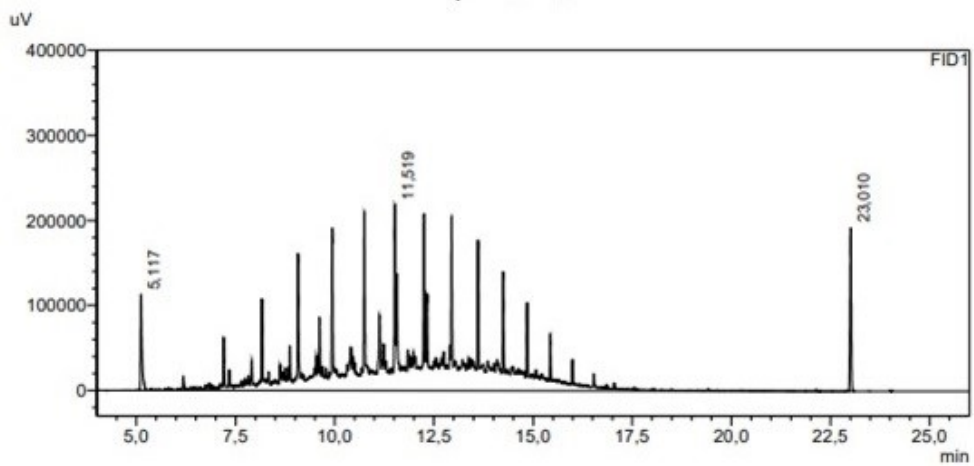
Kaliumhumaatti



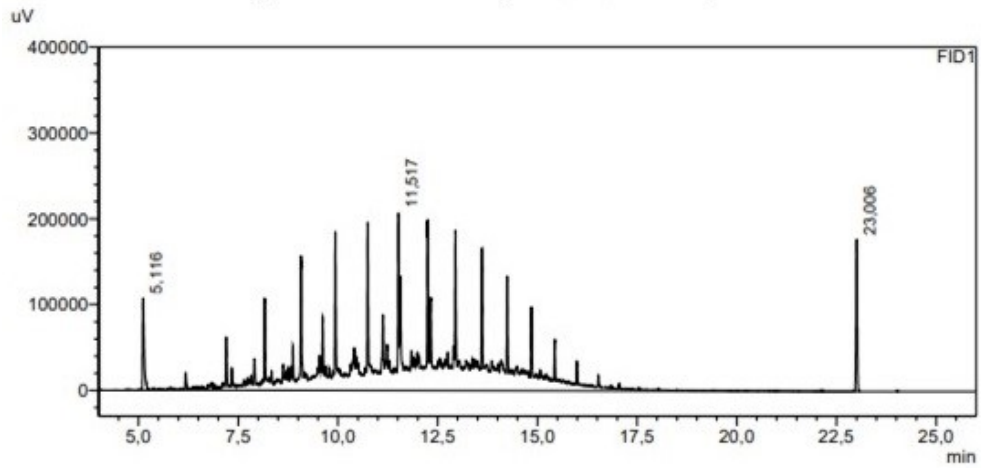
Kaliumhumaatti ja H₂O₂-liuos yhdessä



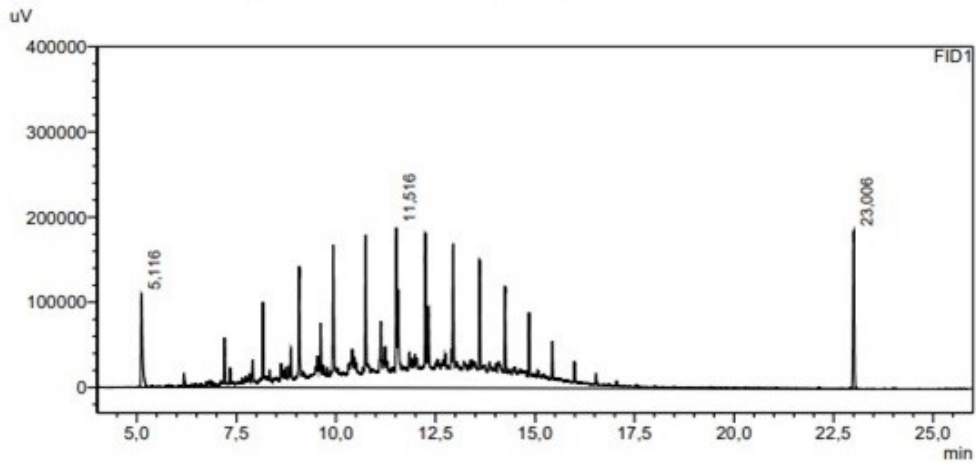
Kaliumhumaatti ja H₂O₂-liuos erikseen



Full Up -kasviravinne ja H₂O₂-liuos yhdessä



Full Up -kasviravinne ja H₂O₂-liuos erikseen



H₂O ja H₂O₂-liuos erikseen

