

Nitraatin poisto turkistarha- alueiden maaperästä ja pohjavedestä

Maastokoe Karkauskankaan pohjavesialueella

Sanna Petäjäjärvi, Taina Nystén, Jani Salminen ja Sirkku Tuominen

YMPÄRISTÖN-
SUOJELU



Nitraatin poisto turkistarha- alueiden maaperästä ja pohjavedestä

Maastokoe Karkauskankaan pohjavesialueella

Sanna Petäjäjärvi, Taina Nystén, Jani Salminen ja Sirkku Tuominen



S Y K E

SUOMEN YMPÄRISTÖ 8 | 2010
Suomen ympäristökeskus

Taitto: Ritva Koskinen
Kansikuva: Sanna Petäjäjärvi

Julkaisu on saatavana ainoastaan internetistä:
www.ymparisto.fi/julkaisut

ISBN 978-952-11-3746-4 (PDF)

ISSN 1796-1637 (verkkokj.)

ESIPUHE

Turkistarhauksen pohjavesivaikutusten ja -riskien hallitsemiseksi ja jo tapahtuneiden pilaantumisvahinkojen korjaamiseksi tarvitaan käyttökelpoisia, tutkittuja ja kustannustehokkaita kunnostusmenetelmiä ja -ratkaisuita. NITROS-tutkimuksen (Nitraatin poisto turkistarha-alueiden maaperästä ja pohjavedestä) tavoitteena oli testata ja kehittää kustannustehokas biologista *in situ* -kunnostusmenetelmä turkistarha-alueiden nitraatilla pilaantuneen maaperän ja pohjaveden puhdistamiseen. Hanke käynnistyi laboratoriomittakaavan esitutkimuksella, joissa verrattiin viiden eri hiilenlähteen tehokkuutta luonnossa esiintyvien denitrifioivien bakteerien toiminnan tehostamiseen. Näistä kaksi lupaavinta kemikaalia, natriumasetaatti ja etanoli, valittiin jatkokokeisiin Suomenojan tutkimusaseman 4,5 m korkeisiin maasuodatinpylväisiin. Etanoli tehosti denitrifioivien bakteerien toimintaa hieman paremmin ja tuotti vähemmän nitriittiä, joten se valittiin täyden mittakaavan maastokokeisiin käytettäväksi Uusikaarlepyyn Karkauskankaan pohjavesialueella denitrifioivien bakteerien ravintona. Kenttäkokeissa etanolin syöttäminen pulsseina pohjavedellä kyllästymättömään maaperään osoittautui toimivaksi ratkaisuksi tässä tutkimuskohteessa ja pohjaveden nitraattiongelmia on mahdollista ratkaista luontaista bakteeritoimintaa tehostamalla.

Suomen ympäristökeskuksen (SYKE:n) yhteistyökumppaneita ja/tai rahoittajia olivat NITROS-tutkimuksen esivaiheessa (2004–2005) Kemira Chemicals Oyj; maasuodatuskokeissa (2005–2006) ympäristöministeriö (YM), Länsi-Suomen ympäristökeskus (LSU) ja Eteläinen tullipiiri; Karkauskankaan pohjavesialueen maastotutkimuksissa (2005–2009) YM, LSU, Suomen Turkiseläinten Kasvattajain liitto ry (STKL), Eteläinen tullipiiri, Helsingin yliopisto (HY), Pöyry Environment Oy sekä Maa- ja Vesiteknikan Tuki ry (MVTT).

Maastokoevaiheessa projektin ohjausryhmään kuuluivat asiantuntijoina ympäristöministeriöstä ympäristöneuvos Heikki Latostenmaa (2005–2006) ja yli-insinööri Tapani Suomela (2007–2009); LSU:sta ylitarkastaja Anne Polso; SYKEstä TkL Matti Valve ja STKL ry:stä Timo Mikkola (2008–2009). Nämä asiantuntijat ovat seuranneet ja arvioineet tutkimuksen edistymistä sekä tehneet ehdotuksia tutkimussuunnitelmaan.

SYKEssä tämän julkaisun maastotutkimusten suunnitteluun ja toteutukseen ovat osallistuneet FM Pasi Hellstén (2005), PhD Derek Martin (2005–2006), fil. yo. Sanna Petäjäjärvi (2006–2008), TkL Sirkku Tuominen (2007–2009), TkT Jani Salminen (2007–2009) ja projektin vastuullinen johtaja FT Taina Nystén. Julkaisu perustuu FM Sanna Petäjäjärven pro gradu -tutkielmaan (2008) ja sitä täydentävään lisätutkimusaineistoon. Julkaisun käsikirjoitusta on kommentoinut suunnitteluinsinööri Outi Pyy. Maastotutkimuksissa ovat avustaneet SYKEstä laboratoriomestari Ritva Väisänen ja tutkija Kirsti Kalevi; LSU:sta rakennusmestarit Juhani Huhtamäki ja Kari Kallio, tutkimusmestarit Raimo Konttinen ja Kari Mäkinen, apulaistutkija Viljo Korpijärvi ja tutkija Anssi Teppo.

Laboratoriomäärittelyksiä ovat tehneet SYKEssä laboratoriomestarit Ritva Väisänen, Sinikka Pahkala ja Jukka Rinkinen sekä LSU:n ja MetropoliLab:n (aiemmin Helsingin kaupungin ympäristölaboratorio) tekninen henkilökunta. Julkaisun viimeistelyn ja taiton on SYKEssä tehnyt julkaisusihteeri Ritva Koskinen.

Tämä edellä kuvattu yhteistyö on ollut välttämätön osa laajan maastotutkimuksen valmistumista. Ympäristöministeriöltä, MVTT:lta ja STKL:lta saatu rahoitus on ollut edellytys projektin tutkijoiden palkkaukseen, kemiallisten analyysien ja maastokoejärjestelyjen toteuttamiseen.

Tämän julkaisun virallisina referoijina toimivat professori Veli-Pekka Salonen
HY:sta ja ylitarkastaja Anne Polso LSU:sta.

Esitän kaikille tutkimuksen edistymiseen osallistuneille kiitokset.

Helsingissä helmikuussa 2010

yksikönpäällikkö Taina Nystén

NITROS-tutkimuksen vastuullinen johtaja

SISÄLLYS

Esipuhe	3
I Johdanto	7
1.1 Nitraatti pohjavedessä	7
1.2 Nitraatti talousvedessä	7
1.3 Turkistarhaus ja nitraattiongelmat	8
1.4 Nitraattipäästöjen rajoittaminen	9
1.5 Nitraatilla pilaantuneen pohjaveden kunnostaminen	10
2 Typpi maaperässä ja pohjavedessä	12
2.1 Ammonifikaatio, nitrifikaatio ja ANAMMOX.....	13
2.2 Denitrifikaatio.....	14
3 Denitrifikaatio pohjavedenkäsittelymenetelmänä	17
3.1 Denitrifikaatioseinämät	18
3.2 Orgaanisia kemikaaleja sisältävien vesiliuosten imeytys.....	20
3.2.1 Kaksoiskaivosysteemi	20
3.2.2 Daisy	20
3.2.3 Nitredox.....	22
3.2.4 Reaktiivinen vyöhyke CIS-menetelmällä.....	23
3.3 NITROS-projektin esi- ja in vitro-tutkimukset.....	24
4 Aineisto ja menetelmät	27
4.1 Tutkimusalue	27
4.1.1 Karkauskankaan pohjavesialueen ominaisuudet.....	28
4.1.2 Pohjanmaan harjujen ja pohjaveden erityispiirteet	28
4.2 Koejärjestelyt Karkauskankaan pohjavesialueella	30
4.2.1 Maaperän ja pohjaveden näytteenotto ja analysointi	30
4.2.2 Vajovesivyöhykkeen huokoskaasun näytteenottopaikat	35
4.2.3 Etanolin syöttö.....	37
4.2.4 Slug-testit.....	40
4.2.5 Merkkiainekoe.....	41
5 Tulokset	42
5.1 Maaperän pilaantuminen tutkimusalueella	42
5.1.1 Maalajit.....	42
5.1.2 Maanäytteiden ravinne- ja vesipitoisuudet ja pH	42
5.2 Pohjaveden virtaus	42
5.2.1 Slug-testit	44
5.2.2 Merkkiainekoe.....	44
5.3 Pohjaveden pilaantuminen tutkimusalueella	46
5.4 Käsittelyn vaikutus huokoskaasuihin ja pohjaveden laatuun	50
5.4.1 Huokoskaasut	50
5.4.2 Pohjaveden laatu	53
5.4.3 pH:n vaikutus denitrifikaatioon	62
5.4.4 Stabiili-isotooppimääritykset	63
6 Tulosten tarkastelu	64
6.1 Turkistarha-alueen vaikutus alueen maaperän ja pohjaveden laatuun...	64
6.2 Nitraatilla pilaantuneen pohjaveden luontainen puhdistuminen.....	65
6.3 Käsittelytoimenpiteiden vaikutusten arviointia	66
6.3.1 Etanolin kulkeutuminen pohjavedessä	66

6.3.2	Orgaanisen aineksen pitoisuuksien muutokset pohjavedessä.....	66
6.3.3	Nitraatti- ja nitriittipitoisuuksien muutokset pohjavedessä	67
7	Johtopäätökset	69
	Kirjallisuus	70
	Liitteet	75
	LIITE 1. Pohjavesiputkien asennustiedot	75
	LIITE 2. Pohjavesiputkien syvyydet, siivilöiden sijaintisyvyydet sekä pohjavesiputkien asennuksen yhteydessä määritetyt maalajit	76
	LIITE 3. Maanäytteiden kemialliset analyysitulokset ja rakeisuusmääritykset.....	77
	LIITE 4. Pohjavedenpinnantasojen mittaustulokset.....	79
	LIITE 5. Huokoskaasumittaustulokset	80
	LIITE 6. Pohjaveden monielektrodikerrosmittaustulokset	82
	LIITE 7. Pohjavesianalyysitulokset.....	114
	LIITE 8. Pohjavesianalyysitulosten kuvaajat	127
	LIITE 9. Monielektrodikerrosmittausten hapen ja redox-potentiaalin sekä pohjavesianalyysitulosten väliset korrelaatiokertoimet.....	150
	Kuvailulehdet	162

1 Johdanto

1.1

Nitraatti pohjavedessä

Nitraatti on maailmanlaajuisesti eräs yleisimmistä pohjaveden lika-aineista (Freeze & Cherry 1979, Heathwaite et al. 1993, Latinopoulos 2000). Pääasiallinen pohjavesien nitraatinlähde on maatalous, erityisesti intensiivinen typpilannoitteiden käyttö, jätevedet sekä ulosteet (Gaudy & Gaudy 1980, Latinopoulos 2000, Sapek 2002). Nitraatti on luonteeltaan hyvin diffuusi maaperässä ja pohjavedessä ja sen kontrolloiminen ja hallinta on vaikeaa. Monilla alueilla pohjaveden nitraattipitoisuudet ylittävät Maailman terveysjärjestön asettaman rajan juomaveden nitraattipitoisuudelle (50 mg l⁻¹; 11 mg NO₃⁻-N l⁻¹) (Matěju et al. 1992).

Valtioneuvoston asetuksessa vesienhoidon järjestämisestä annetun asetuksen muuttamisesta (341/2009) listataan pohjavettä pilaavien aineiden ympäristölaatu- normit ja nitraatin normiksi annetaan 50 mg l⁻¹, joka on sama kuin Sosiaali- ja terveysministeriön (STM) asetuksessa talousveden laatuvaatimuksista ja valvonta- tutkimuksista (461/2000) annetaan nitraatin enimmäispitoisuudeksi. Talusvesiase- tuksessa mainitaan myös nitraattitypen enimmäispitoisuus: 11 mg l⁻¹. Pohjaveden ympäristölaatu- normeissa ei ole erikseen mainintaa nitraattitypestä, mutta koska näillä listoilla laatuvaatimus nitraatin osalta on sama, lienee perusteltua käyttää STM:n juomaveden nitraattitypelle antamaa kemiallista laatuvaatimusta myös poh- javeden normina.

Suomessa luonnontilaisen pohjaveden nitraattipitoisuus on yleensä alle 10 mg l⁻¹ (Gustafsson 2005). Vuonna 1999 julkaistun valtakunnallisen kaivovesitutkimuksen mukaan kaivovesien typpiyhdisteistä ammoniumia ja nitraattia oli määritettävissä olevia pitoisuuksia (≥ 0,1 mg l⁻¹) vain n. 10 %:ssa kaivoista ja määritetyt pitoisuudet olivat muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta erittäin pieniä. Nitraattipitoisuudet olivat yleisimmin välillä 0,5–15 mg l⁻¹, mutta myös yksittäisiä suuria pitoisuuksia (> 200 mg NO₃ l⁻¹) esiintyi (Korkka-Niemi et al. 1993). Vuonna 1996 tehdyn talo- usveden laatu- tutkimuksen mukaan vesilaitosten raakavesi sisälsi keskimäärin 5,83 mg l⁻¹ nitraattia ja 0,01 mg l⁻¹ nitriittiä sekä käsitelty vesi vastaavasti 2,51 ja 0,01 mg l⁻¹ (Kujala-Räty et al. 2001).

Suomessa nitraattidirektiivi (NiD, 91/676/ETY) on toimeenpantu ympäristön- suojelulain (4.2.2000/86) 11.6 §:n nojalla annetulla valtioneuvoston asetuksella maa- taloudesta peräisin olevien nitraattien vesiin pääsyn rajoittamisesta (9.11.2000/931).

1.2

Nitraatti talousvedessä

Sosiaali- ja terveysministeriön (STM) asettama nitraatin enimmäispitoisuus talous- vedessä on 50 mg l⁻¹, (11,0 mg NO₃-N l⁻¹) nitraatille ja 0,50 mg l⁻¹ (0,15 mg NO₂-N l⁻¹) nitriitille (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus 461/2000). Nämä raja- arvot noudat-

tavat Euroopan neuvoston antamaa direktiiviä ihmisten käyttöön tarkoitettun veden laadusta eli ns. juomavesidirektiiviä. Talousveden laatusuosituksissa ammoniumin enimmäispitoisuus on 0,50 mg l⁻¹ (0,40 mg NH₄-N l⁻¹).

Vesipuitedirektiivin (2000/60/EY) mukaan ihmistoiminnasta johtuvat lika-aineiden trendit tulee kääntää laskeviksi vuoteen 2015 mennessä (Laki vesienhoidon järjestämisestä 21 §) (EU 2000). Ympäristönsuojelulaissa säädetyn pohjaveden pilaamiskiellon mukaan *”ainetta tai energiaa ei saa panna tai johtaa sellaiseen paikkaan tai käsitellä siten, että tärkeällä tai muulla vedenhankintakäyttöön soveltuvalla pohjavesialueella pohjavesi voi käydä terveydelle vaaralliseksi tai sen laatu muutoin olennaisesti huonontua”* (Ympäristönsuojelulaki 8 §).

Vuonna 1999 tehdyn Tuhat kaivoa -tutkimuksen mukaan tutkimuksessa mukana olleista yksityisistä kaivoista 2 % rengaskaivoista ja 1,5 % porakaivoista ylittyi sosi-aali- ja terveysministeriön asettama talousveden nitraatin enimmäispitoisuuden raja (Lahermo et al. 2002). Rengaskaivoissa (n=739 kpl) nitraattitypen mediaanipitoisuus oli 0,72 mg N l⁻¹, keskiarvo 1,90 mg N l⁻¹ ja suurin yksittäinen pitoisuus 24,8 mg N l⁻¹. Porakaivoissa (n=263) nitraatin mediaanipitoisuus oli 0,06 mg N l⁻¹, keskiarvo 1,23 mg N l⁻¹ ja suurin yksittäinen pitoisuus 19,9 mg N l⁻¹.

Nitraattidirektiivin (91/676/ETY) täytäntöönpanon raportointikausilla 2000–2003 (Mitikka et al. 2005) ja 2004–2007 (Ympäristöministeriö ja Suomen ympäristökeskus, 2008) maatalouden läheisyydessä olevista pohjaveden laadun seurantapaikoista samoja oli 11 kpl. Puolessa näistä seurantapaikoista nitraattipitoisuustilanne on vakaa. Voimakasta tai lievää kasvua on kahdessa seurantapaikassa (18,2 %). Näistä toisessa voimakas kasvu johtui siitä, että aiemmasta turkistarhauksesta johtuva erittäin korkean nitraattipitoisuuden pluumi saavutti raportointijaksolla seurantaan kuuluvan havaintoputken.

1.3

Turkistarhaus ja nitraattiongelmat

Suomalaisella tarhoissa tapahtuvalla turkiseläinten kasvatuksella on noin satavuotinen historia. Turkiseläinten on vankin jalansija Pohjanmaalla; Vaasan läänin alueella tuotetaan n. 90 % Suomen kokonaistuotannosta (Rekilä et al. 2004). Turkistarhoilla voi olla tuhansia, jopa kymmeniä tuhansia eläimiä, joiden ulosteiden kokonaismäärä voi kohota satoihin tonneihin vuodessa (Mälkki et al. 1988). Turkistarhauksen alkuaikoina eläimiä pidettiin ulkoaitauksissa. Loisiongelman vuoksi 1930-luvulla kehitettiin varjotalot, joissa ulosteet läpäisevät turkiseläinten kasvatushäkin verkko-pohjan (Rekilä et al. 2004).

Ravinnekuormituksen vaihtelut ovat suuria ja määräytyvät paljolti säätekijöiden ja tarhan rakenteista ja niiden kunnon mukaan (Nyroos et al. 2006). Sade- ja sulamisvesien, virtsan ja juottolaitteista valuvan veden mukana suuri osa ulosteista saattaa huuhtoutua ojien kautta pintavesiin tai imeytyä maaperän läpi pohjaveteen (Mälkki et al. 1988, Aronsuu et al. 2006). Huuhtoutumisriski on suuri, jos turkistarhoilla ei ole käytössä parasta käyttökelpoista tekniikkaa, kuten halliratkaisuja ja vesitiiviitä lanta-alustoja vesistökuormituksen minimoimiseksi (YM 2007). Laaja-alaisia pohjaveden pilaantumistapauksia onkin tapahtunut (Mälkki et al. 1988, Nystén 1988). Turkiseläinten hallikasvatus, joissa on tiivis pohjarakenne sekä sade- ja sulamisvesien vaikutus oli eliminoitu, olisi vesistökuormituksen vähentämisen kannalta tehokkain ratkaisu (Aronsuu et al. 2006).

Turkiseläinten eritteissä suurimman ongelman muodostavat eritteiden sisältämät typpi ja fosfori (Mälkki et al. 1988). Turkiseläinten lantaa onkin levitetty pelloille lannoitteena. Tilakokojen kasvettua ja eläintuotannon keskittyttyä lannasta on tullut alueellista ylituotantoa ja sen levitykseen tarvittavasta peltopinta-alasta on puutetta

(Mälkki et al. 1988, Gustafsson 2005). Tarha-alueilta muodostuva ravinnekuormitus on pistemäistä, kun taas turkiseläinlannan käyttö peltoviljelyssä on hajakuormituksen luonteista (Nyroos et al. 2006).

Arvioiden mukaan vuonna 2003 Suomessa turkistarhauksen aiheuttama typen bruttokuormitus oli 430 t a⁻¹ ja ja fosforin 45 t a⁻¹. Turkistarhojen osuus kokonaiskuormituksesta on typen osalta 0,6 % ja fosforin osalta 1,1 %. Arvioinnit perustuvat aktiviteettitietojen ja ominaiskuormitusten perusteella tehtyyn laskentaan tai huuhtoumalleihin (Vuoristo 2005, YM 2007). Vaikka turkistarhojen aiheuttaman vesistökuormituksen osuus on valtakunnallisesti varsin vähäinen, se voi olla tarhauksen voimakkaan keskittymisen takia alueellisesti ja paikallisesti merkittävää. Erityisesti Pohjanmaalla turkistarhaus aiheuttaa selviä vesiensuojeluongelmia (Rekilä et al. 2004, Aronsuu et al. 2006, Nyroos et al. 2006, YM 2007).

Turkistarhojen aiheuttama vesistökuormitus voi olla paikallisesti merkittävää, koska tarhat sijaitsevat lähekkäin samalla valuma-alueella. Oulunjoen-Iijoen vesienhoitoalueella oli vuonna 2004 yhteensä 103 toiminnassa olevaa turkistarhaa, joista 74 sijaitsi Kalajoen vesistöalueella. Pääosa Kalajoen kunnan alueella sijaitsevista 65 tarhasta olivat ns. yhteistarha-alueilla (Aronsuu et al. 2006). Turkistarhauksen muodostama vesistökuormitus on koko Oulunjoen-Iijoen vesienhoitoalueella ainoastaan n. 0,2 % kokonaistyyppihuuhtoumasta ja 0,3 % kokonaisfosforihuuhtoumasta (keskiarvoja vuosien 1998–2002 kuormitusarvioista). Kun taas Oulunjoen-Iijoen vesienhoitoalueen eteläosassa sijaitsevalla Kalajoen vesistöalueella turkistarhaus on paikoin suurin vesistökuormittaja; noin 40 % tyyppihuuhtoumasta ja 50 % fosforihuuhtoumasta on arvioitu olevan peräisin turkistarhoilta.

Kokkolan vesi- ja ympäristöpiirin Kaustisen alueen tutkimuksessa 1987–88 (Kokkolan vesi- ja ympäristöpiiri 1988, Mälkki et al. 1988 mukaan) havaittiin tarha-alueen läheisyydessä olevalla pohjaveden havaintopaikalla huomattavan korkeita typpipitoisuuksia, 138 NH₄ mg l⁻¹ (107 mg NH₄-N l⁻¹) ja 471 NO₃ mg l⁻¹ (106 mg NO₃-N l⁻¹).

Lohjan ja Karjaan kuntien rajalla I Salpausselkävyöhykkeellä Meltolan-Mustion ja Kirkniemen tärkeiden pohjavesialueiden vedenjakaja-alueella toimineen suuren turkistarhan (vuonna 1985 yli 6000 minkkiä) on todettu lianseen lähiympäristön pohjaveden. Turkistarhausta harjoitettiin alueella ilmeisesti jo 1930-luvulta saakka ja tarhaus lopetettiin vuoden 1989 jälkeen. Havaintojen perusteella likaantunut alue on melko suppea, mutta pohjaveden päävirtaussuunnassa tarhalla lounaaseen pohjaveden pilaantuminen on erittäin voimakasta vielä 500 m:n päässä tarhalla. Pohjaveden nitraattipitoisuudet ylittivät paikoin sosiaali- ja terveysministeriön talousvedelle asettaman raja-arvon. Esimerkiksi vuonna 1997 erään havaintoputken (HP203) pohjavesinäytteen nitraattipitoisuus oli 270 mg l⁻¹ (61 mg NO₃-N l⁻¹). Tarkkailujakson aikana vuosina 1986–1997 tyyppiyhdisteet eivät olleet hävinneet eikä tarha-alueen pohjavesi ollut lopettamisen jälkeisinä vuosina merkittävästi puhdistunut (Nystén 1988, Hartman & Pietilä 1997).

1.4

Nitraattipäästöjen rajoittaminen

Vesiensuojelun tavoitteista vuoteen 2005 annetun Valtioneuvoston periaatepäätöksen mukaan turkistarhauksen pohjavesille aiheuttama pilaantumisen vaara tulee poistaa (YM 1998). Tavoitteeksi asetettua turkistilojen ravinnepäästöjen alentamista 55 % vuoden 1993 tasosta ei saavutettu (YM 2007). Ensisijaisena toimenpiteenä esitettiin tärkeillä ja muilla vedenhankintaan soveltuvilla pohjavesialueilla olevien tarhojen vähittäistä siirtämistä pohjavesialueiden ulkopuolelle viimeistään vuoden 2005 loppuun mennessä (YM 1998). Ongelma on kymmenien tarha-alueilta kaivettavien maa-ainesten kuljetukset ja sopivien läjitysmaiden löytäminen (LSU 2003).

Vesiensuojelun suuntaviivoista vuoteen 2015 annetun Valtioneuvoston periaatepäätöksen mukaan turkistuotannon ja turkiseläinkasvatuksen haittojen vähentämisessä korostetaan vesiensuojelunäkökohtien huomioon ottamista tuotannon sijoittautumisessa, parhaan käyttökelpoisen tekniikan soveltamista ravinnepäästöjen vähentämiseksi sekä lannan hyötykäytön ja tuotteistamisen selvittämistä. Viime vuosina ympäristölupien ja pohjavesialueilla olevien tilojen siirtoprosessin myötä vesiensuojelu on turkistuotannon osalta tehostunut (YM 2007).

Suomessa oli vuonna 2007 n. 1300 turkistarhaa, joista kolmanneksella on ympäristölupa. Länsi-Suomen ympäristökeskuksen (LSU) toimialueella vedenhankinnan kannalta tärkeiksi luokitelluilla pohjavesialueilla toimi vuonna 2003 n. 80 turkistarhaa (LSU 2003), vuonna 2007 arvio on n. 50. Näiden lisäksi pohjavesialueilla on 80–100 tyhjillään olevaa tarhaa.

LSU on arvioinut pohjaveden pilaantumisriskin suurimmaksi n. 30 turkistarhalta, jotka sijaitsevat vedenhankinnan kannalta tärkeillä pohjavesialueilla. Näistä 23 on saanut kielteisen ympäristölupapäätöksen tarhauksen jatkamisesta nykyisellä paikalla. Tästä määrästä muutama on jo lopettanut toimintansa ja siirtynyt pois pohjavesialueilta. Myös myönteisiä lupapäätöksiä on annettu, koska toimintaa on katsottu voitavan jatkaa tehostamalla suojaustoimia (Anne Polso, LSU, suullinen tiedonanto 2007). Päätöksissä on siirtymäaikaa annettu tapauskohtaisesti muutamia vuosia, enimmillään viisi vuotta.

Suomen turkiseläinten kasvattajain liiton (SKTL ry) ympäristötyöryhmä päivitti vuonna 2005 ensimmäisen kerran julkaistun Turkistilan ympäristökäsikirjan vuonna 2008. Se on vapaasti ladattavissa Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskuksen www-sivulla <https://portal.mtt.fi/portal/page/portal/mtt/mtt/julkaisut/turkistilanymparistokasikirja>.

1.5

Nitraatilla pilaantuneen pohjaveden kunnostaminen

Pohjavesien nitraattiongelmiin ja niiden ennaltaehkäisyyn on olemassa vaihtoehtoisia ratkaisuja kuten viljelytekniikoiden parantaminen tai pohjavesialueiden suojavähykkeet. (Mercado et al. 1988, Hiscock et al. 1991, Kapoor & Viraraghavan 1997, Soares 2000, Martin et al. 2007). Useimmiten nämä vaihtoehdot eivät kuitenkaan ole käyttökelpoisia lainsäädännön, logistiikan ja kustannusten tai teknisten syiden vuoksi (Mercado et al. 1988, Soares 2000, Martin et al. 2007). Tästä syystä useimmiten ainoaksi mahdolliseksi vaihtoehdoksi jää pilaantuneen pohjaveden puhdistaminen (Soares 2000). Nitraatin poistamiseksi pohjavedestä on kehitetty erilaisia menetelmiä, jotka voivat olla kemiallisia (kemiallinen pelkistys), fysikaalisia (käänteinen osmoosi, elektrodialyyysi) kemiallis-fysikaalisia (ioninvaihto) tai biologisia (denitrifikaatio, fytoremediaatio) (Mercado et al. 1988, Kapoor & Viraraghavan 1997, Soares 2000, Pilon-Smits 2005). Näistä vain ioninvaihto ja biologinen denitrifikaatio ovat toteuttamiskelpoisia suuressa mittakaavassa (Hoek et al. 1987, Soares 2000).

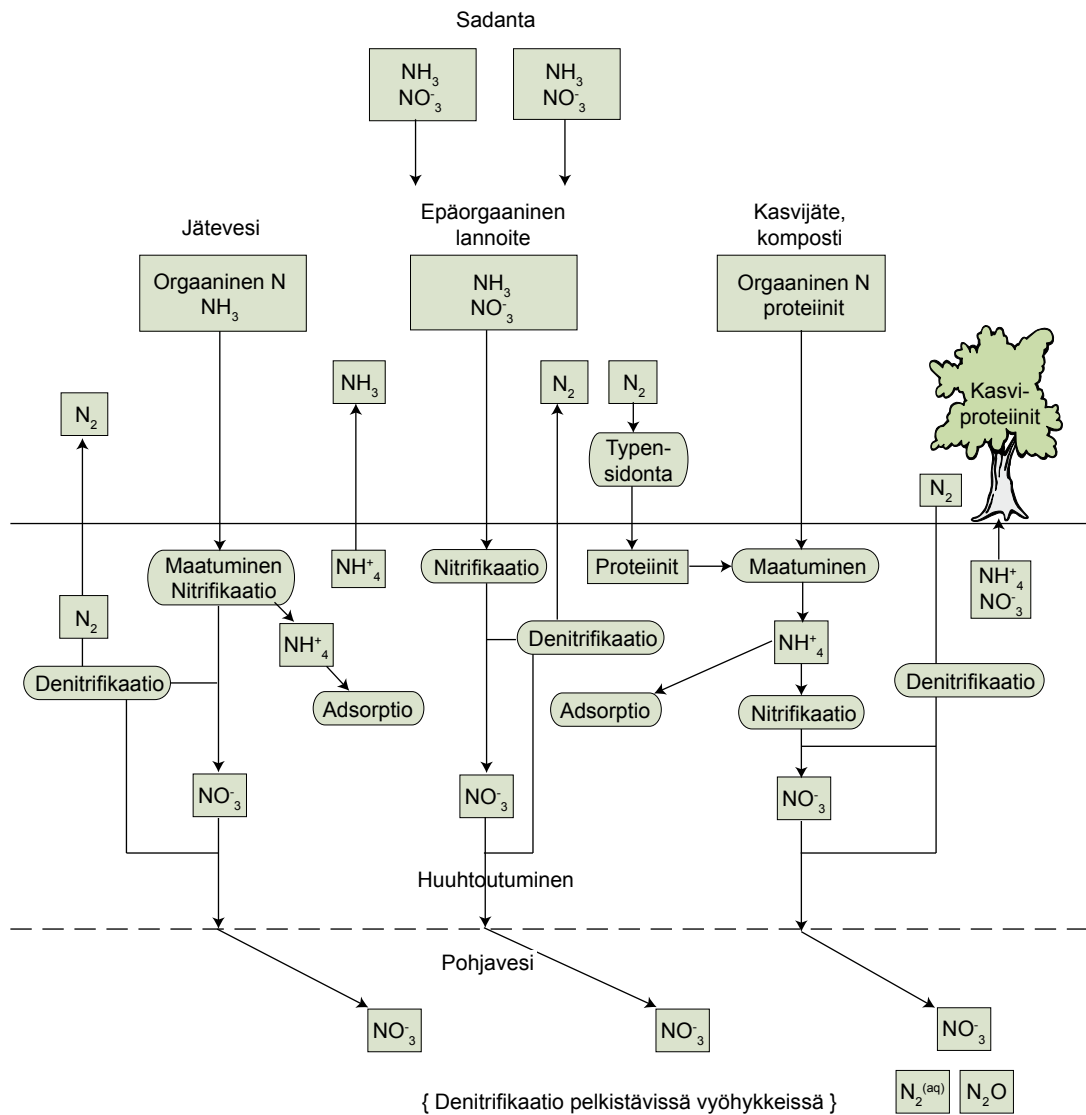
Biologisessa denitrifikaatiossa nitraatti poistuu kokonaan, kun taas ioninvaihdossa nitraattia sekä lisättyjä kemikaaleja esim. kloridia tai bikarbonaattia jää prosessiveiteen (Soares 2000). Biologisen denitrifikaatioprosessin avulla nitraatti saadaan tehokkaasti poistettua vedestä. Siksi tätä menetelmää soveltaan niin jätevesilaitoksilla veden puhdistamiseen (Halmø & Eimhjellen 1981, Kapoor & Viraraghavan 1997) kuin pohjaveden *in situ*-kunnostamiseen (mm. Hiscock et al. 1991, Kim et al. 2002). Denitrifikaation onkin todettu olevan yksi toteuttamiskelpoisimmista ja kustannustehokkaimmista menetelmistä nitraatin poistamiseksi vedestä (Hiscock et al. 1991, Matějů et al. 1992, Soares 2000).

Vuonna 2004 SYKEssä käynnistyneen NITROS- projektin (Nitrate Removal from Soil and Groundwater in furfarm areas) tavoitteena oli kehittää Suomen maaperä- ja pohjavesiolosuhteisiin soveltuva *in situ* -menetelmä nitraatilla pilaantuneen pohjaveden kunnostamiseksi turkistarhoilla. Kehitystyön lähtökohtana oli biologisen denitrifikaation hyödyntäminen. Pyrkimyksenä oli löytää keinoja pilaantuneessa maaperässä ja pohjavedessä luontaisesti elävien denitrifioivien bakteerien toiminnan tehostamiseksi. Hankkeen tavoitteena oli lisäksi tuottaa tietoa siitä, miten ja millaisilla teknisillä ratkaisuilla luontaista mikrobitoimintaa voidaan hyödyntää pilaantuneen pohjaveden kunnostamisessa ja mitä tällaisissa kunnostuksissa tulisi huomioida.

Tässä raportissa kuvataan NITROS-hankkeen täyden mittakaavan maastotutkimus, joka tehtiin pienellä turkistarhalla Uusikaarlepyyssä.

2 Typpi maaperässä ja pohjavedessä

Typen kiertoon ympäristössä vaikuttavat (kuva 1) mikro-organismien ja abiottiset prosessien (Atlas & Bartha 1987, Chapelle 2001) lisäksi ihmistoiminnat. Molekylaarinen typpi on maapallon ilmakehän yleisin alkuaine. Ilmakehässä sitä on n. 78 til. %. Aminohappojen muodossa typpi muodostaa myös suuren osan orgaanisesta aineksesta (Fetter 1999). Pohjavedessä sitä esiintyy pääasiassa nitraattina (NO_3^-), mutta myös ammoniumina (NH_4^+), ammoniakkinä (NH_3), nitriittinä (NO_2^-), typpikaasuna



Kuva 1. Typen kierto ja lähteet maaperässä sekä pohjavedessä (Freeze & Cherry 1979).

(N₂), dityppioksidina (N₂O) sekä orgaanisena typpinä (mm. Freeze & Cherry 1979, Burt & Trudgill 1993). Tyypellä on lukuisia hapetusasteita, ammoniumin hapetusasteesta -3 nitraatin hapetusasteeseen +5 (mm. Atlas & Bartha 1987, Paul & Clark 1989).

Maaperässä nitraatti-ioni on tavallisesti ainoa typen muoto, jota huuhtoutuu merkittäviä määriä veden mukana juurivyöhykkeeseen ja aina pohjaveteen saakka (Vinten & Smith 1993, Latinopoulos 2000). Anionina se on stabiili, negatiivisesti varautunut ja erittäin vesiliukoinen (Freeze & Cherry 1979, Kapoor & Viraraghavan 1997). Myös nitriitti-ionit kulkeutuvat maaveden mukana. Negatiivisen varauksensa vuoksi anionit eivät adsorboidu negatiivisesti varautuneiden maapartikkeleiden pinnoille (Atlas & Bartha 1987, Paul & Clark 1989, Kapoor & Viraraghavan 1997, Latinopoulos 2000).

Nitraatin huuhtoutumiseen vaikuttavat maan vesipitoisuus sekä maalaji Erityisesti hiekkamailla sadevesi tai liiallinen kastelu huuhtovat nitraattia paljon syvemmälle kuin savimailla (Paul & Clark 1989, Vinten & Smith 1993). Huokoskoon vaihtelu, huokosten jakautuminen sekä jatkuvuus vaikuttavat veden epätasaiseen liikkumiseen (Vinten & Smith 1993). Pohjavedessä, jossa on voimakkaasti hapettavat olot, nitraatti-ioni on liuenneen typen stabiili muoto. Jos pohjavedessä on huomattavasti liennuttua happea ja maaperän vedenjohtavuus on hyvä, nitraatti voi kulkeutua pitkiäkin matkoja päästölähteestään (Freeze & Cherry 1979).

Positiivisesti varautunut ammonium on kationi, joka adsorboituu negatiivisesti varautuneiden savipartikkeleiden ja orgaaniseen aineksen pinnalle. Tämä hidastaa ja vähentää ammoniumin huuhtoutumista (Atlas & Bartha 1987, Paul & Clark 1989, Burt & Trudgill 1993, Latinopoulos 2000).

2.1

Ammonifikaatio, nitrifikaatio ja ANAMMOX

Maaperässä olevat orgaaniset typpiyhdisteet hajoavat mineralisaatiossa epäorgaaniseksi ammoniumiksi. Orgaanisen typen, esim. urean ((NH₂)₂CO), muuttumista ammoniumiksi kutsutaan ammonifikaatioksi (yhtälö 1) (mm. Freeze & Cherry 1979, Atlas & Bartha 1987):



Käänteisessä prosessissa eli immobilisaatiossa elolliset organismit sitovat epäorgaanisen typen (useimmiten ammonium) orgaaniseen muotoon (Paul & Clark 1989, Vinten & Smith 1993).

Ammoniakki on neutraalista varauksestaan huolimatta suhteellisen epästabiili yhdiste ja muuttuu maavedessä nopeasti ammoniumiksi (mm. Latinopoulos 2000). Nitrifioivat bakteerit tuottavat energiaa hapettamalla ammoniumia nitriitiksi ja edelleen nitraatiksi pelkistäen samalla happea. (taulukko 1, yhtälöt 11 ja 12) (Freeze & Cherry 1979, Atlas & Bartha 1987, Paul & Clark 1989, Rantanen et al. 1999, Chapelle 2001).

Ammonium voi hapettua anammox-prosessin (anaerobic ammonium oxidation) myötä anaerobisissa oloissa suoraan molekylaariseksi typeksi nitriitin toimiessa elektroninvastaanottajana (yhtälö 13) (Kuypers et al. 2003). Anammox-bakteerien olemassaolo on todettu hapettomien meriveden ja merisedimenttien lisäksi laboratorioroiden bioreaktoreissa sekä jätevedenkäsittelylaitoksissa (Strous 1999, Dalsgaard & Thamdrup 2002, Kuypers et al. 2003 mukaan).



Taulukko 1. Pohjavedessä tapahtuvia biokemiallisia redox-reaktioita sekä niiden vapaat energiat. Pelkistysreaktiot kuluttavat orgaanista ainesta ja pelkistävät epäorgaanisia yhdisteitä, yksinkertainen hiilihydraatti CH₂O edustaa orgaanista ainesta, vaikka lukuisat muut orgaaniset yhdisteet voivat olla todellisuudessa redox-prosesseihin osallistuva yhdiste, * H₂S esiintyy vedessä liuenneena: HS⁻ + H⁺ = H₂S. H₂S on vallitseva spesies, kun pH on alle 7. Hapetusreaktiot kuluttavat pohjaveteen liuennutta happea (vapaat energiat Morel & Hering 1993, Fitts 2002 mukaan, reaktiot Fitts 2002).

prosessi	kaava	vapaa energia (kJ mol ⁻¹)
Fotosynteesi	(2) $\frac{1}{4}\text{CO}_2(\text{g}) + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{4}\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g})$	+119,0
Respiraatio	(3) $\frac{1}{4}\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) = \frac{1}{4}\text{CO}_2(\text{g}) + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$	-119,0
Denitrifikaatio	(4) $\frac{1}{4}\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{5}\text{NO}_3^- + \frac{1}{5}\text{H}^+ = \frac{1}{4}\text{CO}_2 + \frac{1}{10}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{7}{20}\text{H}_2\text{O}$	-113,0
Mangaanin(IV) pelkistys	(5) $\frac{1}{4}\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}^+ = \frac{1}{4}\text{CO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Mn}^{2+} + \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$	-96,7
Raudan(III) pelkistys	(6) $\frac{1}{4}\text{CH}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}^+ = \frac{1}{4}\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Fe}^{2+} + \frac{11}{4}\text{H}_2\text{O}$	-46,7
Sulfaatin pelkistys *	(7) $\frac{1}{4}\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{8}\text{SO}_4^{2-} + \frac{1}{8}\text{H}^+ = \frac{1}{4}\text{CO}_2(\text{g}) + \frac{1}{8}\text{HS}^- + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$	-20,5
Metaanin käyminen	(8) $\frac{1}{4}\text{CH}_2\text{O} = \frac{1}{8}\text{CO}_2(\text{g}) + \frac{1}{8}\text{CH}_4$	-17,7
Raudan(II) hapettuminen	(9) $\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\text{H}^+$	-106,8
Sulfidin hapettuminen	(10) $\frac{1}{8}\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) = \frac{1}{8}\text{SO}_4^{2-} + \frac{1}{4}\text{H}^+$	-98,3
Nitrifikaatio (a)	(11) $\frac{1}{6}\text{NH}_4^+ + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) = \frac{1}{6}\text{NO}_2^- + \frac{1}{3}\text{H}^+ + \frac{1}{6}\text{H}_2\text{O}$	-45,3
Nitrifikaatio (b)	(12) $\frac{1}{2}\text{NO}_2^- + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{NO}_3^-$	-37,6

Ammonifikaatio- ja nitrifikaatioprosessit tapahtuvat yleensä pohjavedenpinnan yläpuolella, missä on riittävästi happea (Freeze & Cherry 1979, Evangelou 1998). Nitriitti on hyvin reaktiivinen ioni ja se muuttuu miltei välittömästi nitraatiksi, joten yleensä nitriittiä on hyvin vähän ympäristössä eikä akkumuloitumista tapahdu (taulukko 1, yhtälö 12) (Feth 1966, Fetter 1999 mukaan, Atlas & Bartha 1987).

Nitrifikaatiossa kuluu happea n. 4,6 g ja 0,14 mol alkaliteettia hapettunutta ammoniumtyppigrammaa kohden (Rantanen et al. 1999). Nitrifikaatiobakteerien kasvunopeus riippuu lämpötilasta. Prosessi on hidas kylmissä oloissa (alle 5 °C). Optimi-lämpötila on 30–35 °C (Paul & Clark 1989). Paulin ja Clarkin (1989) mukaan optimi pH on 6,6–8,0. pH-arvossa 5,5–6 nitrifioivien bakteerien aktiivisuus laskee ja on usein mitätöntä, kun pH on alle 4,5 (Paul & Clark 1989, Evangelou 1998). Nitrifikaation on tosin todettu toimivan metsämaassa pH:n ollessa alle 4 (Paul & Clark 1989). Nitrifikaatioprosessi tuottaa H⁺-ioneja, jolloin ympäristön pH alenee (taulukko 1, yhtälö 11) (Freeze & Cherry 1979, Atlas & Bartha 1987, Drever 1997).

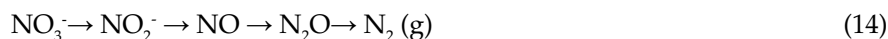
2.2

Denitrifikaatio

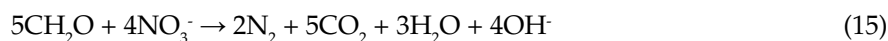
Biologisessa denitrifikaatioprosessissa eloperäisiä yhdisteitä hiilen- ja energianlähteenä käyttävät, heterotrofiset bakteerit pystyvät käyttämään anaerobisissa oloissa soluhengitykseen hapen asemasta nitriittiä ja nitraattia. Bakteerit pelkistävät ionioksidit typen kaasumaisiksi oksideiksi (typpioksidi NO ja typpidioksidi N₂O) ja lopulta molekylaariseksi typeksi (N₂) (yhtälö 14) (mm. Knowles 1982, Paul & Clark 1989, Hiscock et al. 1991, Rantanen et al. 1999).

Denitrifikaationopeuteen vaikuttaa käytettävä hiilenlähde. Reaktio on sitä nopeampi mitä pienimolekyylisempi käytettävä yhdiste on (Rantanen et al. 1999). Useimmat denitrifioivat bakteerit pystyvät käyttämään lukuisia hiiliyhdisteitä (sokereita, orgaanisia happoja, aminohappoja) elektronien lähteenään (Knowles 1982, Paul & Clark 1989, Hiscock et al. 1991). Myös autotrofiset bakteerit kykenevät denitrifikaatioon. Autotrofisessa denitrifikaatiossa vety tai pelkistyneet rikkiyhdisteet toimivat energianlähteenä ja hiilidioksidi tai bikarbonaatti hiilenlähteenä (Kapoor & Viraraghavan 1997, Soares 2000).

Biologinen denitrifikaatio on tärkeä osa typen kiertoa, se on välttämätön prosessi typen kierrättämiseksi takaisin ilmakehään (mm. Drever 1997, Evangelou 1998). Nitraatin pelkistymisessä molekylaariseksi typeksi on monta vaihetta, joista monet bakteerit voivat suorittaa vain yhden tai kaksi (Hiscock et al. 1991, Chapelle 2001). Nitraatti (NO_3^-) pelkistyy ensin nitriitiksi (NO_2^-), edelleen dityppioksidiksi (N_2O) ja lopulta molekylaariseksi typeksi (N_2). Usein jäljelle jää hieman dityppioksidia. N_2 ja N_2O jäävät liuokseen, kunnes pääsevät vapautumaan ilmakehään (Burt ja Trudgill 1993, Chapelle 2001).



Denitrifikaation pääasiallisena lopputuotteena syntyy molekylaarista typpeä denitrifikaatioksi kutsutussa prosessissa (Knowles 1982, Paul & Clark 1989, Drever 1997, Chapelle 2001). Reaktioyhtälön 15 mukaan denitrifikaatio kuluttaa 1,25 moolia hiiltä jokaista NO_3^- moolia kohti, joka muuttuu N_2 kaasuksi.



Täydellisen denitrifikaation merkittävimpiä lopputuotteita ovat N_2 ja HCO_3^- (Khan & Spalding 2004). Typpikaasu vapautuu nopeasti vedestä sen alhaisen liukoisuuden vuoksi, bikarbonaatin nousu ilmenee lievänä pohjaveden kovuuden kasvuna (Khan & Spalding 2004). Denitrifikaatio on siis alkaliteettia tuottava prosessi ja alkaliteetti saattaa indikoida denitrifikaatiota tai sen puuttumista (Glass & Silverstein 1998, Oh et al. 2003). Denitrifikaatiossa alkaliteetti kasvaa jokaista nitraattityppigrammaa kohden 0,07 mol (Rantanen et al. 1999). Nitriifikaatiossa ammoniumin muuntuminen nitraatiksi tuottaa happamuutta, denitrifikaatiossa puolestaan pH nousee (taulukko 1, yhtälöt 4 ja 11) (Evangelou 1998).

Useat organismit pelkistävät nitraattia kasvun aikana assimilatorisesti. Tietyt mikro-organismit voivat pelkistää nitraattia myös dissimilatorisesti ammoniumiksi hapettomissa oloissa. Nämä reaktiot eivät ole denitrifikaatiota (Knowles 1982, Paul & Clark 1989, Drever 1997).

Useimmissa habitaateissa, pohjavesi mukaan lukien, on denitrifikaatiopotentiaalia (mm. Knowles 1982, Paul & Clark 1989, Hiscock et al. 1991, Chapelle 2001). Vaikka luontaista denitrifikaatiota tapahtuisikin, se ei tavallisesti riitä poistamaan suuria nitraattimääriä pohjavedestä (Hiscock et al. 1991). Orgaanisen hiilen saatavuus rajoittaa denitrifikaatiota pohjavedessä. Yleensä akviferin maa-aines sisältää vain vähän veteen liukenevaa orgaanista hiiltä, joten siitä liukenee hyvin vähän orgaanista hiiltä pohjaveteen. Lisäksi vajoveden mukana tuleva orgaaninen aines ehtii yleensä hapettua hiilidioksidiksi ennen kuin se ehtii pohjaveteen saakka.

Happi on tärkeä denitrifikaatiota estävä tekijä, koska happi on nitraattia suotuisampi energianlähde orgaanisten molekyylien hapetuksessa. Hapen asteittainen väheneminen tai semianaerobiset olosuhteet suosivat denitrifikaatiota. Pohjavesissä happea voi olla usein niukasti tai ei ollenkaan, koska sitä kuluu hydrokemiallisissa ja biokemiallisissa reaktioissa (taulukko 1) (Freeze & Cherry 1979). Luonnostaan niukkahappinen tai hapeton pohjavesi on denitrifikaation kannalta suotuisa ympäristö. Bakteerien energia-aineenvaihdunnassa tapahtuu suuria muutoksia, kun hapen saanti rajoittuu (Hiscock et al. 1991). Tällöin aerobinen soluhengitys korvautuu anaerobisella soluhengityksellä ja happi korvautuu toisella elektronin vastaanottajalla järjestyksessä NO_3^- , Fe^{3+} , Mn^{2+} ja SO_4^{2-} (taulukko 1, yhtälöt 4, 5, 6 ja 7) (Paul & Clark 1989, Hiscock et al. 1991). Nitraatti on termodynaamisesti suotuisin elektroninvastaanottaja, joten se on ensimmäinen yhdiste, joka mikro-organismit alkavat hyödyntää terminaalisenä elektroninvastaanottajana hapen kuluttua loppuun (Hiscock et al. 1991, Chapelle

2001). Useat denitrifioivat bakteerit kykenevät käyttämään sekä happea että nitraattia soluhengityksessään.

Maankosteus on yksi tärkeimmistä vajovesivyohykkeessä tapahtuvaa denitrifikaatiota säätelevistä tekijöistä. Suuri vesipitoisuus vähentää hapen diffuusiota, mikä edesauttaa hapettomien vyöhykkeiden tai mikroympäristöjen muodostumista ja siten denitrifikaatiota (Paul & Clark 1989, Koponen & Martikainen 2004). Hapen diffuusio veden täyttämien huokosten läpi on vain kymmenestuhannesosa verrattuna ilman täyttämiin huokosiin (Paul & Clark 1989, Vinten & Smith 1993).

Lämpötila on myös tärkeä denitrifikaatiota kontrolloiva tekijä (mm. Hiscock et al. 1991). Reaktioista tulee termodynaamisesti epäsuotuisia alhaisissa lämpötiloissa (Rantanen et al. 1999). Lämpötilan vaikutus denitrifikaatioon on kuitenkin pienempi kuin sen vaikutus nitrifikaatioon, sillä denitrifikaatioon kykenee suuri joukko lämpötilavaatimuksiltaan erilaisia bakteereja (Rantanen et al. 1999). Lisäksi lämpötilan vaikuttaa veteen liukenevan hapen pitoisuuteen ja sitä kautta välillisesti myös denitrifikaatioprosessiin, sillä lämpimään veteen liukenee vähemmän happea kuin kylmään. Yleensä denitrifikaatiolle suotuisa lämpötila on yli 10 °C (Janda et al. 1988). Denitrifikaatioprosessin on osoitettu toimivan tyydyttävästi vielä 2 °C:n lämpötilassa (Halmø & Eimhjellen 1981). Oleszkiewicz ja Berquist (1988) osoittivat jaksoittain toimivan aktiivilietepuhdistamon denitrifikaationopeuden laskevan seitsemäsosaan, kun lämpötilaa aleni 15 °C:sta 2 °C:een. He osoittivat myös, että lämpötilakerroin on suurempi alhaisissa lämpötiloissa. Esimerkiksi 2–7 asteessa lämpötilakerroin oli 1,30 ja 7–15 asteessa 1,06.

Denitrifikaatio on suorassa yhteydessä pH-arvoon (Hiscock et al. 1991). Denitrifioivat mikrobit toimivat tehokkaasti pH-arvon ollessa lähellä neutraalia 6,0–8,0 (Paul & Clark 1989, Beaubien et al. 1995, Evangelou 1998, Rantanen et al. 1999, Jang et al. 2003). Janda et al. (1988) mukaan biologinen denitrifikaatio toimii, kun veden pH on 7–9; Hiscock et al. (1991) mukaan 7,0–8,0 ja Gomez et al. (2003) mukaan neutraalista alkaliseen. Näiden raja-arvojen ala- tai yläpuolella denitrifikaation pitäisi vähetä nopeasti. Denitrifikaatiosta tulee hidasta, mutta se on kuitenkin yhä merkittävää, kun pH laskee alle 5. Kun pH on alle 4, denitrifikaatio on mitätöntä tai lakkaa kokonaan (Paul & Clark 1989).

Happipitoisuuden, lämpötilan ja pH:n lisäksi denitrifikaatioon vaikuttavat vahvasti monet maaperän muuttujat, kuten savipitoisuus, orgaanisen hiilen määrä, vedenpidätyskyky, tekstuuri sekä struktuuri (Evangelou 1998). Sánchez-Pérez et al. (2003) tutkimusten mukaan denitrifikaatioaktiivisuudella ja akviferin hydraulisen johtavuuden välillä on negatiivinen korrelaatio. Mitä alhaisempi permeabiliteetti sitä suurempi on mikrobiyhteisön denitrifikaatioaktiivisuus, kun nitraattia ja hiiltä on läsnä.

3 Denitrifikaatio pohjavedenkäsittelymenetelmänä

Biologisen denitrifikaation *in situ*-tapahtuva stimulointi tarjoaa yksinkertaisen ja kustannustehokkaan vedenkäsittelymenetelmän pohjavedessä olevan nitraatin poistamiseen (Mercado et al. 1988, Hiscock et al. 1991). Denitrifikaatiota voidaan stimuloida keinotekoisesti, kun olosuhteet muokataan denitrifioivia bakteereja suosiviksi; orgaanista hiiltä lisätään pohjavedessä olevan liueneen hapen kuluttamiseksi sekä hiilenlähteeksi nitraattia pelkistäville bakteereille (Bates & Spalding 1998, Khan & Spalding 2003 mukaan).

Nitraattia voidaan poistaa pohjavedestä denitrifikaation avulla maanpäällisillä reaktoreilla tai maanalaisilla *in situ* -menetelmillä (Mercado et al. 1988, Hiscock et al. 1991). Maanpäällisissä reaktoreissa denitrifikaatioprosessin läpikäynyt vesi vaatii vielä tavanomaisen jatkokäsittelyn ylimääräisen biomassan poistamiseksi ja veden uudelleenhapettamiseksi. Tämä ei ole kustannustehokasta (Mercado et al. 1988, Hiscock et al. 1991). Maanalaisissa *in situ* -menetelmissä akviferissa tapahtuvaa denitrifikaatiota stimuloidaan lisäämällä pohjaveteen sopivia ravinteita (Hiscock et al. 1991). *In situ* -denitrifikaatiomenetelmien etuna maanpäällisiin denitrifikaatiomenetelmiin verrattuna on, että itse akviferiä hyödynnetään denitrifikaation ylläpitämisessä. Lisäksi erilliset sekundääriset toimenpiteet, kuten käsitellyn pohjaveden imeyttäminen, bakteeribiomassan poistaminen, orgaanisten jäännösten hajotus ja absorptio sekä jopa pohjaveden uudelleenilmastus akviferin aerobisessa ympäristössä, tapahtuvat itse akviferissä (Mercado et al. 1988, Hiscock et al. 1991). Edellisten menetelmien yhdistelmässä denitrifikaatio tapahtuu maanpäällisessä reaktorissa ja denitrifioitu vesi kierrätetään maanpinnan alapuolelle imeytymään ja uudelleen hapettumaan (Hiscock et al. 1991).

Biologisessa *in situ* -denitrifikaatioprosessissa nitraatinpoistotehokkuus on parhaimmillaan hyvin korkea, lähes 100 % (Matějů et al. 1992). *In situ* -prosessien etuna on myös se, että pohjaveden lämpötila on suhteellisen tasainen ympäri vuoden, joten denitrifikaatiotehokkuus pysyy tasaisena ympäri vuoden (Mercado et al. 1988). Orgaanista hiiltä annostellaan yleensä hieman alle stoikiometrisen tarpeen, jotta käsiteltyyn veteen jää pieni nitraattipitoisuus ja orgaanisen hiilen poistuminen vedestä olisi lähes täydellistä (Hall & Croll 1993, Khan & Spalding 2004).

Biologisten *in situ* -kunnostusmenetelmien haasteita ovat niiden hallittavuus, optimoinnin vaikeus sekä riskit kuten uusien haitallisten aineiden synty akviferiin käsitelytoimenpiteiden seurauksena. Jos orgaanista hiiltä jää käsiteltyyn pohjaveteen, se voi johtaa bakteerien kasvuun (Hall & Croll 1993) ja sulfaatin pelkistymiseen (Khan & Spalding 2004). Matějů et al. (1992). mukaan biologisen *in situ* -denitrifikaatiomenetelmän pääasiallinen haittapuoli on käsitellyn pohjaveden potentiaalinen bakteerikontaminaatio. Ongelmana voi olla myös hienoainesakvifereissa huokostilojen tukkeutuminen, joka johtuu pääasiassa denitrifikaation kaasutuotteista (Soares et al. 1989 ja 1991, Soares 2000 mukaan) ja/tai biomassan kasvusta (Hiscock et al. 1991). Soares et al:n (1989, 1991, Soares 2000 mukaan) laboratoriotutkimukset osoittivat etanolilla, formiaatilla, asetaatilla ja sakkaroosilla, että kaasujen muodostus oli pääsyy

maasuodattimien (sand packed columns) hienoainesmatriisiin tukkeutumiseen eikä niinkään biomassan kasvu. Khan ja Spalding (2003) sekä Nuttall (2002) puolestaan havaitsivat, että etanoli edistää epämieluisaa mikrobibiomassan liikakasvua, mikä vähentää akviferin permeabiliteettia. Khanin ja Spaldingin (2003) mukaan asetaatti toimii etanolia paremmin, koska akviferiin muodostuu vähemmän biomassaa.

Typpi poistetaan veden mukana. Typpikaasua liukenee veteen keskimäärin 20 mg N₂ l⁻¹. Vesi, joka on tasapainossa ilmakehän kanssa, sisältää n. 16 mg N₂ l⁻¹. Kyllästyspiste 20 mg N₂ l⁻¹ saavutetaan kohtuullisen nopeasti (Soares 2000).

Käsittelytekniikan valinta tehdään kohteille aina tapauskohtaisesti (Hiscock et al. 1991). *In situ* -kunnostukseen soveltuu pohjavesimuodostuma, jonka hydraulinen johtavuus on korkea, pohjavedenpinta on matalalla, pohjavedessä on sopiva geokemia sekä pohjavedessä esiintyy luontaisesti denitrifioivia bakteereja (Bates & Spalding 1998, Khan & Spalding 2003 mukaan).

3.1

Denitrifikaatioseinämät

Denitrifikaatioseinämät ovat osoittautuneet toimivaksi menetelmäksi pintavesistä peräisin olevan nitraatin poistamiseksi (Robertson & Cherry 1995, Robertson et al. 2000, Schipper & Vojvodic-Vukovic 2001). Seinämä rakennetaan orgaanisesta aineksestä (esim. sahanpuru), joka sijoitetaan kohtisuoraan pohjaveden virtaussuuntaa vastaan (Schipper & Vojvodic-Vukovic 2001, Schipper et al. 2004). Pohjaveden virtauksen tulee läpäistä huokoinen seinämä. Seinämän läpi kulkeutuvan nitraatin määrään vaikuttaa pohjaveden nitraattipitoisuus ja pohjaveden virtausnopeus (Schipper et al. 2004).

Reaktiivisen seinämän hiililähteen valintaan vaikuttavat paikalliset tekijät, kuten seinämän hydraulinen viipymäaika, permeabiliteettivaatimukset, kunnossapitotarve ja materiaalin saatavuus (Robertson et al. 2000). Mahdollisia seinämämateriaaleja ovat oljet (Boussaid et al. 1988, Soares & Abeliovich 1998), sanomalehtipaperi (Vолоkita et al. 1996a), raakapuuvilla (Vолоkita et al. 1996b, Wakatsuki et al. 1993), kasviöljy (Hunter et al. 1997), lehtikompostiaines (Robertson ja Cherry 1995), puulastut (Robertson et al. 2000) ja sahanpuru (Schipper & Vojvodic-Vukovic 2001, Schipper et al. 2004).

Robertson ja Cherry (1995) tutkivat *in situ* denitrifikaatiomenetelmiä, jossa nitraattilla pilaantunut vesi kulkeutuu passiivisesti reaktiivisen kerroksen läpi. Kokeissa käsiteltiin leirintäalueella sekä kesämökeillä syntyneitä jätevesiä. Reaktiivinen materiaali koostui kiinteästä orgaanisesta aineesta kutensahanpuruista. He kokeilivat kahta erilaista rakennelmaa. Ensimmäisessä rakennelmassa horisontaalinen silttinen hienohiekkakerros, jossa oli orgaanista ainesta (sahanpurua, kompostimateriaalia tai rukiin siemeniä) sijoitettiin vajovesivyöhykkeeseen n. 0,5–1 m likaveden imeytyskohdan alapuolelle. Silttistä materiaalia käytettiin sen ominaispidättymisen vuoksi. Tämän seurauksena silttinen kerros toimi myös tehokkaana hapen diffuusion esteenä. Toisessa rakennelmassa käytettiin vertikaalista seinämää (1,2 m leveä ja 0,6 m paksu), joka asennettiin osittain pohjavedenpinnan alapuolelle ja kohtisuoraan pohjaveden virtaussuuntaa vastaan. Seinämä koostui keskirakeisesta hiekasta ja karkeasta sahanpurusta (n. 20 til. %). Robertson et al. (2000) seurasivat näiden rakennelmien toimintaa seitsemän vuoden ajan.

Ensimmäisen vuoden aikana molemmissa menetelmissä saavutettiin 60–100 %:n nitraatinpoistotehokkuus. Alkuperäinen NO₃-N pitoisuus oli 125 mg l⁻¹. Robertsonin ja Cherryn (1995) mukaan horisontaalinen seinämä sopii hyvin tilanteeseen, jossa ravinnepitoista vettä imeytetään maaperään. Pystysuuntainen seinämä soveltuu paremmin paremmin tilanteisiin, joissa pyritään kunnostamaan aiemmin tapahtunutta pilaantumista. Seitsemän vuoden seuranta tutkimuksen aikana seinämien läpi kulkeutuvien vesien nitraattipitoisuudet vaihtelivat 4–400 mg NO₃-N l⁻¹ välillä, mikä

johtui hyvin erilaisista kohteista (pelto ja septisen säiliön jätevesi) (Robertson ym. 2000). Neljässä kohteessa nitraatinpoistotehokkuus vaihteli 58–91 %:n välillä. Jokaisessa niistä nitraatinpoisto jatkui koko seitsemän vuoden ajan. Kolmessa kohteessa (Killarney, Borden ja Long Point) rakennetun kerroksen tai seinämän hiilipitoisen materiaalin osuus oli 15–20 til. %, yhdessä kohteessa (North Campus) 100 %. Tekijät pitivät hiilipitoisen materiaalin osuuden vaihtelua syynä siihen, että kolmessa kohteessa nitraatinpoistonopeudet olivat pienempiä kuin North Campuksen kohteella. Sisään ja ulos tulevan veden kloridipitoisuuksia vertaamalla Robertson ym. päättelivät, että Long Pointin kohteessa noin 25 % nitraatin häviämisestä voisi johtua laimenemisestä. Muissa kohteissa laimeneminen oli vähäistä. Ammoniumpitoisuuksien kasvu oli rakenteissa ($<4 \text{ mg l}^{-1}$) paljon pienempää kuin nitraattipitoisuuksien väheneminen (45 mg l^{-1} asti). Tämän perusteella pääteltiin, että nitraatin väheneminen ei johtunut pääasiassa nitraatin dissimilatorisesta pelkistymisestä ammoniumiksi vaan denitrifikaatiosta ja mahdollisesti nitraatin assimiloitumisesta biomassaan.

Nitraatinpoistonopeus rakenteissa, joissa oli 15–20 til. % sahanpurua, oli $0,7\text{--}2,6 \text{ mg N l}^{-1} \text{ vrk}^{-1}$ ja $4\text{--}32 \text{ mg N l}^{-1} \text{ vrk}^{-1}$ rakenteissa, jossa oli 100 til. % puulastuja (Robertson et al. 2000). Tekijöiden laskelmien mukaan rakenteissa olevasta hiilestä kului 6–7 vuoden kokeiden aikana denitrifikaatioon vain 2–3 %. Hiiltä kuluu myös muihin reaktioihin, kuten aerobiseen hapettumiseen, ylimääräisen liuenneen orgaanisen aineen (DOC) huuhtoutumiseen ja mahdollisesti sulfaatin pelkistymiseen. Nämä prosessit huomioiden 6–7 vuoden kokeiden aikana seinämien alkuperäisestä hiilestä oli kulu- nut suhteellisen pieni osuus (10–20 %). Kairausnäytteiden perusteella rakennelmissa (Killarney sahanpuru ja North Campuksen puulastukate) ei havaittu biomassan kasaantumista eikä rakenteiden läpäisevyyden heikentymistä. Näin ollen nitraatinpoistotehokkuus ei merkittävästi heikennyt seurantajakson aikana, joten seinämiä voisi helposti suunnitella toimimaan vuosikymmenen tai pidemmänkin aikaa ilman hiilen lisäystä. Robertson ym. (2000) esittivät maastokokeidensa perusteella, että jätesselluloosaa sisältävät reaktiiviset seinämät tarjoavat pitkäkestoisen, passiivisen, *in situ* nitraatinpoistomenetelmän.

Schipper et al. (2004) tutkivat denitrifikaatioseinämän (hiilenlähteenä sahanpuru) toimintaa akviferissä, joka koostui karkeasta hiekasta. Nitraattipitoisuus oli seinämän ylävirran puolella $21\text{--}39 \text{ mg N l}^{-1}$, seinämässä $0\text{--}2 \text{ mg N l}^{-1}$ ja alavirran puolella $19\text{--}44 \text{ mg N l}^{-1}$. Merkkiainekokeen perusteella selvisi, että alle 4 % akviferin pohjavedenvirtauksesta meni seinämän läpi. Seinämän hydraulinen johtavuus oli $0,48 \text{ m vrk}^{-1}$, kun se oli ympäröivässä akviferissä $65,4 \text{ m vrk}^{-1}$. Vaikka seinämän huokoisuus oli 20 % suurempi kuin akviferin, akviferin hydraulinen johtavuus oli yli 140 kertaa suurempi kuin seinämän johtavuus. Schipper ym. totesivat, että huokosten suhteellinen osuus oli nähtävästi muuttunut. Sahanpuru oli saattanut tukkia hiekkarakeiden välisiä huokosia ja näin vähentänyt pohjavedenvirtaukselle käytettävissä olevia huokosia. Vaihtoehtoisesti maaperässä olleet ohuet siltti- ja savilinssit saattoivat sekoittaa rakentamisen yhteydessä hyvin lajittuneiden ainesten kanssa vähentäen seinämän vedenläpäisevyyttä. Tekijöiden mukaan denitrifikaatioseinämät voivat olla edullisia menetelmiä pohjavedessä olevan nitraatin poistamiseen, mutta ne eivät ehkä ole käyttökelpoisia karkean aineksen akvifereissä, missä edullinen rakennusmenetelmä voi johtaa hydraulisen johtavuuden merkittävään alenemiseen.

Orgaanisia kemikaaleja sisältävien vesiliuosten imeytys

Denitrifikaation stimuloimiseen on hyvin tuloksin käytetty elektroninluovuttajina veteen liuotettuja tai sekoitettuja orgaanisia hiilenlähteitä kuten metanolia, glukosia, etanolia ja asetaattia (Her & Huang 1995, Bandpi et al. 1999, Zhao et al. 1999, Santos et al. 2004 mukaan).

3.2.1

Kaksoiskaivosysteemi

Kaksoiskaivosysteemissä ravinteiden pumppaus tapahtuu syöttöputken kautta. Käsitelty vesi erotetaan pumppausputken kautta (Hiscock et al. 1991). Tekniikkaa testasivat mm. Kruithof et al. (1985, Hiscock et al. 1991 mukaan) soramuodostumassa Alankomaissa. Pohjavettä, jonka happipitoisuus oli 8,5 mg l⁻¹ ja nitraattipitoisuus 18,1 mg N l⁻¹, sekoitettiin metanolin (49 mg l⁻¹) kanssa ja syötettiin akviferiin nopeudella 20 m³ h⁻¹. Pumppauskaivo sijaitsi 25 m:n päässä syöttökaivosta ja siitä pumpattiin vettä 33 m³ h⁻¹. Nitraattipitoisuuden lasku alkoi 12 vrk:n jälkeen. Kun kokeen alkamisesta oli kulunut 18 vrk:ta, nitraattipoistuma oli 30 %. Kokeen lopussa (22 vrk:n jälkeen) ilmeni kaksi ongelmaa; käsitellyn veden nitriittipitoisuus nousi pitoisuudesta 0 mg N l⁻¹ pitoisuuteen 0,17 mg N l⁻¹ ja kahden kaivon välinen pohjavedenpinnan gradientti kasvoi 10 m:llä. Toisessa kokeessa metanolia annosteltiin joka toinen päivä 85 mg l⁻¹, jolloin nitraattia poistui pohjavedestä noin 50 %. Kaivon tukkeutumisongelmaa ei voitu välttää tälläkään tavoin. Kruithof et al. (1985, Hiscock et al. 1991 mukaan) päättelivät näiden kokeiden perusteella, että nitraatin poistolla on potentiaalia, mutta käytännössä kaivojen tukkeutuminen pitäisi pystyä estämään.

Vastakohtana edelliselle ovat Chalupan (1985, Hiscock et al. 1991 mukaan) kokeet hiekka- ja soramuodostumassa entisessä Tšhekkoslovakiassa, joissa tukkeutumista ei tapahtunut. Imeytysanturi sijoitettiin 5,5 m:n syvyyteen hienohiekkakerrokseen ja 15 m:n etäisyydelle pumppauskaivosta. Pumppaus- ja imeytysnopeudet olivat 23,4 m³ h⁻¹. Pohjaveden alkuperäinen nitraattipitoisuus oli 14 mg N l⁻¹ ja etanolia annosteltiin 24 mg l⁻¹, jolloin saavutettiin keskimäärin 97 % nitraatinpoisto. Nitriittipitoisuudet vaihtelivat välillä 0,02–0,3 mg l⁻¹. Denitrifioivien bakteerien lukumäärä kasvoi pumputuksessa pohjavedessä käsittelyä edeltäneestä 1,3*10³ l⁻¹ etanoliannostuksen aikaiseen 1,8*10⁵ l⁻¹. Viiden kuukauden kokeen aikana akviferissä ei tapahtunut orgaanisen aineen aiheuttamaa tukkeutumista. Chalupa (1985) arvioi, että osa biomassasta poistuu denitrifioivien bakteerien toimesta.

3.2.2

Daisy

”Daisy”- eli päivänkakkara-denitrifikaatiosysteemi on kaksoiskaivomenetelmän variaatio, jossa imeytyskaivot sijaitsevat samankeskisesti pumppauskaivon ympärillä (Hiscock et al. 1991). Janda et al. (1988) suorittivat täyden mittakaavan tutkimuksen pohjavesimuodostumassa nykyisen Tsekin tasavallan alueella. Muodostuma koostui pääasiassa hiekasta ja sorasta. Kahdentoista-viidentoista metrin etäisyydellä pumppausputkesta oli neljä imeytysputkea, jotka ulottuivat 17 m syvyydelle maanpinnasta. Keskimmaisesta putkesta pumpattiin pohjavettä n. 20 m³ h⁻¹, jonka nitraattipitoisuus oli 20–25 mg N l⁻¹. Veden viipymä imeytysputkista pumppausputkeen oli 1–2 vrk.

Denitrifikaation stimuloimiseen kokeiltiin kahta eri tapaa. Ensimmäisessä kokeessa stoikiometrinen määrä etanolia (jossa 5 % metanolia), imeytettiin pohjaveteen. Käsittely johti alhaiseen 25 %:n nitraatinpoistumaan, ja käsiteltyyn veteen jäi jäljelle 8 mg l⁻¹ etanolipitoisuus. Lisäksi imeytysputkien ympäristöön syntyneiden anaero-

bisissa oloissa muodostui rikkivetyä. Janda et al. (1988) mukaan epäonnistuneet tulokset johtuivat siitä, että etanoli ei päässyt sekoittumaan akviferissä riittävästi. Näin osa vedestä jäi denitrifioitumatta kun taas imeytysputkien lähellä etanolia oli yli stoikiometrisen määrän.

Toisessa kokeessa pumpattu pohjavesi imeytettiin uudelleen imeytysputkiin $1,8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Tällä tavalla pyrittiin tehostamaan orgaanisen hiilen leviämistä laajemmalle alueelle, erityisesti kohti pumppausputkea. Veden kierrätyksellä myös laimennettiin etanolipitoisuutta, millä haluttiin estää anaerobisten olosuhteiden syntyminen imeytysputkien ympärillä. Nitraatinpoistotehokkuus kohosi 40 %:iin 141 vrk:n pituisen kokeen aikana eikä etanolia havaittu enää käsitellyssä vedessä. Nitriittipitoisuus kasvoi $0,13 \text{ mg N l}^{-1}$. Jotta päästäisiin lähemmäksi talousveden laatuvaatimuksia, Janda et al. (1988) ehdottivat, että imeytysputkien väliin asennettaisiin neljä putkea lisää tehostamaan denitrifikaatiota. Vesi tulisi vielä jälkikäsitellä bakteerien ja orgaanisen aineen suodatuksella, desinfiomalla sekä residuaalisella nitriitin poistolla. Tässä kokeessa ei todettu tukkeutumista, joka olisi rajoittanut menetelmän toimivuutta.

Mercado et al. (1988) käyttivät myös Daisy-systeemiä Israelissa tekemässään tutkimuksessaan. Tutkimuskohteessa oli vanha kaivo, jonka arvioitu syvyys oli 90–100 m. Pohjavedenpinta oli n. 49 m syvyydellä maanpinnasta. Pohjaveden nitraattipitoisuus oli kaivossa $14,5 \text{ mg N l}^{-1}$. Tutkimuskohteessa asennettiin kolme ohutta imeytyskaivoa vähintään 86 m:n syvyydelle vanhan kaivon ympärille. Kaksi kaivoista oli 15 m ja yksi 25 m etäisyydellä vanhasta kaivosta. Pohjavesimuodostuma oli erittäin heterogeeninen sekä kemialtaan että litologialtaan (hiekk- ja savikerroksia). Denitrifikaation stimuloimiseksi vanhasta kaivosta pumpattuun pohjaveteen lisättiin sakkaroosia. Sakkaroosia annosteltiin 50 mg l^{-1} eli hieman yli stoikiometrisen tarpeen. C:N-suhde oli 1,3 (mooleina). Sakkaroosia imeytettiin pulsseittain (12 h:n välein) ja vettä jatkuvasti. Näin pyrittiin varmistamaan orgaanisen hiilen kulkeutuminen akviferiin ja minimoimaan putken siivilän ympärille muodostuvan biomassan määrä ja siitä seuraava huokosten tukkeutuminen. Pulssittaisella annostuksella pyrittiin stimuloimaan nitraatin kulutusta respiraation kautta biomassan muodostumisen sijaan. Keskuskaivosta pumpattiin pohjavettä $50\text{--}60 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

Koe kesti 2 kk, jona aikana saavutettiin 10 % vähemmän nitraattipitoisuudessa sakkaroosin kuluessa lähes sataprosenttisesti. Prosessin onnistumista rajoitti vain yhden imeytysputken toimiminen kunnolla. Kaksi muuta putkea tukkeutuivat tai eivät olleet hydraulisessa yhteydessä pumppauskaivon kanssa. Muodostuman yläosassa olevien savikerrosten vuoksi hydrologisesti suljetut olot pumppausputken ympärillä estivät denitrifikaationprosessissa syntyneiden kaasujen (N_2 ja CO_2) vapautumisen akviferistä. Kaasujen akkumuloituminen aiheutti huokosten tukkeutumista. Mercado et al. (1988) epäilivät, että biomassan muodostuminen saattoi myöhemmin aiheuttaa akviferin tukkeutumista erityisesti imeytysputkien ympärillä. Lisäksi sakkaroosia kului todennäköisesti muihin mikrobiologisiin prosesseihin kuin denitrifikaation. Mercado et al. (1988) päättelivät tästä esitutkimuksesta, että koska yhden imeytysputken nitraatinpoistotehokkuus oli 10 %, viiden tai kuuden putken systeemi, joista syötettäisiin asetaattia tai etanolia, kykenisi poistamaan esim. pohjavedessä olevan $22,6 \text{ mg N l}^{-1}$ nitraattipitoisuuden 50 %:sti. Akviferin savikerrokset ovat Daisy-systeemin käytölle epäedullisia, koska ne rajoittavat kaasujen kulkeutumista ylöspäin. Imeytysputkien tukkeutumista voidaan huomattavasti vähentää syöttämällä orgaanista ainetta pulsseittain. Imeytys- ja pumppausputkien välillä olisi hyvä olla havaintoputkia näytteenottoa sekä akkumuloituneiden kaasujen vapautumista varten.

Khan ja Spalding (2003) tutkivat Daisy-menetelmää hiekka-sora-akviferissä Nebraska, Yhdysvalloissa. Akviferin kyllästyneen vyöhykkeen paksuus oli noin 12 m ja sen keskimääräinen vedenjohtavuus 88 m d^{-1} . Pohjavedenpinta oli matalalla ($2,4 \text{ m}$ syvyydellä maanpinnasta). Pumppauskaivon ympärillä oli kahdessa kehässä yhteensä kahdeksan imeytyskaivoa. Ulkokehä oli n. 12 m ja sisäkehä n. 6 m etäi-

sydellä pumppauskaivosta. Kunkin imeytyskaivon siivilät olivat akviferin pohjan läheisyydessä 11,6–14,6 m maanpinnasta. Ulkokehän imeytyskaivoja käytettiin orgaanisen aineen syöttöihin ja sisäkehän imeytyskaivoihin syötettiin ajoittain vetyperoksidia (H_2O_2) residuaalisen hiilen, nitriitin ja mikrobibiomassan poistamiseksi. Pumppauskaivo toimi jatkuvasti. Aluksi hiilenlähdettä (etanoli; pitoisuudessa 50 mg C l^{-1}) ja nitraattipitoista vettä (n. 40 mg N l^{-1}) syötettiin jatkuvasti yhteen ulkokehän imeytyskaivoista C:N-suhteella 1,25 (suhteellisina massoina). Nitraattipitoisuus laski merkittävästi 100 h imeytysten käynnistyksen jälkeen. Täydellinen nitraatinpoiston tehokkuus saavutettiin 150 h jälkeen syvyyksillä, joihin etanolia oli syötetty. Imeytyskaivo oli kuitenkin toimintakelvoton jo 240 h imeytysten aloituksesta paksun mikrobibiomassan aiheuttaman tukkeutumisen vuoksi.

Seuraavassa vaiheessa etanolia syötettiin pulsseittain. Imeytykset tehtiin neljässä imeytyskaivossa, joihin syötettiin vuorotellen nitraattipitoista vettä, etanolia sekä nitraattivapaata vettä kaivojen huuhtelemista varten kerran vuorokaudessa kussakin imeytysputkessa: 25 min nitraattivapaan veden syöttö huuhtelua varten, 55 min etanolipitoisen 500 mg C l^{-1} veden syöttö, 25 min nitraattivapaan veden syöttö huuhtelua varten ja 4,25 h nitraattipitoisen veden syöttö. Pumppauskaivon nitraattipitoisuus laski 35 % imeytyskaivojen pitoisuuksiin verrattuna. Denitrifikaatiovyöhykkeellä DOC-pitoisuudet kohosivat merkittävästi (n. 25 mg C l^{-1}), mikä indikoi syötetyn etanolin ylittäneen mikrobien metaboliakapasiteetin. Liiallinen DOC-pitoisuus johti nitraatin pelkistymisen jälkeen sulfaatin pelkistymiseen. Imeytyskaivot eivät tukkeutuneet, mutta pumppauskaivossa havaittiin kolmen viikon imeytyksen aikana osittaista tukkeutumista. Tulokset osoittivat, että etanoli edisti mikrobien kasvua, joka voi johtaa imeytyskaivojen ja akviferin tukkeutumiseen. Etanolin sijasta hiilenlähteenä kokeiltiin myös kokeen loppuvaiheessa asetaattia, sillä Matějůn et al. (1992) ja Constantin ja Fick (1997) mukaan asetaatin aiheuttama mikrobibiomassa kasvu on vain kolmasosa etanolin vastaavasta. Asetaatin imeytykset suoritettiin samalla tavalla kuin etanolin, mutta asetaattia syötettiin vähemmän (350 mg C l^{-1}). Pumppauskaivon nitraattipitoisuus laski 45 %. Kun imeytyskaivojen määrä lisättiin täyteen kahdeksaan, nitraatin poiston tehokkuus parani noin 65 %:in (pumppauskaivossa nitraattipitoisuus oli tällöin $13\text{ mg NO}_3\text{-N l}^{-1}$). Pohjaveden DOC-pitoisuuksia seurattiin tarkasti ja asetaattipitoisuutta säädettiin tulosten mukaan, jotta käsiteltyyn veteen jäisi pieni nitraattipitoisuus. Havaittiin, että pumppauskaivoon virtasi käsittelemätöntä vettä imeytysvyöhykkeen ulkopuolelta, joten imeytyskaivojen siivilöiden pituus kaksinkertaistettiin. Näiden muutoksen myötä nitraatinpoistontehokkuus oli tutkimusten lopussa 72 %.

3.2.3

Nitredox

Braester ja Martinell (1988) kehittivät Daisy-systeemistä kehittyneemmän version, maanalaisen Nitredox-menetelmän. Tässä menetelmässä jokaisen pumppausputken ympärillä on useita imeytysputkia kahdessa kehässä. Uloimmalla kehällä olevien imeytyskaivojen kautta syötettiin vettä ja etanolia, jolloin uloimmalla kehällä käynnistyi denitrifikaatio. Sisäkehällä olevia imeytysputkia käytettiin tämän pelkistetyn veden hapettamiseen – imeytysputkiin syötettiin hapetettua vettä, jolloin pohjavedessä ollut typpikaasu vapautui ja jäännösnitriitti, rauta ja mangaani hapettuivat ja em. metallioksidit saostuivat. Tekniikkaa kokeiltiin onnistuneesti soramuodostumassa Bisambergissa, Itävallassa. Muodostumaan asennettiin kolme pumppausputkea ja 16 pelkistysputkea, joista uloimmat olivat 18 m:n päässä ja sisemmät 10 m:n päässä pumppausputkista. Pohjaveden havaintoputkia oli sekä putkistokehien sisä- että ulkopuolella. Yleensä akviferit ovat heterogeenisiä, joten *in situ* tapahtuvia prosesseja tulisi pystyä kontrolloimaan jokaisen pumppausputken ympärillä. Braesterin ja

Martinellin (1988) tutkimuksessa imeytysputkikehien ulkopuolella, välissä ja pumppausputken lähellä oleviin havaintoputkiin oli asennettu redox-elektrodeja, joiden avulla pystyttiin säätämään käsittelytoimenpiteitä. Automaattinen koneisto hoiti pumppaukset sekä imeytys- että pumppausvaiheissa. Pohjaveden nitraattipitoisuus laski 22,6 mg N l⁻¹ pitoisuuteen 5,7 mg N l⁻¹ ja nitriittipitoisuus pysyi arvossa 0,01 mg N l⁻¹. Orgaanisen aineen, raudan tai mangaanin saostumisen (redox-olosuhteiden muutoksen vuoksi) aiheuttamaa akviferin tukkeutumista ei havaittu pelkistävien ja hapettavien kehien luona.

3.2.4

Reaktiivinen vyöhyke CIS-menetelmällä

Gierczah et al. (2007) testasivat pilot-mittakaavan tutkimuksessa läpäisevän reaktiivisen seinämän (permeable reactive barrier, PRB) sovellutusta Kanadassa (Baden, Ontario). Käsittelyvyöhykkeen korkean vedenjohtavuuden sekä syvyyden (30–40 m) vuoksi perinteistä reaktiivista seinämää ei voitu rakentaa, joten he käyttivät Cross-Injection Scheme (CIS) menetelmää, jossa pumppauskaivon ympärille asennettiin kahdeksan kaivoa, joista kaksi olivat imeytys-pumppauskaivopareja sekä loput kuusi olivat havaintoputkia. He käyttivät hiilenlähteenä asetaattia, jota syötettiin 35 mg l⁻¹ 185 ml min⁻¹ akviferiin. Pumppauskaivosta pumpattiin vettä 9,5 m³ h⁻¹ n. 9 h jokaisella imeytyskerralla, joten systeemi toimi passiivisesti 95 % ajasta. Pumppausaika oli riittävä, jotta imeytetty vesi ehti kulkeutua pumppauskaivoon. Imeytyskaivon siivilässä oli vähän reikiä (10 kpl), jotta asetaatti leviäisi tasaisesti kaikille syvyyksille.

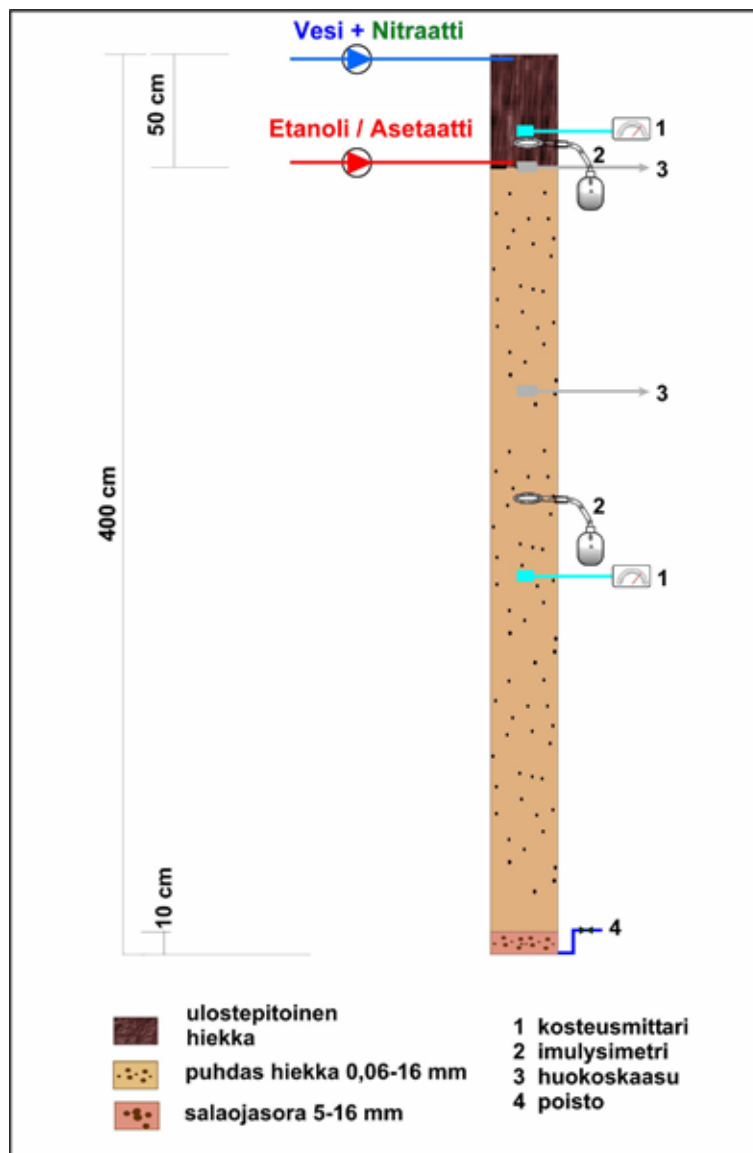
Asetaattia imeytettiin neljässä vaiheessa, joissa imeytyspulssien väli oli 7–11 vrk, koko koe kesti 126 vrk. Vaiheessa I asetaattia imeytettiin 35 mg l⁻¹, syötetyn asetaatin ja pohjaveden typen suhde oli 0,7 (mooleina), kun asetaattia syötettiin hieman alle stoikiometrisen tarpeen (C:N 0,83) ja pumppauskaivo pumppasi pohjavettä 26 m³ min⁻¹. Nitraatti pelkistyi 43–70 %:sti ja muodostui nitriittiä, joten asetaattia oli liian vähän. Vaiheessa II pumppausta nostettiin 70 m³ min⁻¹, asetaattia imeytettiin kuten ensimmäisessä vaiheessa. Pumppausnopeuden kasvattaminen heikensi nitraatin pelkistymistä. Nitriittipitoisuus kuitenkin laski. Nitraattipitoisuus nousi lähtötasolle, vaikka asetaatin kulutus jatkui. Tästä Gierczah et al. päättelivät, että pumppaus toi koko ajan lisää nitraattia asetaatinimeytyksen piiriin, joten elektroninluovuttajia oli jälleen liian vähän. Vaiheessa III asetaattipitoisuutta nostettiin noin kaksinkertaiseksi verrattuna stoikiometriseen tarpeeseen (C:N 1,3–1,8) ja pumppausnopeus jatkui korkeana (73–83 m³ min⁻¹). Nitraatin trendi oli laskeva ja nitriittipitoisuudet olivat alhaisia, mutta nitraatin pelkistyminen ei kuitenkaan ollut täydellistä missään havaintoputkessa. Vaiheessa IV pumppausnopeus laskettiin n. 20 m³ min⁻¹, asetaattipitoisuus oli suunnilleen sama kuin kolmannessa vaiheessa (C:N 1,2–1,5). Nitraattipitoisuudet laskivat selvästi koko vettä hyvin johtavassa vyöhykkeessä eikä nitriittiä muodostunut. Asetaattipulssit stimuloivat denitrifikaatiota akviferin hyvin vettä johtavalla vyöhykkeellä ja vedenottamalla nitraattipitoisuus laski 50 % käsitellyssä vyöhykkeessä. Nitraatin pelkistymisen yhteydessä ei tapahtunut epätoivottuja sivuvaikutuksia (sulfaatin pelkistys, käsitellyn veden liiallinen asetaattipitoisuus). Pulsseittain tehdyillä imeytyksillä pyrittiin vähentämään kaivon ja akviferin tukkeutumista biomassan akkumuloitumisen seurauksena. Tässä kokeessa imeytyspumppaus oli aktiivinen vain 5 % ajasta, kun aikaisemmissa tutkimuksissa pulsseittain tehdyt imeytykset ovat toimineet 25–50 % ajasta (Hamon & Fustec 1991, Khan & Spalding 2004).

NITROS-projektin esi- ja in vitro-tutkimukset

NITROS-projekti käynnistyi esitutkimuksella, jossa laboratoriotutkimuksessa verrattiin viittä eri hiilen lähdettä, kaliumformaattia, natriumasetaattia, etanolia, natriumlaktaattia ja kalsiummagnesiumformaattia, denitrifikaation kiihdyttäjinä. Turkiseläinten ulostetta sisältävää maata laitettiin seerumipulloihin, joihin lisättiin kutakin orgaanista ainetta. Seerumipullokokeissa tehokkaimmin denitrifikaatiota stimuloineet hiilenlähteet etanoli ja asetaatti valittiin jatkotutkimukseen.

In vitro -tutkimukset aloitettiin elokuussa 2005. Tutkimukset suoritettiin maasuodatinpylväissä, joiden avulla pyrittiin simuloimaan *in situ* -olosuhteita ja optimoimaan maaperässä tapahtuvaa denitrifikaatiota alhaisessa lämpötilassa ($6\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$) testaamalla syötettävän etanolin ja asetaatin eri määriä (kuva 2).

Maasuodatinpylväät koostuivat hiekasta ja sorasta sekä pintaosaltaan turkistarhalta haetusta ulostepitoisesta maasta. Kokeissa käytettiin viittä maasuodatinpylvästä, joihin syötettiin aluksi vettä sekä myöhemmin nitraattipitoista vettä ($100\text{ ja }200\text{ mg NO}_3\text{ l}^{-1}$). Kahteen suodattimista syötettiin lisäksi etanolia ja kahteen asetaattia, viides suodatin toimi vertailusuodattimena, johon syötettiin vain vettä sekä nitraattipitoista

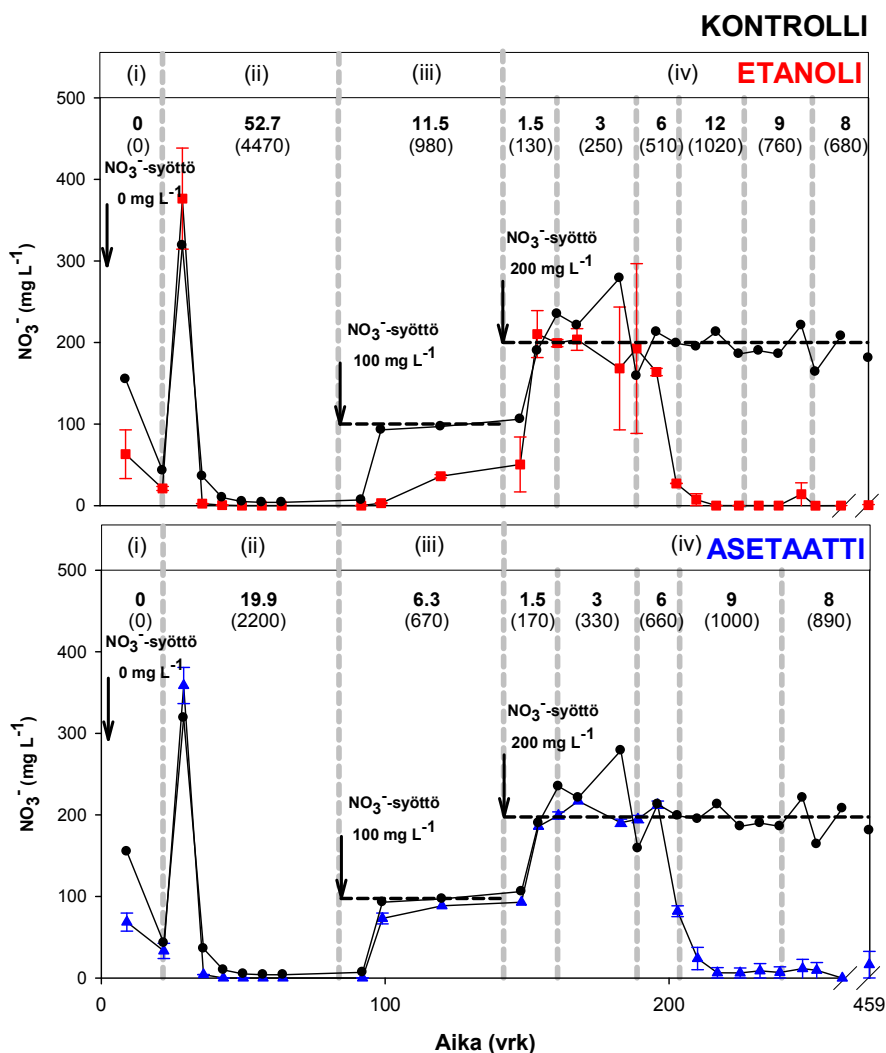


Kuva 2. Suomenojan *in vitro* mittakaavan maasuodatinpylväiden rakenne (SYKE 2007). Maasuodattimet olivat neljä metriä korkeita kolonneja, joiden halkaisija oli 30 cm. Pohjalla oli 10 cm karkeaa soraa (5–16 mm), jonka päällä 3,4 m:n kerros seulottua ja pestyä hiekkaa (0,06–0,16 mm). Hiekka koostui pääasiassa graniidioriitista ja humuspitoisuus oli 0,5 %. Kolonnien pintaosassa oli 50 cm:n kerros turkistarhalta haettua ulostepitoista hiekkaa, pinta oli eristetty polyeteenikalvolla. Kussakin kolonnissa oli kaksi imulysimetriä, kaksi huokoskaasuputkea muodostuvan kaasun mittaamista varten sekä kaksi kosteusmittaria (Martin et al. 2008).

vettä. Kokeen kussakin vaiheessa denaturoidun etanolin ja kaliumasetaatin pitoisuudet syöttövedessä pidettiin vakioina. Suodattimet ja liuossäiliöt suljettiin 6 cm paksun vaahtomuovin sisään ja kokonaisuus jäähdytettiin kylmälaitteella $6\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilaan, jota pidettiin yllä kokeen 459 vrk ajan.

Vesinäytteet otettiin suodattimien pohjalta. Huokoskaasun O_2 - ja CO_2 -pitoisuudet mitattiin Dräger kaasudetektorilla kahdelta syvyydeltä (kuva 2). Suodosveden sähkönjohtokyky, redox-potentiaali, liuennut happi ja pH mitattiin monielektrodikenttämittarilla (YSI 556 MPS) (Martin et al. 2008).

Kokeen alussa kaikkiin suodattimiin syötettiin vain vettä (jakso i), jolloin nitraattipitoisuus nousi kaikissa suodoksissa (kuva 3). Havaittu nousu osui ajallisesti yksiiin merkkiainekokeissa saatujen viipymien kanssa; asetaatti- ja etanolisuodattimissa 12 vrk, vesisuodattimessa 8 vrk. Orgaanisen hiilen (etanoli tai asetaatti) syötön alettua (jakso ii; vrk 29) nitraattipitoisuudet kohosivat tilapäisesti kaikissa kolonneissa. Asetaatti- ja etanolisuodattimien suodoksissa mitattiin vesisuodatinta alhaisempia nitraattipitoisuuksia sekä nitriittiä. Molemmat seikat viittaavat siihen, että hiililäyksen saaneet suodattimet denitrifioivat jo kokeen alkuvaiheessa.



Kuva 3. Suomenojan *in vitro* -mittakaavan jatkotutkimuksen kahden etanolikolonnin ja kahden asetaattikolonnin nitraattipitoisuuden keskiarvot sekä kontrollikolonnin nitraattipitoisuudet suodosvesinäytteistä. Jakso i: ei orgaanisen aineen (etanoli/asetaatti) lisäystä Jakso ii: orgaanisen aineen lisäys etanoli- ja asetaattikolonneissa, mutta ei nitraatinlisäystä Jakso iii: nitraatinlisäys 100 mg l^{-1} (musta katkoviiva) Jakso iv: nitraatinlisäys 200 mg l^{-1} . Luvut jokaisessa jaksossa edustavat kyseisen jakson aikaista C:N suhdetta (suhteelliset massat) ja sulussa olevat luvut syötetyn etanolin tai asetaatin pitoisuutta (mg l^{-1}) (Martin et al. 2008).

Kokeen 84. päivänä (jakso iii) aloitettiin nitraattipitoisen (100 mg NO₃ l⁻¹ eli 23 mg NO₃-N l⁻¹) veden syöttö kaikkiin suodattimiin. Viiveen jälkeen nitraattipitoisuudet kohosivat jokaisessa suodattimessa. Asetaattisuodattimessa suodosveden nitraattipitoisuus oli 89 % kontrollin vastaavasta (kokeen 120. vrk). Etanolisuodattimissa nitraattipitoisuudet kohosivat jäaden asetaattisuodattimissa mitattuja pitoisuuksia huomattavasti alemmalle tasolle (etanoli- ja asetaattikolonneissa eri C:N suhde). Kontrollisuodatinta alhaisemmista nitraattipitoisuuksista huolimatta asetaatti- ja etanolikolonit olivat ilmeisesti vielä tässä vaiheessa liian aerobisia tai denitrifioiva mikrobipopulaatio ei ollut kyllin suuri tehokkaan denitrifikaation saavuttamiseksi. Tähän viittaa myös samanaikaisesti havaittu nitriittipitoisuuksien kohoaminen asetaattia tai etanolia saaneiden suodattimien suodoksissa.

Kokeen 142. päivänä (jakso iv) nitraatin syöttöpitoisuus nostettiin 200 mg l⁻¹:an (46 mg NO₃-N l⁻¹). Tämä vastasi maastotutkimukseen valitun alueen, jolla menetelmää tultaisiin myöhemmin testaamaan täydessä mittakaavassa, pohjaveden nitraattipitoisuuksia. Samalla syöttöliuosten C:N-suhde säädettiin etanoli- ja asetaattisuodattimissa 1,5:een (suhteelliset massat). Etanolisuodattimissa nitraattipitoisuudet nousivat kontrollisuodattimen pitoisuuksien tasolle kymmenen päivän kuluessa. Kun syöttöliuosten C:N-suhde säädettiin 6:een (päivä 189), denitrifikaatio kiihtyi huomattavasti sekä etanoli- että asetaattisuodattimissa. Kahden viikon kuluttua (päivä 203) C:N-suhteen nostosta suodosvesien nitraattipitoisuudet olivat 14 % etanolisuodattimissa ja asetaattikolonneissa 41 % kontrollikolonin pitoisuuksiin suhteutettuna. Tämän jälkeen syöttöveden C:N-suhde vaihteli testiluontoisesti välillä 8–12, jolloin nitraattipitoisuudet olivat alhaisia tai alle määritysrajan sekä etanoli- että asetaattisuodattimien suodoksissa. Kontrollikolonin suodoksen nitraattipitoisuudet olivat läpi kokeen (459 vrk) samaa luokkaa kuin syötetty nitraattipitoisuus.

Suodosten TOC-pitoisuudet (total organic carbon, kokonais orgaaninen hiili) kohosivat odotetusti kokeen alkuvaiheessa, kun etanolin ja asetaatin syöttöpitoisuudet olivat erittäin korkeita. TOC-pitoisuudet laskivat kun syöttöveeseen lisättiin nitraattia ja kun syöttöveden etanoli- ja asetaattipitoisuuksia samanaikaisesti vähennettiin. Kokeen loppuvaiheessa (päivä 203–459) C:N-suhteilla 6–12 suodoksissa mitattiin jälleen korkeampia TOC-pitoisuuksia.

Hiekkasuodatinkokeiden perusteella luontaista denitrifikaatiota on mahdollista kiihdyttää alhaisessa lämpötilassa (6 °C) lisäämällä etanolia tai asetaattia bakteerien hiilen- ja energianlähteeksi. Turkistarhan ulostepitoisen maan luontainen denitrifikaatiopotentiaali tarjoaa hyvän lähtökohdan nitraatilla pilaantuneen kunnostukselle. Etanoli osoittautui hieman asetaattia tehokkaammaksi denitrifikaation stimuloijaksi ja C:N-suhteella 6–9 etanolikolonneissa muodostui vähemmän nitriittiä kuin asetaattikolonneissa. Etanolisuodattimien denitrifikaatio oli tehokasta varsin alhaisessa pH:ssa (noin 5,5).

NITROS-hankkeen kylmissä olosuhteissa tehdyissä hiekkasuodatinkokeissa tarvittiin korkeampi C:N-suhde hyvän nitraatipitoistotehokkuuden saavuttamiseksi kuin aiemmissa, lämpimämissä olosuhteissa etanolilla ja asetaatilla tehdyissä tutkimuksissa. Esimerkiksi Mohseni-Bandpi & Elliott (1999) tutkimuksissa C:N suhde oli 2,35, Gomez et al. 2000 C:N 1,08 ja Santos et al. 2004 C:N 1,0, kun hiilenlähteenä käytettiin etanolia.

Hiekkasuodatinkokeiden perusteella toteuttiin täyden mittakaavan *in situ* -maastotutkimus vuosien 2005–2008 aikana. Tämän tutkimuksen suoritus, tulokset ja johdopäätökset kuvataan tässä raportissa.

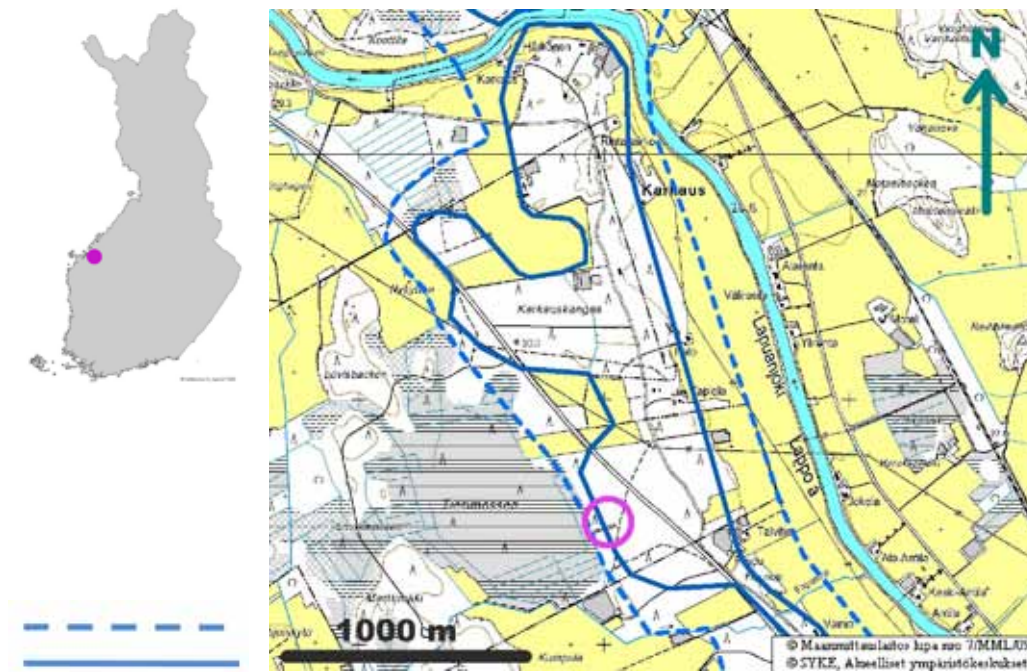
4 Aineisto ja menetelmät

4.1

Tutkimusalue

NITROS-projektin täyden mittakaavan maastotutkimus tehtiin Veljekset Talvitien turkistarhalla Uusikaarlepyyssä Etelä-Pohjanmaalla. Maastotutkimuskohde sijaitsee Karkauskankaan I-luokan pohjavesialueen eteläisessä osa-alueessa (pohjavesialueen nro 1089351 B) Lapuanjoen vesistöalueella (vesistöalueen nro 44; kuva 4; SYKE 2006). Alueella ei ole vedenottamoita (SYKE 2006).

Kyseessä oleva Veljekset Talvitien turkistarha on kooltaan pieni, ja sillä sijaitsee kaksi n. 90 m pitkää varjotaloa. Tarhat on rakennettu vuosina 1987–1988. Tarhaustointia harjoitettiin noin 20 vuoden ajan syksyyn 2006 saakka. Tänä aikana tarhalla oli eläimiä osan vuotta; kesästä marras-joulukuuhun. Vuodesta 2007 tarha on ollut tyhjiään.



Kuva 4. NITROS-projektin maastokohde sijaitsee Pohjanmaalla Uusikaarlepyyn kunnassa, I-luokan pohjavesialueella (pohjavesialueen numero 1089351 B) (SYKE, Maanmittauslaitos lupa nro 7/MML/09, muokattu).

4.1.1

Karkauskankaan pohjavesialueen ominaisuudet

Karkauskangas on rantavoimien voimakkaasti muokkaaman pitkittäisharjun osa, joka kulkee lähes pohjois-eteläsuuntaisesti. Harju on laakea selänne, jota peittävät paksut laajalle ulottuvat hiekkakerrokset. Karkauskankaan harjujakso on osittain kerrostunut kallioperän heikkousvyöhykkeeseen. Lapuanjoki virtaa Karkauskankaan harjujakson poikki ja jakaa muodostuman kahteen osa-alueeseen, pohjoiseen osaan A ja eteläiseen osaan B (kuva 4).

Harjujakso on pääasiassa hiekkaa, pohjoisosassa on syvemmällä karkeampaa ainesta. Pohjaveden päävirtausuunta on harjujakson pohjoisosassa pohjoisesta etelään kohti Lapuanjokea ja harjujakson eteläosassa etelästä pohjoiseen myös kohti Lapuanjokea. Harju on vettä ympäristöönsä purkava eli antiklininen harju, pohjavettä purkautuu pääasiassa Lapuanjokeen. Harjujakson pohjoisosassa pohjavedenpinta on n. 1–4 m syvyydellä maanpinnasta, eteläosassa pohjaveden pinta on syvemmällä, jopa 8 m maanpinnasta. Karkauskankaan pohjavesimuodostuman rakenne on vedensaannin kannalta hyvä (SYKE 2006).

Pohjavesialueiden luokituksen mukaan Karkauskankaan pohjavesialue kuuluu luokkaan I eli vedenhankinnan kannalta tärkeä pohjavesialue. Karkauskankaan B osa-alueen kokonaispinta-ala on 2,89 km². Muodostumisalueen pinta-ala (pohjavesialueen vettä vähintään hienohiekan vedenläpäisevyyden omaavan alueen pinta-ala) on 1,39 km². Laskennallinen imeytymiskerroin (maahan imeytyneen vesimäärän ja sadannan välinen suhde) on 0,40 sekä laskennallinen kokonaisantoisuus 1400 m³ d⁻¹ (SYKE 2006).

4.1.2

Pohjanmaan harjujen ja pohjaveden erityispiirteet

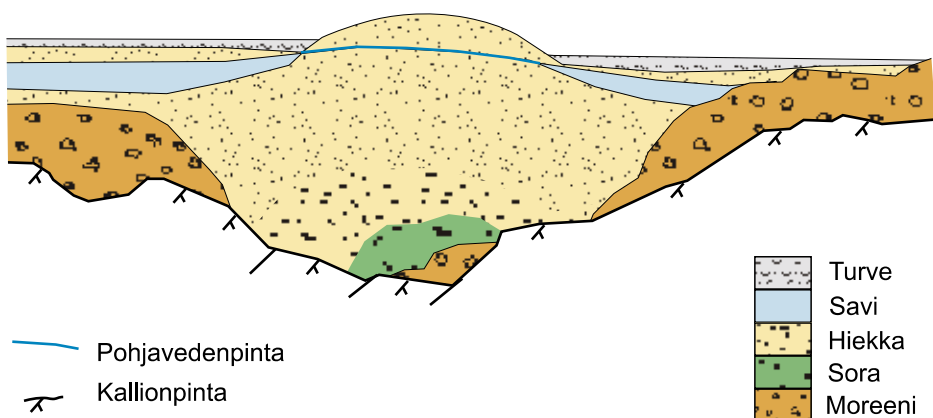
Suomen länsirannikon harjut eroavat muista harjuista sekä muodoltaan että rakenteeltaan. Pohjanlahden rannikkoseudulla on laajoja tasoittuneita harjusyntyisiä hiekka-soramuodostumia. Näitä harjuja kutsutaan Pohjanmaan harjuiksi. Ne ovat kerrostuneet usein ruhjelaaksoon, harjun juuriosan sekä koko pohjan leveys vaihtelee, samoin poikkileikkauksen symmetria. Pohjanmaan harjuilta puuttuu harjujen tyypillinen selänteen muoto, koska harjujen sivuosat ovat usein paksujen kerrosten peittämiä (Hatva 1989, Mälkki 1999).

Myös sekundääriset prosessit ovat vaikuttaneet erityisesti Pohjanmaalla omalta osaltaan harjujen muotoon (Niemelä 1979, Hatva 1989). Rantaprosessit ovat erodoineet harjujen koholla olevia muodostumia ja erodoitunut materiaali on sedimentoitunut laajoiksi litoraalikerrostumiksi (Hatva 1989, Mälkki 1999). Niemelän (1979, Niemi et al. 1994 mukaan) mukaan erityisesti lakiosastaan tasoittuneissa harjuissa esiintyy joskus kerrosrakenne, jossa harjun pintaosaa peittää soraa ja kiviä sisältävä kerros. Samanaikaisesti tapahtuneen uudelleenkerrostumisen aikana hienoaines kulkeutui harjun lieveosiin ja harjuselänteen pinta rikastui karkearakeisesta aineksesta. Mälkki (1979, Niemi et al. 1994 mukaan) on toisaalta todennut Pohjanmaan tasoittuneiden harjujen pintaosien olevan lähes yksinomaan hiekkaa. Mälkin (1979, Niemi et al. 1994 mukaan) mukaan soraa tavataan yleensä vain harjun ydinosisissa. Rantakerrostumien lisäksi on runsaita tuulihiekkamuodostumia ja pohjavesi on lähellä maanpintaa (Niemi et al. 1994, Mälkki 1999).

Suomessa pitkittäisharjuja on neljää tyyppiä, antikliniset, synkliiniset, Pohjanmaan anti- ja synkliiniset (kuva 5) sekä moreenipeitteiset harjut. Antikliniset harjut ovat yleensä selänteen muotoisia harjuja ja glasifluviaalisia deltoja (Hatva 1989). Pohjanmaan pohjavesiesiintymät ovat valtaosin virtauskuvaltaan synkliisiä pitkittäisharjuja ja pohjaveteen liunneen hapen pitoisuus on suhteellisen alhainen, kuten

synkliinisissä esiintymissä yleensäkin. Vesi on myös yhtä hapanta kuin synkliinisissä muodostumissa, mutta ei yhtä kovaa (taulukko 2). Veteen liuenneiden suolojen määrä on melko korkea ja vedessä on tyypillisesti runsaasti rautaa ja mangaania. Harjujen ympärillä olevat suot ilmeisesti aiheuttavat pohjaveden korkean hiilidioksidipitoisuuden. Pohjavedessä onkin suhteellisen paljon orgaanista ainesta, KMnO_4 -kulutus on kolminkertainen antikliinisiin harjuihin verrattuna. Typpiyhdisteiden pitoisuudet ovat vähäisiä, sulfaattia esiintyy yhtä paljon kuin synkliinisissä esiintymissä, mutta miltei neljä kertaa enemmän kuin antikliinisissä harjuissa (Hatva 2004).

Valtakunnallisen kaivovesitutkimuksen mukaan pohjavesi on monin paikoin vaikeasti saatavaa Pohjanmaalla ja sen laatu voi olla huono. Kaivovesien rauta-, mangaani- ja kaliumpitoisuudet ovat selvästi muiden sisämaan alueiden kaivojen keskimääräisiä pitoisuuksia korkeampia. Kaivovesille on tyypillistä suoalueiden vesien aiheuttama humus, joka ilmenee korkeana KMnO_4 -pitoisuutena. Tähän liittyy myös pelkistävässä oloissa raudan ja mangaanin esiintyminen, sillä rauta on yleensä kompleksiyhdisteenä humuksen kanssa. Pohjanmaalla on maatalouden seurauksena muihin rannikkoalueisiin verrattuna korkeita nitraattipitoisuuksia. Myös veden väri ja sameus ovat ongelma. Pohjanmaan kaivovesissä oli myös keskimääräistä korke-



Kuva 5. Pohjanmaan pitkittäisharju (Niemi et al. 1994 mukaan).

Taulukko 2. Pohjaveden laatu Pohjanmaan synkliinisissä ja antikliinisissä esiintymissä. (Hatva 2004, muokattu).

parametri	keskiarvo	minimi	maksimi	lukumäärä n
pH	6,2	5,5	7,6	65
O_2 (mg l ⁻¹)	2	0	10,1	58
Fe (mg l ⁻¹)	5	0,003	37,4	61
Mn (mg l ⁻¹)	0,29	0,004	1,9	64
sähkönjohtavuus (mS m ⁻¹)	14,7	3,2	64	55
CO_2 (mg l ⁻¹)	42	4,9	149,6	58
alkaliteetti (mmol l ⁻¹)	0,59	0,04	0,59	58
kovuus (dH)	2,4	0,3	10,1	60
KMnO_4 -luku (mg l ⁻¹)	9,3	0,4	44,8	61
NH_4^+ (mg l ⁻¹)	0,08	0,003	0,48	46
NH_4^+ -N (mg l ⁻¹)	0,062	0,0023	0,37	46
NO_3^- (mg l ⁻¹)	0,4	0	5,9	40
NO_3^- -N (mg l ⁻¹)	0,09	0	1,33	40
SO_4^{2-} (mg l ⁻¹)	29,9	0,7	143	30
Cl ⁻ (mg l ⁻¹)	8,4	0,05	72	41

ampia sulfaatti- ja kloridipitoisuuksia. Kaivot sijaitsevat yleensä varsinaisten luokiteltujen pohjavesialueiden ulkopuolella, joten niiden vedenlaatu ei edusta Suomen luokiteltujen pohjavesien laatua (Korkka-Niemi et al. 1993).

Länsi-Suomen ympäristökeskuksen (LSU) alueella vesihuollon kannalta tärkeimmät maaperän pohjavesimuodostumat ovat viimeisen jääkauden ja sitä edeltäneen jääkauden sulamisvaiheen aikana syntyneet liki luode-kaakkosuuntaiset pitkittäisharjut ja niihin liittyvät deltat. Harjujen ja moreenikohoumien rinteille muinaisen merivaiheen aikana syntyneet rantakerrostumat ovat myös käyttökelpoisia pohjavesimuodostumia.

Pohjavesivarat ovat jakautuneet epätasaisesti. Suurimmat pohjavesiesiintymät esiintyvät Länsi-Suomen ympäristökeskuksen alueen itä- ja keskiosissa sekä Suupohjan alueella. Alueen itä- ja keskiosissa esiintyy antikliinisiä, vettä ympäristöön purkavia harjuja. Yleensä antikliinisten harjutyypin pohjavesimuodostumat edustavat sekä määrällisesti että laadullisesti parhaita pohjavesivarastoja.

Reilut puolet pohjavesialueista ovat metsätaloustaloudessa. Suurin uhka pohjaveden laadun säilymiselle on maa-ainesten otto, vähäisemmässä määrin maatalous sekä tietyillä pohjavesialueilla turkistarhaus (Rönkkö 1996).

4.2

Koejärjestelyt Karkauskankaan pohjavesialueella

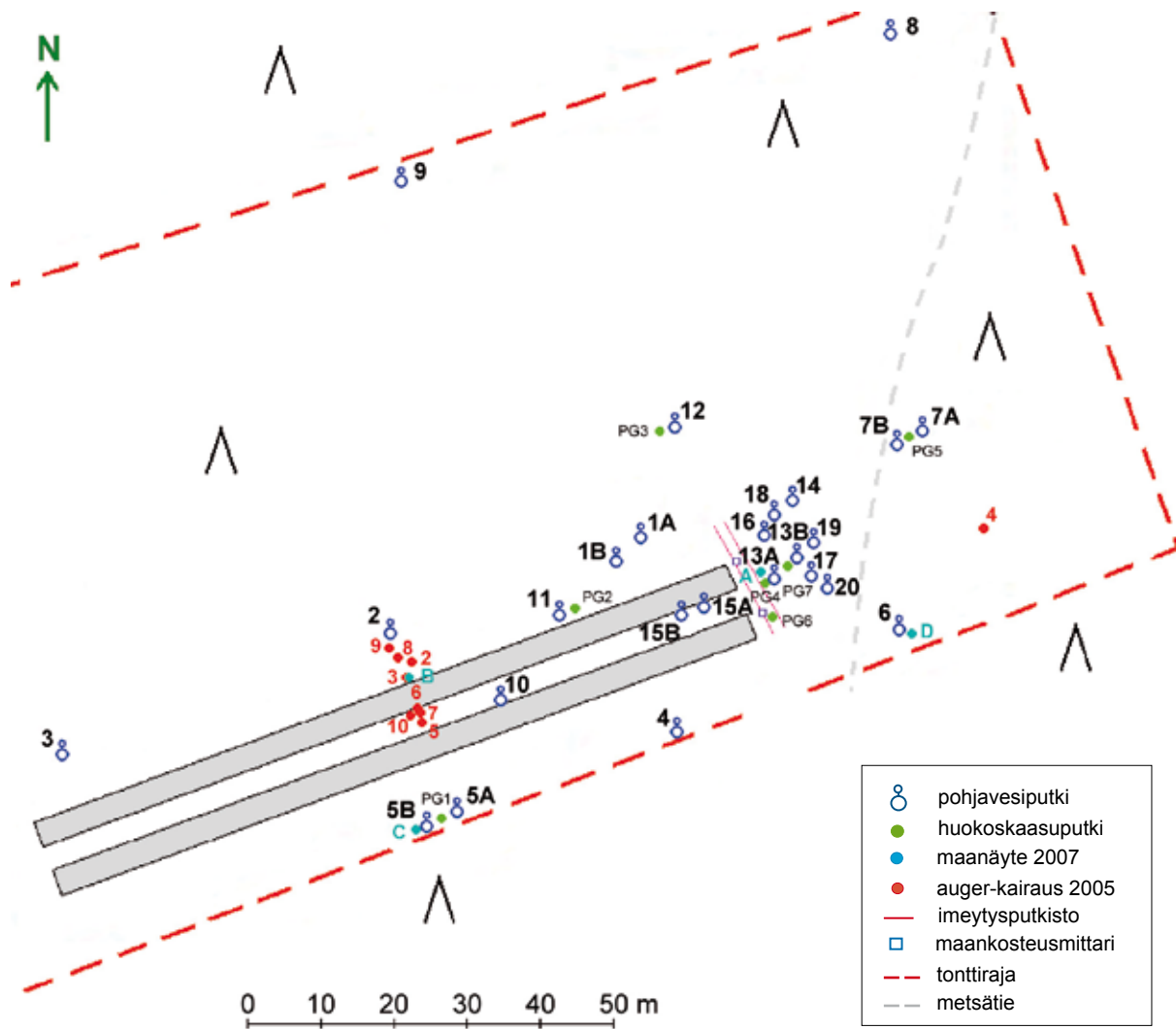
4.2.1

Maaperän ja pohjaveden näytteenotto ja analysointi

Maastotutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa selvitettiin typpi- ja fosforiyhdisteiden esiintymistä ja leviämistä tarha-alueen maaperässä ja pohjavedessä. Syyskuussa 2005 tarhailta otettiin maanäytteitä käsikäyttöisellä auger-kairalla yhdeksästä eri havaintopaikasta (taulukko 3, kuvat 6 ja 7). Marraskuussa 2007 maanäytteitä otettiin lisää neljästä eri pisteestä (A-D) hiilenlähteenimeytyskäsittelyn vaikutuksen tutkimiseksi (kuva 6).

Vuonna 2007 maanäytteet otettiin metrin kokoomanäytteinä keskiraskaalla porakonekairalla (KN2000). Näytteet otettiin kierrekairalla lukuun ottamatta osaa pisteen A näytteistä. Pisteessä A kaksi ensimmäistä näytesyvyyttä, eli 2 m saakka, kairattiin kierrekairalla. Tämän jälkeen työputki asennettiin 2 m syvyyteen. Putki huuhdottiin tyhjäksi vedellä. Tämän jälkeen huuhtelu suljettiin ja maanäyte otettiin putkiottimella (pituus 1,5 m) metrin matkalta häiriintymättömästä maaperästä. Työputkea asennettiin tämän jälkeen taas metri alaspäin ja se huuhdottiin tyhjäksi. Seuraava maanäyte otettiin työputken alapuolelta putkiottimella edellä kuvatulla tavalla.

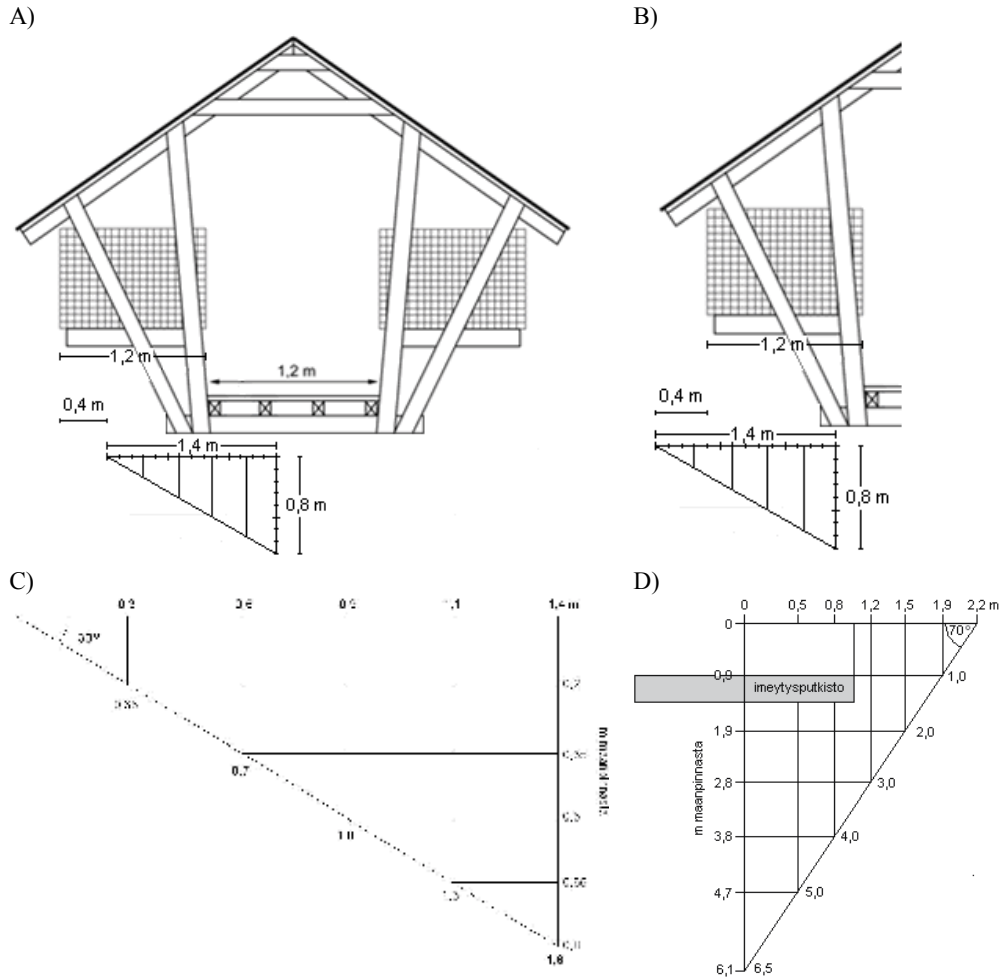
Maanäytteistä määritettiin maalaji joko raekokoanalyysin (seulonta ja sedigrafia) perusteella tai silmämääräisesti. Näyteistä määritettiin lisäksi kemiallisia määrittelyksiä standardimenetelmin (taulukko 4).



Kuva 6. Maastokohteen tutkimuskartta.

Taulukko 3. Vuoden 2005 maanäytepisteiden 6 ja 7 vinojen kairauksen (kohti varjotaloja 30°-kulmassa maanpintaa vastaan) sekä vuoden 2007 maanäytepiste A:n vinon kairauksen (kohti hiilenlähteenimeytysputkistoa 70°-kulmassa maanpintaa vastaan) näytesyvyysien syvyydet maanpinnasta.

näytepiste	näytesyvyys (m)	näytesyvyys maanpinnasta (m)	näytepiste	näytesyvyys (m)	näytesyvyys maanpinnasta (m)
Piste 6	0–0,35	0–0,2	A	0–1,0	0–0,9
Piste 6	0,35–0,7	0,2–0,35	A	1,0–2,0	0,9–1,9
Piste 6	0,7–1,0	0,35–0,5	A	2,0–3,0	1,9–2,8
Piste 6	1,0–1,3	0,5–0,65	A	3,0–4,0	2,8–3,8
Piste 6	1,3–1,6	0,65–0,8	A	4,0–5,0	3,8–4,7
Piste 7	0–0,35	0–0,2	A	5,0–6,5	4,7–6,1
Piste 7	0,35–0,7	0,2–0,35			
Piste 7	0,7–1,0	0,35–0,5			
Piste 7	1,0–1,3	0,5–0,65			
Piste 7	1,3–1,6	0,65–0,8			



Kuva 7. Maanäytepisteiden A) 6 ja B) 7 sijainnit varjotaloon ja ulostepenkaan nähden, C) maanäytteiden 6 ja 7 tarkat etäisyydet ja syvyydet maanpinnasta sekä ulostepenkastasta, D) maanäytepisteiden A etäisyys imeytysputkistosta ja näytteiden syvyydet maanpinnasta (Varjotalon kuvat A ja B: Kivinen ja Korhonen 2006, muokattu).

Taulukko 4. Maanäytteiden kemialliset määritykset, yksiköt ja standardit.

määritys	yksikkö	standardi
Kokonaistyyppi, märkäpoltto, titrimetrinen	g kg ⁻¹	VYH-76
Kokonaisfosfori, märkäpoltto, spektrometria	g kg ⁻¹	VYH-76
Kosteusprosentti, gravimetrinen 105 °C	%	ISO 11465
pH, uutto elektrometrinen		SFS 3021
kuivaus		ISO 11464
Märkäpoltto, hajotus rikkihapolla		VYH-76
Uutossa liuenneet analyytit		sisäinen menetelmä
Ammoniumtyppi, uutto, spektrometria	mg kg ⁻¹	
Nitriittityppi, uutto FIA	mg kg ⁻¹	SFS 3029
Nitraattityppi, uutto FIA	mg kg ⁻¹	SFS 3030; SFS 3029

Tutkimusalueelle asennettiin 25 pohjavesiputkea vuosien 2005–2008 aikana (kuva 6, liitteet 1–2). Asennetut pohjavesiputket ovat muovia. Vuonna 2006 asennettuihin 11 havaintoputkeen käytetty muovi on läpinäkyvää ja niistä 5 videokuvattiin (kuva 8) maakerrosten tarkastelua varten.

Pohjavesinäytteitä otettiin yhteensä 24 kertana ajalla 11.10.2005–11.12.2008 nou-
timella. Poikkeuksena näytteenottokerrat 24.10.2006 ja 24.10.2007, jolloin pohjavesi-
näytteet otettiin tyhjennyspumppauksissa käytettävällä Waterra-letkulla. Pohjave-
sinäytteet on kunkin havaintoputken kohdalla otettu välittömästi siiviläosan ylä-
puolelta, jos mahdollista. Tällä tavoin on pyritty vähentämään näytteeseen tulevan
hienoaineksen määrää. Joissain havaintoputkissa pohjavedenpinnantasoo on ollut
siiviläosan kohdalla, jolloin näyte on otettu siivilän kohdalta.

Pohjavesiputkista on mitattu kerroksittain lämpötila, sähkönjohtokyky, liuen-
nut happi (DO) ja pH monielektrodikenttämittarilla (YSI 556 MPS). Pohjavesinäytteistä
tehtiin kemiallisia määrytyksiä standardimenetelmin (taulukko 5).



Kuva 8. Osa läpinäkyvän havaintoputken I3A videokuvaustulosteesta. Kuvaan on merkitty korke-ustasot merenpinnasta. Siiviläraot sekä nousu- ja siiviläputken liitos erottuvat selvästi. Videokamera on kuvauksen aikana hiukan kääntynyt, minkä vuoksi kuvassa näyttää siltä kuin siivilärakojen rivistö kiertyisi havaintoputken ympäri. Maalaji: siltti. (Kuva: Pöyry Environment Oy)

Taulukko 5. Pohjavesinäytteiden parametrit ja niiden analyysimenetelmät sekä huokoskaasumittausten (Dräger multivarn II kaasudetektori) ja monielektrodikerrosmittausten (YSI 556 MPS) parametrit.

parametri	yksikkö	menetelmä
pH		pH-307H
Alkaliteetti	mmol l ⁻¹	ALK-258H
SO ₄	mg l ⁻¹	SO4-330H
Cl	mg l ⁻¹	CL-332H
sähkönjohtavuus	mS l ⁻¹	COND-318H
COD-Mn	mg l	CODMN-27H
COD-Mn	mg l	CODMN-27H
kokonaistyppi	µg l ⁻¹	NTOT-406H
NH ₄ -N	µg l ⁻¹	NH4N-333H
NO ₂ -N	µg l ⁻¹	NO2N-274H
NO ₃ -N	µg l ⁻¹	NO3N-272H
kokonaisfosfori	µg l ⁻¹	PTOT-315H
PO ₄ -P	µg l ⁻¹	PO4P-391H
TOC	mg l ⁻¹	TOC-327K
Fe	µg l ⁻¹	FE-197H
Mn	µg l ⁻¹	MN-216H
Br	µg l ⁻¹	SFS-EN ISO 1030
EtOH	mg l ⁻¹	ACL M-206
pH		elektrodi (YSI 556 MPS)
sähkönjohtavuus	mS cm ⁻¹	elektrodi (YSI 556 MPS)
liuennut happi	mg l ⁻¹	elektrodi (YSI 556 MPS)
lämpötila	°C	elektrodi (YSI 556 MPS)
huokostilan O ₂	til. %	Dräger multivarn II kaasudetektori
huokostilan CO ₂	til. %	Dräger multivarn II kaasudetektori

4.2.2

Vajovesivyöhykkeen huokoskaasun näytteenottoapaikat

Tutkimusalueelle asennettiin 15 huokoskaasuputkea heinä-lokakuussa 2006 (taulukko 6, kuva 6). Huokoskaasuputket tehtiin 2,5 m pitkistä sähkösuojaputkista, joiden ulkohalkaisija on 2 cm ja sisähalkaisija n. 1,7 cm. Putkiin tehtiin viiltoja tai reikiä 5 cm välein 50 cm matkalle. Viiltojen paksuus oli n. 2 mm.

Taulukko 6. Maastotutkimuskohteelle asennetut huokoskaasuputket ja niiden syvyydet maanpinnasta.

huokoskaasu-putki	syvyys maanpinnasta (m)	huokoskaasu-putki	syvyys maanpinnasta (m)
PG1A	0,5–1,0	PG5	1,5–2,0
PG1B	1,0–1,5	PG6A	0,5–1,0
PG1C	1,7–2,2	PG6B	1,0–1,5
PG2	1,7–2,2	PG6C	1,5–2,0
PG3	1,7–2,2	PG7A	0,5–1,0
PG4A	0,5–1,0	PG7B	1,0–1,5
PG4B	1,0–1,5	PG7C	1,5–2,0
PG4C	1,7–2,2		

Huokoskaasuputket asennettiin n. 2,0–2,2 m syvyydelle. Putkille kairattiin reiät maahan auger-kairalla tai kairauskalustolla (keskiraskas porakone GM100). Kairattuun reikään huokoskaasuputken ympärille laitettiin takaisin kairattua maata. Reijän ympäristö maanpinnalla pyrittiin tiivistämään kaivamalla reiän ympäriltä maa-ainesta pois ja tilalle laitettiin bentoniittipellettejä, jotka veden kanssa yhdessä muodostivat putken ympärille tiiviin kannen. Huokoskaasuputkien molempiin päihin laitettiin tulpat.



Tiiviin kannen teko huokoskaasuputkille PG6A, PG6B ja PG6C: a) pintamaata poistettu huokoskaasuputkien ympäriltä, b) bentoniittipellettitäyttö, c) tiivistys kastelun jälkeen. (Kuvat: Sanna Petäjäjärvi)

4.2.3

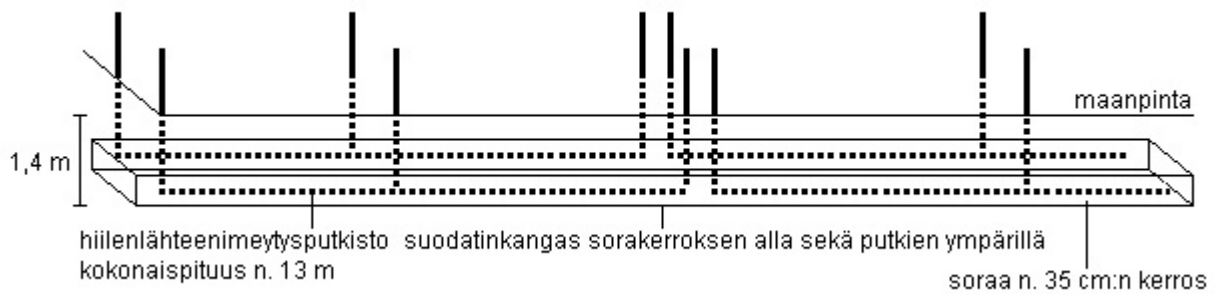
Etanolin syöttö

Etanolin syöttö maaperään ja pohjaveteen toteutettiin vajovesivyöhykkeeseen sijoitetun imeytysputkiston avulla. Imeytysputkisto koostui pysty- ja vaakasuuntaisista muoviputkista ($\varnothing = 50$ mm). Imeytysputkia varten kaivettiin noin 1,4 m syvä, 15 m pitkä ja 2 m leveä imeytysalue varjotalojen itäpäättyyn (kuvat 9 ja 11). Kaivinkoneella tehdyn kaivannon pohjalle asennettiin suodatinkangas, jonka päälle levitettiin n. 10 cm:n kerros soraa. Suodatinkankaalla pyrittiin estämään hienoaineksen kulkeutuminen sorakerrokseen.

Imeytysputkistoa varten tehtyyn kaivantoon sijoitettiin kaksi maankosteuden mittausasemaa. Kummassakin mittausasemassa on neljä maankosteuden mittauspistettä sekä lämpötila-anturi (kuva 10). Maankosteusmittauksilla seurattiin imeytyspulssin vajoamista maaperässä alas kohti pohjavedenpintaa.



Huokoskaasun näytteenotto. (Kuva: Ritva Väisänen)

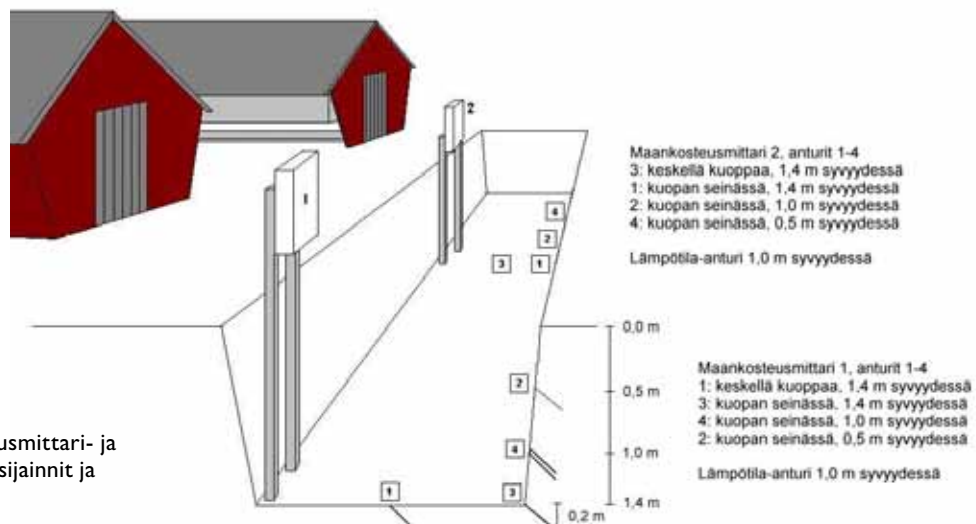


Kuva 9. Maastotutkimuskohteelle asennetun hiilenlähteen imeytysputkiston rakenne, horisontaa-liputkien ympärille tehty salaojasorakerros ja suodatinkangas. Putkiston maanalainen osa on merkitty katkoviivalla.

Vaakasuntaisiin putkiin porattiin reikiä (2,5 mm) n. 5 cm välein. Putket asennettiin sorakerroksen päälle siten, että putkiin poratut reiät osoittivat alaspäin. Ne asennettiin kahteen riviin, yksi rivi kaivannon molemmille reunoille. Putkien päälle levitettiin n. 20–25 cm:n sorakerros. Putkisto peitettiin maalla, joka oli kaivettu pois putkiston rakentamisen yhteydessä.

Imeytysputkisto koostui neljästä erillisestä yksiköstä (A-D), joiden pituudet olivat 6–7 m. Kussakin yksikössä oli 2 tai 3 pystysuntaista, maan yläpuolelle ulottuvaa putkea. Pystyputkiin lisättiin vielä metrin jatkeet. Koko putkiston tilavuus on n. 300 l. Putkistojen A ja B vaakaputkien tilavuudet ovat n. 51 l ja putkistojen C ja D n. 60 l. Salaojasorakerroksen tilavuus on n. 9–10 m³.

Maastokokeessa hyödynnettiin tullin takavarikoimaa etanolia. Denaturoitua etanolia (97 % etanolia, 3 % denaturointiainetta) imeytettiin maaperään pulsseittain 26.10.2006–11.12.2008 välisenä aikana (taulukko 7). Etanoli-vesiliuosta syötettiin säiliöstä ($V = 1 \text{ m}^3$) letkuja pitkin kuhunkin neljään erilliseen putkistoon n. $\frac{1}{4}$ imeytettävästä annoksesta (kuvat 9 ja 12). Imeytettävän etanoli-vesiliuoksen konsentraatio ja syöttötiheys arvioitiin maasuodattimilla toteutetun *in vitro* -tutkimusten perusteella (Martin et al. 2008).



Kuva 10. Maankosteusmittari- ja lämpötila-antureiden sijainnit ja syvyudet.

Taulukko 7. Hiilenlähteenä käytetyn denaturoidun etanolin imeytysajankohdat, denaturoidun etanolin määrä, etanoli-vesiliuoksen tilavuudet ja imeytetyn etanoli-vesiliuoksen hiilen määrä.

Etanoli-imeytys (pvm)	Imeytyksen aloituksesta kulunut aika (vrk)	Imeytetty etanoli (97 %) ja denaturointiaine (3 %) (l)	Imeytetty vesi (l)	Imeytys-kerralla syötetty C (g)	Kumula-tiivinen C (g)
26.10.2006	0	10	1000	4139	4139
2.11.2006	7	10	1000	4139	8278
9.11.2006	14	10	1000	4139	12417
16.11.2006	21	10	1000	4139	16557
23.11.2006	28	10	1000	4139	20696
30.11.2006	35	10	1000	4139	24835
7.12.2006	42	10	1000	4139	28974
12.12.2006	47	10	1000	4139	33113
19.12.2006	54	10	1000	4139	37252
13.3.2007	138	40	800	16557	53809
11.4.2007	167	40	1000	16557	70366
8.5.2007	194	40	1000	16557	86922
4.-5.6.2007	221	40+40	1000+1000	33113	120036
18.19.6.2007	235	40+40	1000+1000	33113	153149
2.-3.7.2007	249	40+40	1000+1000	33113	186262
16.17.7.2007	263	40+40	1000+1000	33113	219376
31.7.2007	278	40+40	1000+1000	33113	252489
14.8.2007	292	40	1000	16557	269045
27.8.2007	304	40+40	1000+1000	33113	302159
10.11.9.2007	318	40+40	1000+1000	33113	335272
25.9.2007	333	40+40	1000+1000	33113	368385
8.-9.10.2007	346	40+40	1000+1000	33113	401499
24.10.2007	361	40+40	1000+1000	33113	409630
7.5.2008	561	30	500	12417	422047
27.5.2008	573	30	500	12417	434464
16.6.2008	586	30	500	12417	446881
8.7.2008	601	30	500	12417	459298
29.7.2008	615	45	500	18626	477924
18.8.2008	628	45	500	18626	496550
9.9.2008	642	45	500	18626	515176
30.9.2008	659	45	500	18626	533802
28.10.2008	677	45	500	18626	552428
18.11.2008	615	45	300	18626	571054



Kuva II. Hiilenlähteen imeytysputkiston rakentamisen eri työvaiheita: A) ja B) kaivannon teko, kuvassa A näkyy selvästi maalajin vaihtuminen pintamaan hiekasta metrin syvyydeltä alkaen siltiksi C) suodatinkankaan asetus ja sorakerroksen levitys, D) putkiston kokoaminen ja E) sorakerroksen levitys. (Kuvat: Sanna Petäjäjärvi)



Kuva 12. Maastotutkimuskohteella hiilenlähteenimeytys on käynnissä. (Kuva: Sanna Petäjäjärvi)

Syksyn ja talven 2006 aikana imeytettiin viikon välein 1000 l lievästi denaturoitua etanolia 1 % vesiliuoksena yhdeksän viikon ajan. Syötetyn etanolin määrä oli siis 10 l EtOH vko⁻¹. Käytetyn etanolin etanolipitoisuus oli tullin teettämien analyysien mukaan 92–96 %.

Keväällä 2007 imeytyksiä jatkettiin talven lumisimman ajan jälkeen (13.3.2007 alkaen). Imeytykset tehtiin keväällä neljän viikon välein sekä kesällä ja syksyllä kahden viikon välein. Maalis-toukokuussa 2007 imeytystiheyttä harvennettiin ja maahan imeytettiin kerralla enemmän etanolia (etanoliipitoisuus oli noin 4 %). Imeytetyn etanolin massa pysyi siten samana kuin aiemmin (10 l EtOH vko⁻¹).

Kesä–lokakuussa 2007 viikoittainen etanoliannos nelinkertaistettiin (40 l EtOH vko⁻¹) ja imeytysväliä tihennettiin neljästä viikosta kahteen viikkoon. Samalla imeytettiin myös vettä 1000 l vko⁻¹. Imeytetyn etanolin määrää suurennettiin, koska nitraatin vähenemistä ei havaittu hiilenlähteenimeytysputkistoa lähinnä olevassa havaintoputkessa 13A.

Vuoden 2008 imeytyksissä pienennettiin imeytettävää vesimäärää sen varmistamiseksi, että nitraattipitoisuuksien aleneminen ei aiheudu laimenemisestä. Elokuusta 2008 alkaen imeytettävään liuokseen lisättiin vielä 1,0–1,5 kg soodaa pH:n nostamista varten.

Hiilenlähteen imeytyksessä etanoliliuoksen imeytymisnopeus maaperään vaihteli maastokokeen eri vaiheissa. Imeytyminen hidastui jo kolmannella imeytyskerralla 9.11.2006. talvella 2006 sekä keväällä 2007 imeytykseen kului aikaa n. 60–70 min. Imeytymisnopeus nousi kesällä 2007, jolloin imeytykseen kului n. 50–60 min, ja hidastui merkittävästi jälleen syyskuussa 2007. Syyskuusta lähtien 1 m³:n imeytykseen kului aikaa n. 120 min.

4.2.4

Slug-testit

Tutkimuskohteessa tehtiin slug-testejä havaintoputkissa 1A, 1B, 5A, 7A, 7B, 9, 13A, 13B, 15A ja 15B. Tavoitteena oli arvoida *in situ* keskimääräinen horisontaalinen vedenjohtavuus pienellä alueella havaintoputken siivilän välittömässä läheisyydessä.

a)



b)



c)



d)

Slug-testi. a) diver-paineanturin asennus havaintoputkeen; b) muovinen slug; c) diver, slug ja pohjavedenpinnan manuaalimittari havaintoputkessa; d) paineanturin tietojen purku maasto-olosuhteissa. (Kuvat a & d: Taina Nystén; kuvat b & c: Sanna Petäjäjärvi)

4.2.5

Merkkiainekoe

Maastotutkimuksissa haluttiin määrittää etanolin kulkeutumisenopeus ja leviäminen pohjavedessä.

Maaperään 26.10.2006 imeytettyyn etanolierään lisättiin merkkiaineksi natriumbromidia. Merkkiainetta (1,1 g NaBr) lisättiin etanoli-vesiliuokseen, jossa oli vettä n. 1000 l ja etanolia 10 l. Imeytettävän lievästi denaturoidun etanoli-vesiliuoksen bromidipitoisuus oli $85 \mu\text{g l}^{-1}$ (natriumbromidipitoisuus $110 \mu\text{g l}^{-1}$). Bromidin kulkeutumista pohjaveteen ja pohjavedessä seurattiin lähinnä imeytysputkistoa olevasta havaintoputkesta 13A 6 viikon ajan.

5 Tulokset

5.1

Maaperän pilaantuminen tutkimusalueella

5.1.1

Maalajit

Kairaustietojen (liitteet 1 ja 2) sekä maanäyteistä tehtyjen maalajimääritysten perusteella tutkimusalueen maaperä on pääosin keskirakeista hiekkaa n. 1 m:n syvyydelle ja silttiä tai hiekkaista silttiä syvyydellä n. 1–11 m:n. Silttistä moreenia on n. 11–21 m:n syvyydellä. Silttisen moreenin vyöhykkeellä voi olla lajittuneempia karkeamman aineksen kerroksia. Maapeitteen kokonaispaksuus on 14,5–21,7 m, kyllästyneen vyöhykkeen paksuus n. 10–16 m ja kallionpinnantasoo 7,8–14,3 m mpy.

5.1.2

Maanäytteiden ravinne- ja vesipitoisuudet ja pH

Varjotalojen läheisyydessä maaperän ammonium- ja nitraattipitoisuudet olivat yleisesti korkeita vaihteluvälin ollessa suuri (kuva 13a). Ammoniumpitoisuudet vaihtelivat <0,1–270 mg N kg⁻¹, nitraattipitoisuudet <0,1–260 mg N kg⁻¹ ja nitriittipitoisuudet <0,01–0,04 mg N kg⁻¹. Kokonaistypen ja -fosforin pitoisuudet olivat <0,5–0,5 g N kg⁻¹ ja 0,2–0,9 g P kg⁻¹. Tarha-alueen ulkopuolella (kuva 13b) typen yhdisteiden pitoisuudet olivat korkeimmillaan noin 8 mg N kg⁻¹ (5–6 m syvyydessä). Pintamaassa, aina 4 m syvyyteen saakka, sekä ammonium-, nitraatti-, että nitriittitypen taustapitoisuudet olivat alhaisia <0,1 mg N kg⁻¹. Fosforipitoisuudet vaihtelivat tausta-alueella 0,2–0,5 g P kg⁻¹. Ravinnettaisuudet eri pisteissä on esitetty liitteissä 7–8.

Maanäytteiden pH oli alhainen (3,5–4,7) sekä tarhan vaikutusalueella (maanäytekkairaukset 2–3, 5–10, A–C) että sen ulkopuolella (maanäytekkairaus 4) (kuva 13). Maanäytteiden kosteusprosentti vaihteli välillä 3,0–20,0 %, maankosteus oli hiekkanäytteissä 3,0–8,8 % ja hienorakeisimmissä näytteissä (silttinen hiekka, hiekkainen siltti tai siltti) 9,8–20 %.

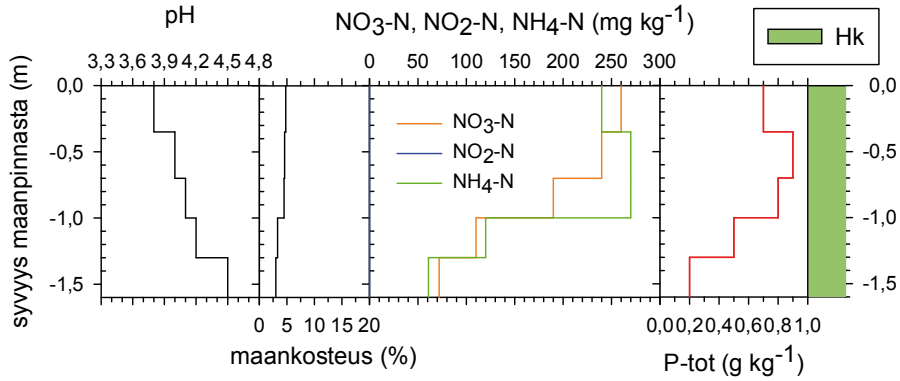
5.2

Pohjaveden virtaus

Pohjaveden virtaussuunta on pohjavesiputkista mitattujen pohjavedenpinnantasojen (kuva 14) perusteella lounaasta koilliseen. Koko Karkauskankaan pohjavesialueen B-osan virtaussuunta on etelästä pohjoiseen (SYKE 2006). Pohjavedenpinnantasoo oli 3,5–6,4 m maanpinnasta. Erityisesti kahden eri kesän ja syksyn (2006 ja 2007) pohjavedenpintojen vaihtelu on ollut huomattava. Ilmatieteenlaitoksen tutkimuskohdetta lähinnä olevalla Vaasan havaintoasemalla (Vaasan lentokenttä) heinäkuun 2006 sademäärä oli 24 mm ja heinäkuun 2007 119 mm (1971–2000 keskiarvo 60 mm) (Ilmatieteenlaitos 2007). Kesien poikkeavat sademäärät näkyivät selvästi pohjavedenpinnantasojen muutoksena tutkimusalueella. Vuosien 2006 ja 2007 syyskuussa sademäärät olivat lähellä tosiaan. Vuonna 2006 syyskuussa satoi 34 mm ja vuonna 2007 36 mm.

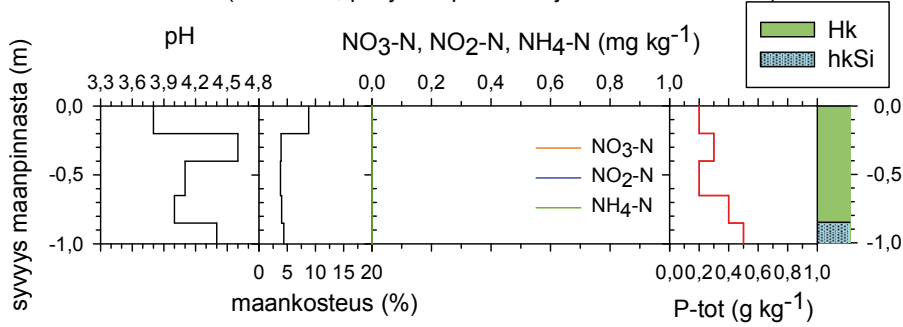
Piste 6

(lantapenkan alla, 0,4 m häkin reunasta varjotalon alle 30 ° kulmassa maanpinnantasoa vastaan)



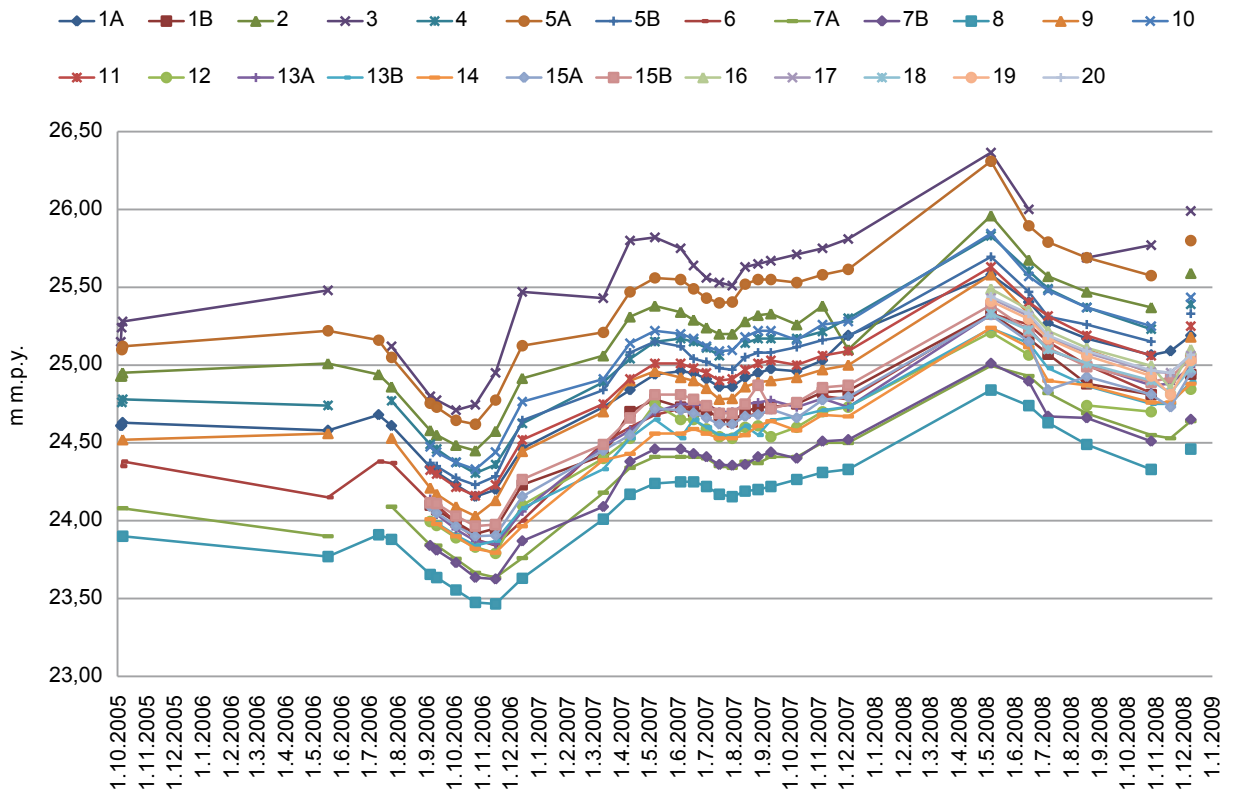
Piste 4

(metsässä, pohjavesiputkien 6 ja 7A välimaastossa)



Kuva 13. Maanäytteistä analysoidut pH, maankosteus, fosforipitoisuus sekä nitraatti-, nitriitti- ja ammoniumpitoisuudet a) varjotalojen välittömässä läheisyydessä ja b) tarhan vaikutusalueen ulkopuolella.

Pohjavedenpinnat



Kuva 14. Pohjavedenpinnantaset maastotutkimuskohteella. Mittaustulokset on esitetty liitteessä 4.

5.2.1

Slug-testit

Slug-testien perusteella arvioitiin maaperän vedenjohtavuus kunkin pohjavesiputken siivilän sijaintisyvytydessä (taulukko 8). Kairaustietojen, maalajimääritysten ja slug-testien perusteella muodostuman sedimentit jaettiin kahteen luokkaan: ”karkea aines” (Hk/srHk/siHkMr/hkSrMr) ja ”silttinen hiekka tai siltti” (Si/hkSi/siHk/Hk). Karkeammalle ainekselle saatiin slug-testien perusteella keskimääräiseksi vedenjohtavuudeksi 0,9 m d⁻¹ ja silttiselle hiekalle sekä siltille 0,1 m d⁻¹. Slug-testien perusteella on laskettu pohjaveden viipymäajat imeytysalueelta pohjavesiputkille 13A, 13B, 14, 7A ja 8 (taulukko 9). Putket sijaitsevat hiilenlähteenimeytysalueelta pohjavedenvirtaussuunnassa alavirran puolella.

Taulukko 8. Maastotutkimuskohteella tehdyt slug-testit 5.–6.9. ja 4.10.2006. Pohjavesiputkien siivilät sijaitsevat joko ”karkeassa” aineessa tai silttisessä hiekassa / siltissä. Keskimääräiset vedenjohtavuusarvot on määritetty tutkimuskohteen karkeammalle ja silttiselle ainekselle. Vedenjohtavuustulokset on laskettu AquiferTest-ohjelmassa sekä Bouwer-Rice- että Hvorslev-menetelmällä (vedenjohtavuuslaskelmat Sirkku Tuominen 2006).

pohjavesiputki	vapaapintainen Bouwer-Rice m s ⁻¹	paineellinen Hvorslev m s ⁻¹	valittu K-arvo m s ⁻¹	maa-aines kairausraportista	m d ⁻¹
1A in	1,32E-06	1,76E-06	1,00E-06	”karkea”, yläosa	8,64E-02
1A out	6,84E-07	9,19E-07			
1B out	1,43E-05	1,69E-05	1,40E-05	”karkea”, alaosa	1,21E+00
5A in	1,31E-06	2,17E-06	1,40E-06	siHk	1,21E-01
5A out	1,47E-06	2,42E-05			
7A in	6,59E-06	1,24E-05	6,60E-06	”karkea”, yläosa	5,70E-01
7A out	6,62E-06	1,25E-05			
7B in	5,70E-06	5,86E-06	5,70E-06	”karkea”, alaosa	4,92E-01
7B out	5,69E-06	5,84E-06			
9 in	2,42E-06	3,08E-06	2,75E-06	siHk	2,38E-01
9 out	3,11E-06	3,95E-06			
13A in	1,20E-06	1,81E-06	1,00E-06	siHk	8,64E-02
13A out	5,76E-07	8,69E-07			
13B in	1,83E-05	1,97E-05	1,80E-05	”karkea”	1,56E+00
13B out	1,79E-05	1,94E-05			
15A out	3,16E-07	4,29E-07	3,15E-07	Si	2,72E-02
15B out	7,39E-06	7,75E-06	7,40E-06	”karkea”	6,39E-01
				karkea, keskiarvo siHk, keskiarvo	0,893376 0,118044

5.2.2

Merkkiainekoe

Merkkiainekoe tehtiin 26.10.2006 ensimmäisen hiilenlähteenimeytyksen yhteydessä. Tutkimusalueella luontainen bromidipitoisuus oli 6.9.2006 otettujen pohjavesinäytteiden mukaan pohjavesiputkessa 1B 35 µg Br l⁻¹ ja 13B 39 µg Br l⁻¹ (kuva 16). Maaperään imeytettävään etanoli-vesiliuokseen lisättiin 1,1 g NaBr, josta bromidia 0,85 g. Imeytettävän etanoli-vesiliuoksen tilavuus oli n. 1000 l ja bromidipitoisuus 85 µg l⁻¹. Havaintoputkesta 1B pohjavesinäyte otettiin 15 m ja havaintoputkesta 13B 11,5 m syvyydeltä maanpinnasta.

Hiilenlähteen imeytysputkiston kokonaispituus on n. 13 m ja kyllästyneen vyöhykkeen paksuus imeytysputkiston kohdalla n. 10 m. Imeytysputkiston alapuolisen maakerroksen poikkipinta-ala kyllästyneessä vyöhykkeessä (A) on 130 m². Tutki-

musalueella hydraulinen gradientti (I) on 0,01. Esimerkiksi pohjavesiputkien 5A ja 8 välinen etäisyys (L) n. 122 m ja pohjavedenpinnantasojen ero (h1-h2) oli 24.10.2006 1,145 m.

$$I = \frac{h1 - h2}{L} = \frac{24,62 - 23,475}{122} \approx 0,01 \text{ (m)}$$

Havaintoputkessa 13A hydraulinen johtavuus (K-arvo) on slug-testien mukaan 0,0864 m d⁻¹ ja havaintoputkessa 13B 1,56 m d⁻¹ (taulukko 8). Näiden keskiarvosta saadaan imeytysalueen K-arvoksi n. 1 m d⁻¹. Darcyn lain mukaan imeytysalueen pituutta ja sen alapuolisen kyllästyneen vyöhykkeen paksuutta vastaavan poikkipinta-alan virtaama on 1300 l d⁻¹ (kuva 15).

Kun imeytetty etanoli-vesiliuos merkkiaineineen sekoittuu imeytysalueen alapuolisen pohjavedenvirtauksen kanssa, on merkkiaineen pitoisuus pohjavedessä tunnin kuluttua imeytyksestä 83 µg Br l⁻¹ ja vuorokauden kuluttua 59 µg Br l⁻¹.

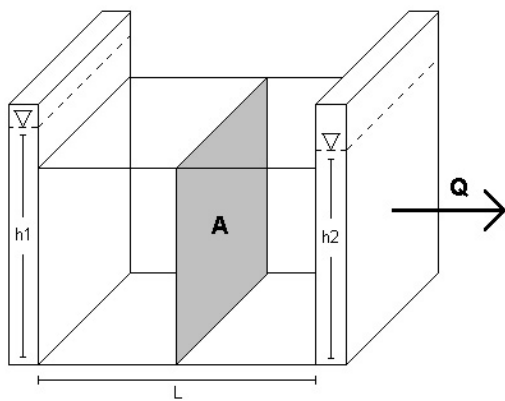
Tunnin kuluttua:

$$(1000 \text{ l} * 85 \text{ µg Br l}^{-1} + 54 \text{ l h}^{-1} * 39 \text{ µg Br l}^{-1}) / (1000 \text{ l} + 54 \text{ l}) \approx 83 \text{ µg Br l}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Vuorokauden kuluttua:

$$(1000 \text{ l} * 85 \text{ µg Br l}^{-1} + 1300 \text{ l h}^{-1} * 39 \text{ µg Br l}^{-1}) / (1000 \text{ l} + 1300 \text{ l}) \approx 59 \text{ µg Br l}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

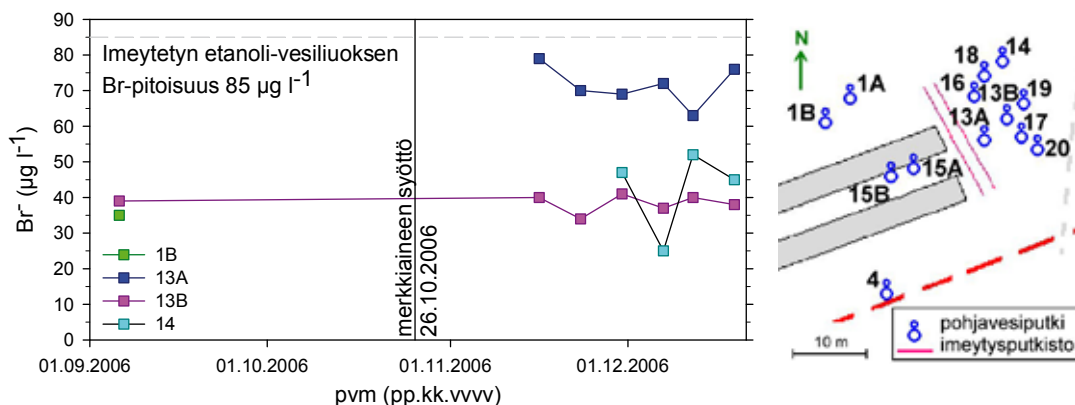
Merkkiaineen kulkeutumista seurattiin pohjavesiputkista 13A, 13B ja 14. Merkkiaine havaittiin pohjavesiputkesta 13A 21 vrk merkkiaineen syötön jälkeen, jolloin pohjavesinäytteen bromidipitoisuus oli 79 µg l⁻¹ (kuva 16). Seuraavilla näytteenottokerroilla bromidipitoisuus laski ollen kaikkina muina näytteenottokertoina pienempi kuin 21 vrk kohdalla. Havaintoputkissa 13B ja 14 ei havaittu merkkiainetta 54 vrk kuluessa kokeen aloittamisesta.



$$Q = KAI = KA(h1 - h2)/L$$

K = hydraulinen johtavuus (m d⁻¹)
A = maakerroksen poikkipinta-ala (m²)
I = hydraulinen gradientti (m)

Kuva 15. Darcyn laki ja tutkimusalueella olevan hiilenlähteen imeytysputkiston kohdalla putkiston pituutta ja kyllästyneen vyöhykkeen paksuutta vastaavan poikkipinta-alan virtaama.



Kuva 16. Tutkimusalueella sijaitsevien pohjavesiputkien 1B ja 13B pohjavesinäytteiden bromidipitoisuudet ennen merkkiaineen syöttöä tutkimusalueen luontaisen bromidipitoisuuden selvittämiseksi sekä pohjavesiputkien 13A, 13B ja 14 bromidipitoisuuksien seuranta merkkiaineensyötön jälkeen.

Slug-testien mukaan pohjaveden keskimääräiseksi virtausnopeudeksi on arvioitu 5 cm d⁻¹; vedenjohtavuus n. 1 m d⁻¹, hydraulinen gradientti n. 1 % ja tehokas huokoisuus n. 20 %. Havaintoputken 13A merkkiainekokeen tulosten perusteella tulkitut viipymääjat ovat 25 % pienemmät kuin slug-testien mukaiset viipymääjat. Osassa pohjaveden havaintoputkista veden laatumuutokset (NO₃ ja TOC) olivat niin selkeät, että myös niistä voitiin arvioida viipymiä (taulukko 9).

Taulukko 9. Laskennalliset pohjaveden viipymääjat hiilenlähteenimeytysalueelta valituille pohjavesiputkille.

pohjavesiputki	slug-testeihin	Viipymäaika perustuen	
		merkkiainekokeeseen	pohjaveden laatumuutoksiin
13A	4 vko	3 vko	
13B	2,8 kk	2,1 kk	
16	2,6 kk	2 kk	
17	4 kk	3 kk	
18, 19 & 20	5 kk	4 kk	
14	7,6 kk	5,7 kk	5 kk
7A	1,3 a	1 a	1,2 a
8	3,7 a	2,8 a	

5.3

Pohjaveden pilaantuminen tutkimusalueella

Turkistarhan vaikutusalueen pohjavedessä mitattiin korkeita nitraatti-, ammonium-, sulfaatti- ja kloridipitoisuuksia (taulukko 10) ja kohonneita metallipitoisuuksia (taulukko 11). Lika-aineet esiintyivät korkeina pitoisuuksina kuitenkin vain silttikerroksessa, 2–10 m syvyydessä (kuva 17). Lisäksi pohjavesi oli happamoitunutta.

Tarha-alueella karkeasta aineksesta muodostuvan sijaitsevan maakerroksen pohjavesi 10–22 m syvyydellä maanpinnasta oli laadultaan luonnontilaista aivan kuten silttisen kerroksen pohjavesi tarha-alueen vaikutuspiirin ulkopuolella (kuva 18). Lika-aineiden pitoisuudet alenivat pohjaveden virtaussuunnassa.

Taulukko 10. Pohjaveden laatu luonnontilaisessa (Lu) ja pilaantuneessa (Pi) pohjavedessä Karkauskankaan tutkimuskohteen pohjavesialueella 9.5.2007.

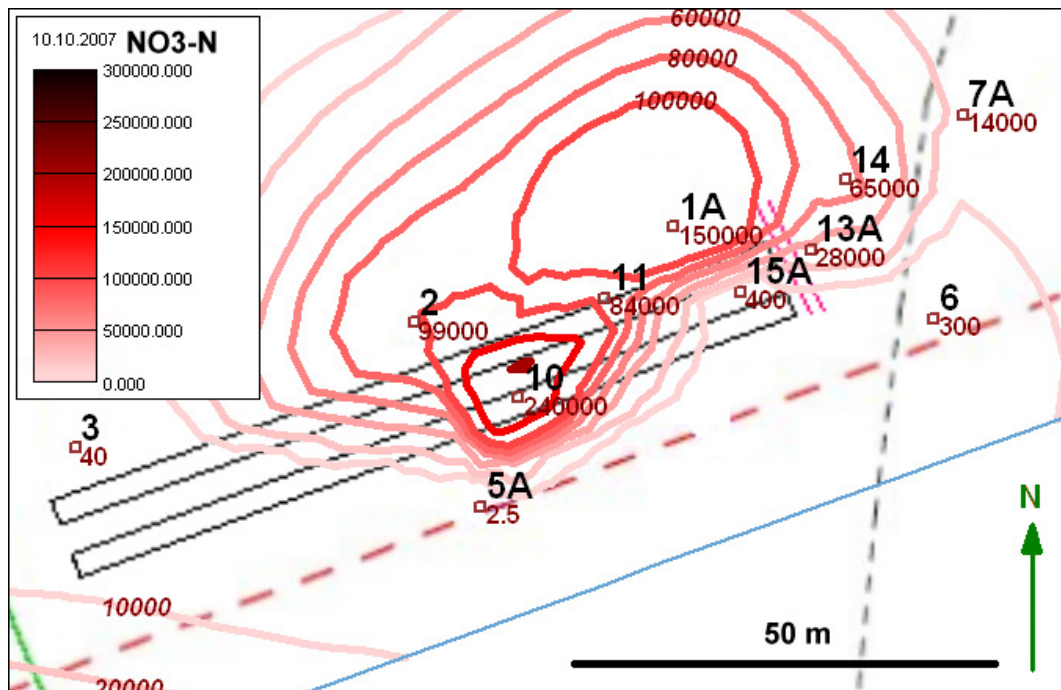
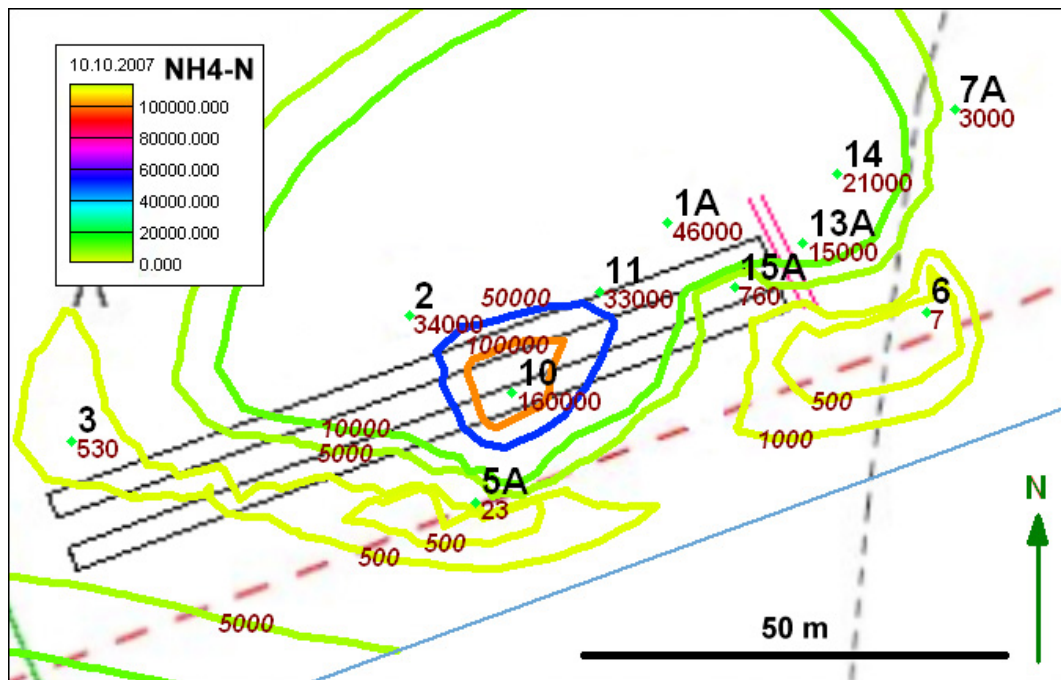
Havaintoputki	Alue ¹	Maa-kerros	Pitoisuus							pH
			NO ₃ ⁻ -N (µg l ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N (µg l ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N (µg l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	Cl ⁻ (mg l ⁻¹)	Alkaliniteetti (mmol l ⁻¹)	TOC (mg l ⁻¹)	
5A	Lu	Si/Hk	190	<2	66	25	0,7	<0,02	0,7	4,9
5B	Lu	Mr	15	10	450	<0,5	29	3,8	15	6,7
6	Lu	Si/Hk	390	<2	29	3,2	1,8	0,17	0,9	6,5
8	Lu	Si/Hk	93	<2	6	6,3	1,6	0,2	1,4	6,4
13B	Lu	Mr	21	11	420	<0,5	15	3,3	21	6,6
1A	Pi	Mr	200000	5	71000	210	120	0,04	4,1	5,2
10	Pi	Si/Hk	230000	12	140000	460	100	<0,02	13	4,2
7A	Pi	Si/Hk	30000	140	4500	21	11	<0,02	1,1	4,9

¹Lu=luonnontilainen, ²Pi=pilaantunut

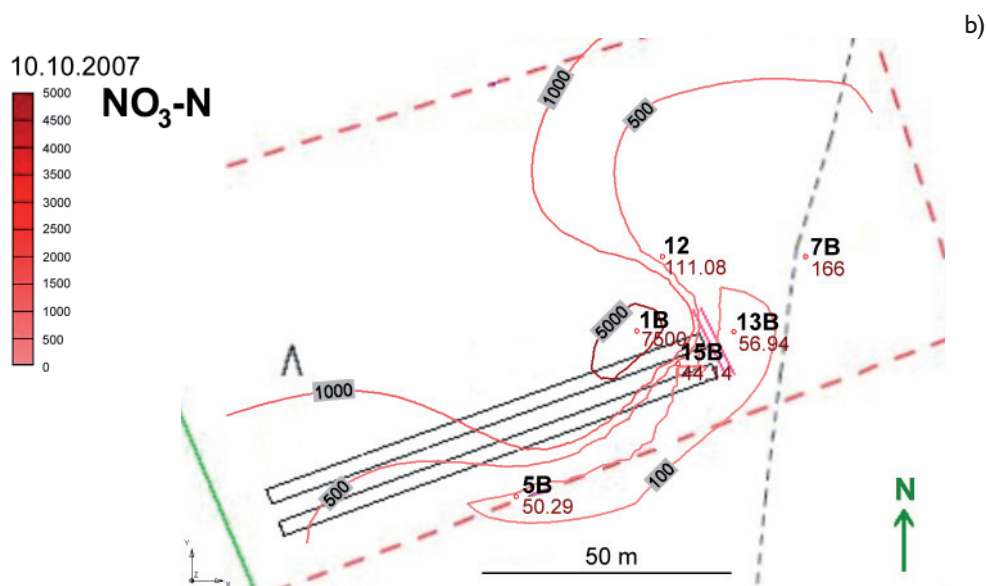
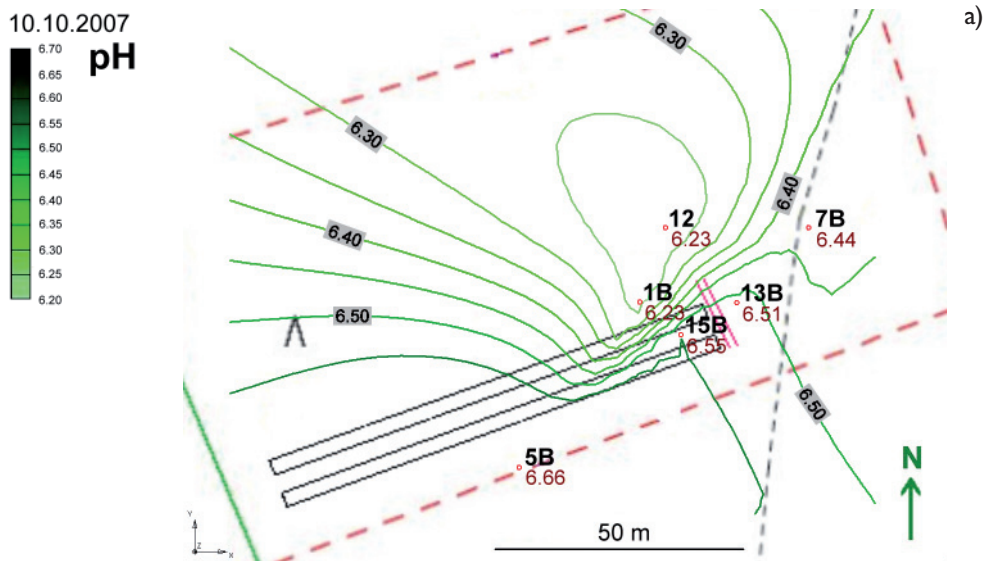
Taulukko II. Pohjaveden metallipitoisuudet havaintoputkien 5A, 13B, 1A, 13A, 14 ja 7A pohjavesinäytteissä lokakuussa 2007 ja marraskuussa 2008. Taulukossa on esitetty näytteiden pH sekä nitraatti- ja ammoniumpitoisuudet vertailun helpottamiseksi.

HP ¹	pvm	pH	NO ₃ -N		NH ₄ ⁺ -N		Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	Tl	V	Zn		
			mg/l	mg/l	mg/l	mg/l																							
5A	9.10.2007	4,9	0	0,02	130	1,8	3,1	59	4,0	0,18	31	0,2	2,3	1600	1,4	1,0	89	5,2	2,3	22	<50	0,36	0,05	<0,2	0,03	27	1,9	0,45	47
13B	9.10.2007	6,5	0	0,46	14	0,79	19	84	25,6	0,08	0,20	1,0	1,6	40000	5,7	10,5	890	0,3	25,1	0,5	610	0,32	0,02	<0,2	0,04	200	2,7	1,3	27
13B	18.11.2008	6,5	0	0,41	10	0,78	17	69	23,4	0,05	0,12	1,3	1,4	38000	5,2	9,7	830	0,2	20,8	0,8	350	0,75	0,03	<0,2	0,03	180	2,8	1,3	20
1A	9.10.2007	5,3	150	46	220	0,32	9,4	35	131	0,39	23	<0,2	4,8	230	66,7	29,5	1800	0,3	104	67	<50	0,32	0,10	0,4	0,02	1200	<1,0	<0,05	130
1A	18.11.2008	5,3	150	60	180	0,24	9,9	40	107	0,35	16	<0,2	4,4	130	86,3	18,5	2500	<0,1	98,1	33	<50	0,35	0,07	0,3	0,04	1100	<1,0	<0,05	75
13A	9.10.2007	5,1	28	15	1300	3,2	4,1	71	12,9	0,86	27	0,9	2,1	4700	25	2,7	320	0,3	16,7	7,7	<50	0,31	0,06	0,7	0,03	93	2,1	0,11	160
13A	18.11.2008	4,8	44	12	2700	1,4	4,3	120	22,7	1,3	33	0,2	14	450	25,5	3,8	460	0,1	20,8	14	<50	0,40	0,04	1,1	<0,02	130	<1,0	0,06	180
14	9.10.2007	5,9	65	21	760	0,16	5,7	110	57,8	2,4	98	<0,2	8,8	880	30,1	7,0	820	0,2	34,2	46	<50	0,24	0,06	0,3	0,03	710	<1,0	0,14	960
14	18.11.2008	6,4	20	13	81	0,49	6,7	26	20,7	0,6	30	0,4	2,0	10000	18,1	4,0	670	0,5	22,7	21	<50	0,23	0,04	<0,2	<0,02	210	<1,0	0,14	160
7A	9.10.2007	5,7	14	3	34	0,08	3,0	54	16,3	0,23	7,1	<0,2	1,6	20	6,6	2,4	87	0,6	9,6	8,8	<50	0,17	0,04	<0,2	<0,02	190	<1,0	<0,05	23
7A	18.11.2008	5,6	2,1	2,2	26	4,9	2,8	43	10,3	0,1	8,6	<0,2	1,0	6800	4,3	1,6	170	<0,1	6,0	5,4	<50	0,26	0,07	<0,2	<0,02	130	<1,0	0,05	21

¹Havaintoputki



Kuva 17. Pohjaveden interpoloidut a) ammonium- ja b) nitraattipitoisuudet $\mu\text{g l}^{-1}$ 10.10.2007 siltissä kerroksessa.



Kuva 18. Pohjaveden interpoloidut a) pH-arvot ja b) nitraattipitoisuudet $\mu\text{g l}^{-1}$ 10.10.2007 siltti-moreenikerroksessa.

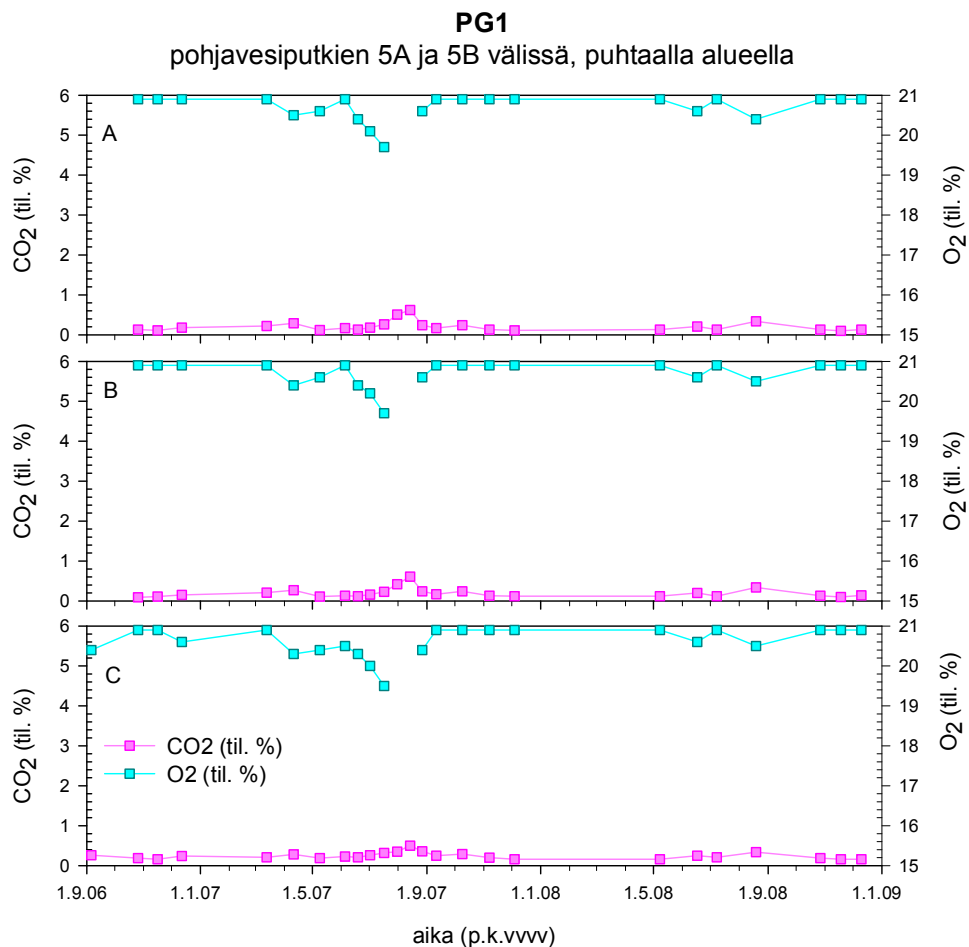
Käsittelyn vaikutus huokoskaasuihin ja pohjaveden laatuun

Huokoskaasut

Vedellä kyllästymättömän vajovesivöhykkeen huokoskaasun happi- ja hiilidioksidipitoisuuksia mitattiin tarha-alueella ja sen vaikutuspiirissä sekä eri etäisyyksillä imeytysalueesta. Huokoskaasuputkessa PG1 (tausta-alue, kuva 19) hapen tilavuusosuudet vaihtelivat 19,5–20,9 til. % ja hiilidioksidipitoisuudet 0,09–0,62 til. %).

Huokoskaasuputket PG2 ja PG3 ovat pohjaveden virtaus suunnassa varjotalojen vaikutuspiirissä, mutta hiilenlähteen imeytyksen vaikutusalueen ulkopuolella. Huokoskaasuputki PG5 sijaitsee pohjavesiputkien 7A ja 7B välillä eikä hiilenlähteen imeytyksellä ole siihenkään suoraa vaikutusta. Putkien PG2, PG3 ja PG5 huokoskaasujen happi- ja hiilidioksidipitoisuudet olivat lähellä tausta-alueen (putki PG1) pitoisuuksia (kuva 20).

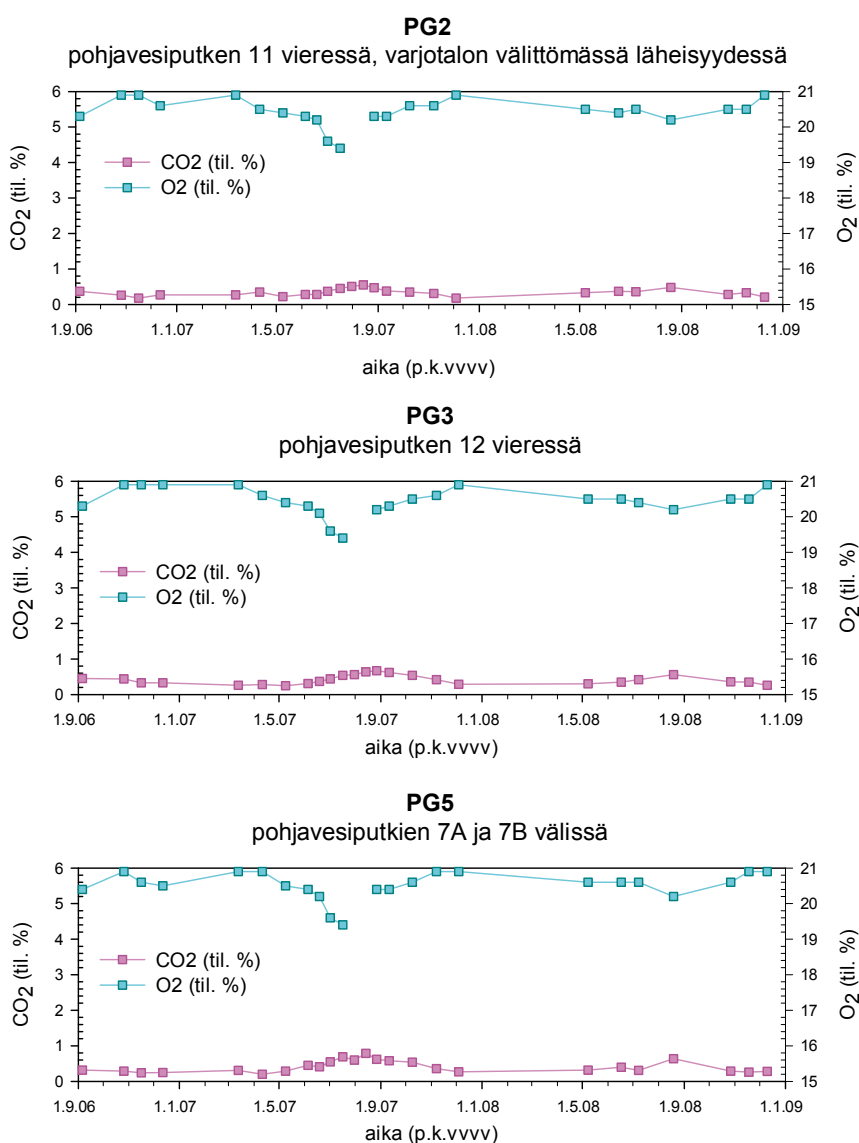
Huokoskaasujen hapen ja hiilidioksidin tilavuusosuuksien vaihtelu oli huomattavasti suurempaa hiilenlähteen imeytyksen vaikutuspiirissä (huokoskaasuputket PG4, PG6 ja PG7) kuin muualla tutkimusalueella (kuvat 19, 20 ja 21). Ensimmäinen



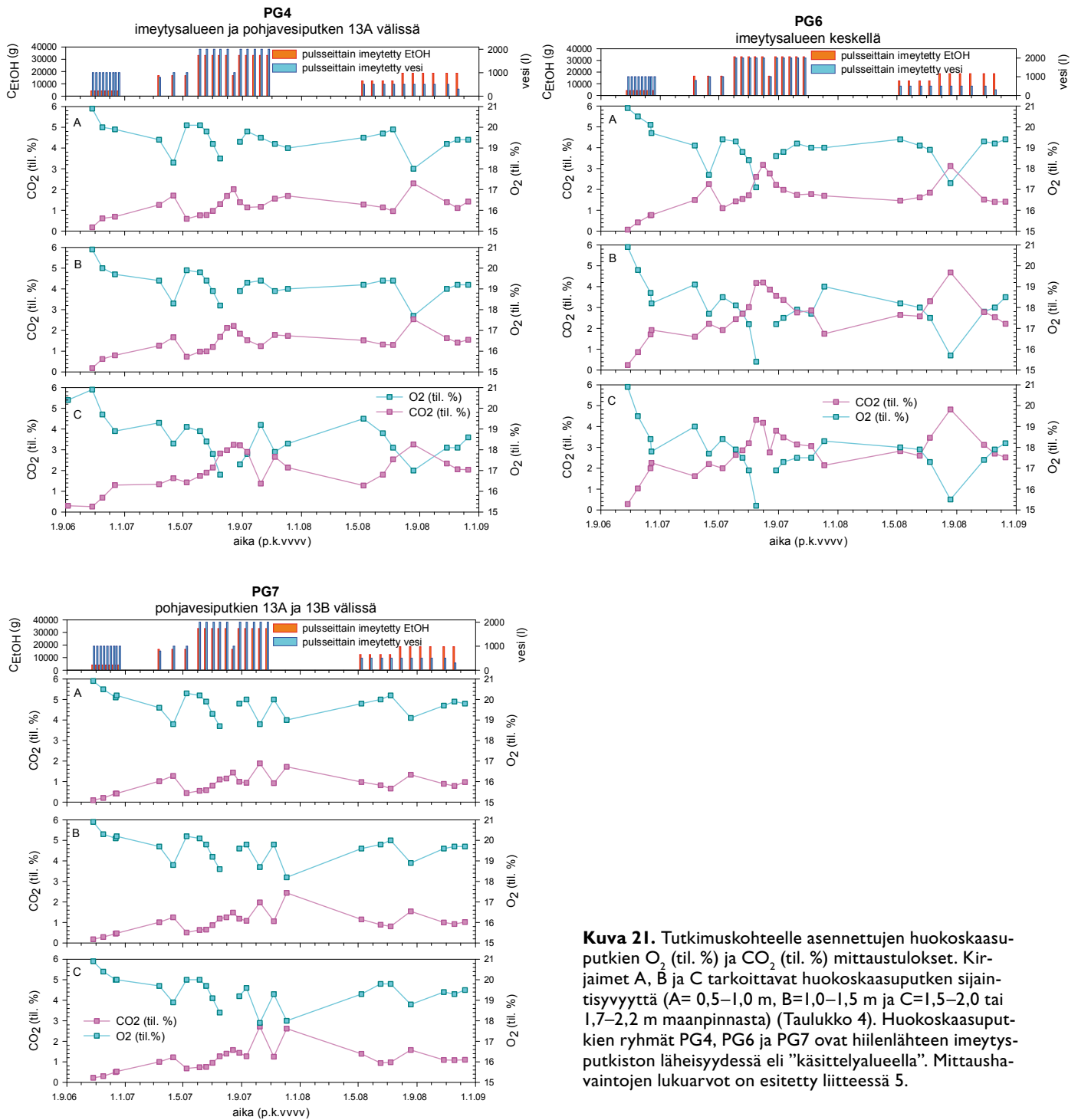
Kuva 19. Tutkimuskohteelle asennettujen huokoskaasuputkien O₂ (til. %) ja CO₂ (til. %) mittaustulokset. Kirjaimet A, B ja C tarkoittavat huokoskaasuputken sijaintisyvyyttä (A= 0,5–1,0 m, B=1,0–1,5 m ja C=1,5–2,0 tai 1,7–2,2 m maanpinnasta) (taulukko 4). Huokoskaasuputkien ryhmä PG1 on ”puhtaalla alueella”. Mittaushavaintojen lukuarvot on esitetty liitteessä 5.

selkeä muutos huokoskaasujen pitoisuuksissa havaittiin neljä viikkoa imeytysten aloituksesta putkessa PG6 ja seitsemän viikkoa aloituksesta putkessa PG7. Huokoskaasuputkissa PG4, PG6 ja PG7 huokosilman happipitoisuus oli hieman alle 21 til. % ennen hiilenlähteen ja 15–20 til. % imeytysten aikana. Hiilidioksidipitoisuuksissa havaittiin vastaava nousu etanoli-imeytyksen myötä.

Huokoskaasuputkien ryhmä PG6 sijaitsee hiilenlähteen imeytysputkilinjojen välissä. Hapen ja hiilidioksidin tilavuusosuuksien vaihtelu on ollut suurempaa kuin missään muussa tutkimusalueen huokoskaasuputkessa. Marras- ja joulukuussa 2006 sekä happi- että hiilidioksidipitoisuudet muuttuivat nopeasti lokakuun lähtöarvoista. Muutokset olivat suurimpia maaperässä syvimpään ulottuvassa huokoskaasuputkessa PG6C. Kevään ja kesän 2007 mittauksissa hapen tilavuusosuudet laskivat ja vastaavasti hiilidioksidin nousivat. Hiilidioksidin tilavuusosuus huokosilmasta oli korkeimmillaan 17.7.2007 4,3 til. % huokoskaasuputkessa PG6. Tämä on noin 140-kertainen ilmakehän hiilidioksidipitoisuuteen verrattuna.



Kuva 20. Tutkimuskohteelle asennettujen huokoskaasuputkien O₂ (til. %) ja CO₂ (til. %) mittaustulokset. Kirjaimet A, B ja C tarkoittavat huokoskaasuputken sijaintisyvyyttä (A= 0,5–1,0 m, B=1,0–1,5 m ja C=1,5–2,0 tai 1,7–2,2 m maanpinnasta) (Taulukko 4). Huokoskaasuputket PG2, PG3 ja PG5 ovat ”likaisella, käsittelemättömällä alueella”. Mittaushavaintojen lukuarvot on esitetty liitteessä 5.



Kuva 21. Tutkimuskohteelle asennettujen huokoskaasuputkien O₂ (til. %) ja CO₂ (til. %) mittaustulokset. Kirjaimet A, B ja C tarkoittavat huokoskaasuputken sijaintisyyttä (A= 0,5–1,0 m, B=1,0–1,5 m ja C=1,5–2,0 tai 1,7–2,2 m maanpinnasta) (Taulukko 4). Huokoskaasuputkien ryhmät PG4, PG6 ja PG7 ovat hiilenlähteen imeytysputkiston läheisyydessä eli ”käsitellyalueella”. Mittaushavaintojen lukuarvot on esitetty liitteessä 5.

Heinäkuun lopusta (31.7.2007) joulukuun mittauksiin hapen tilavuusosuudet hiljalleen nousivat ja hiilidioksidin laskivat kevään lukemien tasolle. Poikkeavan hiilenlähteenimeytyksen (40 l EtOH) 14.8.2007 (taulukko 8) vaikutus nosti huokoskaasuputken PG6C hiilidioksidin tilavuusosuutta välittömästi. Kuten huokoskaasuputkessa PG6C, myös huokoskaasuputkessa PG4C hiilidioksidin tilavuusosuus notkahti kahdeksan viikkoa poikkeavan hiilenlähteenimeytyksen (14.8.2007) jälkeen. Huokoskaasuputkien ryhmä PG4 sijaitsee noin 1,1 m etäisyydellä imeytysalueesta. Seuraavissa mittauksissa (8.11.2007) hiilidioksidin tilavuusosuudet jälleen nousivat ja hapen vastaavasti laskivat. Sama trendi jatkui vielä ylimpänä sijaitsevassa huokoskaasuputkessa PG4A viimeisissä mittauksissa (4.12.2007), mutta huokoskaasuputkissa

PG4B ja PG4C tilavuusosuudet hieman taittuivat. Huokoskaasuputkien ryhmässä PG7, joka sijaitsee 2,8 m imeytysalueesta pohjaveden alavirran suunnassa, hapen ja hiilidioksidin trendit olivat samansuuntaisia kuin putkiryhmissä PG6 ja PG4, mutta tilavuusosuuksien muutokset olivat pienempiä.

5.4.2

Pohjaveden laatu

Vajovesivyyhykkeseen imeytetty etanoli vaikutti pohjaveden laatuun virtaussuunnan mukaan ilmoitettuna havaintoputkissa 13A, 17, 18, 19, 14 ja 7A. Ensimmäiseksi pohjaveden orgaanisen aineksen (etanolin) pitoisuus nousi havaintoputkessa 13A. Pohjaveden laatu vaihteli kyseisessä havaintoputkessa huomattavasti tutkimuksen aikana, sillä vesi sisälsi imeytettyä vettä vaihtelevissa määrin. Tähän vaikuttivat mm. pulsseittain tehdyn imeytyksen ja näytteenoton välisistä ajoista, sadannasta ja pohjaveden korkeuden muutoksista. Toisinaan putkessa 13A havaittiin vain vähäisiä jäämiä imeytetystä etanolista ja toisinaan orgaanisen aineen pitoisuus oli erittäin korkea (1600 mg l⁻¹) (kuva 22). Tässä putkessa ei havaittu merkittävää nitraattipitoisuuksien alenemaa koejakson aikana. Nitraattipitoisuuden suhde ammonium- ja kloridipitoisuuksiin nousi jonkin verran koejakson loppua kohti. Pohjaveden pH muuttui vain vähän koejakson aikana ollen korkeimmillaan 5,4. Nitriittipitoisuus oli melko korkea (100 – 300 µg l⁻¹) ennen imeytyksen vaikutusta. Pitoisuudessa havaittiin suurta vaihtelua imeytyksen vaikutuksen alettua. Korkeita yksittäisiä nitriittipitoisuuksia mitattiin erityisesti vuoden 2007 aikana (kuva 22).

Etanoli-imeytyksen aikaansaamat pohjaveden laadun muutokset olivat samansuuntaisia havaintoputkessa 18 kuin havaintoputkessa 13A: pohjavedessä oli runsaasti orgaanista hiiltä ja nitriittia (kuva 23). Nitriittipitoisuus oli korkeimmillaan yli 3000 µg l⁻¹. Nitraattipitoisuus laski vuoden 2008 jälkipuoliskolla (kuva 23a), mutta samanaikaisesti nitraatti-kloridi-suhde nousi (kuva 23c). Veden pH ja alkaliniteetti laskivat huomattavasti toukokuusta 2008 saman vuoden joulukuuhun.

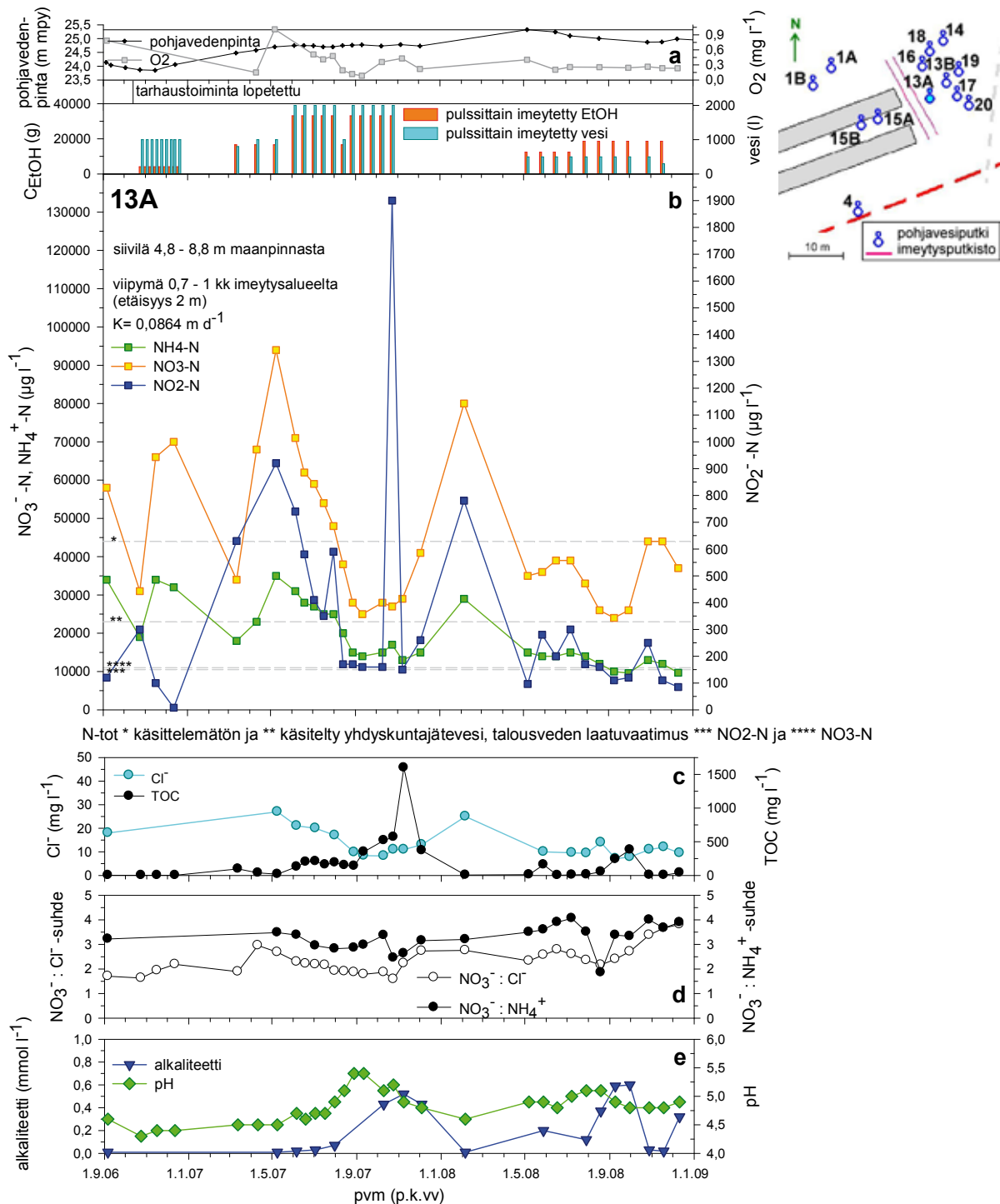
Havaintoputken 19 tulokset olivat pitkälti yhteneviä lähellä sijaitsevan HP 18:n kanssa (kuva 24): imeytetty etanoli näkyi pohjaveden kohonneina orgaanisen hiilen pitoisuuksina, mutta pitoisuusvaihtelu oli suurempaa kuin HP 18:ssa. Kuten HP 18:ssa, veden pH oli korkeampi kuin lähinnä imeytyskenttää olevassa HP 13:ssa. Toisekseen pohjavedessä mitattiin korkeita nitriittipitoisuuksia. Ammonium- ja nitraattipitoisuuksissa sekä nitraatti-kloridi-suhteissa ei havaittu merkittäviä muutostrendejä touko-joulukuussa 2008.

Havaintoputkissa 16, 17 ja 20 etanoli-imeytyksen vaikutus näkyi vain vähän jos lainkaan (liitteet 7–8). Putkessa 20 tosin myös tarhauksen vaikutus pohjaveteen oli vähäisempää kuin esimerkiksi havaintoputkissa 18 ja 19.

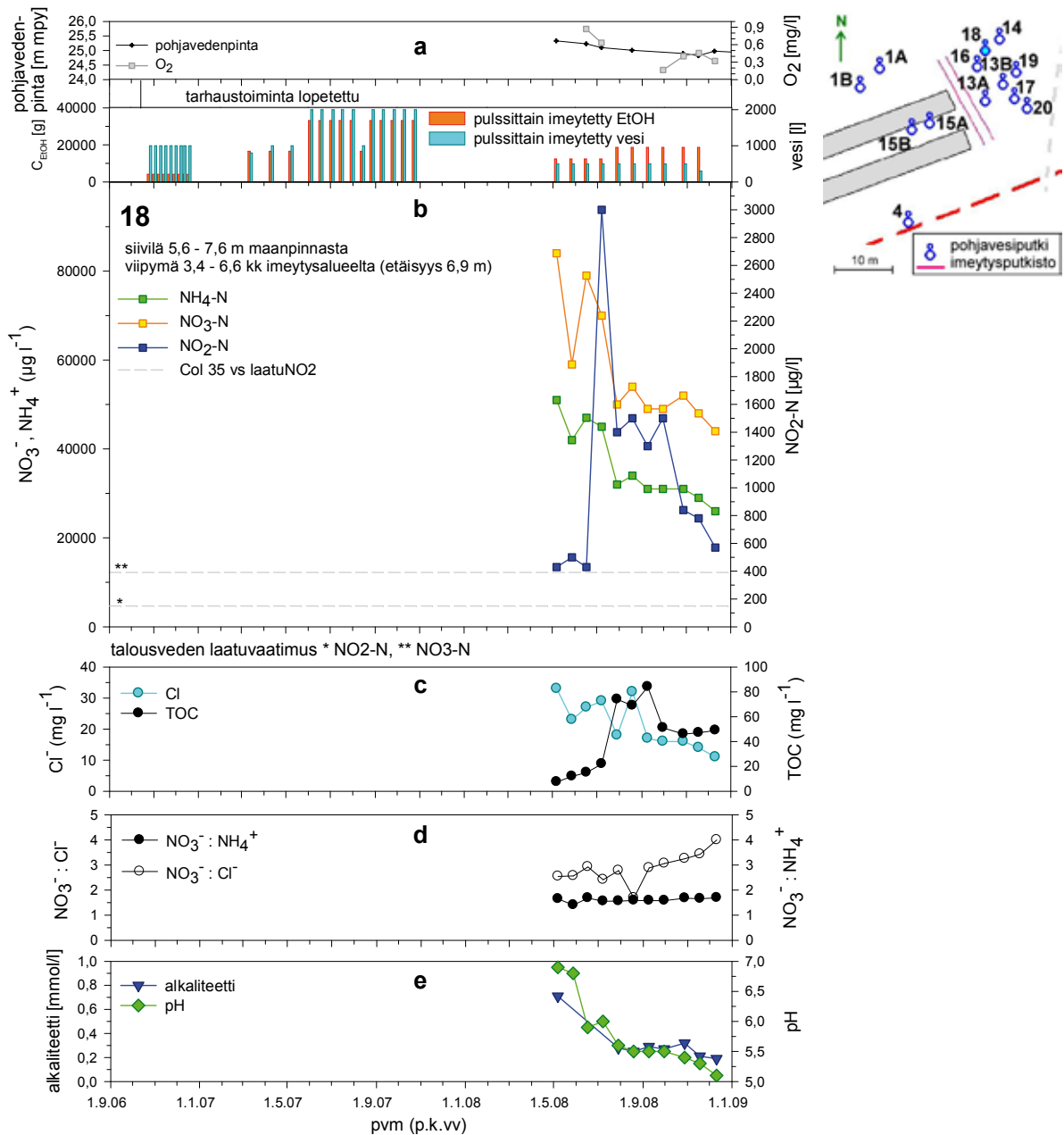
Havaintoputkessa 14, etäämmällä imeytyskentästä, käsittelyn vaikutus näkyi kestävästi 2007 alkaen kohonneina orgaanisen aineksen ja alkaliniteetin määrinä, korkeampina pH-arvoina ja alenevina typen yhdisteiden (nitraatti ja ammonium) pitoisuuksina sekä laskevinä trendeinä nitraatti-kloridi- ja nitraatti-ammonium-suhteissa (kuva 25b–e).

Käsitellyn pohjaveden nitriittipitoisuus oli kolmella mittauskerralla yli talousveden laatuvaatimusten putkessa 7A (Kuva 26). Käsiteltyyn pohjaveteen jäi runsaat 30 mg l⁻¹ hajoamatonta etanolia (TOC:na mitattuna) putkessa 7A loka-joulukuussa 2008 (Kuva 26).

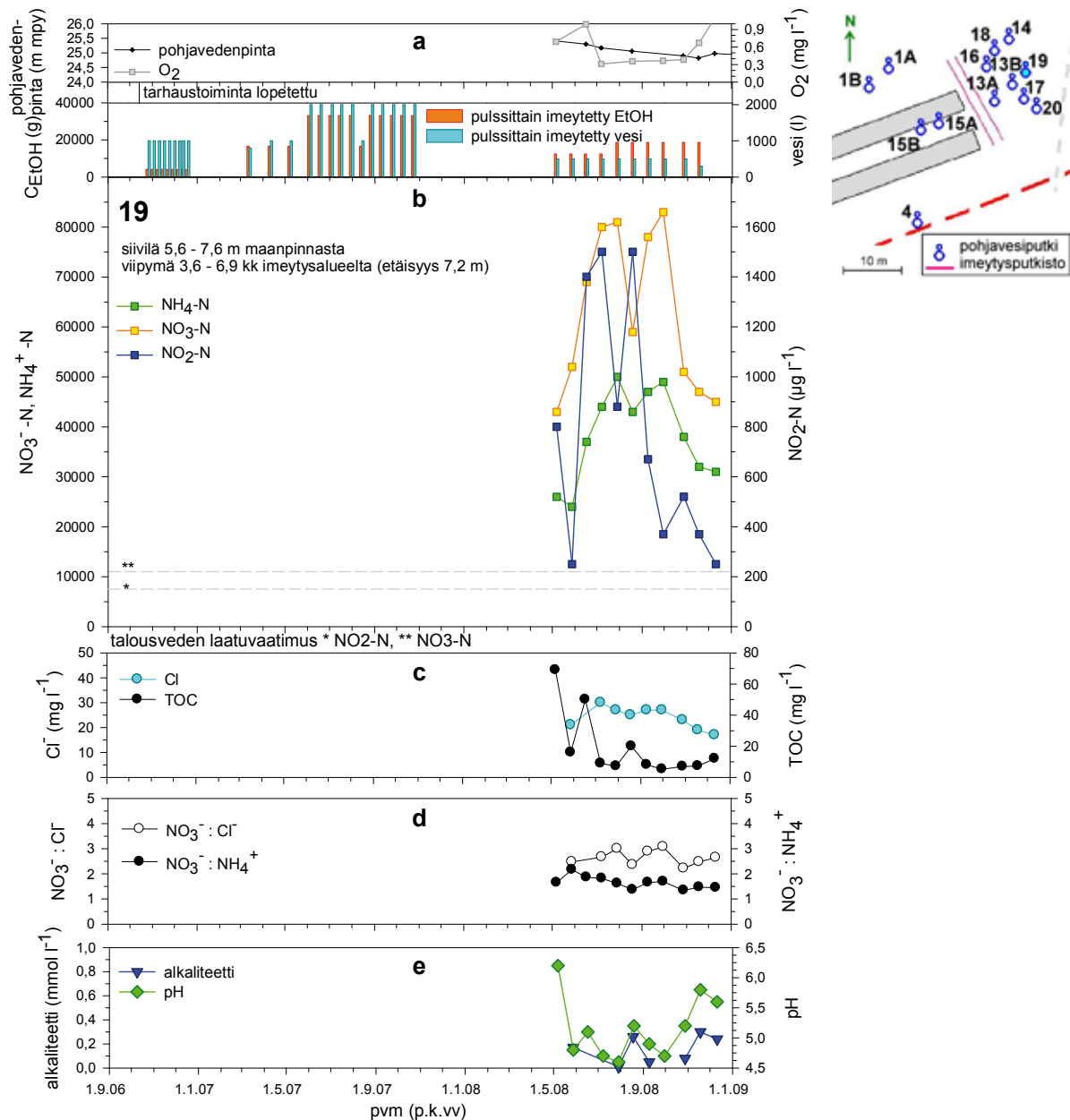
Moreenikerroksessa pohjaveden laatu (esimerkiksi HP 13B; kuva 27) vaihteli vain vähän tutkimusjakson aikana. Tätä suurempaa pohjaveden laadun vaihtelua havaittiin silttikerroksen luonnontilaisen pohjaveden laadussa (esimerkiksi HP 5A; kuva 28) kuten myös silttikerroksen pilaantuneessa pohjavedessä käsittelyalueen vaikutuspiirin ulkopuolella (esimerkiksi HP 1A; kuva 29).



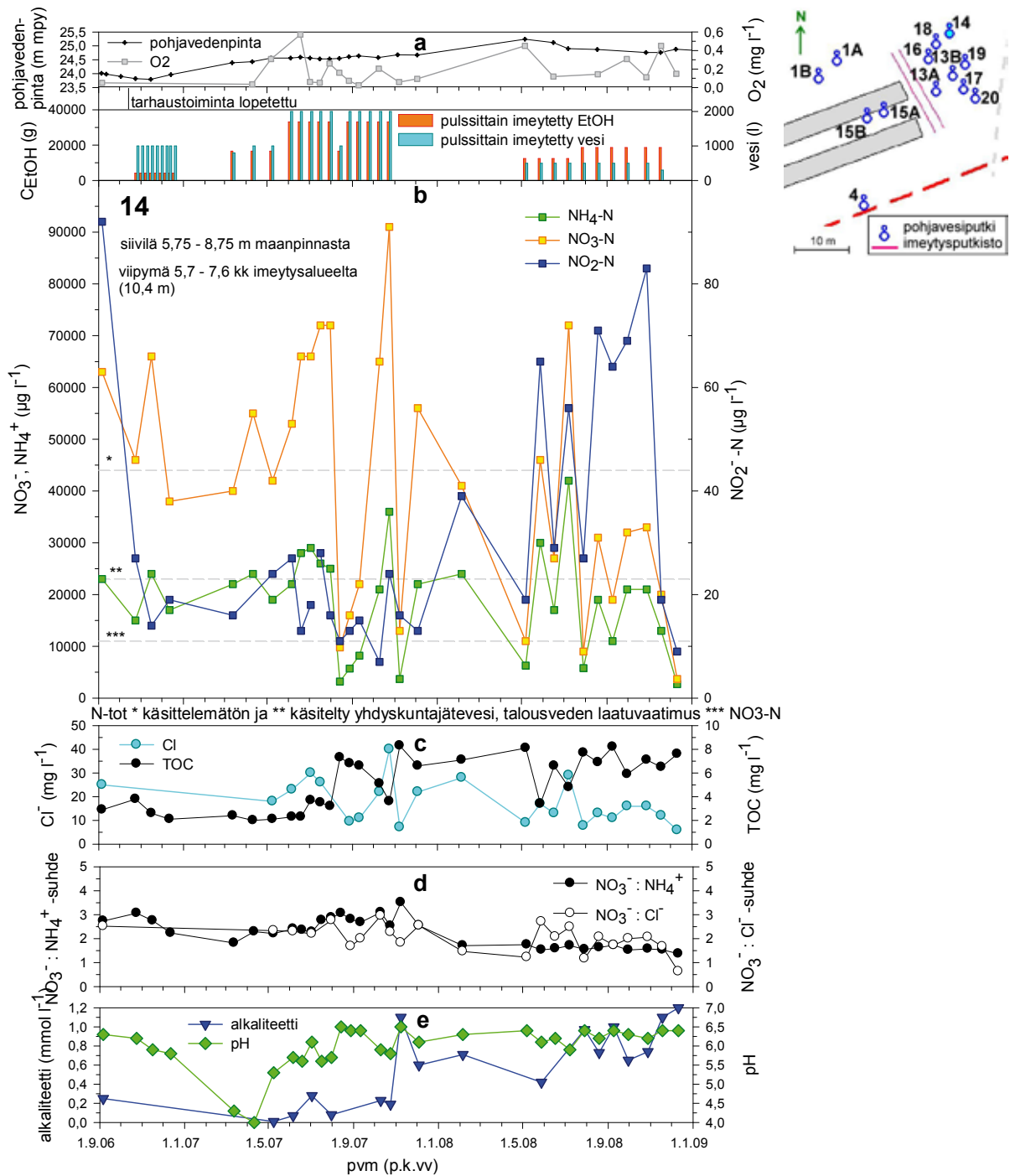
Kuva 22. Havaintoputken 13A a) pohjavedenpinnantasot, happipitoisuudet (mitattu monielektrodikenttämittarilla YSI 556 MPS), hiilenlähteen imeytyksen ajankohdat, imeytetyn hiilen (etanolin) ja veden tilavuudet, tarhaustoiminnan lopetusajankohta; b) havaintoputken siivilän syvyys maanpinnasta sekä slug-testien perusteella laskettu vedenjohtavuusarvo ja viipymä imeytysalueelta pohjavesiputkelle sekä pohjavesianalyysitulosten NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N; c) TOC, Cl; d) nitraatin suhden kloridiin ja ammoniumiin; e)alkaliteetti ja pH-analyysitulokset. Mittaustulokset on esitetty lukuarvoina liitteessä 8.



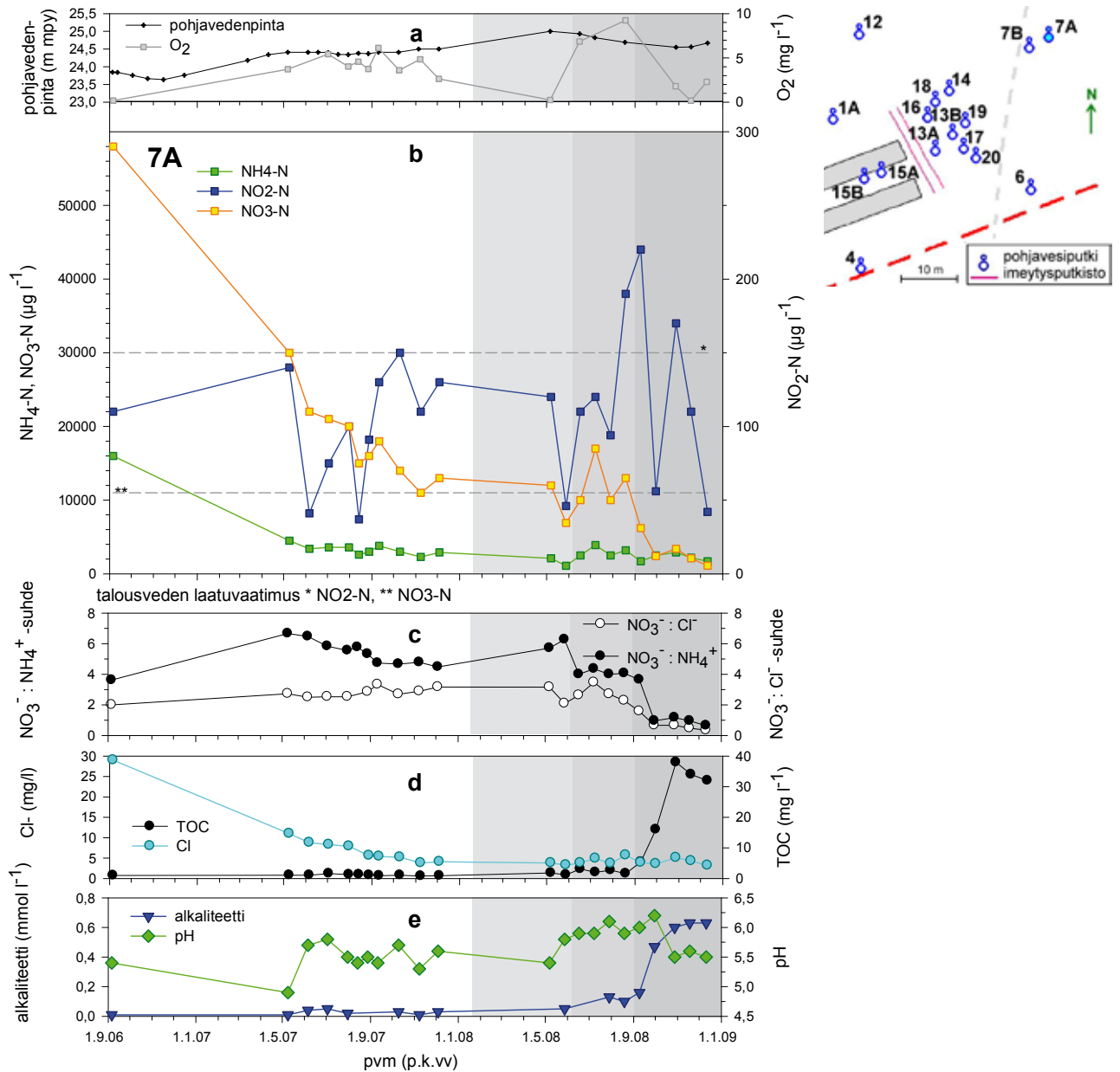
Kuva 23. Havaintoputken 18 a) pohjavedenpinnantasot, happipitoisuudet (mitattu monielektrodikenttämittarilla YSI 556 MPS), hiilenlähteen imeytyksen ajankohdat, imeytetyn hiilen (etanolin) ja veden tilavuudet, tarhaustoiminnan lopetusajankohta; b) havaintoputken siivilän syvyys maanpinnasta sekä slug-testien perusteella laskettu vedenjohtavuusarvo ja viipymä imeytysalueelta pohjavesiputkelle sekä pohjavesianalyysitulosten NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N; c) TOC, Cl; d) nitraatin suhdet kloridiin ja ammoniumiin; e)alkaliteetti ja pH-analyysitulokset. Mittaustulokset on esitetty lukuarvoina liitteessä 8.



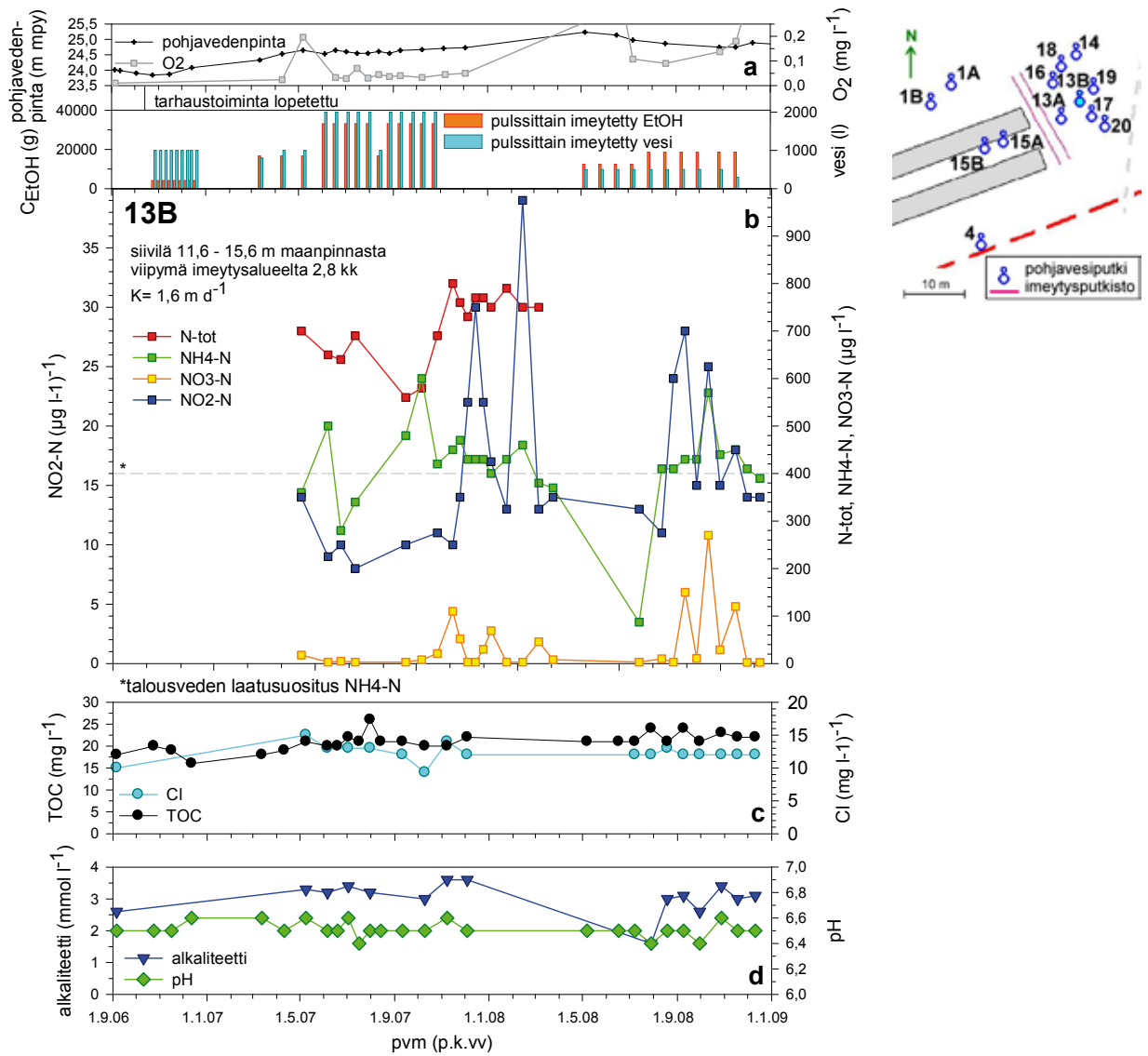
Kuva 24. Havaintoputken 19 a) pohjavedenpinnantasot, happipitoisuudet (mitattu monielektrodikenttämittarilla YSI 556 MPS), hiilenlähteen imeytyksen ajankohdat, imeytetyn hiilen (etanolin) ja veden tilavuudet, tarhaustoiminnan lopetusajankohta; b) havaintoputken siivilän syvyys maanpinnasta sekä slug-testien perusteella laskettu vedenjohtavuusarvo ja viipymä imeytysalueelta pohjavesiputkelle sekä pohjavesianalyysitulosten NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N; c) TOC, Cl; d) nitraatin suhdet kloridiin ja ammoniumiin; e)alkaliteetti ja pH-analyysitulokset. Mittaustulokset on esitetty lukuarvoina liitteessä 8.



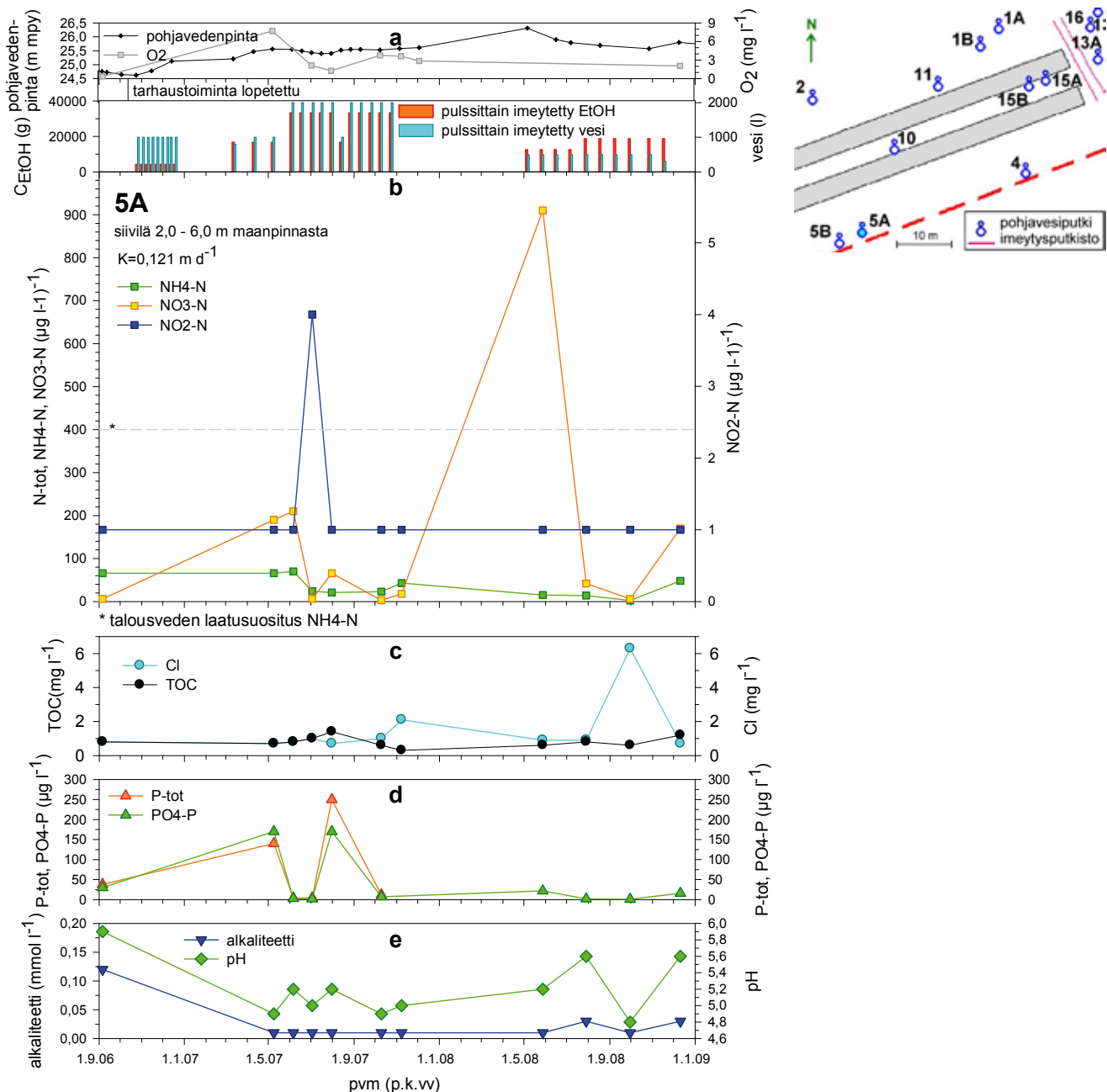
Kuva 25. Havaintoputken I4 a) pohjavedenpinnantasot, happipitoisuudet (mitattu monielektrodikenttämittarilla YSI 556 MPS), hiilenlähteen imeytyksen ajankohdat, imeytetyn hiilen (etanolin) ja veden tilavuudet, tarhaustoiminnan lopetusajankohta; b) havaintoputken siivilän syvyys maanpinnasta sekä slug-testien perusteella laskettu vedenjohtavuusarvo ja viipymä imeytysalueelta pohjavesiputkelle sekä pohjavesianalyysitulosten NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N; c) TOC, Cl; d) nitraatin suhden kloridiin ja ammoniumiin; e) alkaliteetti ja pH-analyysitulokset. Mittaustulokset on esitetty lukuarvoina liitteessä 8.



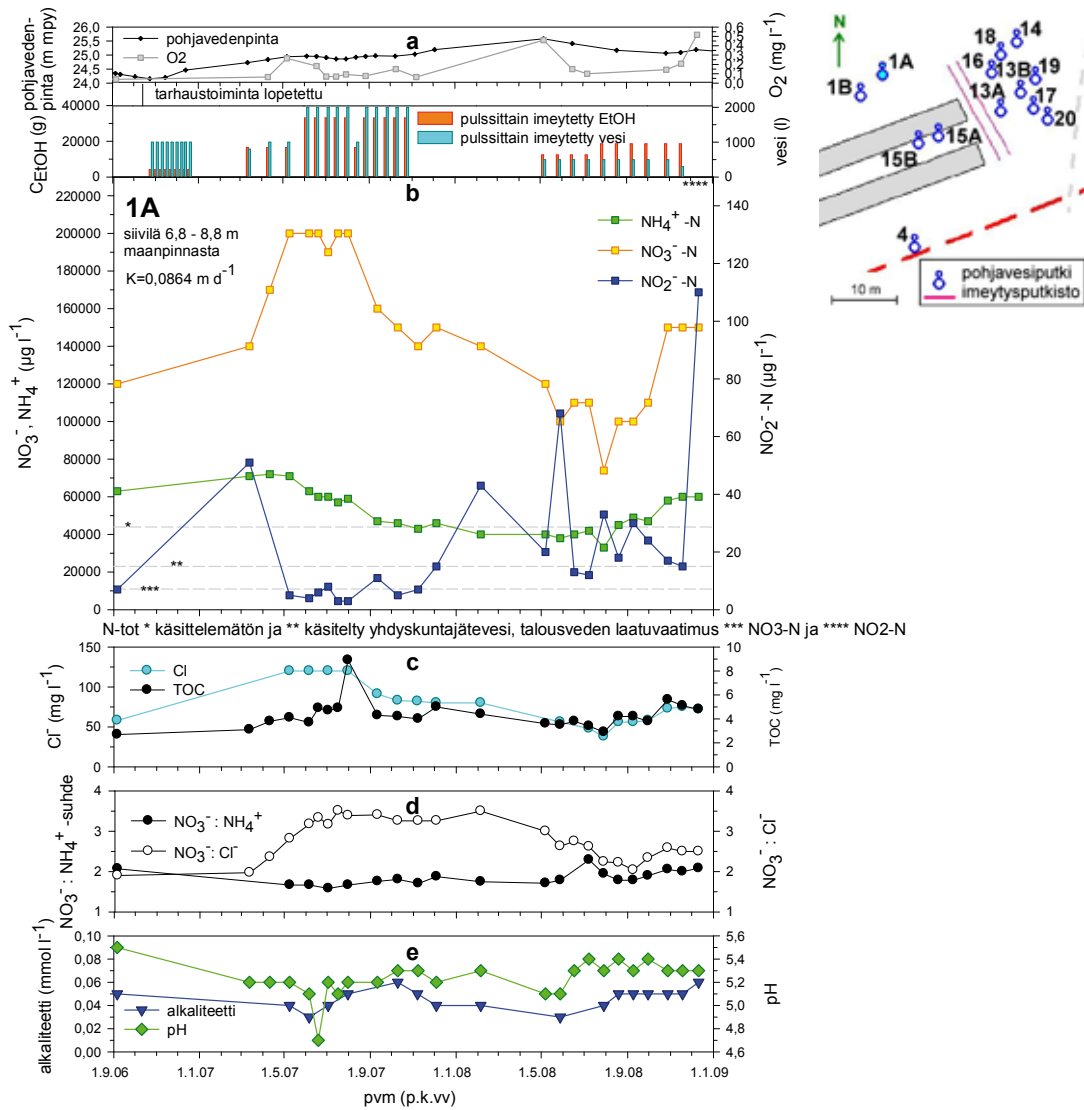
Kuva 26. Havaintoputken 7A a) pohjavedenpinnantasot, happipitoisuudet (mitattu monielektrodikenttämittarilla YSI 556 MPS); b) pohjavesianalyysitulosten NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N; c) nitraatin suhden kloridiin ja ammoniumiin; d) TOC, Cl; e) alkaliteetti ja pH-analyysitulokset. Pohjaveteen syötetty ja putkelle 7A kulkeutunut etanolipulssi on merkitty taustavärillä seuraavasti: Valkoinen; ei etanolia, harmaa; sävyn tummuus kuvaa kerralla syötetyn etanolin tilavuutta (vaaleanharmaa 10 l, keskiharmaa 40 l ja tumman harmaa 80 l). Mittaustulokset on esitetty lukuarvoina liitteessä 8.



Kuva 27. Havaintoputken 13B a) pohjavedenpinnantasot, happipitoisuudet (mitattu monielektrodikenttämittarilla YSI 556 MPS), hiilenlähteen imeytyksen ajankohdat, imeytetyn hiilen (etanolin) ja veden tilavuudet, tarhaustoiminnan lopetusajankohta; b) havaintoputken siivilän syvyys maanpinnasta sekä slug-testien perusteella laskettu vedenjohtavuusarvo ja viipymä imeytysalueelta pohjavesiputkelle sekä pohjavesianalyysitulosten N-tot, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$; c) TOC, Cl; d) alkaliteetti ja pH analyysitulokset. Mittaustulokset on esitetty lukuarvoina liitteessä 8.



Kuva 28. Havaintoputken 5A a) pohjavedenpinnantasot, happipitoisuudet (mitattu monielektrodikenttämittarilla YSI 556 MPS), hiilenlähteen imeytyksen ajankohdat, imeytetyn hiilen (etanolin) ja veden tilavuudet, tarhaustoiminnan lopetusajankohta; b) havaintoputken siivilän syvyys maanpinnasta sekä slug-testien perusteella laskettu vedenjohtavuusarvo ja viipymä imeytysalueelta pohjavesiputkelle sekä pohjavesianalyysitulosten $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$; c) TOC, Cl; d) P-tot, $\text{PO}_4\text{-P}$; e) alkaliteetti ja pH analyysitulokset. Mittaustulokset on esitetty lukuarvoina liitteessä 8.



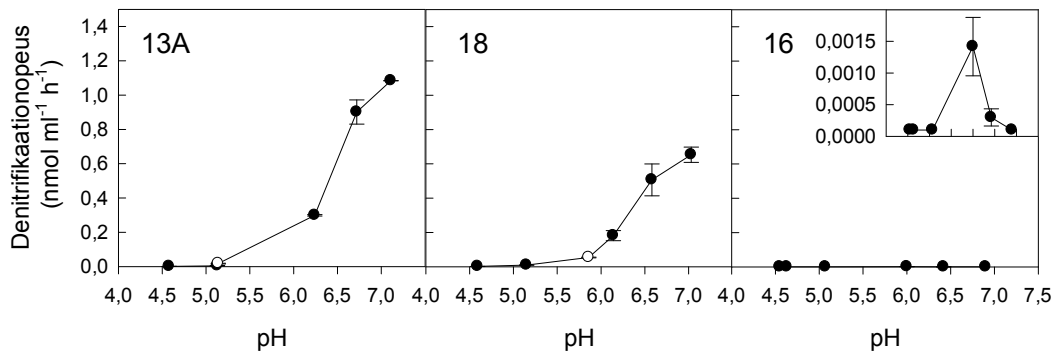
Kuva 29. Havaintoputken IA a) pohjavedenpinnantasot, happipitoisuudet (mitattu monielektrodikenttämittarilla YSI 556 MPS), hiilenlähteen imeytyksen ajankohdat, imeytetyn hiilen (etanolin) ja veden tilavuudet, tarhaustoiminnan lopetusajankohta; b) havaintoputken siivilän syvyys maanpinnasta sekä slug-testien perusteella laskettu vedenjohtavuusarvo ja viipymä imeytysalueelta pohjavesiputkelle sekä pohjavesianalyysitulosten NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N; c) TOC, Cl⁻; d) nitraatin suhdet klorigiin ja ammoniumiin; e)alkaliteetti ja pH analyysitulokset. Mittaustulokset on esitetty lukuarvoina liitteessä 8.

pH:n vaikutus denitrifikaatioon

pH:n vaikutusta denitrifikaationopeuteen tutkittiin havaintoputkista 13A, 16 ja 18 otetuissa vesinäytteissä. Denitrifikaationopeus määritettiin alkuperäisissä näytteissä, joiden pH-arvoa ei säädetty, ja näytteissä, joiden pH säädettiin haluttuun arvoon puskuriliuoksen avulla.

Denitrifikaatio oli erittäin hidasta havaintoputkista 13A ja 18 otetuissa näytteissä, kun pohjaveden pH oli 5,2 tai sitä alempi. Denitrifikaationopeus noin viisitoistaker-taistui, kun näytteiden pH nostettiin keinotekoisesti noin kuuteen. Denitrifikaatio tehostui edelleen, kun pH:ta nostettiin alueelle 6,5-7 (kuva 30). Rinnakkaisnäytteiden, joiden pH:ta ei säädetty, denitrifikaationopeudet sijoittuivat hyvin denitrifikaation pH-riippuvuutta kuvaavalle (kuva 30) käyrälle. Pohjavesiputkesta 16 otetussa näy-teessä alkuperäinen pH oli matala (4,6). Tässä näytteessä denitrifikaatiota ei juuri-kaan tapahtunut, mikäli pH:ta ei säädetty. Toisaalta pH:n nosto 5,8:aan ei nostanut denitrifioivien bakteerien aktiivisuutta lähellekään samalle tasolle kahteen muuhun näytteeseen verrattuna. Kahdesta muusta näytteestä poiketen pH-optimi oli noin kuudessa ja korkeammilla pH-arvoilla denitrifikaatio hidastui jälleen (kuva 30).

Maastokokeessa imeytettävän etanoliliuoksen pH:ta säädettiin syksyllä 2008 lis-äämällä 1,0–1,5 kg soodaa kulloinkin imeytettävään 345–545 l nestemäärään. Soo-dalisäys nosti imeytettävän liuoksen pH:ta noin 3,5 yksikön verran: 18.8.2008 tehdyn mittauksen mukaan imeytettävän liuoksen pH oli 6,92 ennen ja 10,44 jälkeen sooda-lisäyksen, etanolin lisääminen nosti pH:n 10,78:aan.



Kuva 30. pH:n vaikutus denitrifikaationopeuteen kolmessa Karkauskankaan tutkimusalueelta otetussa pohjavesinäytteessä (pohjavesiputket 13A, 16 ja 18). Mustat ympyrät edustavat näytteitä, joiden pH säädettiin puskuriliuoksella. Valkoiset ympyrät edustavat luonnontilaisia näytteitä, joiden pH:ta ei säädetty.

5.4.4

Stabiili-isotooppimääritykset

Pohjaveden nitraatin stabiilien isotooppien (^{15}N ja ^{14}N) suhteita eli ns. delta-arvoja määritettiin havaintoputkista 1A, 13A, 18, 14 ja 7A (taulukko 12). Imeytysalueen läheisyydestä (HP 13A, HP 18) tai hieman etäämpää (HP 14) otettujen pohjavesinäytteiden nitraatin delta-arvot eivät eronneet merkittävästi käsittelemättömän, typen yhdisteillä pilaantuneen pohjaveden (HP 1A) nitraatin delta-arvoista. Etäämmällä (HP 7A) nitraatin delta-arvot sen sijaan olivat em. havaintopisteitä korkeampia toukokuussa 2008 ja sen jälkeen.

Taulukko 12. Pohjaveden nitraatin ^{15}N : ^{14}N -suhteiden delta-arvot.

Päivämäärä	1A	13A	Havaintoputki		
			18	14	7A
4.12.2007	12,97±0,03	11,68±0,05	-	11,29±0,17	13,24±0,08
6.5.2008	13,83±0,50	12,93±0,06	12,44±0,00	13,47±0,11	14,99±0,09
17.6.2008	-	13,04±0,01	11,90±0,05	12,67±0,01	18,60±0,05
19.8.2008	-	13,34±0,18	12,93±0,07	12,88±0,03	14,29±0,08
30.9.2008	13,59±0,05	12,22±0,07	13,01±0,09	11,70±0,01	15,26±0,21
28.10.2008	-	-	-	-	14,08±0,03
18.11.2008	-	-	-	-	13,28±0,10

6 Tulosten tarkastelu

6.1

Turkistarha-alueen vaikutus alueen maaperän ja pohjaveden laatuun

Turkiseläinten lannan sisältämien typen ja fosforin huuhtoutuminen varjotalojen alapuoliseen maaperään ja edelleen pohjaveteen näkyy huomattavan korkeina ammonium- ja nitraattipitoisuuksina. Jätösten sisältämä orgaaninen typpi – pääasiassa urea – on hajonnut täydellisesti eli mineralisoitunut nähtävästi jo lantapenkassa ja hajoamistuotteena syntynyt ammoniakki on liennut veteen muodostaen ammoniumia. NITROS-tutkimuskohteessa osa ammoniumista on pidättynyt maapartikkelien pinnalle, osa on hapettunut nitraatiksi maaperän nitrifioivien bakteerien toimesta ja osa on kulkeutunut sellaisenaan pohjaveteen sade- ja sulamisvesien mukana.

Kun maaperän ammoniumkuormitus on vähäistä, ammonium ehtii hapettua nitraatiksi vajovesivyöhykkeessä, jolloin pohjaveteen huuhtoutuu nitraattia mutta vain vähäisiä määriä ammoniumia. NITROS-tutkimuskohteen vajovesivyöhykkeen mikrobiologinen nitrifikaatioaktiivisuus ei ole kuitenkaan ollut riittävän tehokasta, jotta ammonium nitrifioituisi täydellisesti. Keskimäärin noin 70 % pilaantuneen pohjaveden tyyppistä esiintyi nitraattimuodossa ja noin 30 % ammoniumina havaintoputkissa, joissa tarhauksen vaikutus näkyi voimakkaimmin (HP 1A, HP 10, HP 11). Pohjaveteen on huuhtoutunut runsaasti sekä nitraattia että ammoniumia (enimmillään noin 250 mg l⁻¹ NO₃-N ja 150 mg l⁻¹ NH₄-N). Etäämmällä varjotaloista (HP 7A) nitraattia esiintyi enemmän suhteessa ammoniumiin; enimmillään noin 85 % nitraattimuodossa nitraatti- ja ammoniumtypen summasta. Virtaussuunnassa tapahtuvaa nitraatti-ammonium-suhteen muutosta voidaan selittää kahdella tavalla. Positiivisesti varautuneet ammonium-ionit osallistuvat kationinvaihtoon ja pidättyvät siten maapartikkelien pinnalle huomattavasti negatiivisesti varautuneita nitraatti-ioneja tehokkaammin. Ammoniumin kulkeutuminen pohjaveden virtauksen mukana on siten hitaampaa kuin nitraatin kulkeutuminen. Toisaalta osa ammoniumista saattaa hapettua nitraatiksi kyllästyneessä vyöhykkeessä. On todennäköistä, että molemmat prosessit ovat vaikuttaneet ammoniumin ja nitraatin esiintymiseen tutkimuskohteessa.

NITROS-tutkimuskohteen maaprofiileissa ammonium- ja nitraattipitoisuudet korreloivat keskenään. Maanäyteprofiilien korkeat ammonium- ja nitraattityyppipitoisuudet osoittavat, että vajovesivyöhykkeeseen on varastoitunut typen yhdisteitä, jotka kuormittavat pohjavettä tulevaisuudessa. Siten pelkkä pintamaan poistaminen ei riitä kuormituslähteen poistamiseksi, koska kohonneita typen yhdisteiden pitoisuuksia esiintyy syvemmillä maaperän kyllästymättömässä vyöhykkeessä.

Nitrifikaatio on happamuutta tuottava prosessi. Tämä näkyy tutkimuskohteessa pilaantuneen pohjaveden happamoitumisena ja alkaliniteetin kulumisena sekä tätä myötä kohonneina metallipitoisuuksina (erityisesti alumiini, arseeni, kadmium, koboltti, kupari, nikkeli ja sinkki). Raskasmetalleista nikkelin pitoisuudet ylittävät talousveden laatuvaatimusten mukaisen pitoisuuden (20 µg l⁻¹) enimmillään kolmin-

kertaisesti pilaantuneessa pohjavedessä (HP 1A; ylin pitoisuus 67 µg l⁻¹). Myös havaintoputkissa 13A ja 14 (tarhan vaikutusalueella) ja luonnontilaisessa pohjavedessä (HP 5A) nikkelpitoisuudet ylittivät talousveden laatuvaatimuksen. Havaintoputken 5A vesi oli hapanta (pH 4,9), mikä selittää kohonnutta nikkelpitoisuutta. Moreenikerroksen (luonnontilaisessa) pohjavedessä nikkelpitoisuus oliselvästi alhaisempi 0,65 ± 0,15 µg l⁻¹. Arseni- ja kadmiumpitoisuudet olivat pilaantuneessa pohjavedessä enimmillään puolet talousveden laatuvaatimusten (10 µg l⁻¹ ja 5 µg l⁻¹, mainitussa järjestyksessä) mukaisesta pitoisuudesta. Metalleista alumiinin pitoisuudet ylittivät talousveden laatusuosituksen (200 µg l⁻¹) enimmillään kuusikertaisesti. Moreenikerroksen pohjavedessä (HP 13B) alumiinipitoisuus oli 12 ± 2 µg l⁻¹ ja luontaisesti happamassa silttikerroksen (HP 5A) pohjavedessä 120 µg l⁻¹. Pilaantuneessa pohjavedessä (HP 1A, HP 13A, HP14 ja HP7A) myös alkali- ja maa-alkalimetallien (kalium, kalsium, magnesium, natrium ja strontium) pitoisuudet olivat systemaattisesti jonkin verran ja paikoitellen huomattavasti (noin 60 kertaa) vastaavan luonnontilaisen pohjaveden (HP 5A) pitoisuuksia korkeampia.

6.2

Nitraatilla pilaantuneen pohjaveden luontainen puhdistuminen

Sadanta, uuden pohjaveden muodostuminen, typen yhdisteiden muuntuminen ja kulkeutuminen vajovesi- ja kyllästyneessä vyöhykkeessä vaihtelevat eri vuosina ja vuodenaikoina ja typen yhdisteiden pitoisuuksissa esiintyy luonnollista vaihtelua ajan ja paikan suhteen. Tämä luontainen vaihtelu ilmenee hyvin myös NITROS-tutkimuskohteen pilaantuneessa pohjavedessä (esimerkiksi HP 1A käsittelyalueen ulkopuolella). Moreenikerroksen pohjaveden laatu puolestaan muuttui vähän kolmen vuoden seurantajakson aikana.

Nitraatilla pilaantuneen pohjaveden puhdistumisen osoittamiseksi sekä nitraattipitoisuuden että nitraatti-kloridi-suhteen tulee laskea yhtäaikaisesti. Puhdistumista voidaan osoittaa lisäksi stabiili-isotooppitarkasteluiden avulla; raskasta typpi-isotooppia sisältävää nitraattia tulisi rikastua pohjaveteen. Käsittlemättömässä pohjavedessä mikään edellämainituista kolmesta ehdosta ei toteutunut. Esimerkiksi havaintoputki 1A:ssa pohjaveden nitraattitypen pitoisuudet vaihtelivat välillä 80–200 mg l⁻¹, nitraatti-kloridi-suhde välillä 2–3,5 ja nitraattitypen delta-arvo välillä 13,0–13,8, eikä näissä parametreissa havaittu pysyviä laskevia tai nousevia trendejä.

NITROS-tutkimuskohteessa luontaista denitrifikaatiota ja siten pilaantuneen pohjaveden luontaista puhdistumista rajoittaa todennäköisesti kaksi seikkaa: ensisijaisesti orgaanisen aineksen vähäisyys tai kuluminen loppuun ja toisaalta alhainen pH. Silttikerroksessa luonnontilaisen pohjaveden orgaanisen aineksen pitoisuus oli noin 0,5–1,0 mg l⁻¹. Pilaantuneessa pohjavedessä orgaanisen aineksen pitoisuudet olivat samaa luokkaa, mikä osoittaa, että silttikerroksen pohjaveden vähäinen orgaaninen aines lienee vaikeasti bakteerien, mukaan lukien denitrifioivat bakteerit, käytettävissä.

Alhainen pH on todennäköisesti merkittävin typen kierron mikrobiologisia prosesseja (nitrifikaatio ja denitrifikaatio) säätelevä tekijä tutkimuskohteen pilaantuneessa pohjavedessä. Nitrifikaation ja denitrifikaation kannalta optimaalinen pH on 6–8. Nitrifikaatio saattaa tosin olla tehokasta melko alhaisessakin pH:ssa (4,3; Tarre & Green 2004). NITROS-suodatinkokeissa (Martin et al. 2008) denitrifikaatio oli tehokasta, kun pH-arvo oli vähintään 5,5. NITROS-kenttäkokeissa denitrifikaatiota mitattiin pH:n funktiona pohjavesinäytteissä. Havaintoputkista 13A ja 18 otettujen pohjavesinäytteiden denitrifikaatio kiihtyi kun pH nousi yli kuuden. Luonnontilaisissa, happamoituneissa näytteissä denitrifikaatio oli hidasta. Maastokokeen loppuvaiheessa imeytetyn liuoksen pH:ta nostettiin lisäämällä siihen soodaa, mutta pohjaveden

hitaan virtauksen vuoksi soodalisäyksen vaikutusta ei voida nähdä käsitellyn pohjaveden analyysituloksissa.

Vajovesivyöhyke oli hapellisessa tilassa tutkimusalueella. Hapen puute ei näin ollen rajoittane nitrifikaatiota pohjaveden pinnan yläpuolisessa ympäristössä. Pilaantuneella alueella kyllästynyt vyöhyke on pääosin hapettomassa tai vähähappisessa tilassa. Kyllästyneessä vyöhykkeessä tapahtuva nitrifikaatio kuluttanee muodostuvan pohjaveden mukana kulkeutuvan hapen melko nopeasti loppuun.

Edellä esitetyn perusteella voidaan todeta, että pohjaveteen huuhtoutunut nitraatti vaikuttaa varsin pysyvältä eikä luontainen heterotrofinen (eli orgaanisen aineksen hapettamiseen liittyvä) denitrifikaatio ole riittävä pilaantumishaittoja korjaava prosessi tutkimuskohteessa. Puhdistumisen voidaan olettaa olevan hidasta ilman aktiivisia kunnostustoimenpiteitä, kuten orgaanisen aineksen lisääminen. ANAMMOX-prosessin, jossa ammonium hapettuu nitriitin pelkistyessä ja lopputuotteena syntyy typpikaasua, merkitystä tutkimuskohteessa kannattaisi kuitenkin selvittää, sillä pohjavedessä on sekä ammoniumia että nitraattia korkeina pitoisuuksina.

6.3

Käsittelytoimenpiteiden vaikutusten arviointia

6.3.1

Etanolin kulkeutuminen pohjavedessä

Etanolin imeyttämällä pohjaveteen pyrittiin 1) heterotrofisten denitrifioivien bakteerien toiminnan (nitraatin pelkistäminen typpikaasuksi) kiihdyttämiseen tarjoamalla näille hiilenlähdettä 2) hapettomien olosuhteiden luomiseen ja/tai ylläpitämiseen kyllästyneessä vyöhykkeessä ja 3) pohjaveden pH:n nostamiseen denitrifikaation ja etanolin aerobisen hajoamisen myötä.

Käsittelyn onnistumisen kannalta ensimmäinen reunaehto on, että vajovesivyöhykkeessä imeytetty hiilenlähte päätyy kyllästyneeseen vyöhykkeeseen. Imeytysputkiston kautta maaperään johdetun etanolin hajoaminen käynnistyi nopeasti hapellisessa vajovesivyöhykkeessä. Huokoskaasujen happi- ja hiilidioksidipitoisuuksien muutokset havaittiin viikon kuluessa ensimmäisen imeytyksen jälkeen. Etanolia huuhtoutui kuitenkin toivotulla tavalla myös pohjaveteen, vaikka osa siitä hajosikin jo vajovesivyöhykkeessä. Pohjaveden virtaus muodostuman silttikerroksessa on varsin hidasta.

Etanolipulssi saapui lähinnä imeytysaluetta sijaitsevalle havaintoputkelle 13A noin kuukauden kuluessa (kuva 22). Kulkeutumisaika oli noin 25 % pitempi kuin slug-testien, maalajitietojen ja merkkiainekokeen perusteella arvioitiin. Aiemmissa *in vitro* -kokeissa havaittiin, että hiekkasuodattimien läpi imeytetty vesi kulkeutui noin 33 % hitaammin suodattimissa, joihin lisättiin etanolia tai asetaattia kuin hiekkasuodattimessa, jonka läpi imeytettiin pelkkää vettä. Maastokokeissa havaittu 25 % pitempi kulkeutumisaika vastaa siten hyvin tutkimuksen aiemmassa vaiheessa tehtyjä havaintoja.

6.3.2

Orgaanisen aineksen pitoisuuksien muutokset pohjavedessä

Käsittelyn keskeisin tavoite, nitraattipitoisuuksien aleneminen, ja samanaikainen nitraatti-kloridi-suhteiden aleneminen, havaittiin selkeimmin havaintoputkissa 14 ja 7A (kuvat 25 ja 26), jotka sijaitsevat etämmällä syöttöalueesta ja käsitellyn pohjaveden virtausreitillä.

Maaperän vedenjohtavuustietojen perusteella käsitelty vesi saavuttaa havaintoputken 14 noin 7-8 kuukauden kuluessa (kuva 25). Ensimmäisen kerran käsittelyn vaikutus havaittiin elokuussa 2007, jolloin TOC-pitoisuus nousi lievästi ($3,5 \text{ mg l}^{-1} \rightarrow 7,3 \text{ mg l}^{-1}$). Imeytetyn etanolin määrää nostettiin maaliskuussa 2007 10 litrasta 40 litraan. Mikäli oletetaan, että elokuussa 2007 havaittu TOC-pitoisuuden nousu liittyi tähän imeytymäärän muutokseen, olisi viipymä havaintoputkelle 14 noin 5 kuukautta. Imeytetyn etanolin määrää nostettiin seuraavan kerran kesäkuussa 2007 ($40 \text{ l} \rightarrow 80 \text{ l}$). Havaintoputkessa 14 havaittiin TOC-pitoisuuden kaksinkertaistuminen marraskuussa 2007 eli jälleen noin 5 kk kuluttua imeytymäärän muutoksesta.

Vastaavanlaisia muutoksia havaittiin myös havaintoputkessa 7A (kuva 26). Maaperän vedenjohtavuustietojen perusteella käsitelty vesi saavuttaa putken 7A noin 12-15,6 kk kuluttua käsittelyn aloituksesta. Maaliskuussa 2007 imeytetyn etanolin määrä nostettiin 40 litraan. Kesäkuussa 2008 eli noin 15 kk kuluttua imeytymäärän muutoksesta, havaintoputkessa 7A mitattiin orgaanisen aineksen pitoisuuden nousu ($1,2 \text{ mg l}^{-1} \rightarrow 3,1 \text{ mg l}^{-1}$). Noin 15 kk kuluttua seuraavasta, kesäkuussa 2007 tehdystä imeytymäärän nostosta havaittiin seuraava TOC-pitoisuuden nousu putkessa 7A.

Havaintoputkista 14 ja 7A tehtyjen orgaanisen aineksen pitoisuuteen liittyvien havaintojen perusteella on perusteltua olettaa virtaama-aikojen olevan noin 5 kk imeytysputkistolta havaintoputkelle 14 ja noin 15 kk putkelle 7A. Molemmat arviot vastaavat melko hyvin maaperän vedenjohtavuustietojen perusteella tehtyjä viipymäaikatarkasteluita.

6.3.3

Nitraatti- ja nitriittipitoisuuksien muutokset pohjavedessä

Edellä tehdyn viipymäaikatarkastelun perusteella voidaan arvioida etanolin syötön vaikutusta tutkimuskohteen pohjaveden laatuun. Havaintoputkessa 14 nitraattipitoisuus aleni huomattavasti ($72 \text{ mg l}^{-1} \rightarrow 9,8 \text{ mg l}^{-1}$) TOC-pitoisuuden noustessa samanaikaisesti (kuva 25). Tuolloin (elokuussa 2007) havaittiin myös nitraatti-kloridi-suhteen lasku 1,7:ään edeltävän kuukauden tasosta 2,8. Samansuuntainen muutos havaittiin toisen etanolipulssin saapumisen yhteydessä (marraskuu 2007): nitraatti-kloridi suhde laski 2,3:sta 1,8:aan. Orgaanisen aineksen pitoisuuden nousu ja samanaikainen nitraattipitoisuuden ja nitraatti-kloridi-suhteen lasku todettiin havaintoputki 14:ssä myös vuoden 2008 touko-, heinä-, syys-, marras- ja joulukuussa. Muina ajankohtina nitraattipitoisuus ja nitraatti-kloridi-suhde palautuivat lähemmäksi alkuperäisiä, käsittelyä edeltäviä tasoja. Nähtävästi putkelle 14 kulkeutui käsiteltyä pohjavettä pulsseittain tai havaintoputki sijaitsee käsittelyn vaikutuksen reuna-alueella siten, että havaintoputkesta otetut näytteet edustivat vaihtelevissa määrin sekä käsiteltyä että käsittelemätöntä vettä. Erityisesti nitraatti-kloridi-suhteen trendi oli kuitenkin laskeva havaintoputkessa 14 tutkimusjakson ajan, mikä osoittaa, että laskevan nitraattipitoisuustrendin taustalla oli biologinen muuntuminen (denitrifikaatio) eikä laimeneminen.

Havaintoputkessa 7A nitraattipitoisuuden ja nitraatti-kloridi-suhteen lasku (kuva 26) olivat selkeämpiä kuin putkessa 14. Orgaanisen aineksen pitoisuuden noustessa nitraattipitoisuus ja nitraatti-kloridi-suhde kääntyivät jyrkkään laskuun, joka jatkui aina tutkimuksen loppuun (joulukuu 2008) saakka. Havaintoputkessa 7A havaittiin myös raskaan nitraatin ($^{15}\text{N-NO}_3^-$) rikastumista. Putkesta 7A tehtyjen kolmen rinnakkaisen mittaustuloksen mukaan nitraattipitoisuuksien lasku oli spesifistä eikä selity nitraattipitoisuuksien luontaisella vaihtelulla tai imeytysveden aiheuttamalla laimentumisella. Käsittelyn seurauksena pohjaveden nitraattityypen pitoisuus laski havaintoputkessa 7A noin yhteen milligrammaan litrassa eli selkeästi talousveden laatuvaatimusten alapuolelle. Käsiteltyyn pohjaveteen (HP 7A) jäi runsaat 30 mg l^{-1} hajoamatonta orgaanista ainesta.

Lähempänä imeytysaluetta (HP 13A, HP18 ja HP19) nitraattipitoisuuksissa, nitraatti-kloridi-suhteissa ja nitraatin delta-arvoissa ei havaittu pohjaveden puhdistumiseen viittaavia trendejä tai muutoksia (kuvat 22, 23 ja 24). Sen sijaan pohjaveden nitriittipitoisuudet olivat huomattavan korkeita em. havaintoputkissa. Sen sijaan nitriittiä ei muodostunut kohdissa, joihin käsittelyn vaikutus ei ulottunut (esimerkiksi HP 16). NITROS-suodatinkokeissa havaittiin samankaltaista nitriittipitoisuuksien nousua hiili-typpe-suhteen muutosten yhteydessä (Martin et al. 2008). Nitriittiä muodostuu häiriötilojen yhteydessä, kun mikrobipopulaatiot sopeutuvat uusiin olosuhteisiin (kuten orgaanisen aineksen pitoisuuden muutokseen).

Havaintoputkissa 14 ja 7A mitattiin ajoittain korkeampia nitriittipitoisuuksia kuin pilaantuneen alueen ytimessä (HP 1A, HP 10, HP 11). Nämä korkeammat nitriittipitoisuudet esiintyivät etanolipulssien myötä. Tosin erityisesti putkessa 7A mitattiin verrattain korkeita nitriittipitoisuuksia jo ennen käsittelyn vaikutusta (vuodet 2006 ja 2007). Nitriittipitoisuuksien nousu tutkimuskohteen pohjavedessä vaikuttaa liittyvän epäoptimaaliseen denitrifikaatioon. Nitriittipitoisuudet olivat ajoittain poikkeuksellisen korkeita lähellä imeytysaluetta, missä varsinaista puhdistumista ei havaittu. Epäoptimaaliset olosuhteet saattoivat liittyä esimerkiksi happamuuteen. Pohjaveden puhdistamisen kannalta nitriitin esiintymistä voidaan pitää toisaalta merkinä denitrifikaatiosta, joskin epätäydellisestä sellaisesta. Esimerkiksi havaintoputken 7A tuntumassa on saattanut vähäistä denitrifikaatiota jo ennen käsittelyn vaikutusta, mistä osoituksena ovat kohonneet nitriittipitoisuudet.

Tehostetun luontaisen denitrifikaation käytön kannalta on tärkeää, että hiilenlähteen lisäys ei aiheuta nitriitin kertymistä pohjaveteen. NITROS-suodatin- ja kenttäkokeissa nitriitin muodostuminen oli ajallisesti tai paikallisesti rajallinen, häiriötiloihin liittyvä ilmiö. Puhdistetun pohjaveden nitriittipitoisuudet olivat pääsääntöisesti lähtötilanteen tasolla tai alapuolella (HP 7A ja 14) ja juomaveden laatuvaatimusten mukaisia. Rajallisen nitriittiä muodostavan vyökykkeen syntyminen kunnostuksen yhteydessä saattaa olla myös eduksi pohjaveden kunnostamisen kannalta, sillä ANAMMOX-bakteerit tarvitsevat juuri nitriittiä ammoniumia hapettaessaan. Kunnostuksen tavoitteiden kannalta optimaalinen ratkaisu saavutettaisiin juuri tällöin: pohjavedestä poistettaisiin sekä ammonium että nitraatista muodostunut nitriitti.

7 Johtopäätökset

NITROS-maastotutkimuksen tarkoituksena oli testata etanolin käyttöä luontaisen mikrobiologisen denitrifikaation kiihdyttäjänä nitraatilla pilaantuneen pohjaveden kunnostuksessa. Kolmivuotisen kenttätutkimusjakson aikana saadut keskeisimmistä havainnoista ja tuloksesta tehdyt johtopäätökset ovat seuraavat:

1. NITROS-tutkimustarhan alapuolisessa maaperässä ja pohjavedessä esiintyi korkeita nitraatti- ja ammoniumpitoisuuksia. Vajovesivyöhykkeeseen oli varastoitunut runsaasti sekä ammonium- että nitraattityppeä.
2. Typen yhdisteillä pilaantuneen pohjaveden luontainen puhdistuminen ilman aktiivisia kunnostustoimenpiteitä on vähäistä, sillä orgaanista ainesta ei ole maaperän ja pohjaveden denitrifioivien bakteerien saatavilla. Tästä syystä typen yhdisteet (ammonium ja nitraatti) ovat todennäköisesti pitkäikäisiä päästessään suurina pitoisuuksina maaperään ja pohjaveteen turkistarhoilla.
3. Nitrifikaatio on happamuutta tuottava prosessi, jonka seurauksena ammoniumilla kuormittunut pohjavesi happamoituu. Happamoitumisen seurauksena useiden raskasmetallien liukeneminen pohjaveteen lisääntyy. Turkistarhan pilaantuneessa pohjavedessä nikkelin ja alumiinin pitoisuudet ylittivät talousveden laatuvaatimukset ja -suositukset moninkertaisesti.
4. Etanoli kiihdytti pohjaveden luontaista denitrifikaatiota, minkä seurauksena käsitellyn pohjaveden nitraattityypen pitoisuus aleni kokeita edeltäneeltä tasolta (noin 30–60 mg l⁻¹) 1 mg l⁻¹:aan eli selkeästi alle talousveden laatuvaatimusten rajan (11 mg l⁻¹).
5. Puhdistustuloksen osoittamiseksi tulee käyttää rinnakkaisia parametrejä, kuten nitraattipitoisuuksia, nitraatti-kloridi-suhteita ja mahdollisuuksien mukaan muun muassa stabiili-isotooppimäärityksiä. Laboratoriossa tehtävät denitrifikaatioaktiivisuutta mittaavat määritykset ovat usein erittäin hyödyllisiä tai jopa välttämättömiä, jos biologisen *in situ* -puhdistusprosessin tehokkuutta halutaan arvioida ja optimoida.
6. Etanolin imeyttäminen pohjaveteen vajovesivyöhykkeeseen sijoitetun imeytyskentän kautta on teknisesti toimiva, helpokäyttöinen ja edullinen ratkaisu. Maaperään imeyttäminen ei aiheuttanut tukkeutumista, joka on tyypillistä silloin kun hiilenlähdettä syötetään suoraan pohjaveteen imeytysputken kautta.
7. Puhdistusmenetelmän toiminnan optimoimiseksi pH:n tulee olla riittävän korkea, mieluiten > 5,5. Denitrifikaatio on alkaliniteettia tuottava prosessi ja tehokkaasti toimiva denitrifikaatio alentaa nitraattityypen pitoisuuksien lisäksi myös happamoituneen pohjaveden metallipitoisuuksia.
8. Denitrifikaatio ei välttämättä toimi tehokkaasti imeytysalueen lähistöllä, jos olosuhteet ovat epäoptimaaliset (esimerkiksi alhainen pH). Prosessin epäoptimaalisesta toiminnasta indikoi nitriittipitoisuuksien kohoaminen. Prosessin tehokkaasti toimiva vyöhyke oli NITROS-maastotutkimuksissa 15–20 m etäisyydellä imeytyskentästä.
9. Tehostetun luontaisen denitrifikaation hyödyntäminen nitraatilla pilaantuneen pohjaveden kunnostuksessa edellyttää pohjaveden virtausolosuhteiden hyvää tuntemusta sekä riittävää pohjaveden laadun havaintoverkostoa kohteessa.

KIRJALLISUUS

- Aronsuu, K., Eerola, M., Hynninen, P., Isid, D., Järvinen, K., Kouvalainen, S., Lukkarinen, M., Markkanen, S.-L., Pehkonen, K., Viitasaari, T. & Virtanen, K. 2006. Pintavesiin kohdistuva kuormitus ja muu muuttava toiminta. Teoksessa: Aronsuu, K. & Isid, D. (toim.) Pintavesien tilaa muuttavat tekijät Oulujoen-lijoen vesienhoitoalueella. Suomen ympäristö 801. Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskus & Kainuun ympäristökeskus, Oulu & Kajaani. S. 12–35.
- Atlas, R. M. & Bartha, R. 1987. Microbial ecology: Fundamentals and applications. 2nd Ed. The Benjamin/Cummings Publishing Company. 533 s.
- Backman, B., Sallanko, J. & Poukola, T. 1998. Bromidipitoisuudet Suomen pohjavesissä. Oulun yliopiston vesi- ja ympäristötekniikan laboratorion julkaisuja, Sarja A 1. 21 s.
- Bandpi, A.M. & Elliott, D.J. 1998. Groundwater denitrification with alternative carbon source. *Water Science and Technology* 38(6), 237–243.
- Bates, H.K. & Spalding, R.F. 1998. Aquifer denitrification as interpreted from *in-situ* microcosm experiments. *Journal of Environmental Quality* 27(1), 174–182.
- Beaubien, A., Hu, U., Bellahcen, D., Urbain, V. & Chang, J. 1995. Monitoring metabolic activity of denitrification processes using gas production measurements. *Water Research* 29(10), 2269–2274.
- Boussaid, F., Martin, G. & Mowan, J. 1988. Denitrification *in-situ* of groundwater with solid carbon matter. *Environmental Technology Letters* 9, 803–816.
- Bouwer, H. & Rice, R.C. 1976. A slug test for determining hydraulic conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells. *Water Resources Research* 12(3), 423–428.
- Braester, C. & Matrinell, R. 1988. The Vyredox and Nitredox methods of *in-situ* treatment of groundwater. *Water Science and Technology* 20(3), 149–163.
- Burt, T.P. & Trudgill, S.T. 1993. Nitrate in groundwater. Teoksessa: Burt, T.B., Heathwaite, A.L. & Trudgill, S.T. (toim.) Nitrate – Processes, patterns and management. Wiley, Chichester. S. 213–238.
- Butler, J.J., Garnett, E.J. & Healey, J.M. 2003. Analysis of slug tests in formations of high hydraulic conductivity. *Ground Water* 41(5), 620–630.
- Böckle, R., Rohmann, U. & Wertz, A. 1986. A process for restoring nitrate contaminated groundwater by means of heterotrophic denitrification in an activated carbon filter and aerobic post-treatment underground. *Aqua* 5, 286–287.
- Carrera, J., Vicent, T. & Lafuente, F.J. 2003. Influence of temperature on denitrification of an industrial high-strength nitrogen wastewater in a two-sludge system. *Water SA* 29(1), 11–16.
- Chalupa 1985. La denitrification artificielle des eaux de nappe. Nitrates dans les Eaux. Unpublished Conference Proceedings, Paris, 22–24 October.
- Chapelle, F.H. 2001. Ground-water Microbiology and Geochemistry, second edition. Wiley, New York. 477 s.
- Constantin, H. & Fick, M. 1997. Influence of C-source on the denitrification rate of a high-nitrate concentrated industrial wastewater. *Water Research* 31(3), 583–589.
- Cooper, H.H., Bredehoeft, J.D. & Papadopoulos, I.S. 1967. Response of a finite diameter well to an instantaneous charge of water. *Water Resources Research* 3(1), 263–269.
- Dalsgaard, T. & Thamdrup, B. 2002. Factors controlling anaerobic ammonium oxidation with nitrite in marine sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 68(8), 3802–3808.
- Deutsch, W.J. 1997. Groundwater geochemistry: fundamentals and applications to contamination. Lewis Publishers, New York. 221 s.
- Drever, J.I. 1997. The geochemistry of natural waters, surface and groundwater environments. 3rd Ed. Prentice-Hall, New Jersey. 436 s.
- Downing, A. L. & Truesdale, G.A. 1955. Some factors affecting the rate of solution of oxygen in water. *Journal of Applied Chemistry* 5(10), 570–581.
- Elefsiniotis, P. & Li, D. 2006. The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids. *Biochemical Engineering Journal* 28(2), 148–155.
- Eronen, M. 1992. Itämeren vaiheiden tutkiminen, Itämeren kehitys. Teoksessa: Suomen Kartasto. Geologia. Vihko 123–126. Maanmittaushallitus, Suomen Maantieteellinen Seura, Helsinki. 58 s.
- Etelämäki, H. 2004. Kokeellisten ja laskennallisten vedenjohtavuuden määrittämismenetelmien vertailua Kauriansalmen pohjavesialueen maaperän vedenjohtavuuden määrittämisessä. Pro gradu -tutkielma, Turun yliopisto, geologian laitos, maaperägeologia. 159 s + 82 liites.
- Euroopan Unioni (EU) 1998. Neuvoston direktiivi 98/83/EY, annettu 3 päivänä marraskuuta 1998, ihmisten käyttöön tarkoitetun veden laadusta. Virallinen lehti nro. L 330 , 05/12/1998 s. 0032–0054. eurlex.europa.eu
- Euroopan Unioni 2000. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2000/60/EY, annettu 23 lokakuuta 2000, yhteisön vesipolitiikan puitteista. Virallinen lehti nro L 327 , 22/12/2000 s. 0001–0073. eurlex.europa.eu
- Evangelou, V.P. 1998. Environmental soil and water chemistry: principles and applications. Wiley, New York. 564 s.
- Feth, J.H. 1966. Nitrogen compounds in natural water – a review. *Water Resources Research* 2(1), 59–67.
- Fetter, C.W. 1999. Contaminant hydrogeology. Prentice Hall, New Jersey. 500 s.
- Firestone, M.K. 1982. Biological denitrification. Teoksessa: Stevenson, F.J. (toim.) Nitrogen in agricultural soils. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin. S. 289–326.

- Fitts, C.R. 2002. Groundwater Science. Academic Press, London. 450 s.
- Follett, R.F. & Walker, D.J. 1989. Ground water quality concerns about nitrogen. Teoksessa: Follett, R.F. (toim.) Nitrogen management and ground water protection. Developments in agricultural and managed-forest ecology 21. Elsevier, Amsterdam. S. 1–20.
- Freeze, R. A. & Cherry, J. A. 1979. Groundwater. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey. 604 s.
- Gaudy, A. F. Jr. & Gaudy, E. T. 1980. Microbiology for environmental scientists and engineers. McGraw-Hill. New York. 736 s.
- Christensen, S. & Tiedje, J.M. 1990. Brief and vigorous N_2O production by soil at spring thaw. Journal of Soil Science 41(1), 1–4.
- Gierzak, R., Devlin, J.F. & Rudolph, D.L. 2007. Field test of a cross-injection scheme for stimulating *in situ* denitrification near a municipal water supply well. Journal of Contaminant Hydrology 89(1–2), 48–70.
- Glass, C. & Silverstein, J. 1998. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrate accumulation. Water Research 32(3), 831–839.
- Gómez, M.A., González-López, J. & Hontoria-García, E. 2000. Influence of carbon source on nitrate removal of contaminated groundwater in a denitrifying submerged filter. Journal of Hazardous Materials 80(1–3), 69–80.
- Gomez, M.A., Galvez, J. M., Hontoria, E. & González-López, J. 2003. Influence of ethanol concentration on biofilm bacterial composition from a denitrifying submerged filter used for contaminated groundwater. Journal of bioscience and bioengineering 95(3), 245–251.
- Granö, J.G. 1931. Die geographischen Gebiete Finnlands. Turun yliopiston maantieteellisen laitoksen julkaisuja n:o 6. 182 s. + liitteet.
- Gustafsson, J. 2005. Pohjavedet. Teoksessa: Leivonen, J. (toim.) Vesiensuojelun tavoitteet vuoteen 2005 – toteutumisen arviointi vuoteen 2003 asti. Suomen Ympäristö 811. Suomen ympäristökeskus, Helsinki. S. 43–50.
- Hall, T. & Croll, B.T. 1993. Treatment Processes for Nitrate Removal from Water Supplies. Teoksessa: Burt, T.B., Heathwaite, A.L. & Trudgill, S.T. (toim.) 1993. Nitrate – Processes, patterns and management. Wiley, Chichester. S. 369–386.
- Halmø, G. & Eimhjellen, K. 1981. Low temperature removal of nitrate by bacterial denitrification. Water Research 15(8), 989–998.
- Hamon, M. & Fustec, E. 1991. Laboratory and field study of an *in situ* groundwater denitrification reactor. Research Journal of the Water Pollution Control Federation 63(7), 942–949.
- Hantschel, R.E., Kamp, T. & Beese, F. 1995. Increasing the soil temperature to study global warming effects on the soil nitrogen cycle in agroecosystems. Journal of Biogeography 22(2/3), 378–380.
- Hartman, T. ja Pietilä, M. 1997. Pohjaveden laadun muutokset Mustion minkkitarhan alueella vuosina 1986–1997. Uudenmaan ympäristökeskus – Monisteita nro 24. Helsinki. 30 s.
- Hatva, T. 1989. Iron and manganese in groundwater in Finland: Occurrence in glacial fluvial aquifers and removal by biofiltration. Publications of the Water and Environment Research Institute 4. National Board of Waters and the Environment, Helsinki. 99 s.
- Hatva, T. 2004. Havaintoja pohjavesialueiden sekä tekopohjavesi- ja rantaimetyslaitosten veden laadusta. Suomen ympäristökeskuksen moniste 255, Suomen ympäristökeskus, Helsinki. 135 s.
- Heathwaite, A.L., Burt, T.P. & Trudgill, S.T. 1993. Overview – the Nitrate Issue. Teoksessa: Burt, T.B., Heathwaite, A.L. & Trudgill, S.T. (toim.) 1993. Nitrate – Processes, patterns and management. Wiley, Chichester. S. 3–22.
- Her, J.J. & Huang, J.S. 1995. Influence of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. Bioresource Technology 54(1), 45–51.
- Hiscock K.M., Lloyd J.W. & Lerner D.N. 1991. Review of natural and artificial denitrification of groundwater. Water Research 25(9), 1099–1111.
- Hoek, J. P. van der, Ven, P. J. M. van der & Klapwijk, A. 1987. Combined ion exchange/biological denitrification for nitrate removal from ground water under different process conditions. Water Research 22(6), 679–684.
- Hunter, W.J., Follett, R.F. & Cary, J.W. 1997. Use of vegetable oil to remove nitrate from flowing groundwater. American Society of Agricultural Engineers 40, 345–353.
- Hvorslev, M.J. 1951. Time lag and soil permeability in ground water observations. U.S. Army Corps of Engineers Waterway Experiment Station, Bulletin 36. 60 s.
- Ilmatieteen laitos 2007. Ilmastotilastot. luettu 29.11.2007, www.ilmatieteenlaitos.fi/saa/tilastot_61.html
- Jang, A., Ahn, Y. & Kim, I.S. 2003. Monitoring the impact of dissolved oxygen and nitrite on anoxic biofilm in continuous denitrification process. Environmental monitoring and assessment 87(2), 133–144.
- Janda, V., Rudovský, J., Wanner, J. & Marha, K. 1988. *In situ* denitrification of drinking water. Water Science and Technology 20(3), 215–219.
- Kabata-Pendias, A & Pendias, H. 1992. Trace elements in soils and plants. 2nd Ed. CRC Press, Boca Raton. 365 s.
- Kapoor, A. & Viraraghavan T. 1997. Nitrate removal from drinking water - Review. Journal of Environmental Engineering 123(4), 371–380.
- Khan I.A. & Spalding, R.F. 2003. Development of a procedure for sustainable *in situ* aquifer denitrification. Remediation Journal 13(2), 53–69.
- Khan I.A. & Spalding, R.F. 2004. Enhanced *in situ* denitrification for a municipal well. Water Research 38(14–15), 3382–3388.

- Kim, Y.S., Nakano, K., Lee, T.J., Tawee, S.K. & Matsumura, M. 2002. On-site nitrate removal of ground-water by an immobilised psychrophilic denitrifier using soluble starch as a carbon source. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 93(3), 303–308.
- Kivinen, T. & Korhonen, H.T. 2006. Varjotalon ja hallin vertailu siniketun tuotantoympäristönä. Teoksessa: Hoppinen, A. (toim.). *Maataloustieteen Päivät 2006*, 11.–12.1.2006 Viikki, Helsinki. Suomen maataloustieteellisen seuran tiedote 21. 6 s. www.smts.fi/esit06/2001.pdf
- Knowles, R. 1982. Denitrification. *Microbiological Reviews* 46(1), 43–70.
- Koljonen, T., Gustavsson, N., Noras, P. & Tanskanen, H. 1992. Alkuainekuvaukset ja geokemialliset kartat. Teoksessa: Koljonen, T. (toim.) 1992. Suomen geokemian atlas, Osa 2: Moreeni. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. S. 144–216.
- Kokkolan vesi- ja ympäristöpiiri 1988. Selvitys Kaustisen vesihuoltopäivillä 19.11.1987. Liite Vesihuolto-liiton jäsentiedotteeseen 10/1987. 4 s.
- Koponen, H.T., Flojt, L. & Martikainen, P.J. 2004. Nitrous oxide emissions from agricultural soils at low temperatures: a laboratory microcosm study. *Soil Biology & Biochemistry* 36(5), 757–766.
- Koponen, H.T. & Martikainen, P.J. 2004. Soil water content and freezing temperature affect freeze-thaw related N₂O production in organic soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 69, 213–219.
- Korkka-Niemi, K., Sipilä, A., Hatva, T., Hiisvirta, L., Lahti, K. & Alfthan, G. 1993. Valtakunnallinen kaivovesitutkimus, talusveden laatu ja siihen vaikuttavat tekijät. Vesi- ja ympäristöhallitus & Sosiaali- ja Terveysministeriö, Helsinki. 228 s.
- Kruithof, J.C., Paasen, J.A.M. van, Hijnen, W.A.M., Dierx, H.A.L. & Bennekom, C.A. van 1985. Experiences with nitrate removal in the eastern Netherlands. *Nitrates dans les Eaux*. Unpublished Conference Proceedings, Paris, 22–24 October.
- Kujala-Räty, K., Hiisvirta, L., Kaukonen, M., Liponkoski, M. & Sipilä, A. 2001. Talusveden laatu Suomessa vuonna 1996. 2. korjattu painos. Suomen ympäristö 181. Sosiaali- ja terveysministeriö, Maa- ja metsätalousministeriö, Ympäristöministeriö & Suomen ympäristökeskus. Helsinki. 152 s.
- Kukkonen, E. 1992. Kerrostuminen syvään veteen. Teoksessa: Suomen Kartasto. *Geologia*. Vihko 123 – 126. Maanmittaushallitus, Suomen Maantieteellinen Seura, Helsinki. 58 s.
- Kulabako, N.R., Nalubega, M. & Thunvik, R. 2008. Phosphorus transport in shallow groundwater in peri-urban Kampala, Uganda: results from field and laboratory measurements. *Environmental Geology* 53(7), 1535–1551.
- Kuypers, M.M.M., Sliemers, A.O., Lavik, G., Schmid, M., Jørgensen, B.B., Kuenen, J.G., Sinninghe Damsté, J.S., Strous, M. & Jetten, M.S.M. 2003. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea. *Nature* 422(10), 608–611.
- Lahermo, P., Tarvainen, T., Hatakka, T., Backman, B., Juntunen, R., Kortelainen, N., Lakomaa, T., Nikkarinen, M., Vesterbacka, P., Väisänen, U. & Suomela, P. 2002. Tuhat kaivoa – Suomen kaivovesien fysikaalis-kemiallinen laatu vuonna 1999. Geologian tutkimuskeskus, tutkimusraportti 155. Espoo. 92 s.
- Laitakari, A. 1942. Suomen geologinen yleiskartta 1 : 400 000, kivilajikartan selitys, lehti B3, Vaasa. Suomen geologinen toimikunta, Helsinki.
- Laki vesienhoidon järjestämisestä 30.12.2004/1299. www.finlex.fi
- Lapinlampi, T. & Raassina, S. (toim.) 2002. Vesihuoltolaitokset 1998 - 2000. Viemärlaitokset. Suomen ympäristö 542. Suomen ympäristökeskus, Helsinki. 278 s.
- Latinopoulos, P. 2000. Nitrate contamination of groundwater: Modeling as a tool for risk assessment, management and control. Teoksessa: Katsifarakis, K.L. (toim.). *Groundwater pollution control*. WIT Press, Southampton, S. 1–48.
- LSU (Länsi-Suomen Ympäristökeskus) 2003. Turkistarhat pohjavesialueilla (julkaistu 28.8.2003). Luettu 25.3.2010. www.ymparisto.fi > Länsi-Suomi > Ajankohtaista > Tiedotarkisto > Tiedotteet 2003
- Martin, D., Salminen, J.M., Niemi, R.M., Heiskanen, I., Valve, M., Hellstén, P. & Nystén, T. 2009. Acetate and ethanol as potential enhancers of lowtemperature denitrification in soil contaminated by fur farms: A pilotscale study. *Journal of Hazardous Materials* 163(2-3), 1230–1238.
- Matějů, Vít, Čížinská, Simona, Krejčí, Jakub & Janoch, Tomáš 1992. Biological water denitrification – A review. *Enzyme Microbial Technology* 14(3), 170–182.
- Matthess, G. 1982. *The Properties of Groundwater*. Wiley, New York, 406 s.
- McGechan, M.B. & Lewis, D.R. 2002. Sorption of phosphorus by soil, part 1: Principles, equations and models, review paper. *Biosystems Engineering* 82(1), 1–24.
- Mercado, A., Libhaber, M. & Soares, M.I.M. 1988. *In-situ* biological groundwater denitrification: concepts and preliminary field tests. *Water Science and Technology* 20(3), 197–209.
- Mitikka, S., Britschgi, R., Granlund, J., Grönroos, J., Kauppila, P., Mäkinen, R., Niemi, J., Pyykkönen, S., Raateland, A. & K.Silvo. 2005. Report on the implementation of the Nitrates Directive in Finland 2004. *The Finnish Environment* 741. Finnish Environment Institute, Helsinki. 92 s.
- Mohseni-Bandpi, A., Elliott, D.J. & Momeny-Mazdeh, A. 1999. Denitrification of groundwater using acetic acid as a carbon source. *Water Science and Technology* 40(2), 53–59.
- Mälkki, E. 1977. Havainnot eräiden harjumuodostumien pohjaveden laadun vuodenaikaisvaihteluista. *Vesitalous* 18(3), 6–14.
- Mälkki, E. 1979. Ground-water flow velocity as an indicator of the permeability and structure of eskers. *Vesientutkimuslaitoksen julkaisuja* 32. Vesihallitus, Helsinki. 42 s.
- Mälkki, E. 1981. Happimääritykset vedenhankintatutkimuksissa. Teoksessa: Vesihallituksen ja geologisen tutkimuslaitoksen pohjavesisymposiumi 15.–16.10.1981. Vesihallituksen monistesarja 91. Helsinki. S. 137–139.

- Mälkki, E. 1986a. Pohjaveden laatu ja lämpötila - lämpötila. Teoksessa: Mustonen, S. (toim.) Sovellettu hydrologia. Vesiyhdistys, Helsinki. S. 118.
- Mälkki, E. 1986b. Syrets inverkan på grundvattnes järn och manganhalt. Teoksessa: Nordiska Geologiska Mötet. Helsingfors 12.-14.5.1986. Geological Survey of Finland, Helsinki. S. 123, posteri 17e.
- Mälkki, E., Hedlund, M., Korhonen, L., Martikainen, P. & Mäkelä, J. 1988. Ihmisen toiminnan vaikutus pohjaveteen - IV turkistarhat. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja Nro 82. Helsinki. 78 s.
- Mälkki, E. 1999. Pohjavesi ja pohjaveden ympäristö. Tammi, Helsinki, 304 s.
- Mölder, K. & Salmi, M. 1954. Suomen geologinen yleiskartta 1 : 400 000, maalajikartan selitys, lehti B3, Vaasa. Geologinen tutkimuslaitos, Helsinki. 109 s.
- Niemi, J. 1979. Suomen sora- ja hiekkavarojen arviointiprojekti 1971-78. Geologian tutkimuslaitos, Tutkimusraportti N:o 42. Espoo. 119 s.
- Niemi, A., Kling, T., Vaitinen, T., Vahanne, P., Kivimäki, A.-L. & Hatva, T. 1994. Tiesuolauksen pohjavesivaikutusten simulointi tyyppimuodostumissa 1994. Tielaitoksen selvityksiä 66. Helsinki. 60 s.
- Nitisoravut, S. & Yang, P.Y. 1992. Denitrification of nitrate-rich water using entrapped-mixed-microbial cells immobilization technique. *Water Science and Technology* 26(3-4), 923-931.
- Nuttall, H.E. 2002. A case study of denitrification in a New Mexico aquifer. Teoksessa: Faris, B. (toim.) A Systematic Approach to *In-situ* Bioremediation for Groundwater. Interstate Regulatory and Technology Council, Washington, DC, S. 158.
- Nyberg, U., Aspegren, H., Andersson, B., Jansen, J.L. & Villadsen, I.S. 1992. Full-scale application of nitrogen removal with methanol as carbon source. *Water Science and Technology* 26(5-6), 1077-1086.
- Nyroos, H., Partanen-Hertell, M., Silvo, K. & Kleemola, P. (toim.) 2006. Vesiensuojelun suuntaviivat vuoteen 2015 - Taustaselvityksen lähtökohdat ja yhteenveto tuloksista. Suomen ympäristö 55. Suomen ympäristökeskus, Helsinki, 68 s.
- Nystén, T. 1988. Pohjaveden likaantumistapauksia Helsingin vesi- ja ympäristöpiirin alueella. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja Nro 119. Vesi- ja ympäristöhallitus, Helsinki. 46s.
- Oh, S.E., Bum, M.S., Yoo, Y.B., Zubair, A. & Kim, I.S. 2003. Nitrate removal by simultaneous sulfur utilizing autotrophic and heterotrophic denitrification under different and alkalinity conditions: batch experiments. *Water Science and Technology*, 47(1), 237-244.
- Oleszkiewicz, J.A. & Berquist, S.A. 1988. Low temperature nitrogen removal in sequencing batch reactors. *Water Research* 22(9), 1163-1171.
- Orient, J.P., Nazar, A. & Rice, R.C. 1987. Vacuum and pressure test methods for estimating hydraulic conductivity. *Ground Water Monitoring Review* 7(1), 49-50.
- Palko, J. 1994. Acid sulphate soils and their agricultural and environmental problems in Finland. *Acta Universitatis Ouluensis, Series C, Technica* 75. 58 s.
- Paul, E.A. & Clark F.E. 1989. Soil microbiology and biochemistry. Academic Press, San Diego. 275 s.
- Peuraniemi, V. 1982. Geochemistry of till and mode of occurrence of metals in some moraine types in Finland. Geological Survey of Finland, Bulletin 322. Geologinen tutkimuslaitos, Espoo. 75 s.
- Pilon-Smits, E. 2005. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology* 56(1), 15-39.
- Ptacek, C.J. 1998. Geochemistry of a septic-system plume in a coastal barrier bar, Point Pelee, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology* 33(3-4), 293-312.
- Rantanen, P., Aurola, A.-M., Hakkila, K., Hernesmaa, A., Jørgensen, K., Laukkanen, R., Melasniemi, H., Meriluoto, J., Nikander, S., Pelkonen, M., Renko, E., Valve, M. & Pauli, A. 1999. Biologisen fosforin- ja typenpoiston tehokkuus, prosessinohjaus ja mikrobiologia. Suomen Ympäristö 318. Suomen ympäristökeskus, Helsinki. 153 s.
- Rekilä, R., Vertanen, P. & Rekilä, T. 2004. Turkistilan ympäristökäsikirja 2005. Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus, Jokioinen. 102 s.
- Rintala, J. 2005. Maavesitutkimusten näytteenotto. Teoksessa: Kinnunen, T. (toim.) Pohjavesitutkimusopas, käytännön ohjeita. Suomen Vesiyhdistys, Helsinki. S. 112-113.
- Robertson, W.D. & Cherry, J.A. 1995. *In situ* denitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers: Field trials. *Ground Water* 33(1), 99-111.
- Robertson, W.D., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. & Cherry, J.A. 2000. Long-term performance of *in situ* reactive barriers for nitrate remediation. *Ground Water* 38(5), 689-695.
- Ronen, D., Berkowitz, B. & Magaritz, M. 1989. The development and influence of gas bubbles in phreatic aquifers under natural flow conditions. *Transport in Porous Media* 4(3), 295-306.
- Rönkkö, K. 1996. Ympäristökeskuskohtaiset tulokset / Länsi-Suomen ympäristökeskus. Teoksessa: Britschgi, R. & Gustafsson, J. (toim.) Suomen luokitellut pohjavesialueet. Suomen ympäristö 55. Suomen ympäristökeskus, Helsinki. S. 40-41.
- Sánchez-Pérez, J.M., Bouey, C., Sauvage, S., Teissier, S., Antiguada, I. & Vervier, P. 2003. A standardized method for measuring *in situ* denitrification in shallow aquifers: numerical validation and measurement in riparian wetlands. *Hydrology and Earth System Sciences* 7(1), 87-96.
- Santos, S. G. dos, Varesche, M. B. A., Zaiat, M. & Foresti, E. 2004. Comparison of methanol, ethanol and methane as electron donors for denitrification. *Environmental engineering science* 21(3), 313-320.
- Sapek, A. 2002. Agricultural activities as a source of nitrates in groundwater. Teoksessa: Razowska-Jaworek, L. & Sadurski, A. (toim.) Nitrates in groundwater. Selected papers from the European meeting of the International Association of Hydrogeologists, Wisla, Poland, 4-7 June 2002. Balkema, Leiden. S. 3-13.
- Schipper, L.A. & Vojvodic-Vukovic, M. 1998. Nitrate removal from groundwater using a denitrification wall amended with sawdust: Field trial. *Journal of Environmental Quality* 27(3), 664-668.

- Schipper, L.A. & Vojvodic-Vukovic, M. 2001. Five years of nitrate removal, denitrification and carbon dynamics in a denitrification wall. *Water Research* 35(14), 3473–3477.
- Schipper, L.A., Barkle, G.F., Hadfield, J.C., Vojvodic-Vukovic, M. & Burgess, C.P. 2004. Hydraulic constrains on the performance of groundwater denitrification wall for nitrate removal from shallow groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology* 69(3–4), 236–279.
- Snoeyink, V. L. & Jenkins, D. 1980. *Water chemistry*. Wiley, New York, 463 s.
- Soares, M.I.M., Belkin, S. & Abeliovich, A. 1989. Clogging of microbial denitrification sand columns: gas bubbles or biomass accumulation? *Journal of Wastewater Research* 22(1), 20–24.
- Soares, M.I., Braester, C., Belkin, S. & Abeliovich, A. 1991. Denitrification in laboratory sand columns: carbon regime, gas accumulation and hydraulic properties. *Water Research* 25(3), 325–332.
- Soares, M.I.M. & Abeliovich, A. 1998. Wheat straw as substrate for water denitrification. *Water Research* 32(12), 3790–3794.
- Soares, M.I.M. 2000. Biological denitrification of groundwater. *Water, Air, and Soil Pollution* 123(1–4), 183–193.
- Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön asetus 461/2000 talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. www.finlex.fi
- Starr, R. C. & Gillham R. W. 1989. Controls on denitrification in shallow unconfined aquifers. Teoksessa: Kobus, H.E. & Kinzelbach, W. (toim.) *Contaminant Transport in Groundwater*. Proceedings of an International Symposium, Stuttgart, 4–6 April 1989. Balkema, Rotterdam. S. 51–56.
- Steinness, E. 1984. Some geographical trace element distributions of potential geomedical relevance. Teoksessa: Låg, J. (toim.) *Geomedical Research in Relation to Geochemical Registrations*. Norwegian Academy of Sciences and Letters. Oslo. S. 175–186.
- Strous, M., Fuerst, J.A., Kramer, E.H.M., Logemann, S., Muyzer, G., Van de Pas-Schoonen, K.T., Webb, R., Kuenen, J.G., & Jetten, M.S.M. 1999. Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature* 400 (6743), 446–449.
- Suokko, T. 2005 Merkkiaineiden käyttö. Teoksessa: Kinnunen, T. (toim.) *Pohjavesitutkimusopas, käytännön ohjeita*. Suomen vesiyhdistys, Helsinki. S. 93–97.
- SYKE 2006. POVET (Pohjavesitietojärjestelmä). Luettu 10.7.2006.
- SYKE 2007. Nitraatin poisto turkistarha-alueiden maaperästä ja pohjavedestä (NITROS). Luettu 5.12.2007. www.syke.fi/nitros
- Thurman, E. M. 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Nijhoff, Dordrecht, 498 s.
- Tiedje, J.M. 1988. Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. Teoksessa: Zehnder A.J.B. (toim.) *Biology of anaerobic microorganisms*. Wiley, New York. S. 179–245.
- US EPA 1994. *Slug tests. Standard operating procedure 2046*. United States Environmental Protection Agency. 5 s.
- Vesi- ja viemäriulaitosyhdistys 2001. *Soveltamisopas talousvesiasetukseen 461/2000*. Helsinki. 36 s.
- Vinten, A.J.A & Smith, K.A. 1993. Nitrogen cycling in agricultural soils. Teoksessa: Burt, T.B., Heathwaite, A.L. & Trudgill, S.T. (toim.) 1993. *Nitrate – Processes, patterns and management*. Wiley, Chichester. S. 39–74.
- Volokita, M., Belkin, S., Abeliovich, A. & Soares, M.I.M. 1996a. Biological denitrification of drinking water using newspaper. *Water Research* 30(4), 965–971.
- Volokita, M., Abeliovich, A. & Soares, M.I.M. 1996b. Denitrification of groundwater using cotton as energy source. *Water Science and Technology* 34(1), 379–385.
- Vuoristo, H. 2005. Päästöt vesiin - Päästölähteet ja kuormituksen jakaantuminen niiden välillä. Teoksessa: Leivonen, J. (toim.) *Vesiensuojelun tavoitteet vuoteen 2005 – toteutumisen arviointi vuoteen 2003 asti*. Suomen ympäristö 811. Suomen ympäristökeskus, Helsinki. S. 15.
- Wakatsuki, T., Esumi, H. & Omura, S. 1993. High performance and N & P removable *on-site* domestic waste water treatment system by multi-soil-layering method. *Water Science and Technology* 27(1), 31–40.
- WHO (World Health Organization) 2008. *Guidelines for drinking-water quality: incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1, Recommendations*. 3rd ed. Luettu 24.3.2010. www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf
- Wilderer, P. A., Jones, W. L. & Dau, U. 1987. Competition in denitrification systems affecting reduction rate and accumulation of nitrite. *Water Research* 21(2), 239–245.
- Wilhelm, S.R., Schiff, S.L. & Robertson, W.D. 1996. Biogeochemical evolution of domestic waste water in septic systems: 2. Application of a conceptual model in sandy aquifers. *Ground Water* 34(5), 853–864.
- Ympäristöministeriö 1998. *Vesiensuojelun tavoitteet vuoteen 2005*. Suomen ympäristö 226. Ympäristöministeriö, Helsinki. 82 s.
- Ympäristöministeriö 2007. *Vesiensuojelun suuntaviivat vuoteen 2015, Valtioneuvoston periaatepäätös*. Suomen ympäristö 10/2007, Ympäristöministeriö, Helsinki. 90 s.
- Ympäristönsuojelulaki 4.2.2000/86. www.finlex.fi
- Zhang, T.C. & Lampe, D.G 1999. Sulfur: limestone autotroph denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments. *Water Research* 33(3), 599–608.
- Zhao, H.W., Mavinic, D.S., Oldham, W.K. & Koch, F.A. 1999. Controlling factors for simultaneous nitrification and denitrification in two-stage intermittent aeration process treating domestic sewage. *Water Research* 33(4), 961–970.