



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

JOHANNA CASTRÉN
OTSONOINTIPROSESSIN DESINFIOINTITEHON OPTIMOINTI
TALOUSVEDEN VALMISTUKSESSA
Diplomityö

Tarkastaja: professori Tuula Tuhkanen
Tarkastaja ja aihe hyväksytty Luonnontieteiden ja ympäristötekniikan tiedekuntaneuvoston kokouksessa
5.12.2012

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma

CASTRÉN, JOHANNA: Otsonointiprosessin desinfiointitehon optimointi talousveden valmistuksessa

Diplomityö, 97 sivua, 9 liitesivua

Helmikuu 2013

Pääaine: Vesi- ja jätehuoltotekniikka

Tarkastaja: professori Tuula Tuhkanen

Avainsanat: otsonointi, vedenpuhdistus, desinfiointi, CT-teoria

Otsonointi on päädesinfiointimenetelmä HSY:n (Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä) Pitkälän ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksilla. Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli optimoida otsonin syöttö niin, että kaikissa tilanteissa saavutetaan riittävä desinfiointiteho mahdollisimman hallitulla prosessin ajotavalla. Tutkimus toteutettiin koelaitosmittakaavan desinfiointikokeilla, joissa tarkasteltiin kestävän itiöllisen bakteerin, *Clostridium perfringens*, inaktivaatioon tarvittavaa otsoniannosta ja CT-arvoja. Lisäksi tutkittiin Päijänteestä johdettavan raakaveden desinfiointitarvetta useiden eri taudinaiheuttajien suhteen. Täyden mittakaavan prosessin CT-arvot laskettiin molempien laitosten otsonoinnin kontaktialtaista teetetyn virtausmallinnuksen tulosten perusteella.

Raakavesianalyseissä raakaveden mikrobiologinen laatu todettiin erittäin hyväksi, eikä vedestä löytynyt taudinaiheuttajia. Otsonoinnin desinfiointitehon mitoittaminen kaikkein kestävimpien mikro-organismien CT-arvojen perusteella johtaisi raakaveden laatutulosten valossa otsonin syötön ylimitoittamiseen. Mahdollisessa raakaveden saastumistilanteessa suurin osa orgaanisesta aineista ja mikrobeista poistuisi jo selkeytyksessä ja suodatuksessa ennen otsonointia.

Desinfiointikokeissa havaittiin, että riittävä desinfiointiteho voidaan saavuttaa jo nykyistä pienemmällä otsoniannoksella ja jäännösootsonipitoisuudella. Kokeissa otsonijäännös oli noin 0,1 mg/l kun täyden mittakaavan prosessia ajetaan 0,4 mg/l otsonijäännöspitoisuudella. Koelaitoksen hiekkasuodatetussa vedessä *C. perfringens* vähintään 96,4 % inaktivaatioon vaadittava CT₁₀-arvo oli 2,5 (mg/l)*min. Vastaavassa kokeessa Pitkälän laitoksen hiekkasuodatettua vettä käytettäessä 2,1 (mg/l)*min CT₁₀-arvolla saavutettiin 100 % inaktivaatio. *C. perfringens* on kuitenkin huomattavan hyvin otsonia kestävä mikrobi, joten kirjallisuudessa 99 % virusinaktivaatiolle määrättyä CT-arvoa 0,6 (mg/l)*min voidaan pitää riittävänä Päijänteen vettä käytettäessä. Kokeissa bakteerisuspension lisääminen veteen aiheutti merkittävän TOC-pitoisuuden nousun, joten todennäköisesti suuri osa syötetystä otsonista on kulunut orgaanisen aineen hapettamiseen. Desinfiointikokeissa otsonia syötettiin noin 0,2 mgO₃/mgTOC, kun täyden mittakaavan otsonoinnissa sitä syötetään nykytilanteessa 0,3-0,5 mgO₃/mgTOC.

Täyden mittakaavan otsonointiprosessin CT₁₀-arvot ylittävät 0,6 (mg/l)*min kaikissa prosessitilanteissa molemmilla laitoksilla jo otsonijäännöksellä 0,3 mg/l. Jäännöksellä 0,2 mg/l päästään vähintään CT₁₀-arvoon 0,6 (mg/l)*min yhden otsonointilinjan virtaaman ollessa alle 4500 m³/h Vanhassakaupungissa tai alle 6100 m³/h Pitkälänkylällä. Näitä suuremmilla virtaamilla otsonijäännös 0,2 mg/l ei riitä vaadittavan CT₁₀-arvon saavuttamiseen.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Environmental and Energy Engineering

CASTRÉN, JOHANNA: Optimization of the disinfection efficiency of ozonation in drinking water treatment

Master of Science Thesis, 97 pages, 9 Appendix pages

February 2013

Major: Water and Waste Management and Engineering

Examiner: Professor Tuula Tuhkanen

Keywords: ozonation, drinking water treatment, disinfection, CT concept

Ozonation is the principal disinfection method in the Pitkääkoski and Vanhakaupunki water treatment plants of HSY (Helsinki Region Environmental Services Authority). The aim of this study was to optimize the feed of ozone so to achieve adequate disinfection efficiencies in all situations with a controlled operating procedure of the process. The study was conducted with pilot-scale disinfection experiments, in which the ozone dose and CT values needed to inactivate the resistant spore-forming bacteria, *Clostridium perfringens*, were examined. The need for disinfection in the raw water of Lake Päijänne was studied by making microbiological assays of several pathogens. The full-scale ozonation CTs were calculated based on the results of a hydraulic model of the ozone contactors at both waterworks.

The raw water characterization revealed that the raw water is of excellent microbiological quality and no pathogens were discovered. Designing the disinfection efficiency of ozonation based on the CTs of the most resistant micro-organisms would lead to an excessive ozone feed. In case the raw water was contaminated, most of the organic matter and micro-organisms would already be eliminated in sedimentation and filtration processes before ozonation.

The results of the disinfection experiments showed that adequate disinfection efficiencies can be achieved with a lower ozone dose and a lower residual ozone concentration than with the current procedure. The concentrations of residual ozone in these experiments were only 0.1 mg/l whereas the full scale ozonation process is operated with 0.4 mg/l of residual ozone. The CT_{10} required to inactivate at least 96.4 % of *C. perfringens* in the pilot plant filtered water was 2.5 (mg/l)*min. In a corresponding experiment using full-scale filtered water a CT_{10} of 2.1 (mg/l)*min was enough to achieve 100 % inactivation. However, *C. perfringens* is a significantly ozone-resistant micro-organism, so the value of CT from the literature of 0.6 (mg/l)*min for 99 % virus inactivation can be regarded as adequate for the raw water in question. In the experiments the addition of a bacterial stock solution into the water caused a significant elevation of the TOC concentration, indicating that part of the ozone feed was consumed in the oxidation reactions of the organic matter. The experimental ozone feed was 0.2 mgO₃/mgTOC, whereas in the full-scale ozonation it's now 0.3-0.5 mgO₃/mgTOC.

The CT_{10} values in the full-scale process are over 0.6 (mg/l)*min for all process situations with a residual ozone concentration of 0.3 mg/l at both treatment plants. A residual concentration of 0.2 mg/l results in a minimum CT_{10} of 0.6 (mg/l)*min when the flow rate through one contactor is under 4500 m³/h in Vanhakaupunki or under 6100 m³/h in Pitkääkoski. With bigger flow rates a residual ozone concentration of 0.2 mg/l is not enough to achieve the required CT_{10} -level.

ALKUSANAT

Kiitokset osastonjohtaja Veli-Pekka Vuorilehdolle mahdollisuudesta päästä tekemään diplomityötä Pitkälkosken ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksille erittäin mielenkiintoisesta ja haastavasta aiheesta. Tutkimukseen saatiin rahoitusta myös Vesihuoltolaitosten kehittämisrahastolta. Kehittämisrahaston rahoitusosuus on käytetty työn kokeellisen osan analyysikustannuksiin.

Työni tarkastaja professori Tuula Tuhkanen Tampereen teknillisestä yliopistosta ansaitsee kiitokset ohjauksesta ja opetuksesta niin tämän diplomityön kuin koko vesitekniikan opintojeni aikana. Suurkiitos työni ohjaajalle DI Heli Härkille tuesta, kannustuksesta sekä arvokkaista neuvoista ja palautteesta työn kokeellisessa osassa ja kirjoitusvaiheessa. Myös mikrobiologi Tuula Laakso saa kiitokseni opastuksesta mikrobiologisen tutkimuksen haasteissa.

Lämmin kiitos Pitkälkosken ja Vanhankaupungin laitosten koko henkilökunnalle avusta kaikenlaisissa pulmissa. Erityisesti käyttölaboratorion väki on muista kiireistään huolimatta jaksanut opastaa ja avustaa erinäisissä analyyseissa. Myös MetropoliLabin henkilökunnalle kiitos.

Annika Seppälä ja Heikki Poutanen olivat suuri apu koeajojen näytteenotossa ja koelaitoksen ylläpidossa, kiitos teille. Virtausmallinnuksen tehnyt Pasi Moilanen käytti omaa aikaansa työni lukemiseen ja sain häneltä arvokkaita kommentteja.

Kiitos myös kaikille ystäville jotka jaksoivat kuunnella ja joiden kanssa vietin vapaa-aikaani. Perheeni on kannustanut minua ja uskonut osaamiseeni tämänkin urakan aikana.

Helsingissä 17.1.2013

Johanna Castrén

SISÄLLYS

1	Johdanto	1
1.1	Tutkimuksen tausta ja tavoitteet	1
1.2	Tutkimuksen kuvaus	2
2	Kirjallisuus	3
2.1	Otsonin kemialliset reaktiot	3
2.1.1	Otsonin hajoaminen vedessä	4
2.1.2	Otsonin reaktiomekanismit	7
2.2	Otsonointi desinfiointimenetelmänä	11
2.2.1	Otsonin reaktiot solun rakenneosien kanssa	11
2.2.2	Desinfioinnin kinetiikka	14
2.2.3	CT-teoria	17
2.2.4	Mikro-organismien otsonointi ja kineettiset mallit	19
2.2.5	Otsonin vaikutus eri taudinaiheuttajiin	21
2.3	Otsonidesinfioinnin toteutus	28
2.3.1	Aineensiirto ja otsonikontaktorit	28
2.4	Otsonin käyttötarkoitukset vedenpuhdistuksessa	34
2.4.1	Desinfiointi	34
2.4.2	Epäorgaanisten yhdisteiden hapetus	35
2.4.3	Orgaanisten yhdisteiden hapetus	35
3	Talousveden valmistusprosessi	37
3.1	Monen esteen periaate vedenpuhdistuksessa	37
3.2	Raakaveden hankinta	37
3.3	Vedenpuhdistusprosessi	39
3.4	Otsonointi Pitkälän ja Vanhankaupungin laitoksilla	44
3.4.1	Otsonoinnin historiaa	44
3.4.2	Happiotsonaattorit	45
3.4.3	Otsonin syöttö ja kontaktialtaat	46
3.4.4	Otsonoinnin vaikutus veden laatuun	49
4	Materiaalit ja menetelmät	54
4.1	Pitkälän koelaitos	54
4.2	Merkkiainekokeet	56
4.2.1	Merkkiainekokeen periaate	56
4.2.2	Koelaitoksella tehdyt merkkiainekokeet	58
4.3	Desinfiointikokeet	59
4.3.1	Desinfiointikokeiden kuvaus	60
4.3.2	Näytteenotto ja analyysimenetelmät	62
4.4	Raakaveden mikrobiologinen karakterisointi	63
4.5	Täyden mittakaavan otsonoinnin mallinnus	64
5	Tulokset ja niiden tarkastelu	66
5.1	Raakaveden mikrobiologinen karakterisointi	66

5.2	Merkkiainekokeiden tulokset	67
5.3	Desinfiointikokeiden tulokset.....	69
5.3.1	Esikoe	69
5.3.2	Desinfiointikoe 1	70
5.3.3	Desinfiointikoe 2	71
5.3.4	Desinfiointikoe 3	72
5.3.5	Desinfiointikokeiden tulosten tarkastelu	73
5.4	Täyden mittakaavan otsonointiprosessi.....	77
5.4.1	Otsonoinnin virtausmallinnuksen tulokset.....	77
5.4.2	CT-tarkastelu	83
5.4.3	Prosessin ajotavan valinta	85
6	Johtopäätökset ja jatkotutkimukset	87
6.1	Johtopäätökset	87
6.2	Jatkotutkimukset.....	89
	Lähteet	90

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

AOC	Assimiloituva orgaaninen hiili (assimilable organic carbon). Ns. mikrobeille käyttökelpoinen orgaaninen hiili.
AOP	Edistyneet hapetustekniikat (advanced oxidation process). Prosessit joissa pyritään tehostamaan erittäin reaktiivisten hydroksyyliiradikaalien muodostumista vaikeasti hapetettavien yhdisteiden käsittelemiseksi. Esimerkiksi otsoni/vetyperoksidi, otsoni/UV, vetyperoksidi/UV.
BAC	Biologisesti toimiva aktiivihiihi (biological activated carbon).
CFD	Virtauslaskenta (computational fluid dynamics). Virtausmallinnuksen työkalu.
CSTR	Virtausreaktori, jossa veden ja kaasun virtaus on jatkuvaa (completely stirred tank reactor).
CT-arvo	Ilmaisee desinfiointikemikaalin jäännöspitoisuuden ja kontaktiajan tulon. Yksikkö (mg/l)*min. Desinfiointitehon mittarina ja desinfiointimenetelmien vertailussa käytettävä työkalu.
DOC	Liuenneen orgaanisen hiilen kokonaismäärä (dissolved organic carbon).
E	Poistumisaikajakauma (exit age distribution).
EBCT	Laskennallinen kontaktiaika tyhjässä suodatinpatjassa (empty bed contact time).
F	Kumulatiivinen viipymäaika (F-käyrä).
GAC	Rakeinen aktiivihiihi (granular activated carbon).
HDT	Teoreettinen hydraulinen viipymäaika (hydraulic detention time).
HPSEC	Korkean erotuskyvyn nestekromatografia (high performance size exclusion chromatography). Menetelmä veden orgaanisen aineksen molekyylikokojakauman selvittämiseksi.
IOA	International Ozone Association (Kansainvälinen Otsoniyhdistys).
LOX	Nestemäinen happi (liquid oxygen).
NOM	Luonnon orgaaninen aines (natural organic matter) Luonnonvesissä oleva liuenne ja kolloidinen orgaaninen aines, josta iso osa on suurimolekyylisiä humusyhdisteitä.
Panosreaktori	Reaktori jossa substraatti ja otsonipitoinen vesi sekoitetaan nopeasti. Ei jatkuvaa sisään- tai ulosvirtausta missään faasissa.
RTD	Viipymäaika (residence time distribution).

SOPH	Piikkien korkeuksien summa HPSEC-kromatogrammissa (sum of peak heights). Orgaanisen aineen kokonaismäärän mittari.
STM	Sosiaali- ja terveysministeriö.
T ₁₀	Kontaktiaika, jossa 10 % merkkiaineesta on tullut ulos kontaktorista ja 90 % merkkiaineesta on kontaktorin sisällä.
THM	Trihalometaani. Kloorautuneita orgaanisia yhdisteitä, jotka muodostuvat sivutuotteena desinfioidessa orgaanista ainesta sisältävää vettä kloorilla. Mahdollisesti syöpää aiheuttavia yhdisteitä.
TOC	Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (total organic carbon).
Tulppavirtausreaktori	Reaktori, jossa putkessa virtaava neste virtaa eteenpäin niin että aksiaalista sekoittumista ei tapahdu. Konsentraatio muuttuu sitä mukaa kun neste etenee putkessa. Ääretön määrä CSTR-reaktoreita sarjassa vastaa tulppavirtausreaktoria.
US EPA	Yhdysvaltain ympäristöviranomainen (United States Environmental protection agency).
WHO	Maailman terveysjärjestö (World Health Organization).

1 JOHDANTO

1.1 Tutkimuksen tausta ja tavoitteet

Otsonointi on tehokas talousveden desinfiointimenetelmä, joka parantaa myös veden hajua ja makua sekä pilkkoo orgaanisia yhdisteitä mikrobeille käyttökelpoiseen muotoon. Otsoni on klooria tehokkaampi kemikaali mikro-organismien, erityisesti alkueläinten, desinfiointissa, eikä otsonoinnissa synny halogenoituja desinfiointin sivutotteita kuten kloorauksessa. (Gottschalk et al. 2010)

Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä (HSY) tuottaa talousvettä yli miljoonalle kuluttajalle pääkaupunkiseudulla. Pitkälän ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksilta pumpattiin verkostoon yhteensä noin 89 miljoonaa kuutiometriä talousvettä vuonna 2011. Raakavesi otetaan Päijänteestä ja johdetaan Päijänne-tunnelia pitkin Helsinkiin. Otsonointia käytetään päädesinfiointimenetelmänä HSY:n Pitkälän ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksilla, joilla otsoni valmistetaan nestemäisestä hapesta ja imeytetään veteen kontaktialtaissa diffuusorien avulla. Desinfiointin ohjaus perustuu nykytilanteessa kontaktialtaan 2. kammioista mitattavaan otsonin jäännöspitoisuuteen 0,4 mg/l. Otsonoinnista vesi johdetaan kaksivaiheiseen aktiivihii-lisuodatukseseen, jossa otsonoinnissa muodostunut mikrobeille käyttökelpoinen orgaaninen aines poistetaan biologisesti ja fysikaalisella adsorptiolla.

Lähivuosina Pitkälän ja Vanhankaupungin laitosten vedentuotantokapasiteettia on tarkoitus nostaa. Muuttuvien virtaamien vaikutuksia on arvioitava kaikissa prosessivaiheissa. Otsonoinnin osalta kapasiteetin nosto tarkoittaa viipymien muuttumista. Otsonoinnin kontaktialtaiden ja niiden jälkeisten kanavien viipymiä ja virtausolosuhteita ei tunneta riittävän tarkasti. Jäännöspitoisuuden ja kontaktiajan tulona määritettäviä CT-arvoja otsonoinnin desinfiointiteholle ei ole aiemmin laskettu. Desinfiointitarvetta ei tunneta tarkalleen, sillä laitosten raakavedestä ei ole tehty laajempia mikrobiologisia analyysejä.

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli optimoida otsonointiprosessin käyttö niin, että kaikissa olosuhteissa saavutetaan riittävä desinfiointiteho mahdollisimman taloudellisella ja hallitulla otsonaattorien käytöllä. Raakaveden desinfiointitarvetta selvitettiin aiempaa laajemmilla mikrobiologisilla analyyseillä. Otsonoinnin desinfiointitehoa kartoitettiin käytännön desinfiointikokeissa. Otsonoinnin CT-arvot Pitkälän ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksilla haluttiin laskea erilaisissa prosessitilanteissa ja eri virtaamilla. Lisäksi tarkasteltiin prosessin ajotapavalintoja.

1.2 Tutkimuksen kuvaus

Kirjallisuusosassa käsitellään otsonin kemiallisia reaktioita veden yhdisteiden ja mikrobisolun rakenneosien kanssa, otsonin vaikutusta eri taudinaiheuttajiin sekä desinfioinnin kinetiikkaa ja CT-teoriaa. Lisäksi käsitellään otsonidesinfioinnin kannalta tärkeitä suunnittelunäkökohtia ja esitellään lyhyesti otsonin eri käyttötarkoituksia vedenpuhdistuksessa.

Raakaveden mikrobiologista laatua tutkittiin määrittämällä kahdesta elokuussa lämpimän veden aikaan otetusta raakavesinäytteestä useiden tyypillisten pintavesissä esiintyvien taudinaiheuttajien esiintymistä. Näytteet otettiin raakavedenottamolta Asikkalassa ja Pitkälän vedenpuhdistuslaitokselta.

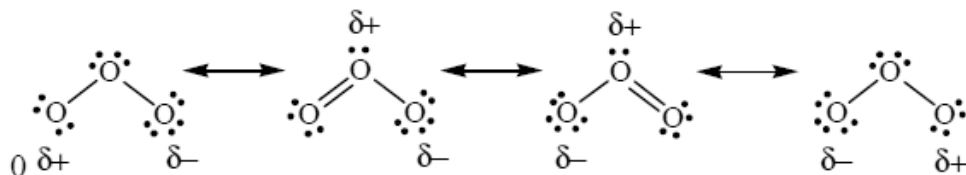
Otsonoinnin desinfiointitehoa tutkittiin pilot-mittakaavan desinfiointikokeilla, joissa tarkasteltiin otsoniannoksen vaikutusta *Clostridium perfringens*-bakteerin inaktivointiin. *C. perfringens* on kestävä itiöellinen bakteeri, jota on kirjallisuudessa suositeltu käytettäväksi otsonoinnin desinfiointitehon arvioinnissa (Hijnen et al. 2002, Payment & Franco 1993). Laboratoriossa kasvatettua *C. perfringens*ä syötettiin veteen, josta sen pitoisuus määritettiin ennen otsonointia ja otsonoinnin jälkeen. Lisäksi näytteistä tehtiin fyysikaaliskemiallisia analyysejä, kuten TOC, UV-absorbanssi ja rautapitoisuus. Nämä veden laatua kuvaavat parametrit vaikuttavat desinfiointitehoon, sillä otsonia kuluu myös niiden hapettamiseen. Pilot-mittakaavan otsonoinnin kontaktiaikoja tutkittiin merkkiainekokein. Desinfiointikokeiden CT-arvot määritettiin merkkiainekokeiden tuloksiin perustuen.

Otsonointitutkimukseen liittyen Pitkälän ja Vanhankaupungin otsonilaitoksista teetettiin konsultilla hydraulinen mallinnus, josta saatiin tietoa veden viipymästä otsonoinnissa, kaasun sekoittumisesta ja liukenemisestä sekä virtausolosuhteista kontaktialtaissa ja niiden jälkeisissä kanavissa (Moilanen 2012). Konsultin työn tuloksiin perustuen voitiin tässä tutkimuksessa laskea täyden mittakaavan otsonointiprosessille viipymät ja CT-arvot eri prosessitilanteissa. Lisäksi tarkasteltiin otsonin sekoittumisen ja virtausolosuhteiden vaikutusta prosessin desinfiointitehoon.

2 KIRJALLISUUS

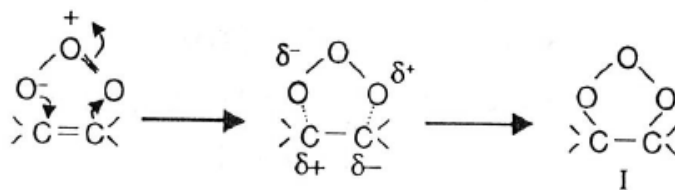
2.1 Otsonin kemialliset reaktiot

Otsoni on epästabiili, myrkyllinen ja hapettava kaasu. Otsonimolekyyli koostuu kolmesta happiatomista, jotka ovat resonanssissa keskenään. Resonanssimuodot on esitetty kuvassa 2.1. Rakenteesta havaitaan, että otsonimolekyyllä on positiivinen ja negatiivinen osavaraus: se toimii dipolina eli sekä elektrofiilisenä ja nukleofiilisenä aineena. (Langlais et al. 1991)



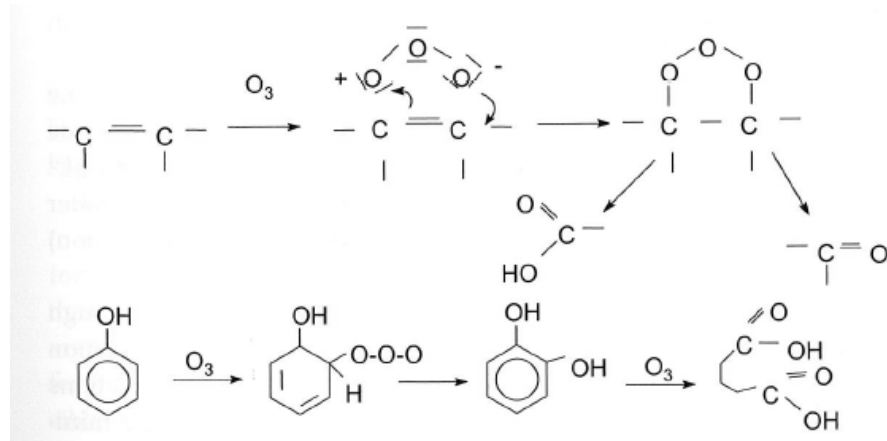
Kuva 2.1 Otsonimolekyylin resonanssimuodot. (Eriksson 2005)

Dipolirakenteensa takia otsonimolekyyli voi johtaa rengaslisäykseen eli reaktioon kaksoissidosten kanssa. Tätä reaktiota kutsutaan myös Criegee-mekanisiksi ja se on esitetty kuvassa 2.2. Muodostuva otsonidi hajoaa edelleen karbonyyliyhdisteiksi (aldehydi tai ketoni) ja vetyperoksidiksi. (Langlais et al. 1991)



Kuva 2.2 Rengaslisäys- eli Criegee-mekanisimi. I=otsonidi. (Langlais et al. 1991)

Kuvassa 2.3 on esitetty eräiden otsonimolekyylin reaktioiden kulku. Molekulaarisen otsonin reaktiot ovat selektiivisiä ja rajoittuvat tyydyttymättömiin aromaattisiin ja alifaattisiin yhdisteisiin sekä tiettyihin funktionaalisiin ryhmiin (Langlais et al. 1991).



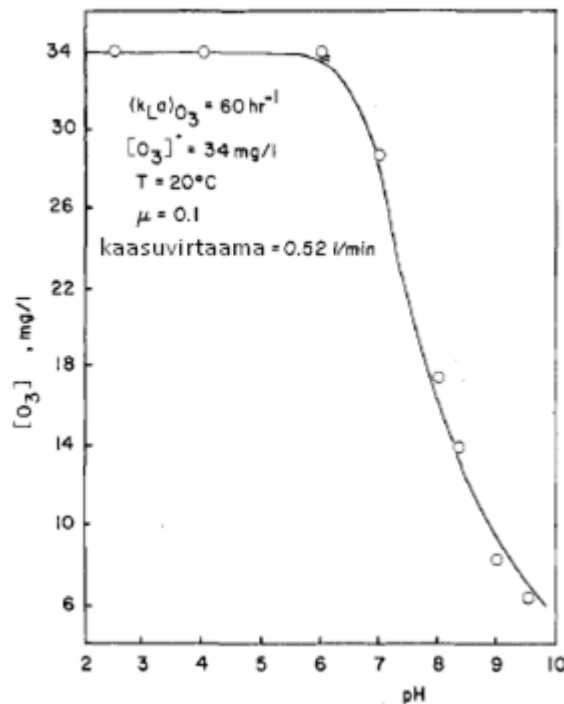
Kuva 2.3 Otsonin mahdollisia reaktioita vesiliuoksessa. Rengaslisäys ja hajoaminen karbonyyliyhdisteiksi sekä reaktio aromaattisen yhdisteen kanssa. (Gottschalk et al. 2010)

Otsonin elektrofiilinen reaktio kohdistuu niihin molekyylin alueisiin joilla on vahva elektronitiheys. Erityisesti aromaattiset yhdisteet joilla on elektroneja luovuttavia ryhmiä kuten -OH tai -NH₂, ovat erittäin reaktiivisia otsonin kanssa orto- ja parapositioissa. Sitä vastoin karboksyyli- tai nitroryhmä vetää puoleensa elektroneja, joten niitä sisältävät aromaattiset yhdisteet reagoivat heikosti otsonin kanssa. Tällöin otsoni vaikuttaa ensimmäisenä aromaattisen renkaan metapositioon. Reaktio johtaa hydroksyloitujen yhdisteiden muodostumiseen, jotka reagoivat edelleen otsonin kanssa ja muodostavat lopulta avoketjuisia reaktiotuotteita, joissa on karbonyyli- ja karboksyyli-ryhmiä. Nukleofiilisiä reaktioita tapahtuu paikallisesti sellaisissa kohdissa molekyyliä joissa on elektronivajaus tai hiilissä joissa on elektroneja puoleensavetäviä ryhmiä. (Langlais et al. 1991)

2.1.1 Otsonin hajoaminen vedessä

Otsonimolekyyli hajoaa otsonin liuettua veteen. Liukoisen otsonin puoliintumisaikaan vaikuttavat useat tekijät, kuten pH, UV-valo, otsonikonsentraatio, orgaanisen aineen (NOM) tyyppi ja pitoisuus sekä veden alkaliteetti. (Langlais et al. 1991, von Gunten 2003a) Puoliintumisaika voi veden laadusta riippuen vaihdella sekunneista tunteihin. Luonnonvesissä otsonin hajoamisprosessissa tapahtuu ensin nopea otsonikonsentraation vähenemä, jonka jälkeen otsonipitoisuus laskee noudattaen ensimmäisen asteen reaktiokinetiikkaa. (von Gunten 2003a) Hajoamisreaktio on monimutkainen, sillä useita kemiallisia reaktioita voi tapahtua yhtä aikaa. Otsoni voi reagoida vedessä olevien yhdisteiden kanssa suoraan tai epäsuorasti. Eri reaktiomekanismit johtavat erilaisiin hapestustuotteisiin ja niiden kinetiikka on erilainen. (Gottschalk et al. 2010) Kun otsoni hajoaa ”puhtaassa” vedessä jossa on ylimäärin radikaali-inhibiittoreita (otsoni on pääosin molekulaarisessa muodossa), sen hajoamisnopeutta kuvaa pseudo-ensimmäisen kertaluvun reaktiokinetiikka:

hajoaminen kiihtyy. Esimerkki pH:n vaikutuksesta otsonin hajoamiseen vedessä on esitetty kuvassa 2.5. Gurol & Singer (1982) syöttivät kuplakolonnissa otsonipitoista kaasua puhtaaseen veteen vakiovirtaamalla. Otsonin hajoaminen oli vähäistä pH:n ollessa alle 6. Tätä korkeammassa pH:ssa otsonin hajoaminen oli merkittävää, ja se riippui sekä hajoamisreaktion nopeudesta että otsonin liukenemisnopeudesta. Aineensiirto ei kuitenkaan muodostunut rajoittavaksi tekijäksi missään pH:ssa. Tässä tapauksessa otsonin hajoamisen havaittiin noudattavan parhaiten toisen asteen reaktiokinetiikkaa. Staehelin & Hoigné (1982) havaitsivat, että otsonin hajoaminen luonnon pinta- ja pohjavesissä pH:n funktiona muuttuu lähes samoin kuin tislattulla vedellä tehdyissä kokeissa.

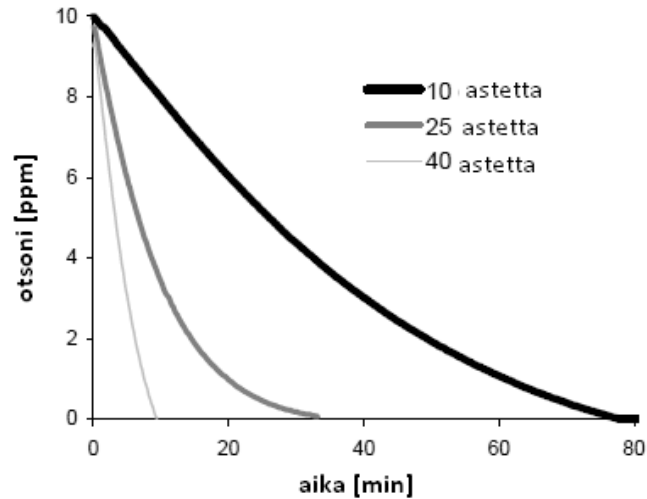


Kuva 2.5 Otsonipitoisuus pH:n funktiona 20-asteisessa vedessä. Otsoninsyöttö on vakio. (Gurol & Singer 1982)

Lämpötilalla on dramaattinen vaikutus otsonin hajoamisnopeuteen (Sehested et al. 1991). Kuvasta 2.7 nähdään otsonipitoisuuden muutosnopeuden lämpötilariippuvuus. Kemiallisen reaktion nopeus kasvaa lämpötilan noustessa Arrheniuksen lain (yhtälö 5) mukaisesti.

$$k = Ae^{-E_a/RT}, \quad (5)$$

missä k =reaktionopeusvakio, A =frekvenssitekijä, E_a =reaktion aktivoitumisenergia, R =yleinen kaasuvakio ja T =reaktiolämpötila. Yleisesti voidaan arvioida reaktionopeuden kasvavan 2-3-kertaiseksi lämpötilan noustessa 10 astetta. (Engel & Reid 2006) Myöhemmin kappaleessa 2.2 todetaan lämpötilan vaikutus myös otsonin desinfiointireaktioihin.



Kuva 2.6 Lämpötilan vaikutus otsonin hajoamisnopeuteen puhtaassa vesiliuoksessa. Otsonipitoisuuden muutos ajan funktiona eri lämpötiloissa. (Eriksson 2005)

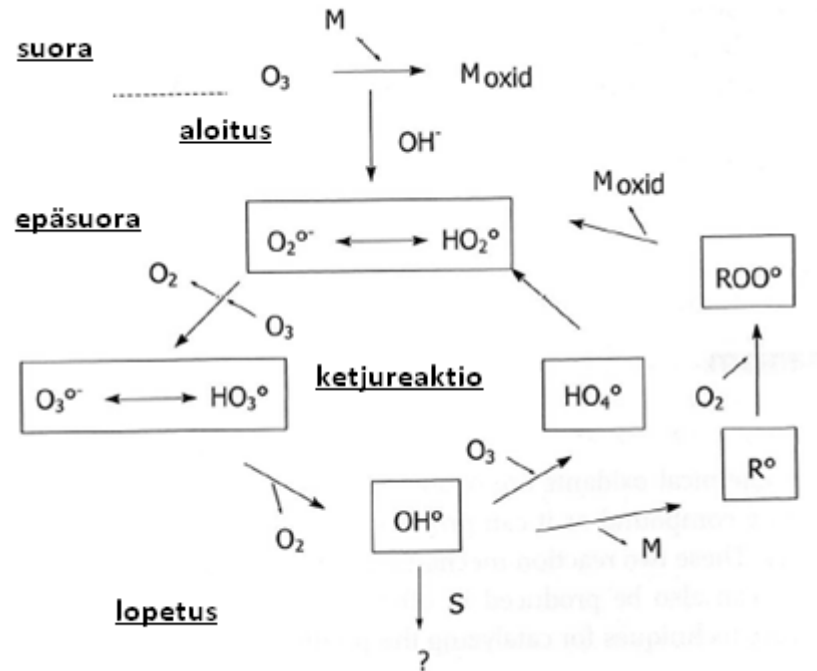
NOM voi vaikuttaa otsonin pysyvyyteen vedessä eri tavoilla. Se voi reagoida suoraan otsonin kanssa tai vaikuttaa epäsuorasti reagoimalla OH-radikaalien kanssa. Tämä voi johtaa superoksidiradikaalien ($\bullet\text{O}_2^-$) muodostumiseen ja kiihdyttää OH-radikaalien syntymistä ja otsonin hajoamista. Toisaalta jotkut NOM-yhdisteet eivät vapauta superoksidiradikaaleja vaan inhiboivat radikaaliketjureaktion etenemistä ja edesauttavat otsonimolekyylien pysyvyyttä. Tällöin otsoni kuitenkin reagoi molekulaarisessa muodossa NOM-yhdisteiden kanssa. (von Gunten 2003a) Kaiken kaikkiaan otsonipitoisuus laskee nopeammin NOM-pitoisessa vedessä kuin täysin puhtaassa vedessä. Ominais-UV-absorbanssi (specific uv-absorbance, SUVA) korreloi hyvin otsonin ja OH-radikaalien reaktionopeuskerrointen kanssa. Mitä hydrofobisempaa ja aromaattisempaa vedessä oleva orgaaninen aines on, eli mitä suurempi SUVA-arvo sillä on, sitä nopeammin se reagoi otsonin kanssa. (Westerhoff et al. 1999)

2.1.2 Otsonin reaktiomekanismit

Otsoni ja hydroksyyli-radikaalit ovat kaksi vahvimmista hapettimista. Otsoni voi reagoida yhdisteen kanssa suoraan molekulaarisena otsonina tai tuottaa reaktiivisia hydroksyyli-radikaaleja, jotka sitten reagoivat yhdisteen kanssa. Hydroksyyli-radikaaleja voidaan tuottaa myös niin sanotuilla AOP (advanced oxidation process)-hapetustekniikoilla, joissa radikaalien muodostumista tehostetaan esimerkiksi vetyperoksidilla tai UV-valolla. (Gottschalk et al. 2010)

Nämä kaksi hapetinta ovat luonteeltaan erilaisia: otsoni on vahva ja selektiivinen hapetin, hydroksyyli-radikaali vielä otsonia vahvempi hapetin mutta epäselektiivinen. Otsonoinnin käyttötarkoituksesta riippuu kumpi reaktiomekanismi on hyödyllisempi ja kumpaa kannattaa edistää. Desinfioinnissa molekulaarinen otsoni on tehokkaampi. Siksi otsonoitavan veden laatu tulisi optimoida molekulaariselle reaktiomekanismille mahdol-

lisimman suotuisaksi. Esimerkiksi mikropollutanttien poistossa taas radikaalireaktio on tehokkaampi, ja näin ollen radikaalien muodostumista kannattaa edistää AOP-tekniikalla. (Gottschalk et al. 2010) Kuvassa 2.7 on esitetty yhteenveto suorasta ja epäsuorasta reaktiomekanismista sekä niiden vuorovaikutuksesta.



Kuva 2.7 Otsonin suora ja epäsuora reaktiomekanismi. S=inhibiittori, R=reaktiotuote, M=mikropollutanti. (Gottschalk et al. 2010)

Suora reaktiomekanismi on vallitseva sellaisissa vesissä, joissa radikaalireaktiot on estetty, esimerkiksi jos vedestä puuttuu radikaaliketjureaktion alkuunpanevia yhdisteitä (initiattorit), tai se sisältää paljon ketjureaktion pysäyttäviä yhdisteitä (inhibiittorit). Tavallisesti happamissa olosuhteissa (pH<4), suora reaktiomekanismi on vallitseva, sillä otsonimolekyylien hajoaminen on hitaampaa. Kun pH on yli 10, epäsuora reaktiomekanismi vaihtuu vallitsevaksi. Neutraalin pH:n pinta- ja pohjavesissä (pH≈7) molemmat reaktiomekanismit voivat vaikuttaa. (Gottschalk et al. 2010)

Suora reaktiomekanismi

Otsonin suora reaktio orgaanisten yhdisteiden kanssa on selektiivinen ja reaktionopeudet ovat melko hitaita. Tyypillinen reaktionopeusvakio on noin $1-10^6$ 1/Ms. Dipolaarisen rakenteensa takia otsoni reagoi tyydyttymättömien sidosten kanssa, mikä johtaa sidoksen jakautumiseen. Mitä nukleofiilisempiä vedessä olevat orgaaniset yhdisteet ovat, sitä nopeammin otsoni reagoi niiden kanssa. Näitä ovat esimerkiksi eräät aromaattiset ja alifaattiset yhdisteet jotka sisältävät elektronien lähteinä toimivia ryhmiä, kuten hydroksyyli- ja aminoryhmiä. Ilman tällaisia ryhmiä otsonointinopeus on paljon pienempi. (Gottschalk et al. 2010) Näitä reaktioita on kuvattu kappaleessa 2.2.1.

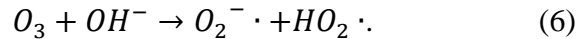
Epäorgaaniset yhdisteet voivat reagoida orgaanisia yhdisteitä nopeammin otsonin kanssa, mutta suorat reaktionopeusvakiot vaihtelevat jopa 12 kertaluokan vaihteluvälillä. Myös epäorgaanisilla yhdisteillä nukleofiilisyyys nopeuttaa reaktiota otsonin kanssa. Reaktiot ovat nopeampia ionisoituneiden tai hajonneiden epäorgaanisten yhdisteiden kanssa. (Gottschalk et al. 2010)

Epäsuora reaktiomekanismi

Epäsuorassa reaktiossa on mukana radikaaleja, molekyyliä joilla on pariton elektroni. Radikaalit ovat hyvin epästabiileja ja reagoivat välittömästi toisen molekyylin kanssa saadakseen puuttuvan elektronin. (Gottschalk et al. 2010)

Otsonin radikaaliketjureaktion ensimmäisessä vaiheessa otsoni hajoaa initiaattoreiden (esimerkiksi -OH) vaikutuksesta ja muodostaa sekundäärisiä hapettimia kuten hydroksyyli-radikaalit (OH•). Nämä reagoivat välittömästi ja epäselektiivisesti kohdemolekyylien kanssa. Reaktionopeusvakio on noin 10^8 – 10^{10} 1/Ms. Hydroksyyli-radikaali voi esimerkiksi ottaa puuttuvan elektronin kohdemolekyyliltä muodostaen vesimolekyylin. Tällöin elektronin menettäneestä kohdemolekyylistä tulee radikaali, joka reagoi edelleen jatkaen reaktioketjua. Jos taas hydroksyyli-radikaali reagoi toisen radikaalin kanssa, ne neutraloivat toisensa ja ketjureaktio päättyy. (Gottschalk et al. 2010)

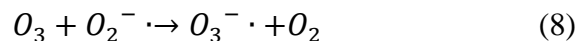
Ensimmäisen vaiheen reaktiossa hydroksidi-ioni ja otsoni muodostavat superoksidi-anionin ja yhden hydroperoksyyliradikaalin



Hydroperoksyyliradikaali on happo-emästasapainossa superoksidi-anionin kanssa



Radikaaliketjureaktiossa superoksidi-anioni reagoi otsonin kanssa muodostaen otsonidi-anionin. Tämä hajoaa välittömästi vetytrioksidin kautta hydroksyyli-radikaaliksi

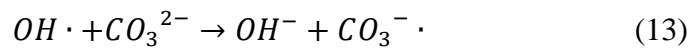


OH-radikaali voi reagoida otsonin kanssa seuraavasti:

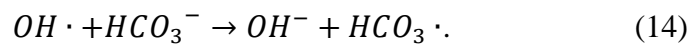


HO₄-radikaalin hajotessa hapeksi ja hydroperoksyyliradikaaliksi, ketjureaktio voi alkaa alusta. Kaikkiaan reaktiossa kuluu 2 moolia otsonia. Yllä kuvatun radikaaliketjureaktion välimuotojen HO₃• ja HO₄• olemassaoloa ei ole kokeellisesti osoitettu. (Gottschalk et al. 2010) Radikaaliketjureaktiolle on esitetty toinenkin mekanismi, jossa näitä välimuotoja ei esiinny (Tomiyasu et al. 1985). Molempien mallien lopputulos on kuitenkin sama (Gottschalk et al. 2010).

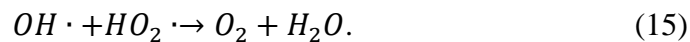
Aineita jotka muuttavat OH-radikaaleja superoksidiradikaaleiksi edistäen ketjureaktiota kutsutaan promoottoreiksi. Myös orgaaniset molekyylit voivat toimia promoottoreina muodostaen orgaanisia radikaaleja. (Gottschalk et al. 2010) Vastaavasti kaikki aineet jotka voivat kuluttaa OH-radikaaleja muodostamatta uusia superoksidiradikaaleja, edistävät otsonimolekyylin pysyvyyttä vedessä (Langlais et al. 1991). Näitä kutsutaan inhibiittoreiksi, ja ne yleensä päättävät ketjureaktion estämällä otsonin hajoamisen. Esimerkiksi



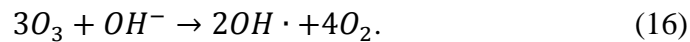
tai



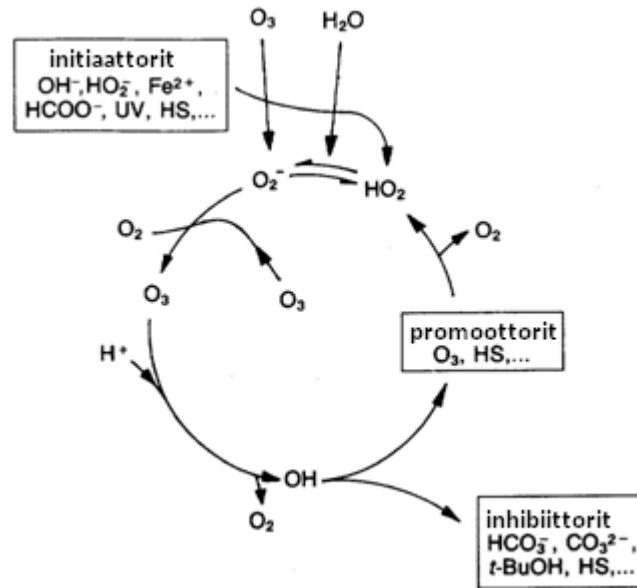
Myös kahden radikaalin reaktio voi päättää ketjun:



Reaktioyhtälöt (6)-(12) yhdistämällä saadaan kokonaisreaktio radikaaliketjureaktiolle:



Kolme otsonimolekyyliä voi siis tuottaa 2 hydroksyylliradikaalia. (Gottschalk et al. 2010) Radikaaliketjureaktion kulku on esitetty kuvassa 2.8.



Kuva 2.8 Radikaaliketjureaktion vaiheet otsonin hajoamisessa. (Langlais et al. 1991)

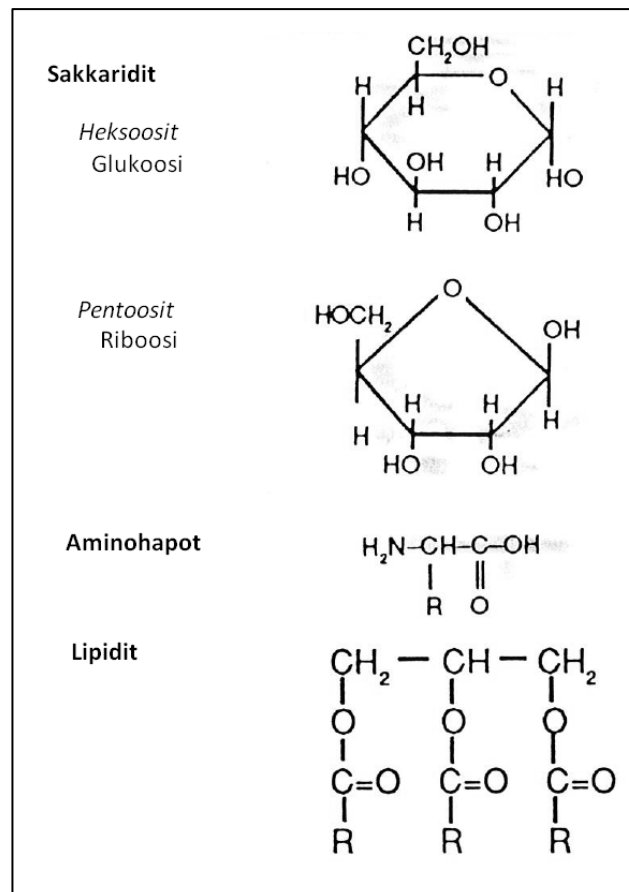
Ketjureaktioon vaikuttavia initiaattori-, promoottori- ja inhibiittoriyhdisteitä on useita. Initiaattoreina voivat toimia hydroksidi-ionin lisäksi esimerkiksi vetyperoksidi ja kahdenarvoinen rauta. Humushapot voivat toimia sekä promoottoreina että inhibiittoreina konsentraatiosta riippuen. Muita inhibiittoreita ovat esimerkiksi fosfaatti, tert-butyylialkoholi sekä bikarbonaatti ja karbonaatti. Pienikin karbonaattilisäys veteen lisää otsonin puoliintumisaikaa. (Gottschalk et al. 2010)

2.2 Otsonointi desinfiointimenetelmänä

Otsonidesinfioinnilla on useita etuja ja vähäisiä haittoja klooridesinfiointiin verrattuna. Otsonointi on jopa kolme kertaluokkaa kloorausta nopeampi desinfiointimenetelmä. Sen teho perustuu solujen hajottamiseen tai soluseinän rikkomiseen kun kloori puolestaan tunkeutuu soluseinän läpi ja inaktivoi mikro-organismien biokemiallista toimintaa. (Cataldo 2006)

2.2.1 Otsonin reaktiot solun rakenneosien kanssa

Otsonin desinfioiva vaikutus perustuu sen korkeaan hapetus-pelkistyspotentiaaliin vedessä ja sen kykyyn reagoida solun kemiallisten yhdisteiden kanssa vahingoittaen solun rakenneosia. Otsoni hajottaa tyydyttymättömiä kaksois- ja kolmoissidoksia muodostaen aldehydejä, ketoneja tai karbonyyliyhdisteitä. Otsoni voi myös osallistua elektrofiilisiin reaktioihin erityisesti aromaattisten yhdisteiden kanssa ja nukleofiilisiin reaktioihin useiden mikrobisolun rakenneosien kanssa. (Langlais et al. 1991) Solun rakenneosat ovat makromolekyylejä joilla on suuri molekyylipaino. Näitä ovat hiilihydraatit, aminohapot, lipidit ja nukleiinihapot. (Legube et al. 1992) Solun molekyylien rakenteita on esitetty kuvassa 2.9.



Kuva 2.9 Solun rakennemolekyylejä. (Langlais et al. 1991)

Vesiliuoksessa otsoni voi reagoida mikrobien kanssa joko suoraan molekulaarisena otsonina tai epäsuorasti otsonin hajotessa syntyvien radikaalien avulla. Molekulaarinen otsoni on kuitenkin yleensä radikaaleja tehokkaampi desinfioinnissa. Tämä johtuu mikrobisolujen sisältämistä bikarbonaatti-ioneista, jotka estävät vapaiden radikaalien reaktioita. Monet solut sisältävät myös katalaasia, peroksidaasia tai superoksidi-dismutaasia, jotka säätelevät solun aerobisessa hengityksessä muodostuvien radikaalien reaktioita ja voivat estää myös otsonin hajoamisen radikaaliketjureaktion. (LeChevallier & Au 2004) Hunt et al. (1997), totesivat, että molekulaarinen otsoni on todennäköisesti kokonaan vastuussa *E. Colin* inaktivoinnista, sillä inaktivaatiotulokset olivat samanlaiset radikaali-inhibiittori tert-butanolin läsnä ollessa ja ilman sitä.

Hiilihydraatit

Hiilihydraatit eli sokerit ovat tärkeitä nukleiinihappojen (DNA, RNA) ja solumembraanin rakenneseitä. (Brock et al. 1997) Monosakkaridit ovat viidestä kahdeksaan hiiliatomia sisältäviä syklisiä polyalkoholeja, joilla voi olla heksoosi- tai pentoosirakenne. Kahden heksoosimolekyylin liittyminen yhteen glykosidisidoksella tuottaa disakkaridin, ja useamman molekyylin yhteenliittymä polysakkarideja, joita on suurin osa hiilihydraateista. (Langlais et al. 1991)

Rakenteensa takia hiilihydraatit reagoivat otsonin kanssa vain vähän, niissä ei ole vahvasti nukleofiilisiä alueita. Hiilihydraatit toimivat radikaaliketjureaktion promootto-

reina, joten reaktioissa saattaa muodostua hydroksyyli- ja hydroksyliradikaaleja, jotka puolestaan reagoivat voimakkaasti hiilivetyjen kanssa. Kuten yllä on mainittu, solun olosuhteet kuitenkin inhiboivat radikaalireaktioita. Otsonin hitaat reaktiot polysakkaridien kanssa rikkovat glykosididoksia ja hapettavat muodostuneita monosakkarideja. Lopputuotteina syntyy alifaattisia happoja ja aldehydejä. (Langlais et al. 1991)

Aminohapot

Aminohapot ja niiden muodostamat proteiinit reagoivat nopeasti otsonin kanssa erityisesti neutraalissa tai emäksisessä pH:ssa. Reaktio voi kohdistua joko molekyylin funktionaaliseen aminoryhmään, sivuketjuun tai molempiin yhtä aikaa. Aminohapon reaktiivisuus riippuu sivuketjun rakenteesta ja proteiinien reaktiivisuus riippuu täten sen sisältämien aminohappojen rakenteesta. (Langlais et al. 1991) Hapettumisalttius otsonoinnissa eräille aminohapoille reaktiivisimmasta aminohaposta alkaen on: kysteiini, metioniini, tryptofaani, tyrosiini, histidiini, kystiini ja fenyyialaniini. (Mudd et al. 1969)

Proteiinit ovat soluseinän ja membraanin olennaisia rakenneosia. Katalyyttiset proteiinit eli entsyymit katalysoivat solun kemiallisia reaktioita. Otsoni häiritsee solun entsyymaattista aktiivisuutta vaikuttamalla tiettyjen entsyymien sisältämiin sulfhydryyli-ryhmiin. Otsonoitujen bakteerien on havaittu esimerkiksi menettävän kykynsä hajottaa sokereita ja tuottaa kaasuja. (Langlais et al. 1991)

Rasvahapot

Myös rasvahappojen muodostamat lipidit ovat olennaisena osana solumembraanin rakenteessa. (Brock et al. 1997) Niiden reaktionopeusvakiot reaktioille otsonin kanssa ovat melko alhaisia. Reaktiivisuus kuitenkin kasvaa, mikäli hiiliketjussa on paljon etyleenisidoksia. Tällöin otsonoinnissa syntyy aldehydejä, happoja ja vetyperoksidia. (Langlais et al. 1991)

Nukleiinihapot

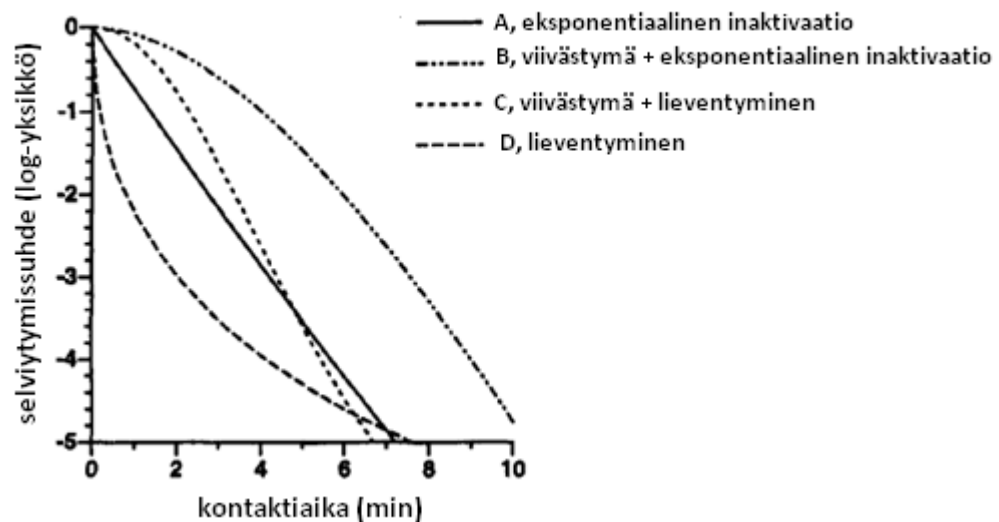
Nukleiinihapot DNA ja RNA sisältävät solun perimän eli organismin monistumiseen tarvittavan informaation. Nukleiinihappojen rakenneosia ovat nukleotidit, jotka yhteen liittyessään muodostavat polynukleotidejä. Nukleotidit ovat myös osana muita tärkeitä makromolekyylejä, kuten solun energiamolekyyli adenosiinitrifosfaattia ja koentsyymejä. Nukleotidi koostuu fosfaattiosasta, hiilihydraattiosasta ja tyypeä sisältävästä emäksestä. Emäksiä on kahta eri tyyppiä: kaksoisrenkasrakenteisia puriineja ja yhden hiilityypirenkaan sisältäviä pyrimidiinejä. Nukleotideissa esiintyy viittä eri emästä: adeniini, sytosiini, tymiini, guaniini ja urasiili. (Brock et al. 1997)

Vaikka perusrakenteet puriini ja pyrimidiini reagoivatkin huonosti otsonin kanssa, emäkset ja niitä vastaavat nukleotidit reagoivat nopeasti. Erityisen herkästi reagoivia emäksiä ovat tymiini ja guaniini. (Legube et al. 1992) Otsonin reaktiossa nukleotidien kanssa fosfaatti- ja hiilihydraattiosat irtoavat emäksestä (Langlais et al. 1991).

2.2.2 Desinfiointin kinetiikka

Eri mikrobin inaktivaatiolle on kehitetty useita kineettisiä malleja, jotka pyrkivät matemaattisesti kuvaamaan inaktivaatiokäyriä. Kineettiset mallit ovat aina monimutkaisten ilmiöiden yksinkertaistuksia. Ne pyrkivät kuvaamaan eri kemikaalien vaikutuksia monimutkaisiin mikro-organismeihin ja perustuvat aina oletuksiin, joista yleisimmät koskevat sekoitusolosuhteita, vakio pH- ja lämpötilaolosuhteita sekä desinfiointikemikaalin pitoisuutta. (Gyürek & Finch 1998)

Kuvassa 2.10 on esitetty eräitä mikrobin inaktivaatiokinetiikan muotoja. Käyrä A noudattaa 1. kertaluvun kinetiikkaa, käyrän B alussa taas on viivästymä eli lag-vaihe, jonka syynä voi olla esimerkiksi riittämätön sekoitus tai viivästykset desinfiointikemikaalin diffuusiosta reaktiopisteisiin.



Kuva 2.10 Tyypillisiä mikrobin inaktivaatiokäyrien muotoja. (Gyürek & Finch 1998)

Käyrissä C ja D inaktivaatio on monivaiheista johtuen organismien rykelmistä, useiden alipopulaatioiden läsnäolosta ja niiden vaihtelevasta desinfiointikemikaalin kestävydestä tai kestävyden vaihtelusta saman populaation sisällä. Käyrässä C on ensin viivästymä, sen jälkeen se noudattaa ensimmäisen kertaluvun kinetiikkaa, ja lopussa on pieni ”lieve”. Käyrässä D lieventymisvaikutus näkyy selvemmin; alun nopean inaktivaation jälkeen inaktivaationopeus pienenee aiheuttaen käyrään tasanteen. (Hoff 1986, Gyürek & Finch 1998)

Chick

Chick’n laki vuodelta 1908 kuvaa bakteerien lukumäärää ajan funktiona. Tutkimuksissa bakteerit altistettiin desinfiointikemikaalille konsentraation pysyessä vakiona ja näytteitä otettiin peräkkäisinä ajanhetkinä. Chick’n mukaan bakteeri-inaktivaatio noudattaa ensimmäisen kertaluvun reaktiokinetiikkaa:

$$-\frac{dN}{dt} = k_1 N, \quad (17)$$

josta saadaan integroimalla

$$N = N_0 e^{-kt}, \quad (18)$$

missä

N = elävien mikro-organismien määrä ajanhetkellä t

N_0 = alkuperäinen mikro-organismien määrä

$k = k_1 C$, pseudo-ensimmäisen kertaluvun reaktionopeusvakio joka riippuu mikro-organismista ja desinfiointikemikaalista

t = veden ja desinfiointikemikaalin kontaktaiaika

Chick'n lain mukaan aikayksikössä tuhoutuneiden bakteerien määrä riippuu selviytyneiden bakteerien määrästä annetussa konsentraatiossa. (Gyürek & Finch 1998) Reakti-
on noudattaessa Chick'n lakia tulokset muodostavat suoran logaritmisella asteikolla. Todellisuudessa näin ei kuitenkaan yleensä ole, sillä tuloksiin vaikuttavat mikro-
organismien yhteenkeräytymät, sitoutuminen muihin aineksiin, muutokset desinfiointi-
kemikaalin konsentraatiossa, mikrobipopulaation ikäjakauma ja fyysiset ominaisuudet
sekä koeolosuhteet. (Langlais et al. 1991)

Chick-Watson

Watson (1908) täydensi Chick'n lakia empiirisellä logaritmisella funktiolla joka ottaa huomioon desinfiointikemikaalin pitoisuuden.

$$\frac{dN}{dt} = -kC^n N, \quad (19)$$

integroituna

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kC^n T, \quad (20)$$

missä

k = ensimmäisen kertaluvun reaktionopeusvakio

C = desinfiointikemikaalin konsentraatio

n = vakio joka tunnetaan laimennuskertoimena (edustaa keskimääräistä molekyylien lukumäärää joka on ollut kontaktissa organismin kanssa)

T = annetun inaktivaatiotason saavuttamiseen tarvittava kontaktaiaika

Chick-Watsonin laissa laimennuskertoimen n määrää reaktion kertaluvun. Jos $n=1$, desinfiointikemikaalin konsentraation ja ajan tulo ($C \cdot T$) pysyy vakiona käytetystä konsentraatiosta riippumatta ja sekä konsentraatio että kontaktaiaika ovat yhtä tärkeitä inaktivaatiotehon määrityksessä. Jos $n < 1$, kontaktaiaika on annosta tärkeämpi tekijä tietyn inakti-

vaatiotehon saavuttamisessa. Jos taas $n > 1$, desinfiointikemikaalin pitoisuus määrää inaktivaatiotehon. (Roustan et al. 1991)

Chick-Watsonin malli perustuu useisiin yksinkertaistuksiin. Oletuksena on että mikrobipopulaatio on geneettisesti yhtenäistä ja samassa kehitysvaiheessa. Malli olettaa myös että otsonimolekyylit inaktivoi mikrobin heti kohdatessaan sen ”ensimmäisellä osumalla”. Mikro-organismit ovat kuitenkin monimutkaisia rakenteita, joiden inaktivoinnissa täytyy tapahtua useita kuljetusmekanismeja ja kemiallisia reaktioita. (Gyürek & Finch 1998)

Hom

Hom havaitsi vuonna 1972 että bakteerien log-inaktivaatiotulosten kuvaajat eivät yleensä ole lineaarisia vaan pikemminkin kaarevia. Hän teki empiirisen yleistyksen Chick-Watsonin lakiin:

$$\frac{dN}{dt} = -kmNC^n t^{m-1}, \quad (21)$$

integroituna

$$\log \frac{N}{N_0} = -kC^n T^m, \quad (22)$$

missä n ja m ovat kineettisiä parametreja.

Homin mallin mukaan inaktivaatiotasoa on siis konsentraation ja kontaktiajan epälineaarinen funktio, joka riippuu mallin parametreista n ja m . Malli voi kuvata erilaisia inaktivaatiokäyriä ja kun $m=1$, se yksinkertaistuu Chick-Watsonin laiksi. Jos $m > 1$, inaktivaatiokäyrän alussa on viivästymä, jos taas $m < 1$, käyrän lopussa on lieventymä. (Gyürek & Finch 1998)

Muita malleja

Eri mikro-organismien inaktivaatiota kuvaavia malleja on useita, ja eri mallit ottavat huomioon erilaisia desinfiointitehoon vaikuttavia tekijöitä. Selleck'n mallin perustana on desinfiointikemikaalin vaikutuksesta johtuva viruksen proteiinihuoren asteittainen läpäisevyyden kasvu. Monikohdeteoriassa esitetään että jokaisella organismilla tai organismien rykelmällä on tietty määrä identtisiä, kriittisiä kohteita joista jokaiseen desinfiointikemikaalin tulee vaikuttaa kerran jotta organismi tuhoutuu. Tapahtumasarjamalli puolestaan esittää, että yhden organismin inaktivaatio tapahtuu sarjana organismia vahingoittavia reaktioita. Nämä mallit sopivat melko hyvin inaktivaatiokäyrien epäideaaliin muotoihin. (Gyürek & Finch 1998)

Mallien kehittäminen yhä pidemmälle ja sovittaminen inaktivaatiotuloksiin tekee niistä kuitenkin entistä monimutkaisempia ja hankalia soveltaa käytännön suunnittelu-työhön. Useiden parametrien malleissa on vaarana yliparametrisointi, joka heikentää mallin yleistämiskykyä. (Gyürek & Finch 1998)

Edellä esitetyissä malleissa on oletuksena ideaalinen tulppavirtausreaktori ja tasainen, muuttumaton desinfiointikemikaalin konsentraatio. Panosreaktoritutkimuksissa desinfiointikemikaalin konsentraatio kuitenkin pienenee kontaktiajan kuluessa, sillä luonnonvedet itsessään kuluttavat tietyn määrän hapettavaa kemikaalin. Etenkin otsonin pysyvyys vedessä voi olla varsin lyhytaikaista, sillä se hajoaa vedessä radikaaleiksi ja reagoi luonnonvesien NOM:n kanssa. Malleissa voidaan ottaa huomioon desinfiointikemikaalin häviäminen, jota voidaan veden oman kulutuksen jälkeen kuvata ensimmäisen kertaluokan reaktiolla.

$$C = C_0 e^{-k't}, \quad (23)$$

missä C ja C_0 ovat desinfiointikemikaalin konsentraatio hetkellä t ja $t=0$, ja k' on 1. kertaluvun häviämisen reaktionopeusvakio. Esimerkiksi Chick-Watsonin laista saadaan konsentraation muutos huomioonottaen

$$\log \frac{N}{N_0} = -\frac{k}{k'n} (C_0^n - C^n). \quad (24)$$

Vastaavasti otsonin hajoaminen kontaktiajan kuluessa panosreaktorissa voidaan ottaa huomioon muissa edellä esitetyissä malleissa. (Gyürek & Finch 1998)

Otsonin korkeasta reaktiivisuudesta johtuvan hajoamisen ja hapetusreaktioiden vaikutus otsonipitoisuuden laskuun desinfiointin aikana voidaan minimoida käyttämällä tutkimuksissa täyssekoitusreaktoria (completely stirred tank reactor, CSTR). Sen avulla otsonijäännös ja veden lämpötila saadaan pidettyä vakiona ja näytteenoton häiritsevä vaikutus vähenee. (Zhou & Smith 1994, 1995)

2.2.3 CT-teoria

CT-teoria perustuu Chick-Watsonin lakiin (yhtälö 20). CT-arvo on desinfiointikemikaalin jäännöskonsentraation C ja kontaktiajan T tulo. (Gyürek & Finch 1998). CT-teoriaa käytetään useiden säännösten perustana kuvaamassa desinfiointitehoa. Nämä säännökset ilmoittavat tietyn inaktivaatiotehon saavuttamiseksi tarvittavan CT-arvon.

Suomessa ei ole käytössä talousveden desinfiointia koskevia CT-säännöksiä, vaan veden mikrobiologinen laadunvalvonta perustuu indikaattoribakteerien pitoisuusrajoihin. Tämä on yleinen käytäntö useissa maissa, sillä on mahdotonta valvoa kaikkia patogeenisiä mikro-organismeja. Indikaattoribakteerien käyttö desinfiointin arvioinnissa on toimiva ratkaisu mikäli torjuttavien patogeenien inaktivaatio on vähintään yhtä tehokasta kuin indikaattoriorganismien inaktivaatio. Kaikissa tapauksissa näin ei kuitenkaan ole. Esimerkiksi *Cryptosporidiumin* kystat kestävät desinfiointikemikaaleja huomattavasti paremmin kuin yleisin indikaattoribakteeri *E. Coli*. Tässä tilanteessa indikaattoriorganismien poissaolo ei takaa, että vesi on turvallista juotavaksi. (von Gunten 2003b)

Ongelman ratkaisemiseksi voidaan käyttää prosessilähtöistä CT-teoriaa joka perustuu arvioon desinfiointikemikaalin altistuksesta desinfiointireaktorissa. CT-arvo laskeaan aikariippuvana desinfiointikemikaalin konsentraationa ($c=f(t)$). Kuten yhtälöstä

(19) nähdään, elinkelpoisten mikrobien logaritminen suhteellinen vähenemä on verrannollinen C^nT :n. Mikäli $n=1$, inaktivaatio on ensimmäisen kertaluvun prosessi. Logaritminen vähenemä on tällöin CT-arvon ja pseudo-toisen kertaluvun inaktivaationopeusvakion k funktio. Vedenpuhdistusrosessissa epäideaalisesti käyttäytyvien reaktorien kokonais-CT-arvon määrittäminen on kuitenkin hankalaa, joten CT-laskelmat ovat yleensä hyvin varovaisia. Desinfiointikemikaalin konsentraatio C mitataan reaktorin poistokanavasta ja kerrotaan kontaktiajalla T_{10} (aika jossa 10 % merkkiaineesta kulkee reaktorin läpi). Otsonoinnissa tämä on kuitenkin melko varovainen lähestymistapa ja voi johtaa todellisen kokonais-CT-arvon aliarviointiin ja liialliseen otsonointiin, joka voi aiheuttaa sivutuotteiden muodostumista. (von Gunten 2003b)

Yhdysvalloissa ympäristöviranomainen US EPA (United States Environmental Protection Agency) vaatii vedenpuhdistuslaitoksilta 99,9 % (3 log) inaktivaatiota *Giardian* ja 99,99 % (4 log) inaktivaatiota virusten osalta. Lisäksi yli 10 000 asiakasta palvelevilta laitoksilta vaaditaan 99 % (2 log) *Cryptosporidium*-inaktivaatiota. Vaadittu inaktivaatioteho ei kuitenkaan koske pelkkää desinfiointia, vaan laitokset saavat hyvitystä niin, että selkeytyksestä ja suodatuksesta saatavan inaktivaation katsotaan olevan 2,5 log *Giardialle* ja 2 log viruksille. Tällöin desinfioinnilta vaadituksi inaktivaatiotehoksi jää 0,5 log ja 2 log vastaavasti. *Cryptosporidiumin* inaktivaatiovaatimus riippuu laitoksen prosessista ja raakaveden alkueläinpitouksista. (US EPA 1991 ja 2010).

EPA on julkaissut taulukoita vaaditun inaktivaatiotehon saavuttamiseksi tarvittavista CT-arvoista otsonidesinfioinnissa *Giardialle*, *Cryptosporidiumille* ja viruksille. CT-säännösten käyttöönoton perustana käytettiin desinfiointitutkimuksia, joissa alkueläinten *Giardian* ja *Naeglerian* kystojen 99 % inaktivaation arvioitiin noudattavan otsonoinnissa Chick-Watsonin lakia hyvin laimennuskertoimen n arvolla 1. Kystat ovat muita mikrobimuotoja kestävämpiä, joten CT-arvojen katsottiin olevan luotettava keino vertailla desinfiointikemikaalien tehoa. (Langlais et al. 1991) Taulukoiden CT-arvoihin on sisällytetty varmuuskerroin, joka *Giardialle* ja viruksille on 1,5 (Haas et al. 1996). Epäideaaliset virtausolosuhteet on otettu huomioon käyttämällä kontaktiaikana T_{10} -arvoa, jolla tarkoitetaan minimikontaktiaikaa vähintään 90 prosentille kokonaisvirtaamasta. Olettamalla otsonikonsentraation samaksi jäännöspitoisuudeksi koko kontaktiajan, saatetaan kuitenkin aliarvioida saavutettu inaktivaatiotasoa. (Gyürek & Finch 1998) EPA:n CT-arvoja eri lämpötiloissa on esitetty taulukossa 2.1.

Taulukko 2.1 CT-vaatimukset *Giardian*, virusten ja *Cryptosporidiumin* inaktivaatiolle eri lämpötiloissa. Yksikkö (mg/l)*min. (US EPA 1991, 2010)

inaktivaatio	<i>Giardia</i>			virukset			<i>Cryptosporidium</i>		
	5°C	10°C	15°C	5°C	10°C	15°C	5°C	10°C	15°C
0,5-log	0,32	0,23	0,16				7,9	4,9	3,1
1-log	0,63	0,48	0,32				16	9,9	6,2
2-log	1,3	0,95	0,63	0,6	0,5	0,3	32	20	12
3-log	1,9	1,43	0,95	0,9	0,8	0,5	47	30	19
4-log				1,2	1	0,6			

CT-arvot eivät ole aivan yksiselitteisiä, sillä tutkimusolosuhteet voivat olla hyvinkin erilaisia. Joissain tutkimuksissa on käytetty puhdasta vettä jonka otsoninkulutus on lähellä nollaa. Tällöin otsonointitulokset eroavat luonnonvesistä tai selkeytetystä ja suodatetusta vedestä. Otsonin syöttö, sekoitus- ja liukenemisolosuhteet vaihtelevat myös tutkimuksesta toiseen. CT-arvot antavat kuitenkin hyvän yleiskuvan eri mikro-organismien kestävydestä ja työkalun eri kemikaalien desinfiointitehon vertailuun.

2.2.4 Mikro-organismien otsonointi ja kineettiset mallit

Useissa tutkimuksissa on havaittu mikrobi-inaktivaation noudattavan Chick-Watsonin mallia. Esimerkiksi *E. coli* otsonointi noudattaa sitä melko hyvin (Hunt & Marinas 1997 ja 1999, Zhou & Smith 1994, Lezcano et al. 1999). Hunt & Marinasin (1997) mukaan *E. coli* inaktivaatio noudattaa Chick-Watsonin lakia toisen kertaluvun reaktionopeusvakiolla. Lämpötilalla oli merkittävä vaikutus reaktionopeusvakioon; lämpötilan noustessa reaktionopeusvakio kasvoi. Zhoun ja Smith'n (1994) mukaan Chick-Watsonin lain laimennuskerroin n oli noin 3,3 *E. coli*lle, mikä tarkoittaa otsonikonsentraation olevan määräävä tekijä inaktivoinnissa. Matalassa lämpötilassa (1,9 °C) laimennuskerroin oli pienempi. Tutkimuksessa kehitettiin myös oma malli, joka kuvasi *E. coli* inaktivaatiota riittävällä tarkkuudella, mutta ei ollut merkittävästi Chick-Watsonin mallia parempi.

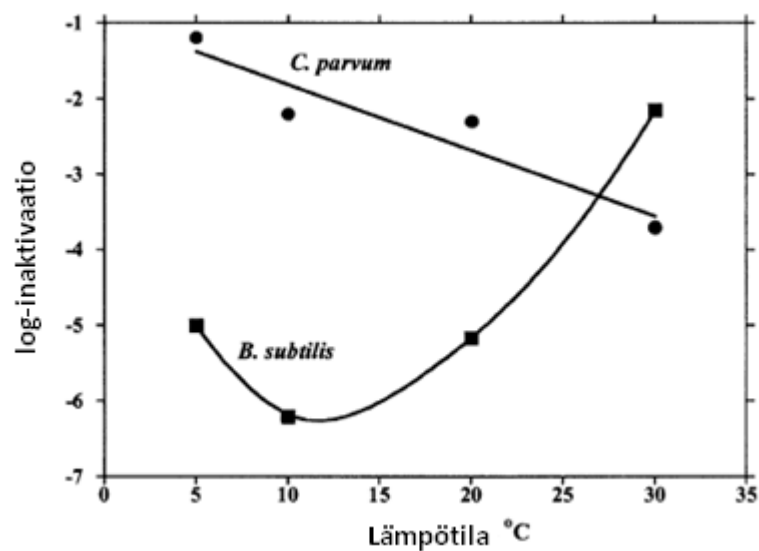
Hunt & Marinas'n (1999) mukaan orgaanista ainetta sisältävissä luonnonvesissä ja jätevesissä otsonin reaktiot liuenneen ja kolloidisen aineen sekä partikkelien kanssa vaikuttavat *E. coli* inaktivointiin. Humushapon läsnä ollessa *E. coli* inaktivaatio otsonilla tapahtuu hitaammin kuin ilman NOM:n läsnäoloa, sillä otsoni hajoaa nopeammin reagoitessaan myös NOM:n kanssa. Inaktivaation toisen kertaluvun reaktionopeuskerroin oli kuitenkin lähes sama humushapon läsnäolosta riippumatta. Tämä kertoo siitä, että molekulaarinen otsoni vastaa inaktivaatioreaktioista samalla kun radikaalireaktiot hajottavat orgaanista ainetta. Molemmissa tapauksissa lähes täydellinen inaktivaatio saavutettiin alle 15 sekunnissa.

Myös muiden bakteerien kuten *Salmonellan*, *Shigellan* ja *Pseudomonasin* on havaittu noudattavan Chick-Watsonin lakia. Lezcano et al. (1999) mukaan edellä mainittujen bakteerien reaktiokinetiikka on ensimmäistä kertalukua sekä otsonipitoisuuden että bakteeripitoisuuden suhteen ja kokonaisuudessaan täten toista kertalukua. Toisen kertaluvun reaktionopeusvakio oli esimerkiksi *Pseudomonas aeruginosalle* 0,57 ja *E. Colille* 1,5 (l/mgO₃*min). Scott et al. (1992) havaitsi *Giardia murisin* inaktivaation ja CT-arvon välillä log-lineaarisen suhteen pilot-mittakaavan otsonointitutkimuksissa.

Cryptosporidiumin inaktivaatio ei täysin noudata Chick-Watsonin lakia. Rennecker et al. (1999) havaitsi *Cryptosporidiumin* otsoni-inaktivaation noudattavan pseudo-ensimmäisen kertaluvun kinetiikkaa alun lag-vaiheen jälkeen. *Cryptosporidiumin* kystojen inaktivaatiokinetiikan on todettu vaihtelevan eri kantojen välillä (Corona-Vasquez et al. 2002). Facilen et al. (2000) mukaan *Cryptosporidium*, *Giardia* ja *Bacillus subtilis*-itiöt noudattavat parhaiten Homin inaktivaatiokinetiikkaa. *Cryptosporidiumin* inaktivaatiolle ei ole voitu määrittää yhtä kineettistä mallia joka kuvaisi kaikkia lukuisten ot-

sonointitutkimusten inaktivaatiodatasarjoja. Parhaiten dataan soveltuvia malleja ovat sovellettu Homin malli, Chick-Watsonin malli ja Chick'n laki. (Finch et al. 2001)

Vaikeammin inaktivoitavilla mikro-organismeilla kuten *Bacillus subtilis* itiöiden ja *Cryptosporidiumin* ookystojen desinfioidinnissa on havaittu lämpötilariippuvainen lag-vaihe (CT_{lag}), jonka aikana inaktivaatiota ei juuri tapahdu. Tällöin inaktivaatiota voidaan mallintaa viivästetyllä Chick-Watsonin mallilla, joka ottaa lag-vaiheen huomioon. Lag-vaiheen pituus kasvaa kun lämpötila laskee. (Rennecker et al. 1999, Driedger et al. 2001). *B. subtilis* inaktivaatio on kuitenkin tehokkaampaa matalissa lämpötiloissa, kun taas *C. parvum*in lämpötilan nousu vaikuttaa inaktivaatiotehon kasvuun. Tämä käänteinen käytös johtuu näiden mikro-organismien inaktivaation erilaisista aktivaatio-energioista. Eroa on havainnollistettu kuvassa 2.11. (von Gunten 2003b)



Kuva 2.11 Laskennallinen lämpötilariippuvuus *B. subtilis*in itiöiden inaktivaatiolle ja kokeellinen lämpötilariippuvuus *Cryptosporidium parvum*in ookystoille Seine-joen vedessä. Otsoniannos 2 mg/l, pH=8. (von Gunten 2003b)

Driedger et al. (2001) mukaan *B. subtilis*in ja *C. parvum*in inaktivaation reaktionopeuskertoimet ovat samankaltaiset korkeissa lämpötiloissa (noin 30 °C), mikä voidaan todeta myös kuvasta 2.11.

2.2.5 Otsonin vaikutus eri taudinaiheuttajiin

Mikrobien inaktivaatio on monimutkainen prosessi, joka pitää sisällään useita aineen-siirto- ja reaktiovaiheita. Desinfiointikemikaalin on ensin siirryttävä vesiliuoksessa koh-ti mikro-organismien pintaa ja sitten tunkeuduttava membraaniin ja solulimaan. Aineen-siirtoon voivat vaikuttaa useat biomolekyylien kanssa solun sisä- ja ulkopuolella tapah-tuvat reaktiot. Inaktivaatio tapahtuu silloin, kun solun elintärkeät osat ovat kärsineet peruuttamattomia vahinkoja kappaleessa 2.2.1 kuvattujen reaktioiden takia. (Hunt & Marinas 1999)

Bakteerit

Useimmat bakteerit ovat yksisoluisia sauvan, pallon tai spiraalirakenteen muotoisia mikro-organismeja. Jotkut bakteerit kuten basillit ja klostridit tuottavat kestromuotoja eli itiöitä, joita suojaa monikerroksinen membraanirakenne. (Fernando & Othman 2006)

Bakteerisolun rakennekerrokset ovat soluseinä, solukalvo eli membraani ja syto-plasma eli solulima, joka sisältää geneettistä informaatiota kantavan kromosomin. Solu-seinä sisältää runsaasti polysakkarideja, fosfolipidejä ja amiinisokereita, joiden kanssa otsoni reagoi heikosti. Otsoni vaikuttaa ensimmäiseksi solumembraaniin, jonka raken-teessa on paljon proteiineja. Otsoni voi reagoida myös membraanin glykolipidien kans-sa. (Langlais et al. 1991) Solukalvon tuhoutuminen voi johtaa solun hajoamiseen (Mar-tin et al. 1992). Membraanin ohi sytoplasmaan pääsevä otsoni reagoi siellä nopeasti reagoiden nukleiinihappojen emästen kanssa ja tuhoten kromosomin. Solunesteen pH on neutraali ja se sisältää paljon bikarbonaatti-ioneja, jotka todennäköisesti estävät OH-radikaalien toiminnan. (Langlais et al. 1991)

Otsoni on erittäin tehokas bakteerien inaktivoinnissa. Gram-negatiiviset bakteerit kuten *E.Coli*, koliformit ja *Salmonella* ovat erityisen herkkiä otsonille. (Martin et al. 1992) Gram-positiiviset bakteerit ovat ehkä paksumman soluseinänsä takia kestävämpiä (Lee & Deininger 2000). Itiölliset bakteerit ja mykobakteerit ovat vegetatiivisia baktee-reja huomattavasti kestävämpiä. (Martin et al. 1992) Tämä johtuu itiön soluseinän lä-päisemättömyydestä. Otsonin inaktivaatiotehoa kuvaavia CT-arvoja eri bakteereille on esitetty taulukossa 2.2.

Taulukko 2.2 Otsonin CT-arvoja eri bakteereille.

Mikrobi	inaktivaatio (%)	CT (mg/l)*min	lämpötila (°C)	pH	lähde
<i>E.Coli</i>	99	0,02	5	6-7	Hoff (1986)
	90	0,57-0,79	25	7,2	Lezcano et al. (1999)
	99	0,006-0,02	1		Langlais et al. (1991)
	99	0,72	8,5	8	Smeets et al. (2006)
	99,9	0,83	7	8	Smeets et al. (2006)
	99,9	0,61	10	7,7	Hijnen et al. (2004)
	99,9	1,46	10	7,4	Hijnen et al. (2004)
<i>E.Coli</i> ATCC 25922	90	0,38-0,53	25	7,2	Lezcano et al. (1999)
<i>Bacillus subtilis</i> , itiöt	80	4,2	10	7,8	Hijnen et al. (2004)
<i>Clostridium perfringens</i> , itiöt	99,4	2,96	10	7,7	Hijnen et al. (2004)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	90	0,27-0,7	25	7,2	Lezcano et al. (1999)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	90	0,87-3,2	25	7,2	Lezcano et al. (1999)
<i>Salmonella typhimurium</i>	90	1,1-2,1	25	7,2	Lezcano et al. (1999)
	99,995	0,43	24	7	Farooq & Akhlaque (1983)
<i>Shigella sonnei</i>	90	0,88-1,4	25	7,2	Lezcano et al. (1999)

Bakteerien inaktivaatiossa otsonin avulla on useita massansiirto- ja reaktiovaiheita. Ensin otsoni leviää lähelle bakteerisolun pintaa ja sitten tunkeutuu solukalvoon ja sytoplasmaan. Desinfiointikemikaalin syötöstä inaktivaatioprosessin alkamiseen on havaittavissa lag-vaihe, jolloin desinfiointia ei tapahdu. Lag-vaiheen kesto pienenee inaktivaatiolämpötilan noustessa. (Fernando & Othman 2006)

Virukset

Virukset ovat hyvin pieniä, geneettistä informaatiota sisältäviä taudinaiheuttajia, joita ei voida varsinaisesti pitää elävinä organismeina. Viruksilta puuttuu aineenvaihdunta ja ne voivat monistua ainoastaan isäntäsoluun liittyneinä. Viruspartikkeli eli virioni muodostuu ympäröivästä proteiinihuoneesta eli kapsidista, ja sen sisällä olevasta nukleinihaposta, joka voi olla joko DNA tai RNA. Bakteriofaageiksi kutsutaan viruksia, jotka infektoivat bakteereja omalla geneettisellä materiaalillaan. (Brock et al. 1997)

Otsoni vaikuttaa ensimmäisenä kapsidiin ja erityisesti sen sisältämiin proteiineihin. Otsoni aiheuttaa muutoksia niissä kapsidin alueissa, joilla virus kiinnittyy isäntäsoluun. Korkeat otsonipitoisuudet tuhoavat kapsidin kokonaan. Otsonin vaikutus sekä RNA-

viruksiin että DNA-viruksiin on samanlainen: otsoni hajottaa proteiinkuoren pilkkomalla yhteen liittyneet proteiinit pienempiin paloihin, jolloin nukleiinihappo irtoaa eikä virus pysty kiinnittymään isäntäsoluihin. Otsoni voi edelleen inaktivoida vapaan nukleiinihapon. (Langlais et al. 1991)

Taulukossa 2.3 on esitetty otsonin CT-arvoja viruksille. Virukset kestävät otsonia hieman paremmin kuin vegetatiiviset bakteerit, mutta eivät ole yhtä kestäviä kuin itiöt (Martin et al. 1992).

Taulukko 2.3 Otsonin CT-arvoja viruksille.

Mikrobi	inaktivaatio (%)	CT (mg/l)*min	lämpötila (°C)	pH	lähde
Poliovirus 1	99	0,1-0,2	5	6 - 7	Hoff (1986)
Poliovirus 1	99	0,6	5		US EPA (1991)
Rotavirus	99	0,006-0,06	5	6 - 7	Hoff (1986)
Adenovirus	99,99	0,07-0,6	5	7	Thurston-Enriquez et al. (2005)
Norovirus	99,9	0,047	5	7	Shin & Sobsey (2003)
Kolifaagi MS2	99,9	0,045	5	7	Shin & Sobsey (2003)

Bakteriofaagit voivat olla hieman ihmisen viruksia herkempiä otsonille (LeChevallier & Au 2004). Otsonointi on erittäin tehokas desinfiointimenetelmä viruksia vastaan ja inaktivaatioon tarvittavat otsoniannokset ovat pieniä (Thurston-Enriquez et al. 2005).

Alkueläimet

Alkueläimet ovat eukaryoottisia eli aitotumallisia yksisoluisia mikro-organismeja. Alkueläimillä on kaksi olomuotoa. Herkkä trofosoiitti elää infektoidun isäntäeläimen suolistossa, jossa se monistuu ja muodostaa kystoja. Alkueläimen kestromuoto kysta esiintyy ympäristössä, jonne se voi tulla ulosteen tai jätevesipäästön mukana. Juomavedessä olevat kystat voivat johtaa infektiin. Eräät alkueläimet elävät koko elinkaarensa maaperässä tai vesistöissä, joissa esiintyy sekä trofosoiitteja että kystoja. Jotkut näistä alkueläimistä, kuten *Naegleria* ja *Alcanthamoeba*, voivat kuitenkin olla patogeenisiä myös ihmisille. Otsoni tuhoaa sille herkät trofosoiitit nopeasti ja rikkoo niiden solumembraanin rakenteen. *Naeglerian* ja *Alcanthamoeban* 2-4 log inaktivaatioon tarvittava CT-arvo on noin 0,1 (mg/l)*min. Tähän vaaditaan kuitenkin vähintään 0,2 mg/l otsonijäännös. (Langlais et al. 1991) CT-arvoja eri alkueläinten inaktivaatiolle on esitetty taulukossa 2.4.

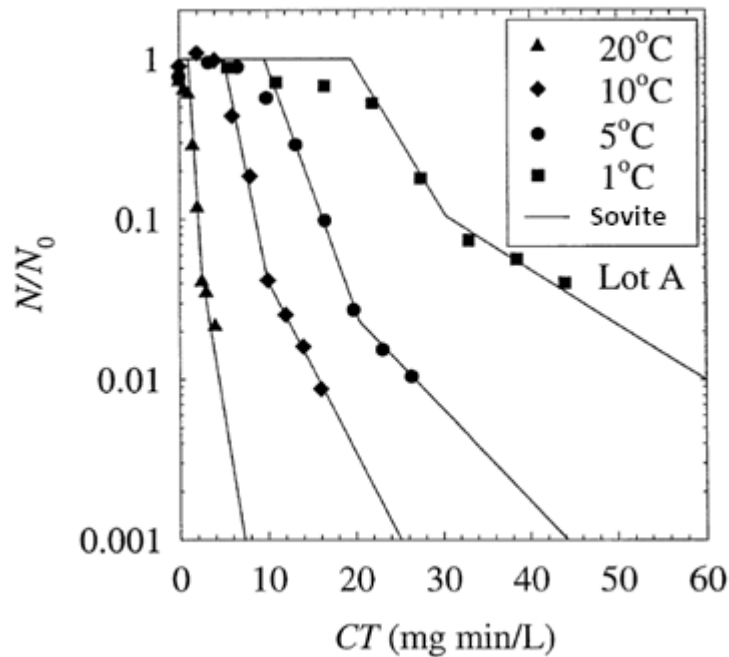
Kystat kestävät otsonia huomattavasti trofosoiitteja paremmin. On arvioitu että otsonin desinfiointiteho perustuu sen kystan seinämää heikentävään vaikutukseen, joka tekee seinämästä läpäisevämmän. Tämän jälkeen otsoni tunkeutuu kystan sisään ja vahingoittaa sen membraaneja ja edelleen tumaa, ribosomeja ja muita solun osia. (Langlais et al. 1991)

Taulukko 2.4 Otsonin CT-arvoja alkueläimille.

Mikrobi	inaktivaatio (%)	CT (mg/l)*min	lämpötila (°C)	pH	lähde
<i>Giardia lamblia</i>	99	0,5-0,6	5	6-7	Hoff (1986)
	90	0,63	5		US EPA (1991)
	99	0,53	5	7	Langlais et al. (1991)
<i>Giardia muris</i>	90	1,8-2	5	6-7	Hoff (1986)
	99	3,2	15	8,2	Scott et al. (1992)
	99	0,27	5	7	Langlais et al. (1991)
<i>Naegleria gruberi</i>	99	4,23	5	7	Langlais et al. (1991)
<i>Alcanthamoeba castellanii</i>	99	1	25	7,4	Langlais et al. (1991)
<i>Cryptosporidium parvum</i>	99	32	5		US EPA (2010)
	99	18,75	10		Ransome et al. (1993)
	90	15	1		Finch & Li (1999)
	99	3	20	7	Hirata et al. (2000)
	99	17,5	10	7	Rennecker et al. (1999)

Cryptosporidium on loinen jota esiintyy eri isännillä: kotieläimillä, villieläimillä ja myös ihmisellä. Se aiheuttaa cryptosporidioosia, joka on ripulia ja vatsakipua aiheuttava suolistotauti. Terveellä ihmisellä tauti paranee itsestään, mutta immuunijärjestelmän puutteista kärsiville se voi olla vaarallinen. Isännän suolistossa *Cryptosporidium* muodostaa kystoja, jotka ulosteen kautta poistuessaan ovat infektiivisiä ja ympäristössä pysyviä. Kystat voivat levitä juomaveden välityksellä raakaveden ulosteperäisen saastumisen kautta. (Langlais et al. 1991) Saastumisen syynä on usein pintavalunta tai jätevesipäästö. Myös pohjavesiin voi päästä pintavesien vaikutuksesta *Cryptosporidiumia*. (Sivaganesan et al. 2005)

Cryptosporidiumin kystat ovat hyvin vastustuskykyisiä desinfiointikemikaaleille. Kloorikemikaalien teho on osoittautunut riittämättömäksi *Cryptosporidiumin* inaktiivoinnissa, mutta otsonointi on kloorausta huomattavasti tehokkaampi menetelmä. *Cryptosporidiumin* desinfiointiprosessin alussa on havaittavissa lag-vaihe, jolloin inaktivaatiota ei juuri tapahdu. Lag-vaiheen pituus vaihtelee eri tutkimusten välillä, vaikka kystat olisivat samaa kantaa ja niitä käsitellään samalla tavoin. Kuvasta 2.12 havaitaan että myös *Cryptosporidiumilla* veden lämpötila vaikuttaa desinfiointitehoon ja lag-vaiheen pituuteen. (Sivaganesan et al. 2005)



Kuva 2.12 Lämpötilan vaikutus *Cryptosporidiumin* inaktivaatiokinetiikkaan otsonoinnissa. pH=7. (Corona-Vasquez et al. 2002)

Perinteinen vedenkäsittelyprosessi (selkeytys ja suodatus) pystyy poistamaan *Cryptosporidiumin* kystoista noin 2-3 log, mutta jos vesi on erittäin kontaminoitunutta, perinteisellä käsittelyllä ei välttämättä pystytä vähentämään infektioriskiä riittävästi. (Hirata et al. 2000) Pienen kokonsa takia (halkaisija 4-5 µm) kystoja on vaikea poistaa kokonaan hiekkasuodatuksella. Suodatus vähentää kystojen määrää vedessä mutta ei poista niitä kokonaan. (Langlais et al. 1991)

***Clostridium perfringensin* käyttö otsonin desinfiointitehon arvioinnissa**

Otsonin desinfiointitehoa eri vesissä voidaan tutkia desinfiointikokeissa, joissa tarkastellaan mikrobien inaktivaatiota eri otsoniannoksilla. Tarkasteltavan mikrobien kannattaa olla hyvin otsonia kestävä, jotta otsonin desinfiointitehosta saadaan riittävän luotettavaa tietoa. Esimerkiksi *E. coli* on erittäin herkkä otsonille (taulukko 2.2) eikä siksi sovellu kovin hyvin käytettäväksi desinfiointikokeissa.

Kaikkein kestävin pintavesissä esiintyvä taudinaiheuttaja on *Cryptosporidium*-alkueläin, joka esiintyy ympäristössä kystamuodossa (taulukot 2.1 ja 2.4). *Cryptosporidiumin* inaktivaation tutkiminen desinfiointikokeissa on kuitenkin haastavaa, sillä sen määrittäminen vesinäytteestä on hyvin kallista ja hankalaa. Kansainvälisen standardimenetelmän ISO 15553 mukaan *Cryptosporidium* voidaan todeta vesinäytteistä suodattamalla suuria vesitilavuuksia patruunasuodattimen läpi, jonka jälkeen suodattimelta eluoidaan mahdolliset kystat, konsentroidaan näyte sentrifugoimalla ja analysoidaan syntynyt saostumapelletti immunomagneettisella separaatiolla. Lopulta eristetyt alkueläinten kystat värjätään objektilasilla FITC- ja DAPI-väreillä ja tunnistetaan epifluoresenssimikroskoopilla. Kystojen tunnistaminen voi kuitenkin olla vaikeaa. Vaikka ve-

sinäytteessä todettaisiin olevan alkueläinten kystoja, ei tiedetä ovatko ne eläviä vai kuolleita. Kystojen elinkelpoisuuden arviointiin on kehitetty useita menetelmiä, joiden saannot voivat olla erilaisia. (WHO 2002)

Clostridium perfringens ja sen itiöitä on kirjallisuudessa esitetty *Cryptosporidiumin* korvikeorganismiksi desinfiointiehon arvioinnissa (Payment & Franco 1993, Hijnen et al. 2002). *Clostridium perfringens* on indikaattoribakteerina myös Sosiaali- ja terveysministeriön (STM) talousvesiasetuksessa 461/2000. Se on mukana talousveden valvontatutkimuksissa mikäli vedenpuhdistuslaitoksen käyttämä raakavesi on pintavettä. Payment & Franco (1993) tutki useiden indikaattoriorganismien sekä *Giardian*, *Cryptosporidiumin* ja enterovirusten poistumista kahden vedenpuhdistuslaitoksen prosesseissa. *Clostridium perfringensin* todettiin olevan ainoa indikaattori joka korreloi paitsi enterovirusten, myös alkueläinten kystojen poistumisen kanssa. Hijnen et al. (2002) mukaan *Clostridium perfringensin* ja *Cryptosporidium parvumin* kineettinen inaktivaatiokerroin oli samaa suuruusluokkaa otsonoinnissa.

Hijnen et al. (2002, 2004) tutki pilot-mittakaavassa *C. perfringensin* itiöiden inaktivaatiota otsonoinnissa laadultaan erilaisissa vesissä. Molemmat olivat pintavesiä, mutta toisen veden (AWS, Amsterdam Water Supply) liuenneen orgaanisen aineen (dissolved organic carbon, DOC) pitoisuus oli toista (WBE, Water Company Europort) huomattavasti suurempi. Taulukoissa 2.5 ja 2.6 on esitetty kokeissa käytetyt otsoniannokset, CT₁₀-arvot ja saavutettu inaktivaatio. Konsentraatio C oli Hijnen et al. (2002, 2004) tutkimuksissa määritetty kontaktoriin sisään menevän ja ulos tulevan veden otsonipitoisuuksien keskiarvona ja kontaktiaika vastasi arvoa T₁₀. Verrattaessa näitä CT-arvoja muihin CT-arvoihin, on huomattava että yleensä CT-arvot lasketaan käyttämällä otsonointitornista ulostulevan veden otsonijäännöspitoisuutta ja kontaktiaikaa T₁₀, ja ovat siksi pienempiä. Hijnen et al. (2004) tuloksista havaitaan, että inaktivaatio oli tehokkaampaa vedessä, jonka DOC-pitoisuus oli korkeampi. Veden otsoninkulutus on veden laadun funktio, mutta se ei välttämättä kuvaa inaktivaatiotehoa (Haas et al. 1996). US EPA:n (1991) selkeytystä ja suodatusta käyttäviltä laitoksilta vaatima desinfioinnin *Giardia*-inaktivaatio on 0,5 log. Hijnen et al. (2004) tutkimuksissa 0,5 log inaktivaatioteho *C. perfringensille* on saavutettu molemmissa vesissä CT₁₀-arvoilla 0,11–0,74 (mg/l)*min.

Taulukko 2.5 Inaktivaatioteho *C. perfringens*in itiöille eri CT-arvoilla Amsterdam Water Supply (AWS) -vedenpuhdistuslaitoksen vedessä (Hijnen et al. 2004)

AWS				
DOC=5,5 mg/l; pH=7,7; sameus=0,17; T=10°C				
otsoniannos (mgO ₃ /l)	otsoniannos/DOC (mgO ₃ /mgDOC)	CT ₁₀ [(mg/l)*min]	inaktivaatio (%)	inaktivaatio (log)
1,65	0,300	0,11	74,88	0,6
1,79	0,325	0,46	60,19	0,4
1,84	0,335	0,61	20,57	0,1
2,28	0,415	1,48	98,00	1,7
2,32	0,422	1,29	97,49	1,6
2,61	0,475	0,69	80,05	0,7
3,12	0,567	2,96	99,37	2,2
3,04	0,553	3,2	99,68	2,5
3,97	0,722	6,3	99,97	3,5
4,12	0,749	6,44	99,80	2,7
4,35	0,791	3,13	99,75	2,6

Taulukko 2.6 Inaktivaatioteho *C. perfringens*in itiöille eri CT-arvoilla Water Company Europoort (WBE) -vedenpuhdistuslaitoksen vedessä (Hijnen et al. 2004)

WBE				
DOC=2,1 mg/l; pH=7,4; sameus= 0,08, rauta=18 µg/l; T=10°C				
otsoniannos (mgO ₃ /l)	otsoniannos/DOC (mgO ₃ /mgDOC)	CT ₁₀ [(mg/l)*min]	inaktivaatio (%)	inaktivaatio (log)
0,9	0,429	0,74	68,38	0,5
1,03	0,490	1,1	80,05	0,7
1,23	0,586	1,53	84,15	0,8
1,4	0,667	1,98	90,00	1
1,54	0,733	2,25	94,99	1,3
1,79	0,852	2,87	96,84	1,5
2,16	1,029	4,11	99,00	2
3,04	1,448	6,31	99,84	2,8

*C. perfringens*in inaktivaatiokinetiikka on erilainen eri vesissä; matalan DOC-pitoisuuden vedessä inaktivaatio on lineaarista ja korkean DOC-pitoisuuden vedessä epälineaarista. (Hijnen et al. 2004)

Hijnen et al. (2002) mukaan *Cryptosporidium parvum* ja *Clostridium perfringens*in itiöt noudattavat Chick-Watsonin mallia (yhtälö 20) saman suuruusluokan inaktivaatio-nopeuskertoimilla. *C. perfringens*ille inaktivaationopeuskerroin k oli (-0,25) ja *C. parvum*ille (-0,14) WBE:n vedessä. AWS:n vedessä *C. perfringens*ille määritettiin Chick-Watsonin parametrit $k=(-0,49)$ ja $n=0,64$.

*C. perfringens*in, ympäristöstä peräisin olevien sulfiittia pelkistävien klostridien itiöiden (SSRC) ja *Cryptosporidium*in otsoniherkkyys on samaa suuruusluokkaa. Täyden mittakaavan otsonoinnissa (AWS) SSRC:n inaktivaatioteho oli kesäaikaan (T=17,5 °C)

1,5 log otsoniannoksella 1,7 mg/l ja talvella 0,8 log (5,3 °C) otsoniannoksella 2,2 mg/l. Variaatio inaktivaatiotehossa oli suurta etenkin lämpimän veden aikana. WBE:n täyden mittakaavan prosessissa saavutettiin keskimäärin 0,8 log SSRC-inaktivaatio CT-arvolla 1,5 (mg/l)*min veden lämpötilan ollessa 8-11 °C. Lämpimässä 21-asteisessa vedessä inaktivaatio oli 1,2 log CT-arvolla 1,0 (mg/l)*min. Lämpötilan nousu näytti kaksinkertaistavan inaktivaatiotehon. (Hijnen et al. 2002, 2004)

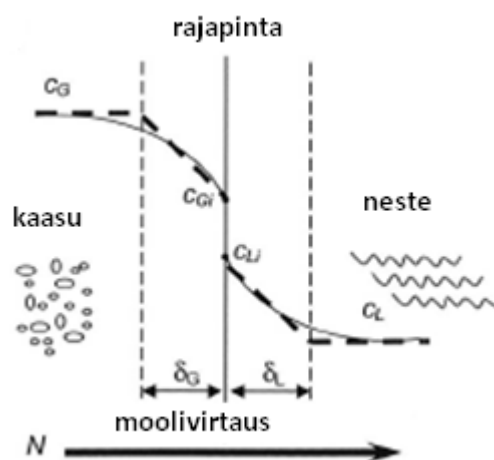
Hijnen et al. (2002) havaitsi myös että pienillä otsonijäännöksillä ($C=0,095$ mg/l) kontaktiajan kasvattaminen 4 minuutista 20 minuuttiin ei lisännyt inaktivaatiota. Hijnen et al. (2004) koejärjestelyssä huomattava osa inaktivaatiosta tapahtui kaasun syöttökammiossa. Tämän perusteella yleinen tapa jättää kaasun syöttökammiossa tapahtuva desinfiointi huomioimatta otsonoinnin suunnittelussa saattaa johtaa desinfiointitehon aliarviointiin joillain mikro-organismeilla. Syöttökammiossa tapahtuvan inaktivaation osuus näytti kuitenkin riippuvan veden DOC-pitoisuudesta. Alhaisemman DOC-pitoisuuden vedessä havaittu inaktivaatio oli samaa luokkaa syöttökammiossa ja kontaktikammioissa.

2.3 Otsonidesinfiointin toteutus

2.3.1 Aineensiirto ja otsonikontaktorit

Otsonin valmistuksen jälkeen otsonia sisältävä kaasu on saatettava kontaktiin käsiteltävän veden kanssa. Tämä vaatii tehokasta aineensiirtoa kaasusta nesteeseen.

Kun materiaalia siirtyy faasista toiseen niitä erottavan rajapinnan yli, aineen siirtymistä vastustava voima aiheuttaa molempiin faaseihin konsentraatiogradientin. Tämä konsentraatioero toimii aineensiirron pakotevoimana. Konsentraatioerosta riippuvaa moolivirtausta N voidaan kuvata aineensiirtokertoimen k avulla. Aineensiirtoa voidaan kuvata kaksoisfilmiteorialla, jossa rajapinnan molemmiin puoliin on laminaarinen kerros, joka kuvaa faasin vastusta (kuva 2.13).



Kuva 2.13 Kaksoisfilmiteoria. Molemmissa filmeissä on lineaariset konsentraatiogradientit (c_G-c_{Gi}) ja ($c_{Li}-c_L$). δ on filmin paksuus. (Gottschalk et al. 2010)

Moolivirtaus eli aineensiirtovuoto yhdestä faasista toiseen on filmin aineensiirtokerroimen ja konsentraatiogradientin tulo, ja se on yhtäsuuri kuin virtaus toiseen faasiin:

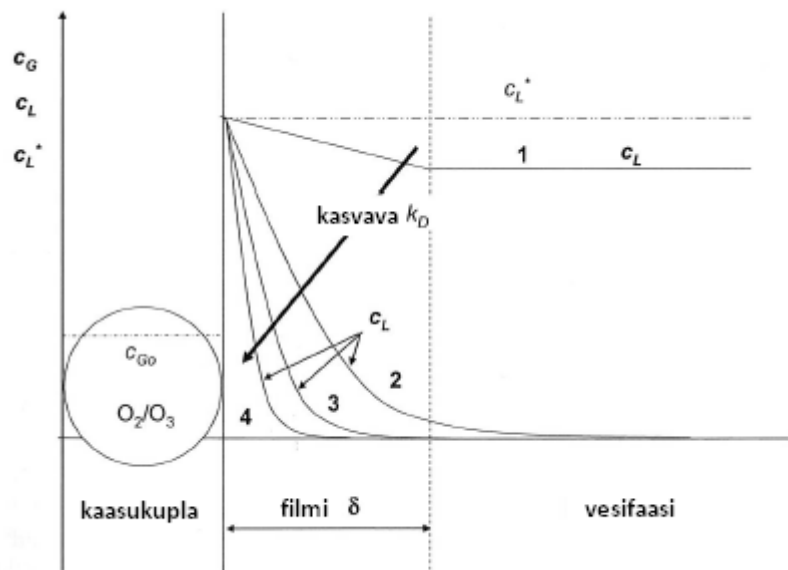
$$N = k_G(c_G - c_{Gi}) = k_L(c_{Li} - c_L). \quad (25)$$

Filmien aineensiirtokerrointen ja kokonaisaineensiirtokerroimen K välinen yhteys määräytyy eri faasien vastustavien voimien summana. Kun määräävä vastus on nestefaasisa, käytetään yleisesti kokonaisaineensiirtokerrointa K_L . Tällöin voidaan kirjoittaa

$$K_L a = \frac{k_L a}{1 + \frac{k_L a}{k_G a H_C}} = k_L a \frac{R_L}{R_T}, \quad (26)$$

missä a on faasien rajapinta-ala nestetilavuutta kohti, H_C Henryn lain vakio, R_L nestefaasin vastus ja R_T kokonaisvastus. Kun valtaosa aineen siirtoa vastustavasta voimasta on nestefaasisa, $R_L/R_T \approx 1$. Tällöin kokonaisaineensiirtoa voidaan kuvata yksinkertaistetusti nestefaasin aineensiirtokerroimella ilmoittamalla $k_L a$ -arvo. Otsonin ja hapen aineensiirrossa nestefaasin vastus on yleensä määräävä, eikä kaasufaasin $k_G a$ -arvoa tarvita. (Gottschalk et al. 2010)

Kemialliset reaktiot voivat muuttaa laminaarisessa filmissä muodostuvaa gradienttia. Vaikutuksen suruus riippuu reaktio- ja aineensiirtonopeudesta. (Gottschalk et al. 2010) Kun otsoni hajoaa nestefaasisa tai reagoi siinä olevien yhdisteiden kanssa, sen pitoisuus laskee. Tällöin konsentraatiogradientti muuttuu jyrkemmäksi eli aineen siirtymistä kaasusta nesteeseen ajava voima kasvaa. (Zhou & Smith 2000) Kemiallisten reaktioiden vaikutuksia konsentraatiogradienttiin on kuvattu kuvassa 2.14.



Kuva 2.14 Aineensiirron erilaiset kineettiset järjestelmät kun otsoni reagoi samanaikaisesti. Reaktionopeus k_D vaihtelee hitaasta (1), kohtalaiseen (2), nopeaan (3) ja välittömään (4). (Gottschalk et al. 2010)

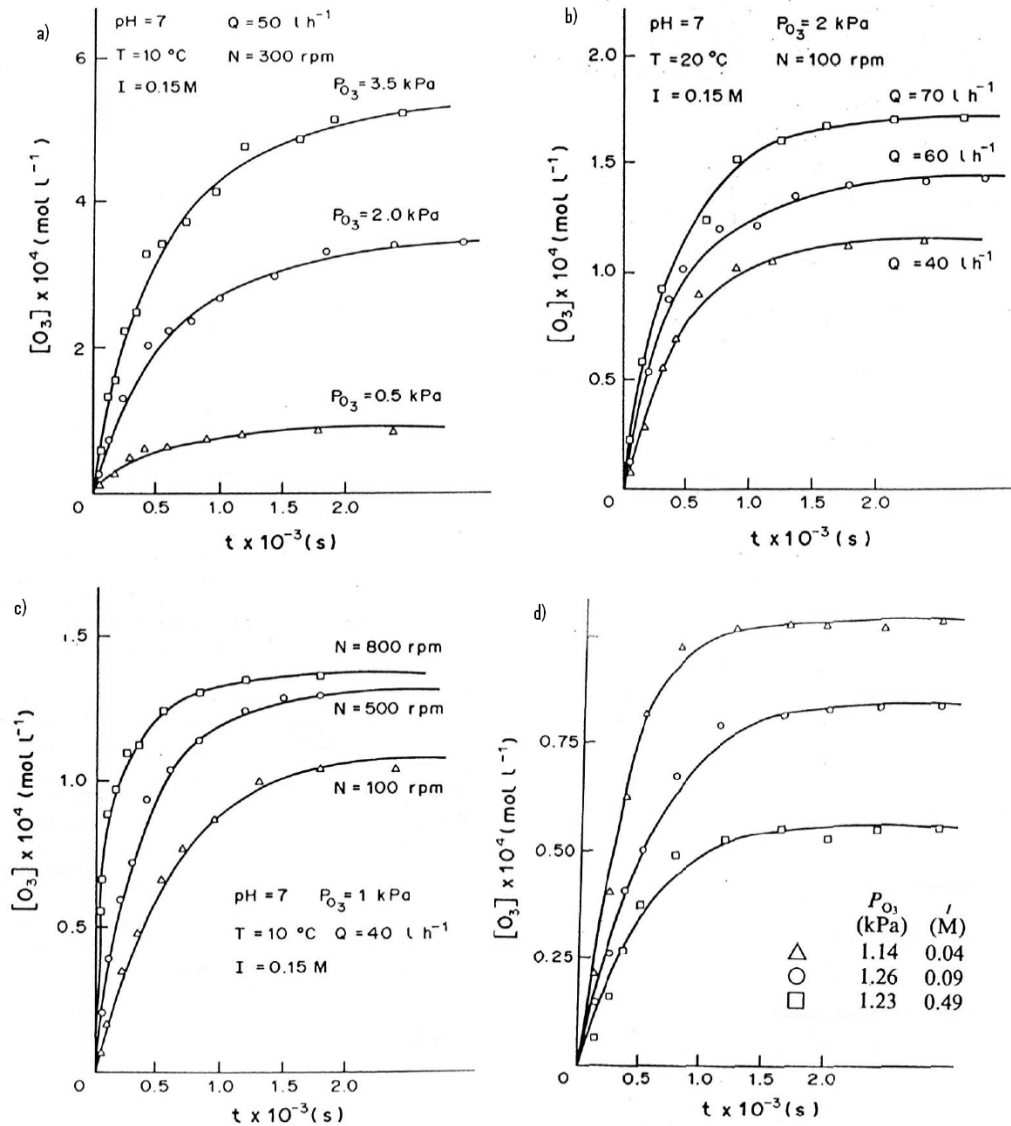
Kuten kuvasta havaitaan, aineensiirtonopeus tehostuu eniten silloin kun otsoni reagoi nopeasti tai välittömästi rajapinnassa jonkin nesteessä olevan yhdisteen kanssa. Tällöin on määritettävä reaktiolle aineensiirron tehostumiskerroin E , joka huomioidaan aineensiirtovuon arvioinnissa. (Gottschalk et al. 2010)

Kaasun ja nesteen tasapainoa voidaan kuvata Henryn lain avulla. Tämä tarkoittaa, että kaasun liukoisuus on suoraan verrannollinen sen osapaineeseen nesteen yläpuolella. Otsonin jakautumista neste- ja kaasufaasin välille voidaan kuvata liukoisuussuhteella S , joka on otsonin tasapainokonsentraatio vedessä jaettuna kaasufaasin konsentraatiolla ja Henryn lain vakion käänteisluku. (Gottschalk et al. 2010) Kuten taulukosta 2.5 nähdään, otsonin liukoisuus riippuu lämpötilasta. Otsoni liukenee paremmin kylmään veteen. pH:lla ei sinänsä ole merkitystä kaasun liukoisuuteen, mutta se vaikuttaa otsonin hajoamiseen radikaaleiksi ja sen reaktioihin vedessä. (Masschelein 2000) On myös huomattava että lämpötilan nousu lisää otsonin reaktionopeutta Arrheniuksen lain mukaisesti kuten aiemmin yhtälössä (5) esitettiin.

Taulukko 2.7 Otsonin liukoisuussuhteen S arvoja eri lämpötiloissa. $pH=7$. (Masschelein 2000)

T (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35
S	0,64	0,50	0,39	0,31	0,24	0,19	0,15	0,12

Otsonin liukenemiseen vaikuttavat merkittävästi kaasun virtaama ja sekoitusolosuhteet. Ne vaikuttavat aineensiirron vastukseen ja sitä kautta aineensiirtokertoimeen sekä kaasun ja nesteen välisen rajapinnan pinta-alaan. Otsonin osapaine puolestaan vaikuttaa sekä neste- että kaasufaasin ajaviin voimiin. Näiden tekijöiden kasvaessa otsonin liukeneminen paranee. Myös veteen liuenneet suolat eli veden ionivahvuus vaikuttaa otsonin liukoisuuteen. Yleensä kaasun liukoisuus pienenee kun ionivahvuus kasvaa. Otsonin liukoisuuden riippuvuus kaasun osapaineesta, kaasun virtaamasta, sekoitusnopeudesta ja veden ionivahvuudesta on esitetty kuvassa 2.15. (Sotelo et al. 1989)



Kuva 2.15 Eri tekijöiden vaikutus liuenneen otsonin pitoisuuteen. a) otsonin osapaineen vaikutus, b) kaasuvirtaaman vaikutus, c) sekoitusnopeuden vaikutus, d) veden ionivahvuuden vaikutus. (Sotelo et al. 1989)

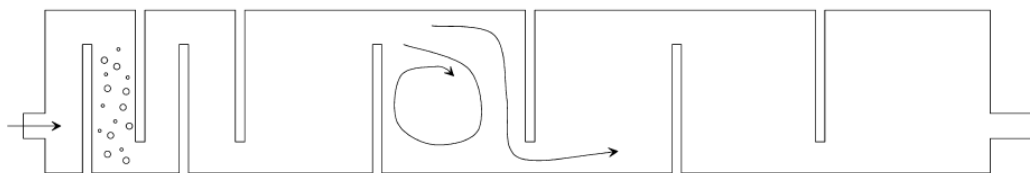
Otsonikontaktori valitaan otsonoinnin käyttötarkoituksen perusteella. Jos tavoitteena on aikaansaada kemiallisesti nopea reaktio, jossa aineensiirtonopeus on rajoittava tekijä, pyritään luomaan olosuhteet joissa saadaan siirrettyä maksimimäärä otsonia minimiajassa. Tällainen reaktio voi olla esimerkiksi raudan ja mangaanin poisto. Jos taas haluttu kemiallinen reaktio on hidas suhteessa massansiirtonopeuteen, pyritään olosuhteisiin joissa saadaan säilytettyä tietty otsonipitoisuus tietyn ajan. Otsonijäännöksen tulisi myös olla sama koko käsiteltävässä vesitilavuudessa. Tällainen prosessi on esimerkiksi desinfiointi. (Langlais et al. 1991)

Otsonin syöttötekniikoita on olemassa useita. Niistä yleisin on perinteinen kuplitus, joissa otsoni syötetään veteen pieninä kaasukuplina diffusorien kautta. Muita vaihtoehtoja kaasun syötössä ovat esimerkiksi turbiinit ja paineistetut injektorit. Desinfiointissa

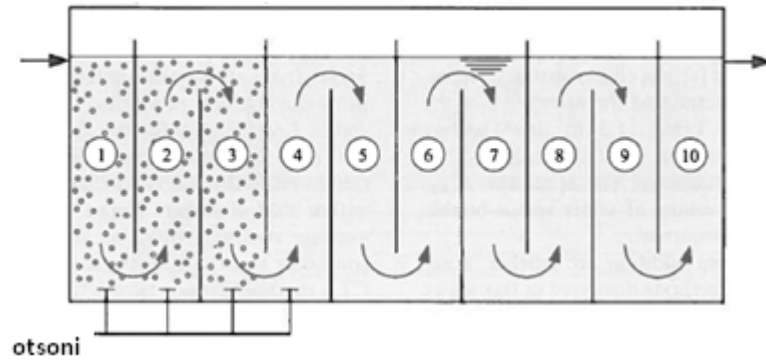
kuitenkin suositaan kuplakontaktoreja joissa on kolme tai useampia kammioita. Kontaktorin kammioiden määrää voidaan kasvattaa lisäämällä väliseiniä. Näin päästään lähemmäs ideaalista tulppavirtausreaktoria, joka vaatii pienemmän tilavuuden ja lyhyemmän kontaktiajan kuin yksittäinen CSTR-reaktori. Kupladiffuusorit eivät myöskään vaadi ylimääräistä energiaa, vaan kaasu ajetaan niiden läpi otsonaattorin paineella. Diffuusorien haittapuolena on kuitenkin mahdollinen tukkeutuminen, joka voi johtua syöttökaasun määrän vaihteluista tai veden laadusta. Esimerkiksi rautasaostumat voivat tukkia diffuusorin. Vesitilan on oltava riittävän syvä jotta saavutetaan tarvittava otsoninsiirtoteho. Tyypillinen syvyys on noin 5-6 metriä. (Langlais et al. 1991)

Tärkeitä suunnitteluparametreja ovat siis desinfiointireaktioiden kinetiikka, desinfiointipäämäärä, veden otsoninkulutus ja otsonin hajoamisen kinetiikka, reaktorin hydrodynaamiset ominaisuudet kuten veden ja kaasun virtaama sekä kontaktorin geometria, otsonin massansiirtonopeus ja mahdollinen otsonoinnin sivutuotteiden muodostuminen. (Do-Quang et al. 2000)

Desinfiointiin tarkoitettujen otsonikontaktorin alussa on yleensä yksi tai useampia osioita joissa kaasukuplat syötetään ja liuotetaan veteen. Ensimmäisen liuotuskammion jälkeen otsonikontaktorisissa on kontaktialtaita, jotka takaavat riittävän viipymääjan otsonin reaktioille vedessä. Otsonipitoista kaasua on syötettävä ensimmäisessä kammiossa riittävästi niin, että veden ensisijainen otsoninkulutus saadaan tyydytettyä ja otsoni jakautuu tasaisesti vesitilavuuteen. Kunkin veden ominaisotsoninkulutus riippuu sen orgaanisen ja epäorgaanisen aineen matriisista, veden pH:sta, lämpötilasta ja otsonikaasun konsentraatiosta. Ensimmäisen kammion otsoninsyötöllä pyritään yleensä saamaan veteen tietty jäännöspitoisuus, jonka annetaan laskea jälkimmäisissä kammioissa otsonin reagoidessa. Ensimmäisen vaiheen virtauskonfiguraatio on yleensä veden virtaus ylhäältä alas vastavirtaan kaasun syöttöön nähden. Näin vähennetään oikovirtauksia ja maksimoidaan veden ja kaasun välinen kontakti. (Langlais et al. 1991) Kuvissa 2.16 ja 2.17 on esitetty eräitä otsonikontaktorien geometria- ja virtausesimerkkejä.

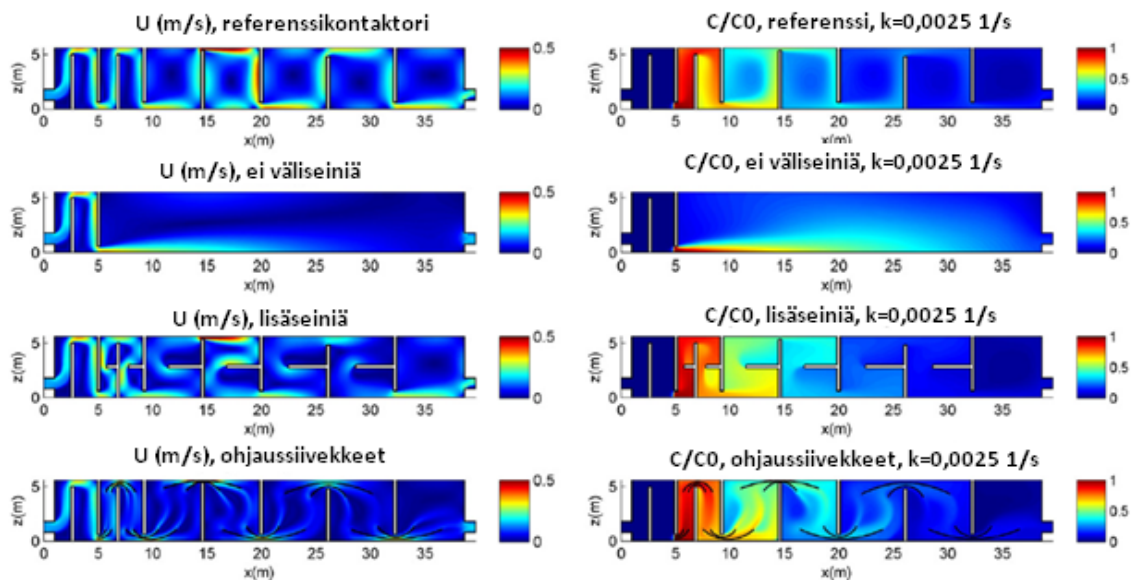


Kuva 2.16 Otsonikontaktorin geometria. Väliseinät aiheuttavat altaisiin monimutkaisen hydraulikan. (Wols et al. 2010)



Kuva 2.17 Otsonikontaktorin eri osat. 1=ensimmäinen liuotuskammio, 2=myötävirtaliuotuskammio, 3=vastavirtaliuotuskammio, 4-10=reaktiokammiot. (Rakness 2005)

Kontaktorin geometrian tuloksena veden virtausolosuhteet ja sekoittuminen ovat monimutkaisia. Niitä voidaan mallintaa laskennallisesti esimerkiksi CFD (computational fluid dynamics) -mallinnuksella. Kuvassa 2.18 on esitetty CFD-mallin avulla laskettuja virtaunopeuskenttiä ja otsonipitoisuuden jakautumista erilaisissa kontaktorigeometrioissa.



Kuva 2.18 Otsonikontaktorin eri geometriavaihtoehtojen virtaus- ja konsentraatiokenttiä. (Wols et al. 2010)

Vasemmalla ylhäällä olevassa referenssikontaktorin virtauskentässä havaitaan koho-neita virtausnopeuksia väliseiniä ala- ja yläpuolella. Korkean virtausnopeuden alueet aiheuttavat kontaktoriin oikovirtauksia. Väliseiniä välissä on alueita, joilla vesi kiertää ja sen virtausnopeus on hyvin alhainen. Tapauksessa, jossa väliseiniä ei ole lainkaan, koko kontaktorin tilavuus on yhtä kiertävän virtauksen aluetta, jossa virtausnopeus on pieni. Lisäämällä vaakasuoria väliseiniä tai virtaamaa ohjaavia siivekkeitä väliseiniin saadaan pienennettyä kuolleita alueita ja vähennettyä oikovirtausten voimakkuutta. Oi-

keanpuoleisista kuvista havaitaan, että lisäseinillä tai siivekkeillä saavutetaan myös tasisempi otsonipitoisuuden jakautuminen vesitulavuuteen. (Wols et al. 2010)

2.4 Otsonin käyttötarkoitukset vedenpuhdistuksessa

Otsoni on hapen allotrooppinen muoto, jonka olemassaolo havaittiin vuonna 1836. Otsonia syntyy luonnossa salamaniskujen yhteydessä ja keinotekoisesti sitä voidaan valmistaa sähkönpurkauksella hapen läsnä ollessa. Otsonin juomavettä desinfioiva vaikutus todettiin ensi kertaa vuonna 1886, ja sen käyttö yleistyi Euroopassa 1900-luvun alussa. Klooraus oli kuitenkin 1900-luvulla otsonointia yleisempi desinfiointimenetelmä, sillä sen kustannukset olivat huomattavasti pienemmät. 2000-luvun taitteessa otsonointi yleistyi nopeasti kun huoli desinfioinnin sivutuotteiden muodostumisesta kasvoi. Sekä EU että US EPA julkaisivat säännöksiä kloorin ja orgaanisten yhdisteiden reaktioissa muodostuvien halogenoitujen sivutuotteiden rajoittamisesta. (Gottschalk et al. 2010)

Jo varhain huomattiin että otsonilla on useita muitakin vaikutuksia veden laatuun. Otsonointi esimerkiksi parantaa veden hajua ja makua sekä poistaa väriä. 1960-luvulla keksittiin jälleen uusia sovelluksia. Siirtämällä otsonointi vedenpuhdistusprosessin lopusta alkupäähän voitiin hapettaa rautaa ja mangaania. Samoin otsonin kykyä tehostaa kiintoaineen poistamista ja poistaa orgaanisia mikropollutanteja kuten torjunta-aineita, alettiin käyttää hyväksi. (Gottschalk et al. 2010) Otsonilla siis on vedenpuhdistuksessa useita eri käyttötarkoituksia joista yleisimmät ovat desinfiointi ja leväkasvun rajoittaminen, epäorgaanisten aineiden kuten raudan ja mangaanin hapetus, mikropollutanttien (hajua ja makua aiheuttavat yhdisteet, fenoliset yhdisteet, torjunta-aineet, lääkeaineet ja hormonit) hapetus, orgaanisen aineen hapetus (värin poisto, orgaanisen aineen biohajoavuuden lisääminen, kloorautuneiden desinfioinnin sivutuotteiden muodostumispotentiaalın vähentäminen) sekä koagulaation tehostaminen. (Langlais et al. 1991)

2.4.1 Desinfiointi

Desinfiointi oli otsonoinnin ensimmäinen käyttösovellus vedenpuhdistuksessa. Klooraukseen verrattuna otsonointi on desinfiointimenetelmänä nopeampi ja tehokkaampi. Otsoni ei myöskään aiheuta veteen hajua tai makua, ja siinä ei muodostu haitallisia halogenoituja sivutuotteita. Desinfioinnin lisäksi otsonoinnilla on useita edellä mainittuja positiivisia sivuvaikutuksia veden laatuun. (Langlais et al. 1991)

Desinfiointitarkoitukseen käytetty otsonointi kannattaa sijoittaa vedenpuhdistusprosessin keski- tai loppuvaiheeseen. Tässä vaiheessa suuri osa veden otsonia kuluttavasta orgaanisesta aineesta on poistunut, ja otsoni voi reagoida taudinaiheuttajien kanssa. Otsonointi ei kuitenkaan voi olla viimeinen prosessivaihe, sillä siinä muodostuu paljon biohajoavia orgaanisia yhdisteitä joita bakteerit voivat käyttää verkostossa hyväkseen. Otsoni myös hajoaa vedessä nopeasti, joten sillä ei saavuteta kestäväää jäännösvaikutusta joka estää mikrobien kasvun verkostossa. (Langlais et al. 1991) Otsonin desinfiointireaktioita ja -tehoa on käsitelty syvällisemmin kappaleessa 2.2.

2.4.2 Epäorgaanisten yhdisteiden hapetus

Talousvedestä poistetaan rautaa ja mangaania esteettisistä syistä. Ne aiheuttavat ei-toivottuja vaikutuksia kuten väriä, saostumia, vaatteiden ja vesikalusteiden värjäytymistä. Kahdenarvoinen rauta ja mangaani (Fe^{2+} , Mn^{2+}) voidaan poistaa hapettamalla ne kolmenarvoiseen muotoon, jossa ne muodostavat liukenemattomia hydroksideja ja oksideja ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2). Nämä voidaan erottaa edelleen selkeytyksessä tai suodatuksessa. Raudan ja mangaanin poistoon voidaan käyttää prossin alkupäähän sijoitettavaa esiotsonointia. Korkeat orgaanisen aineen pitoisuudet voivat kuitenkin vaikeuttaa mangaanin poistoa. (Langlais et al. 1991)

Otsoni voi hapettaa myös jodideja, bromideja ja klorideja. Jodidit hapettuvat hyvin nopeasti jodaateiksi, mutta ne eivät ole vedenpuhdistuksen kannalta tärkeitä, sillä jodidipitoisuudet luonnon vesissä ovat alhaisia. Jodaatti ei aiheuta syöpäriskiä, sillä se pelkistyy elimistössä nopeasti takaisin jodidiksi. Bromidien hapettuminen bromaateiksi sen sijaan on haitallista. Otsonoinnissa muodostuvat bromaatit ovat potentiaalisia karsinogeeneja, joiden syntymistä tulee välttää. Klooraattilla saattaa olla myrkkövaikutuksia, vaikka WHO ei ole asettanut sille pitoisuusrajaa. Sveitsissä klooraattipitoisuuden raja-arvo talousvedessä on 200 $\mu\text{g/l}$. WHO suosittelee klooraattikonsentraation pitämistä mahdollisimman alhaisena. (Gottschalk et al. 2010)

2.4.3 Orgaanisten yhdisteiden hapetus

Luonnon orgaanisen aineen, NOM:n, poistoa varten otsonointi sijoitetaan yleensä prosessin keskivaiheeseen. Otsonoinnin tehtävänä on poistaa väriä ja UV-absorbanssia, lisätä biohajoavan orgaanisen aineen määrää ennen biologista käsittelyä, vähentää desinfioinnin sivutuotteiden kuten trihalometaanien (THM) muodostumismahdollisuutta ja vähentää DOC/TOC-pitoisuutta mineralisaation avulla. TOC-vähentämisen saavuttamiseen tarvittavat otsoniannokset ovat kuitenkin hyvin suuria. (Gottschalk et al. 2010) Humusyhdisteiden otsonoinnissa TOC pysyy yleensä samana tai vähenee hieman (Camel & Bermond 1998). Väriä ja UV-absorbanssia sen sijaan saadaan vähennettyä metallilakin otsoniannoksilla, ja sitä tapahtuu myös esiotsonoinnin yhteydessä. Väristä voi poistua jopa 90 % ja UV-absorbanssista 20–50 %. (Gottschalk et al. 2010) Humusaineiden otsonointi johtaa nopeaan värinpoistoon ja UV-absorbanssin vähenemiseen, sillä otsoni hapettaa valoa absorboivien yhdisteiden aromaattisia kaksoissidoksia. Otsoni pilkkoo humusyhdisteitä pienemmiksi, kuten fenoli- ja happoyhdisteiksi. Molekulaarinen otsoni hyökkää ensin humushappojen reaktiivisimpien kohtien (aromaattisten osien tai konjugoitujen kaksoissidosten) kimppuun. Rektioiden edetessä muodostuu radikaaleja, jotka hapettavat humusta epäselektiivisesti. Radikaaliketjureaktio alkaa sitä aiemmin, mitä korkeampi on veden pH. (Camel & Bermond 1998). Myös hajua ja makua veteen aiheuttavia tyydyttymättömät orgaanisia yhdisteitä voidaan hapettaa otsonoinnilla tai AOP-tekniikoilla. (Gottschalk et al. 2010)

Assimiloituvan orgaanisen hiilen (AOC) muodostumisessa käytettävät otsoniannokset ovat 1-2 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$ luokkaa. AOC/DOC-suhde otsonoinnin jälkeen on tyyppi-

sesti 0,3-0,5. (Gottschalk et al. 2010) Biohajoavuuden lisääntyminen perustuu otsonin kykyyn hapettaa suurikokoisia molekyyliä kuten humusyhdisteitä ja pilkkoa niitä pienemmiksi karboksyylihapoiksi jotka ovat paremmin biohajoavia. (Langlais et al. 1991) Otsonoinnin jälkeen tarvitaan biologinen käsittelyvaihe, kuten aktiivihiilisuodatus, jotta muodostunut AOC saadaan poistettua (Gottschalk et al. 2010).

Orgaaniset mikropollutantit ovat pienimolekyyllisiä yhdisteitä joiden pitoisuudet luonnonvesissä ovat hyvin pieniä, luokkaa 0,01-100 ug/l. Mikropollutantit ovat usein synteettisiä orgaanisia kemikaaleja, jotka voivat olla terveydelle haitallisia. Mikropollutanteja ovat esimerkiksi torjunta-aineet, lääkeaineet, kosmetiikka- ja hygienia tuotteet. Otsoni voi hapettaa mikropollutanteja joko reagoimalla suoraan niiden kanssa tai epäsuorasti otsonin hajoamisessa muodostuvien hydroksyyli-radikaalien kautta yhdisteestä riippuen. (Gottschalk et al. 2010)

3 TALOUSVEDEN VALMISTUSPROSESSI

3.1 Monen esteen periaate vedenpuhdistuksessa

Turvallisen talousveden valmistus pintavedestä perustuu monen esteen periaatteeseen (multibarrier approach). Moniesterisyys turvaa vedenpuhdistusprosessin toimintavarmuuden normaaleista tehon vaihteluista huolimatta. Esimerkiksi vuodenaikojen vaihtelu, prosessin muutos- tai huoltotoimet saattavat aiheuttaa muutoksia puhdistustehossa.

Moniesterisyys turvaa veden laadun siinäkin tilanteessa että yksi prosessivaihe epäonnistuu. Tavallisesti esteitä ovat ainakin raakavesilähteen suojaaminen, koagulaatio, flokkulaatio ja sedimentaatio, suodatus, desinfiointi sekä vedenjakeluverkoston suojaaminen. HSY:n vedenpuhdistusprosessissa toteutuvat kaikki nämä ja lisäksi käytössä on vielä aktiivihiihluodatus ja UV-käsittely. Tässä kappaleessa 3 esitellään vedenpuhdistusprosessin vaiheet yleisesti ja erityisesti niiden merkitys mikro-organismien poistumisen kannalta.

3.2 Raakaveden hankinta

Helsingin Pitkälkosken ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitokset saavat raakavedensä Päijänteestä. Vesi johdetaan Keski-Suomesta pääkaupunkiseudulle 120 kilometrin pituisessa kalliotunnelissa. Raakavedenottamo sijaitsee Asikkalassa, jossa vesi otetaan 26 metrin syvyydestä 350 metriä rannasta. Veden lämpötila vaihtelee vuodenaikojen mukaan 0,5 ja 11 asteen välillä. Veden viipymä tunnelissa on noin viikko. Päijännetunneli yhdistyy ennen päättymistään Silvola tekoaltaaseen Pitkälkosken vedenpuhdistuslaitoksen pohjoispuolelle. Silvola toimii tasausaltaana johon ylimääräinen vesi johdetaan ja josta saadaan tarvittaessa lisävetä. Tunneli päättyy Pitkälkosken laitoksella olevaan pystykuiluun, josta osa raakavedestä johdetaan edelleen Vanhankaupunkiin raakavesitunnelia pitkin. HSY ottaa tunnelista vettä noin 3 m³/s. Erityistilanteissa Päijännetunnelin ollessa suljettu, varavetenä käytetään Vantaanjoen ja sen latvajärvien vettä. Tunneli on viimeksi ollut pois käytöstä vuonna 2008 tunnelin eteläpään peruskorjauksen vuoksi. Tunnelista otettavan raakaveden TOC-pitoisuus on noussut vuoden 2008 tasolta 6,0 tasolle 6,8 mg/l ja hapettuvien orgaanisten yhdisteiden määrää kuvaava kaliumpermanganaattiluku vastaavasti 20...23 mg/l. (HSY 2011, Härkki 2012)

Raakaveden mikrobiologinen laatu on erittäin hyvä. Pintavaluntana Päijänteeseen pääsee varmasti indikaattori- ja ulosteperäisiä bakteereja, mutta Asikkalan raakavedenotto kohta on niin kaukana rannasta ettei valunnalla ole suurta vaikutusta. Raakavedestä analysoidaan säännöllisesti *E. coli*, koliformiset bakteerit, heterotrofinen pesäkeluku (22 °C) ja kokonaisbakteeripitoisuus (R2A). Ulosteperäistä saastumista indikoivaa

E. colia on raakavedessä harvoin, ja silloinkin pieniä määriä. Tyypillisesti raakavedessä on <1...10 mpn/100ml *E. colia*. Kolimuotoisten bakteerien pitoisuudet ovat myös vähäisiä. *E. colia* ja koliformeja esiintyy satunnaisesti loppukesästä ja alkusyksystä. Kokonaispesäkeluvut ovat pieniä, tyypillisesti muutamia pesäkkeitä millilitrassa. Kokonaismikrobipitoisuudet vaihtelivat <10...85 pmy/ml vuonna 2011. Bakteerien määrät ovat jopa hämmästyttävän pieniä. Toisaalta valvonnassa käytetyt viljelymenetelmät eivät välttämättä tuo esiin kaikkia vedessä eläviä bakteereja, vaan ne ovat spesifejä tietyille kasvatusalustalle, lämpötilalle ja inkubointiajalle. (Laakso 2012a) Raakaveden laatutiedot vuodelta 2011 on esitetty taulukossa 3.1.

Taulukko 3.1 Raakaveden laatu Pitkäkosken ja Vanhakaupungin laitoksilla vuonna 2011.(Laakso 2012b, 2012c)

		Pitkäkoski			Vanhakaupunki		
		keskiarvo	min	max	keskiarvo	min	max
Alkaliteetti	mmol/l	0,32	0,30	0,47	0,33	0,32	0,36
Hiilidioksidi	mg/l	2,29	1,00	4,00	2,02	1,40	3,10
Liuenut happi	mg/l	10,37	7,50	12,20	10,54	6,70	12,00
Lämpötila	°C	6,96	3,50	12,50	9,66	5,00	14,80
Orgaaninen kokonaishiili (TOC)	mg/l	6,72	6,30	7,20	6,77	6,40	7,30
Permanganaattiluku	mg/l	23,50	19,00	25,00	23,96	22,00	25,00
pH		7,21	6,90	7,54	7,39	7,13	7,58
Sameus	FTU	0,30	0,16	1,00	0,38	0,26	0,63
Sähkönjohtavuus	mS/m	7,32	6,77	8,91	7,48	7,14	7,93
Väri	mgPt/l	18,75	15,00	35,00	20,20	15,00	25,00
<i>E. coli</i>	mpn/100 ml		<1	6,0		<1	<1
Heterotrofinen pesäkeluku 22 °C	pmy/ml	35,3	12,0	120,0	24,8	5,0	59,0
Kolimuotoiset bakteerit	mpn/100 ml		<1	41,0		<1	45,0

Asikkalanselän vedenlaatu on luokiteltu erinomaiseksi ja vähäravinteiseksi. Asikkalanselälle lasketaan puhdistettua jätevettä Asikkalan jätevedenpuhdistamolta, mutta sekoittuminen suuriin vesimassoihin on tehokasta eikä jätevesillä ole vaikutusta selkävesien laatuun (Hämeen ELY-keskus 2012). Muita Päijänteen valuma-alueen kuormittajia ovat metsäteollisuus, Jyväskylän seudun asumajätevedet ja Etelä-Päijänteellä erityisesti maatalous. Asumajätevesistä ja maatalouden valumavesistä voi päästä ulosteperäisiä mikro-organismeja raakaveteen.

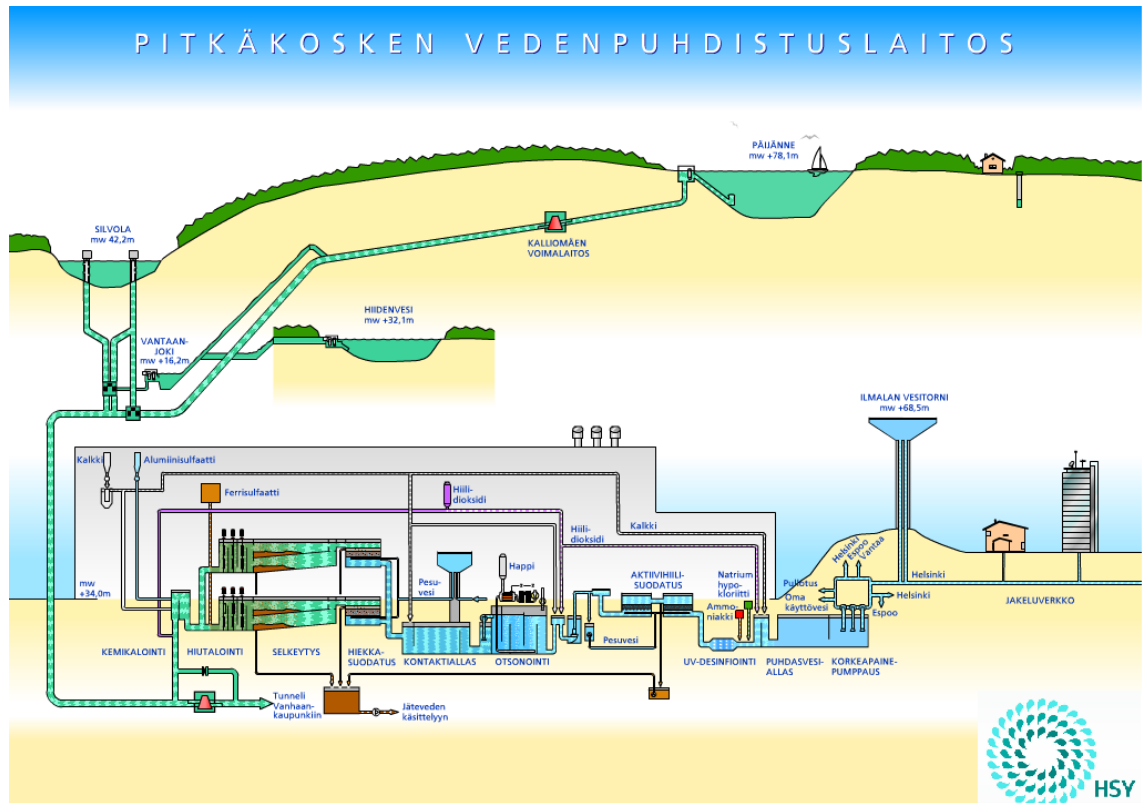
Päijännetunneliin suotatutuu pohjavesiä. Tunnelia ympäröivien pohjavesialueiden suojeleminen on tärkeää, sillä pohjaveden saastuminen voi vaarantaa raakaveden laadun. Päijännetunnelin vesimäärä on kuitenkin niin suuri, että veden laadun muuttuminen pohjaveden takia vaatisi suuren äkillisen päästön. Tunnelin vedenlaatu on turvattu vuotovesiltä tunnelin ollessa paineellinen.

Vantaanjoen vedenlaatu on huomattavasti Päijänteen vettä heikompi. Vantaanjokea kuormittavat erityisesti asumajätevedet useilta jätevedenpuhdistamoilta ja haja-

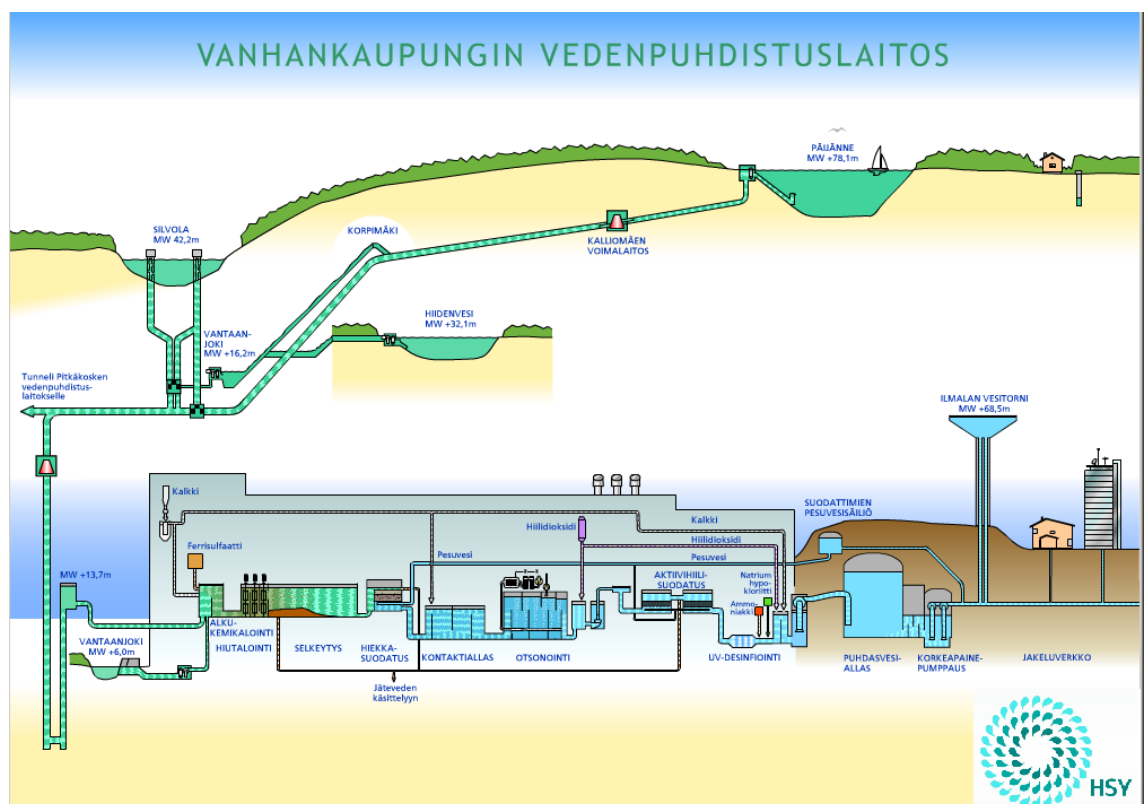
asutusalueilta. Ravinne- ja bakteeripitoisuudet kasvavat erityisesti kovien sateiden aikana kun jätevedenpuhdistamoilla joudutaan tekemään ohituksia. (Suomen ympäristökeskus 2011) Vantaanjokijaksolla vuonna 2008 Pitkäkosken raakavedessä oli koliformeja 0...959 mpn/100ml ja *E. colia* 0...175 mpn/100ml ja Vanhassakaupungissa vastaavasti 0...990 mpn/100ml ja 0...600 mpn/100 ml. Vantaanjoen valuma-alueen vesissä on todettu ovevan alkueläinten (*Cryptosporidium*, *Giardia*) kystoja matalissa pitoisuuksissa. Ne ovat todennäköisesti peräisin Vantaanjoen varrella olevista jätevedenpuhdistamoista. (Hänninen et al. 2005) Myös norovirusten ja adenovirusten esiintymistä Vantaanjoen vedessä on tutkittu vuosina 2007 ja 2008. Tutkimuksissa havaittiin että Vantaanjokeen purettavat puhdistetut jätevedet sisältävät norovirusia ja adenovirusia etenkin talvi- ja kevätkaudella. Jokivedessä niitä esiintyi hieman harvemmin, mutta näytteissä oli havaittavissa sama vuodenaikojen mukainen vaihtelu kuin puhdistetun jäteveden näytteissä. (Maunula et al. 2008)

3.3 Vedenpuhdistusprosessi

Pitkäkosken ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitosten prosessit ovat yhtenevät. Prosessivaiheet ja kemikaloinnit ovat samat molemmilla laitoksilla. Prosesseissa on joitain pieniä laitoskohtaisia eroja esimerkiksi selkeytyksessä. Prosessikaaviot on esitetty kuvissa 3.1 ja 3.2. Pitkäkosken laitos on otettu käyttöön vuonna 1959 ja sen normaalikapasiteetti on 7000 m³/h. Maksimikapasiteetti on 9000 m³/h. Vanhankaupungin laitos on valmistunut jo 1928 ja sen normaali- ja maksimikapasiteetit ovat 5000 ja 7000 m³/h vastaavasti. Molempien laitosten normaalikapasiteetit on lähiaikoina tarkoitus nostaa 9000 kuutioon tunnissa.



Kuva 3.1 Pitkälkosken vedenpuhdistuslaitoksen prosessikaavio.



Kuva 3.2 Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksen prosessikaavio.

Saostus, hiutalointi ja laskeutus

Ensimmäinen prosessivaihe on alkukemikalointi, jossa veteen lisätään ferrisulfaattia (Kemira PIX-322). Kolmenarvoinen rauta Fe^{3+} reagoi orgaanisen aineen negatiivisen pintavarauksen kanssa muodostaen saostumia eli flokkeja. Saostuksen optimi-pH on noin 4-5. Ferrisulfaatti on itsessään hapanta ja lisäksi saostuskemikaaliin on lisätty rikkihappoa. Yleensä pH:ta ei tarvitse erikseen säätää, mutta tarvittaessa alkukemikalointiin voidaan lisätä kalkkivettä jos saostus-pH laskee liian alas. Saostuksen pH-arvo on ferrisulfaattilisäyksen jälkeen 4,9. Flokkien kokoa kasvatetaan hiutaloinnissa, jossa vettä hämmennetään niin, että saostumat törmäävät toisiinsa ja muodostavat suurempia flokkeja. Syntyneet flokit laskeutetaan vaakaselkeytyksessä, jossa sakka laskeutuu selkeytysaltaiden pohjalle. Pitkäkoscella on käytössä kaksikerrosselkeyttimet joista sakka poistetaan manuaalisesti. Vanhassakaupungissa on käytössä pidemmät selkeytysaltaat joista poistetaan sakkaa jatkuvasti automaattisilla kaapimilla.

LeChevallier & Au (2004) mukaan useimpia bakteereja ja alkueläimiä voidaan pitää partikkeleina ja useimpia viruksia kolloidisina orgaanisina partikkeleina suhteessa saostukseen ja hiutalointiin. Toimiva kemiallinen koagulaatio onkin tärkeää mikrobien poiston kannalta. Saostuskemikaali destabiloi mikrobipartikkeleita esimerkiksi neutraloimalla niiden pintavarausta, kiinnittämällä niitä flokkeihin ja muodostamalla siltoja niiden välille. Näin mikrobipartikkelit pääsevät kontaktiin toistensa kanssa ja muodostavat flokkeja, joilla on riittävä laskeutumisenopeus, jotta ne voidaan poistaa laskeuttamalla. Saostus, hiutalointi ja laskeutus voivat vähentää veden baktee-, virus- ja alkueläinpiitoisuuksia 1-2 log eli 90–99 %. Täyden mittakaavan selkeytyksessä teho voi vaihdella paljonkin. Eri maissa tutkittujen saostus-selkeytysprosessien virustenpoistoteho oli 27–74 % ja bakteerien 32–87 %. Virtaamavaihtelut, väärä kemikaaliannostus, flokkien hajoaminen, riittämätön sekoitus tai riittämätön sakanpoisto voivat aiheuttaa selkeytystehon huononemista.

Astiakokeissa *E. coli* vegetatiivisolujen, *Clostridium perfringens* itiöiden ja *Giardia* sekä *Cryptosporidium*in ookystojen poistuman on todettu olevan 1-2 log. Eri virukset suhtautuvat saostusolosuhteisiin eri tavoin. Esimerkiksi bakteriofaagi MS2 ja poliovirus poistuvat saostuksessa tehokkaasti (2,6–3,4 log). Faagi PRD1 ja echovirus puolestaan poistuvat hieman heikommin (1,1–1,9 log). Erot virusten poistossa riippuvat myös saostuskemikaalista. Alkueläinkystojen poistossa tärkeintä on optimaalinen saostuskemikaalin annostus. Ilman tehokasta alkukemikalointia kystat voivat päästä hiekkasuodatuksesta läpi. Saostuksen ja selkeytyksen avulla voidaan poistaa myös leväsoluja ja jossain määrin levätoksiineja. (LeChevallier & Au 2004)

Vantaanjokijaksolla vuonna 2008 otetuissa prosessinäytteissä Pitkäkosen selkeytetyn veden koliformipitoisuus oli 0...78 mpn/100ml ja *E. colia* oli 0...5 mpn/100ml ja Vanhassakaupungissa vastaavasti 0...373 mpn/100ml ja 0...37 mpn/100ml. Keskimääräinen reduktio raakaveteen nähden oli Pitkäkoscella noin 96 % koliformeille ja noin 98 % *E. colille*. Vanhassakaupungissa keskimääräiset reduktiot olivat vastaavasti noin 87 % ja 98 %. Normaalitylanteessa Päijänteen raakavettä käytettäessä selkeytetystä vedestä ei määritetä indikaattoribakteereja.

Hiekkasuodatus

Suodatuksessa poistetaan kaikkein pienimmät saostumat, jotka eivät laskeudu vaakaselkeytyksessä. Suodatus poistaa veden sameutta. Pitkäkoscella ja Vanhassakaupungissa suodattimet ovat tyypiltään fysikaalisia hiekkapikasuodattimia, joissa vesi virtaa suodatinpatjan läpi painovoimaisesti. Suodatinhiekan raekoko on 0,8-1,0 mm ja suodatinpatjan korkeus noin 1,3 metriä. Hienojakoisin aine kerrostuu suodattimen pinnalle ja tekee suurimman työn. Kun suodattimeen kertyy sakkaa, suodatin kuormittuu ja siihen muodostuu paine-eroa. Suodattimet pestään säännöllisesti vastavirtahuuhtelulla, jossa niihin kerääntynyt lika irtoaa. Pesun jälkeen suodattimen toiminta heikentyy hetkeksi, ja silloin on mahdollista että mikrobeja pääsee suodattimen läpi. Tämä voidaan estää esimerkiksi pesun jälkeisellä seisotusajalla tai esisuodatusajalla, jolloin suodatettu vesi johdetaan viemäriin.

LeChevallier & Au (2004) mukaan mikrobien poistuminen tapahtuu suodatinpatjan sisällä, ei niinkään pinnalla. Suodatinmateriaalin raekoko on suurempi kuin useimpien mikrobien halkaisija, joten mikro-organismien poistuminen suodatuksessa ei perustu pelkästään partikkelikokoon. Partikkelien poistuminen tapahtuu kahdessa vaiheessa: ensin tapahtuu partikkelien kuljetus liuoksesta suodatinmateriaalin ja sen jälkeen partikkelien kiinnittyminen siihen. Kuljetusmekanismeja ovat diffuusio, pidättyminen ja laskeutuminen. Kuljetustehoon vaikuttavat mikrobien koko ja tiheys, suodatinmateriaalin raekoko ja suodatinpatjan syvyys sekä suodatusnopeus. Liikuntakykyisten mikrobien tapauksessa yksi kuljetusmekanismi on solun aktiivinen liikkuminen. Partikkelien kiinnittyminen määrättyyn systeemin liuoksen kemian ja pintakemian perusteella.

Tärkein suodatustehoon vaikuttava tekijä on kuitenkin alkukemikaloinnissa tapahtuva partikkelien destabilointi. Ilman alkukemikalointia pikasuodatus toimii vain yksinkertaisena kokoerottimeina eikä ole tehokas mikrobien poistaja. Pilot-mittakaavan tutkimuksissa on havaittu kemikaloinnin lisäävän sameuden poistoa 42 prosenttiyksikköä ja *Giardia* poistoa 26-28 prosenttiyksikköä verrattuna tilanteeseen jossa alkukemikalointia ei ollut. Koliformisista bakteereista poistui kemikaloinnin ja hiekkasuodatuksen seurauksena 99 %. (LeChevallier & Au 2004) Nieminskin ja Ongerth'n (1995) mukaan *Giardia* ja *Cryptosporidium* poistuvat parhaiten kun suodatetun veden sameus on alhainen (0,1-0,2 NTU). Optimaalisissa saostusolosuhteissa *Giardia* kystoista poistui 3,3 log ja *Cryptosporidiumista* 2,3 log. Swertfegerin et al. (1999) mukaan eri suodatinmateriaaleilla, kaksikerrossuodatuksella ja suodatinpatjan syvyyden kasvattamisella 0,75 metristä 1,8 metriin ei ollut vaikutusta alkueläinten kystojen poistumiseen. *Giardiasta* poistui 4,4 log tai enemmän, ja poistumien oli tehokkaampaa kesällä kuin talvella. *Cryptosporidiumista* poistui 2,7 log tai enemmän, ja vuodenaikalla ei ollut vaikutusta poistotehoon. Optimiolosuhteissa saostus, hiutalointi, selkeytys ja suodatus yhdessä voivat poistaa 4 log tai enemmän alkueläinten kystoja (LeChevallier & Au 2004).

Vantaanjokijaksolla Pitkäkösken hiekkasuodateussa vedessä oli koliformeja 0...23 mpn/100 ml ja *E. colia* 0...1 mpn/100ml ja Vanhassakaupungissa vastaavasti 0...610 mpn/100ml ja 0...1 mpn/100ml. Keskimääräinen reduktio selkeytettyyn veteen verrattuna oli noin 80 % koliformeista ja 97 % *E. colista*. *E. colia* todettiin molemmilla laitok-

silla vain muutamasta näytteestä vuoden aikana. Vanhassakaupungissa reduktiot olivat vastaavasti 75 ja 97 prosenttia. Normaalisti hiekkasuodatetusta vedestä ei määritetä indikaattoribakteereita.

Desinfiointi

Hiekkasuodatettu vesi on hapanta, ja sen pH nostetaan jälkikemikaloinnissa kalkkivedellä arvoon 7.3. Tämän jälkeen hiekkasuodatettu vesi otsonoidaan. Otsonointi on päädesinfiointimenetelmä Pitkälkosken ja Vanhankaupungin laitoksilla ja sen tarkoituksena on inaktivoida selkeytyksestä ja suodatuksesta jäljelle jääneet mikro-organismit. Päijänteen vedessä on hyvin vähän mikrobeja, mutta desinfiointi on välttämätöntä aina kun valmistetaan talousvettä pintavedestä (Valtioneuvoston päätös 366/1994). Pitkälkosken ja Vanhankaupungin otsonointiprosessia käsitellään kappaleessa 3.3. Jos otsonaattorien toiminta häiriintyy, on laitoksilla varadesinfiointimahdollisuutena syöttää veteen natriumhypokloriittia otsonin sijaan. Otsonoinnin jälkeen ensimmäisessä jälkikemikalointivaiheessa veteen syötetään hiilidioksidia.

Aktiivihiihisuodatus ja UV-desinfiointi

Kuten kappaleessa 2 on todettu, otsoni pilkkoo suurimolekyylisiä orgaanisia yhdisteitä kasvattaen mikrobeille käyttökelpoisen hiilen (AOC) määrää. Otsonointia seuraavan aktiivihiihisuodatuksen tehtävänä on poistaa muodostunutta AOC:ta siinä määrin, ettei se aiheuta biologisen toiminnan kiihtymistä vedenjakeluverkostossa. Aktiivihiihisuodatus Pitkälkoskella ja Vanhassakaupungissa on kaksivaiheinen niin, että ensimmäiseksi vesi virtaa alhaalta ylöspäin biologisen suodattimen (BAC) läpi. Toisessa vaiheessa vesi virtaa ylhäältä alas fysikaalisen adsorptiosuodattimen (GAC) läpi. Ensimmäisen suodattimen teho perustuu AOC:n hajottamiseen suodattimen biologisella toiminnalla, ja toinen vaihe perustuu yhdisteiden fysikaaliseen adsorptioon aktiivihiihien pinnalle. Vahalan et al. (1996) mukaan ensimmäisen vaiheen suodatin poistaa noin 50–70 prosenttia otsonoidun veden AOC:sta. Toisen vaiheen suodattimessa siitä poistuu alle 10 %. Suodatinpareja reaktivoidaan niin että ensimmäinen suodatin on 2-4 vuotta vanha ja toisen vaiheen suodatin 0-2 vuotta käytössä ollut. Vanhassakaupungissa suodatinpareja on 10 kappaletta, eli yhteensä 20 suodatinta. Hiilipatjan paksuus on 2,8 metriä/suodatin ja viipymä (empty bed contact time, EBCT) mitoitusvirtaamalla 5000 m³/h on 28 minuuttia. Pitkälkoskella suodatinpareja on 14 (28 suodatinta), hiilipatjan paksuus 2,5 metriä/suodatin ja viipymä mitoitusvirtaamalla 7000 m³/h 28 minuuttia. Suodatinmateriaali kaikissa aktiivihiihisuodattimissa on Chemviron Carbon Filtrasorb 400-SF.

UV-desinfioinnin tarkoituksena on poistaa vedestä aktiivihiihiltä tulleet mikrobit. Ne eivät ole luonteeltaan patogeneja, mutta ne voivat aiheuttaa ongelmia verkostossa. UV-valo tuotetaan matalapaine-elohopeahöyrylampuilla, joiden säteilyannos on vähintään 250 J/m². Säteilyannos on suunniteltu niin että aktiivihiihilestä tulevien bakteerien määrä vähenee tuhannesosaan (3 log inaktivaatio). Desinfiointitehoa seurataan määrittämällä UV-desinfioidun veden kokonaismikrobipitoisuus R2A-alustalla. Jos UV-desinfiointia käytetään päädesinfiointimenetelmänä, säteilyannoksen tulisi olla vähin-

tään 400 J/m². Jo huomattavasti pienemmillä säteilyannoksilla on kuitenkin päästy huomattaviin desinfiointitehoihin. Esimerkiksi Mofidi et al. (2001) mukaan 110 J/m² säteilyannos riitti *Cryptosporidium parvum* 2 log inaktivaatioon.

Jälkikemikalointi

Jälkikemikaloinnissa veteen syötetään natriumhypokloriittia ja ammoniakivettä, jotka oikeassa moolisuhteessa reagoidessaan muodostavat sidottua klooria, monoklooriamiinia. Monoklooriamiini säilyy verkostossa melko hyvin ja se turvaa desinfioivan jäännösvaikutuksen estäen mikrobikasvua verkostovedessä. Lopuksi veden alkaliteettia nostetaan vielä hiilidioksidin syötöllä ja veden pH säädetään kalkkivedellä arvoon 8,5 verkostomateriaalien korroosion minimoimiseksi.

Laitoksilta lähtevän veden TOC-pitoisuus oli vuonna 2011 keskimäärin 1,6 mg/l. Puhtaassa vedessä ei todettu *E. colia* tai koliformisia bakteereja yhdessäkään näytteessä. Vantaanjokijaksolla vuonna 2008 ei myöskään todettu *E. colia* tai koliformeja kertakaan vuoden aikana.

3.4 Otsonointi Pitkäkosken ja Vanhankaupungin laitoksilla

3.4.1 Otsonoinnin historiaa

1970-luvulla Helsingissä käytettiin raakavetenä Vantaanjoen vettä, jonka laatu oli huonoa jätevesipäästöjen ja rehevöitymisen takia. Huonolaatuisen veden käsittelyssä käytettiin suuria klooriannoksia, mikä johti kloorautuneiden orgaanisten yhdisteiden muodostumiseen sekä veden hajun ja maun heikkenemiseen. Samaan aikaan vedenkulutus Helsingin seudulla kasvoi. Raakavettä päätettiin alkaa johtaa pääkaupunkiseudulle Päijänteestä rakennettavaa kalliotunnelia pitkin. Samalla aloitettiin laajamittaiset tutkimukset uuden raakaveden sisältämän humuksen, NOM:n ja sellutehtaiden jätevesistä tulevien orgaanisten mikropollutanttien poistamiseksi.

Otsonointia ja klooridioksidia tutkittiin Pitkäkosken koelaitoksella. Lisäksi tutkittiin esi- ja jälkiotsonointia pienellä Janakan vesilaitoksella Päijänteen pohjoispäässä. Jälkiotsonoinnin havaittiin tehokkaasti parantavan veden hajua ja makua sekä vähentävän klooriyhdisteiden määrää. Ilmaotsonaattorit otettiin käyttöön vuonna 1979 ja uusi raakavesilähde Päijännetunnelin valmistuttua 1982. Otsonoinnin myötä tehtiin myös muita prosessimuutoksia. Vuodesta 1982 prosessi käsitti alumiinisulfaattikoagulaation, vaakaselkeytyksen, hiekkasuodatuksen, otsonoinnin, hiilidioksidin ja kalkkiveden syötön alkaliteetin ja pH:n nostamiseksi sekä lopussa kloramiinikloorauksen jäännösdesinfiointivaikutuksen aikaansaamiseksi. Otsonointi paransi huomattavasti veden hajua ja makua sekä mikrobiologista laatua. Prosessikemikaalien käyttö väheni huomattavasti ja kloroformin sekä muiden desinfioinnin sivutuotteiden määrä tippui alle määritysrajan. (Toivanen et al. 2007)

1990-luvulla veden laatu verkostossa heikkeni ja vesimittareissa havaittiin biofilmin kasvusta johtuvaa tukkeutumista. Otsonointi pilkkoo veden orgaanista ainetta (NOM) mikrobeille käyttökelpoiseen muotoon, jonka läsnäolo edisti biologista toimintaa verkostossa. Laajojen tutkimusten jälkeen vuonna 1998 otettiin käyttöön otsonoinnin jälkeinen aktiivihiihliuodatus ja UV-desinfiointi. Tarkoituksena oli rajoittaa havaittu biologinen toiminta hallittuihin olosuhteisiin vedenpuhdistuslaitoksille. Saostuskemikaali vaihdettiin ferrisulfaattiin, joka poistaa NOM:a alumiinisulfaattia paremmin. Orgaanisen aineen poistuminen tehostui huomattavasti ja orgaanisten klooriyhdisteiden muodostuminen väheni entisestään. UV-desinfiointi inaktivoi tehokkaasti aktiivihiihlistä peräisin olevat mikrobit. Biohajoavan orgaanisen aineen (AOC) pitoisuus ja sitä myötä biologinen kasvu verkostossa ja vesimittareiden tukkeutuminen väheni. Lähtevän veden TOC-pitoisuus oli noin 1,5 mg/l. (Toivanen et al. 2007)

Ilmaotsonaattoreita käytettiin 27 vuotta, ja loppua kohti niiden teho alkoi heikentyä. Syöttöilman kuivauksessa oli ongelmia jotka johtivat typpihapon muodostumiseen. Vuonna 2004 otettiin käyttöön ensimmäinen nestemäistä happea (LOX) käyttävä otsonaattori, ja vuonna 2007 loputkin ilmaotsonaattorit korvattiin happiotsonaattoreilla. LOX-otsonaattorien käyttöönottoinvestoinnin laskettiin olevan 20 % halvempi kuin vanhojen ilmaotsonaattorien korjaus. Lisäksi uusien otsonaattorien käytössä säästetään huolto- ja energiakustannuksissa. (Toivanen et al. 2007)

3.4.2 Happiotsonaattorit

Otsoni valmistetaan Pitkälän ja Vanhankaupungin laitoksilla nestemäisestä hapesta Wedecon SMO/SMA-sarjan EFIZON HP-laitteistoilla. Kummallakin laitoksella on kaksi otsonaattoria joita käytetään vuorotellen. Pitkälän toinen otsonaattori on vuodelta 2004 (SMO 600 S), muut happiotsonaattorit on otettu käyttöön 2007 (SMO 700 S). Otsonigeneraattori valmistaa happikaasusta otsonia hiljaisen sähköpurkauksen avulla. Happisäiliön paine (5-7 bar) alennetaan otsonigeneraattorin käyttöpaineeseen 1,2 bar ennen generaattoriin syöttämistä, jolloin happi kaasuuntuu. Kaasun kulkiessa otsonigeneraattorin läpi, se virtaa lasilla toisistaan eristettyjen elektrodien välistä. Vaihdotasasuuntaaja tuottaa tehonsyötöstä keskitaajuisen yksivaihetehojännitteen, joka nostetaan otsonigeneraattorin tarvitsemalle tasolle korkeajännitemuuntajan avulla. Pienetkin paineen vaihtelut heikentävät otsonaattorin tehoa. Elektrodien väliin muodostuu sähkökenttä, jossa happipitoisen kaasun molekyylit jakautuvat happiatomeiksi sähkövirran vaikutuksesta.

Happiatomien ja happimolekyylien reaktioissa syntyy otsonia ja lämpöä, joka poistetaan kierrättämällä generaattorissa jäähdytysvettä. Jäähdytys on laitteiston toiminnan kannalta erittäin tärkeää, sillä otsonigeneraattorin sähkönkulutus riippuu voimakkaasti jäähdytysveden lämpötilasta. Pitkälällä ja Vanhassakaupungissa käytetään jäähdytysvetenä laitoksilla tuotettua vesijohtovettä, jonka maksimilämpötila on 16 astetta. Otsonaattorin ylikuumentuminen johtaa otsonimolekyylien hajoamiseen. Normaalisti kaasun otsonipitoisuus on noin 10 painoprosenttia eli noin 150 gO₃/Nm³. Loput kaasusta on happea. Syöttökaasun sekaan lisätään myös pieni määrä typpeä otsonaattorin hyötysuh-

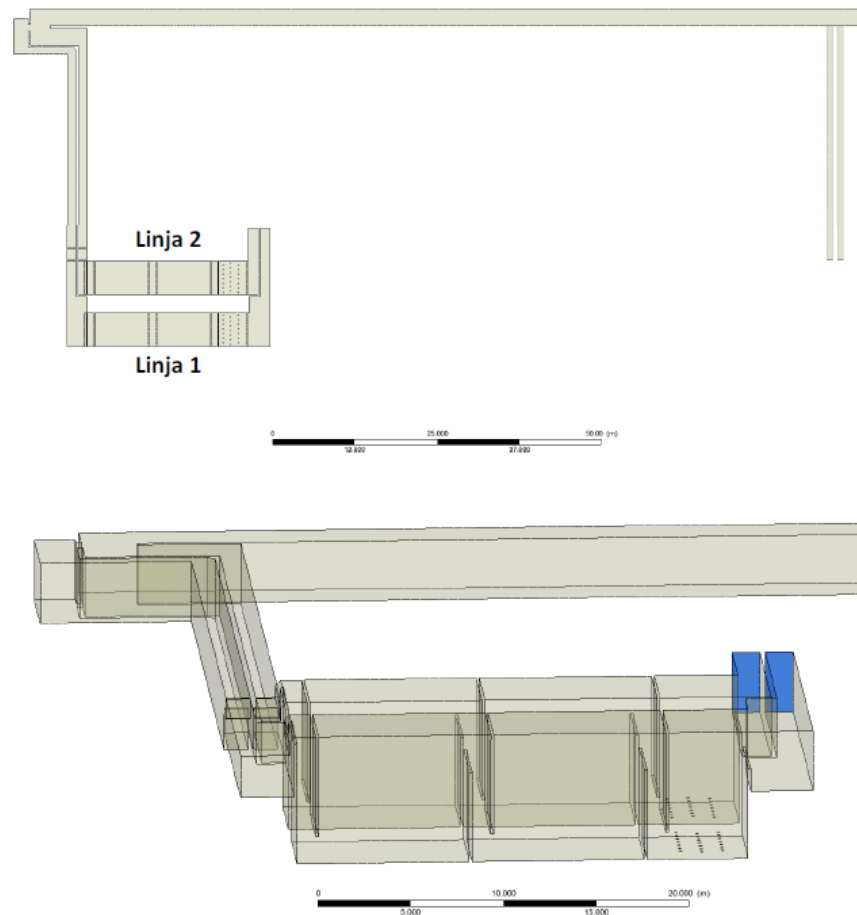
teen parantamiseksi. Typpivirtaus on noin 4-8 l/h ja ilman sitä otsonaattorin sähkönkulutus kasvaa.

Syöttöpaineella 1,2 bar, jäähdytysveden ollessa 15-asteista ja kaasun otsonipitoisuuden 10 paino-%, otsonaattorin ominaisenergiankulutus on 8,50 kWh tuotettua otsonikiloa kohti. Nestemäistä happea kuluu 65,9 Nm³/h ja otsonia voidaan tuottaa 9,4 kg/h.

3.4.3 Otsonin syöttö ja kontaktialtaat

Otsoni imeytetään veteen kolmiosaisissa kontaktialtaissa. Kaasun syöttö tapahtuu ensimmäisessä kammiossa kuplittamalla otsonipitoinen kaasu diffuusorilautasten kautta veteen. Pitkäkoscikella keraamisia diffuusoreja on 36 kappaletta per allas. Vanhassakaupungissa diffuusorien lukumäärä on 21 kappaletta. Diffuusoreista tulevien kaasukuplien halkaisija on arviolta 3 millimetriä. Diffuusorien tukkeutumisen estämiseksi kaasun virtaaman tulisi olla vähintään 0,5 m³/h yhtä diffuusoria kohti. Kokonaiskaasuvirtaaman on tästä syystä oltava vähintään 18 Nm³/h/linja Pitkäkoscikella ja 11 Nm³/h/linja Vanhassakaupungissa. Otsonointilinjoja on molemmilla laitoksilla kaksi samanlaista. Normaali virtaamilla on käytössä yksi linja ja yksi otsonaattori kerrallaan. Linjassa joka ei ole käytössä, seisoo vesi ja siihen johtava tulokanavan venttiili suljetaan. Myös otsonaattorilta kyseiseen linjaan johtava kaasuventtiili on kiinni, joten kaasun syöttöä ei ole. Seisovaa allasta voidaan kuitenkin huuhdella otsonoidulla vedellä ja ohjata virtaus viemäriin. Otsonaattorin ja linjan vaihto tehdän noin kuukauden välein. Otsonilaitokselta vesi virtaa paluukanavaa pitkin jälkikemikalointikaivoon. Käyttämättömän linjan paluukanavassa seisoo vesi. Jälkikemikalointikaivosta vesi jatkaa Pitkäkoscikella kahta ja Vanhassakaupungissa yhtä yhdyskanavaa pitkin aktiivihililaitokselle.

Otsonoinnin kontaktialtaiden kammiot on erotettu toisistaan väliseinillä. Lisäksi altaissa on tulo- ja lähtövirtaamaa ohjaavat seinät. Kontaktialtaiden ja niiden jälkeisten kanavien geometria on esitetty kuvissa 3.3 (Vanhakaupunki) ja 3.4 (Pitkäkoski). Kontaktialtaan korkeus on noin 8 metriä. Vesipinnan korkeus on 6-7 metriä. Pitkäkoscikella yhden linjan maksimivirtaama on nykyisen ohjeistuksen mukaan 6200 m³/h. Vanhassakaupungissa toisen linjan maksimivirtaama on 5100 m³/h ja toisen 4500 m³/h. Mikäli virtaama ylittää 6200 m³/h Pitkäkoscikella tai 5100 m³/h Vanhassakaupungissa, siirrytään nykyisen ajotavan mukaisesti ajamaan kahta otsonointilinjaa. Otsonoinnin viipymä vaihtelee hieman virtaamasta riippuen, esimerkiksi virtaamalla 4500 m³/h veden teoreettinen viipymä yhden otsonointilinjan kontaktialtaassa on noin 16 minuuttia ja otsonoinnin jälkeisissä kanavissa noin 19 minuuttia. Vanhassakaupungissa viipymät ovat vastaavasti 11 ja 10 minuuttia. Yhtä linjaa ajettaessa kanaviston viipymä on hieman suurempi, sillä jälkikemikalointikaivossa ja yhdyskanavissa virtaa vesi koko tilavuudessa, ei vain puolessa kokonaistilavuudesta. Kanaviston viipymä on yhden linjan ajossa noin 21 minuuttia Pitkäkoscikella ja noin 12 minuuttia Vanhassakaupungissa virtaamalla 4500 m³/h.



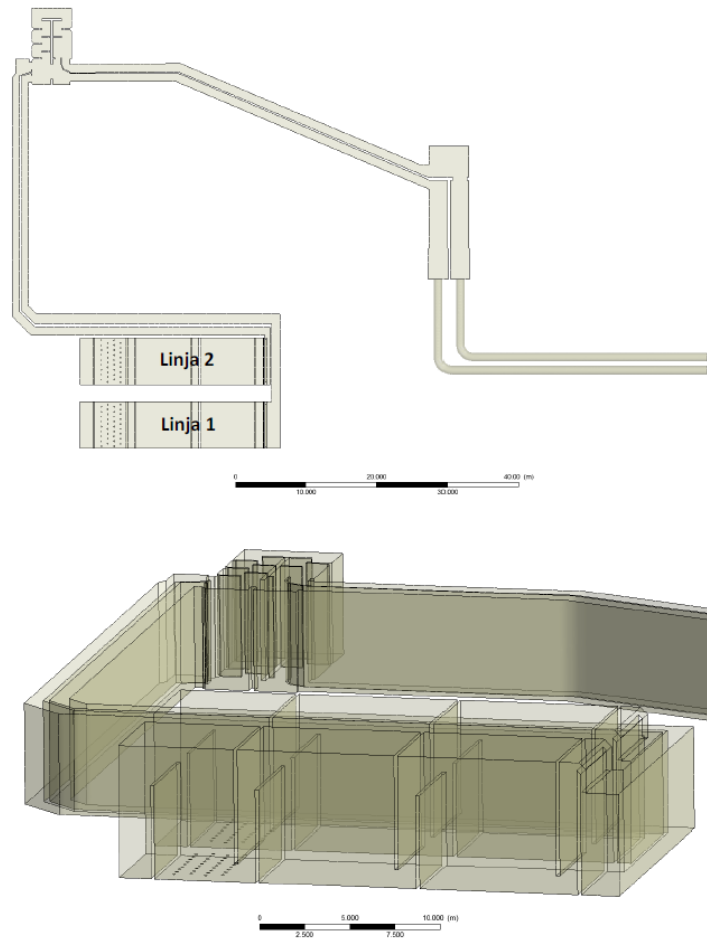
Kuva 3.3 Vanhankaupungin otsonointilinjojen geometria. (Moilanen 2012)

Otsonointiprosessin ajotapavaihtoehtoja on kaksi. Otsonoinnin perusteena voi olla joko otsoniannos (gO_3/m^3) tai otsonin jäännöspitoisuus (mg/l). Pitkälän ja Vanhankaupungin laitoksilla otsoniannoksella tarkoitetaan syötettyä otsonimäärää, sillä poistuvan kaasun otsonipitoisuutta ei mitata. Muissa yhteyksissä otsoniannos voi tarkoittaa todellista liuenneen otsonin määrää, eli syötetystä otsonimäärästä vähennetään poistokaasun mukana poistuva otsonimäärä.

Jatkuvatoiminen otsonijäännösmittaus tehdään 2. kammiosta. Tällä hetkellä otsonoinnin ohjausperusteena käytetään normaalisti otsonijäännöstä $0,4 \text{ mg/l}$ ja toiminta-perusteena linjakohtaista vesimäärää. Otsonin syötöllä pyritään siis pitämään 2. kammi-on jäännös vakiona. Otsoniannos voi tällöin vaihdella noin $0,7 \dots 1,1 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. Jos vedentuotanto on niin vähäistä, että kaasun minimivirtaama $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ /diffuusori alittuu, kaasun otsonipitoisuutta voidaan laskea 10-painoprosenttisesta tasolle $8,7 \text{ paino-\%}$. Jos minimivirtaamaa ei silti saavuteta, jäännöksen asetusarvoa $0,4 \text{ mg/l}$ nostetaan kunnes kaasuvirtaama on riittävä. (Ropponen 2011)

Kaikki syötetty otsoni ei liukene veteen, sillä otsoni hakeutuu tasapainoon neste- ja kaasufaasien välille. Tästä syystä otsonointialtaiden pinnalta poistuvassa kaasussa on edelleen otsonia. Myrkyllisyytensä takia otsonia ei voi päästää huone- tai ulkoilmaan

vaan se tuhotaan lämpökatalyyttisesti otsonintuhoajissa joita on molemmilla laitoksilla kaksi. Tuhoajia voidaan käyttää joko yhdessä tai erikseen.



Kuva 3.4 Pitkälampin otsonointilinjojen geometria. (Moilanen 2012)

Teoreettisen viipymän ja 2. kammiossa mitatun otsonin jäännöspitoisuuden $0,4 \text{ mg/l}$ saadaan laskettua teoreettiset CT-arvot otsonoinnissa. Vanhassakaupungissa virtaamalla $4500 \text{ m}^3/\text{h}$ CT-arvo on $2,8 \text{ (mg/l)*min}$ ja Pitkälampillä virtaamalla $5500 \text{ m}^3/\text{h}$ CT-arvo on $3,4 \text{ (mg/l)*min}$ kun käytetään yhtä linjaa.

Aktiivihiililaitosten tulokaivoista vuonna 2011 tehdyissä mittauksissa havaittiin että aktiivihiilille tulevassa vedessä on otsonia jäljellä $0,16\text{--}0,22 \text{ mg/l}$ Vanhassakaupungissa ja $0,17\text{--}0,29 \text{ mg/l}$ Pitkälampillä, jossa myös aktiivihiilisuodatinten pesuun käytetään otsonoitua vettä. Dussert & Kovacic'n (1997) mukaan aktiivihiili reagoi eksotermisesti otsonin kanssa. Stoikiometrisesti $2,7$ grammaa otsonia reagoi 1 grammaan aktiivihiililtä kanssa muodostaen hiilidioksidia, hapetta ja lämpöä. Otsonin lisäksi reaktiossa tuhoutuu aktiivihiilen rakenne. Otsonipitoinen vesi vaikuttaa aktiivihiilen adsorptio-ominaisuuksiin ja alentaa sen jodilukua.

Dussert & Kovacic (1997) havaitsivat Filtrasorb 400-hiilen jodiluvun tippuvan kuu-kaudessa $6,4 \%$ kun hiilen läpi ajettiin $0,8 \text{ mg/l}$ otsonijäännöksen sisältävää vettä. Kahden vuoden vedenkäsittelyä vastaavassa kuormituksessa $0,5$ paino-% hiilestä tuhoutui.

0,5-0,6 mg/l otsonijäännöksen tuhoamiseen tarvitaan kuitenkin vain 60–80 sekunnin viipymä (EBCT) aktiivihiilessä. Pitkälän ja Vanhankaupungin aktiivihiilisuodattimien EBCT on mitoitusvirtaamalla 28 minuuttia. Todennäköisesti otsonipitoinen vesi aiheuttaa muutoksia aktiivihiilisuodattimen pinnalla noin 5-10 senttimetrin paksuisessa kerroksessa ja tuhoaa sen mikrobit. Pitkälällä aktiivihiilisuodattimen pesu otsonipitoisella vedellä voi aiheuttaa laajempia haittoja hiilen toimintaan.

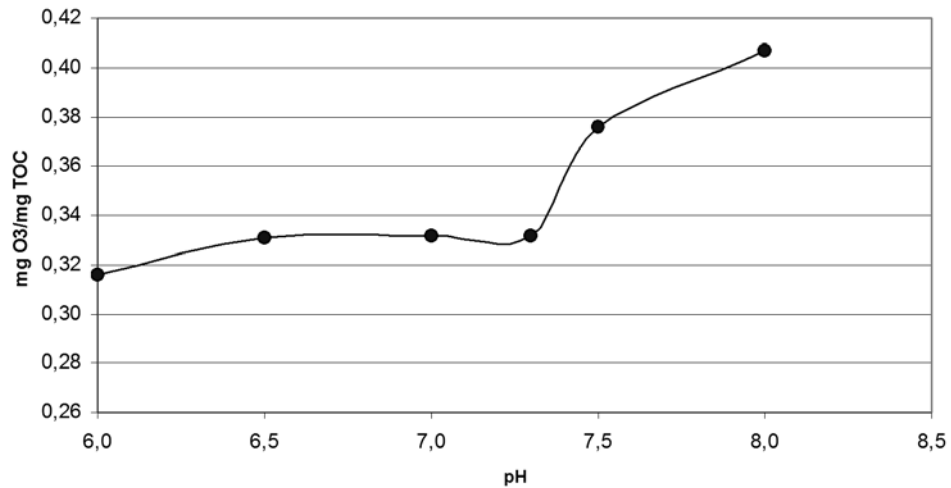
Korkeiden otsonijäännöspitoisuuksien esiintyminen 20–30 minuutin viipymien jälkeen kertoo myös veden alhaisesta otsoninkulutuksesta ja viittaa liialliseen otsonin syöttöön. Otsonilaitoksen jälkeisissä tiloissa vedestä ilmaan haihtuva otsoni on työturvallisuusriski, joka realisoituu esimerkiksi aktiivihiililaitoksen tulopumppujen huoltotöissä.

Kapasiteettien noston yhteydessä Pitkälän ja Vanhankaupungin aktiivihiilisuodatuksessa siirrytään suodatinten rinnanajoon, jolloin aktiivihiilisuodatus on yksivaiheinen. Rinnanajossa otsonoitu vesi tulee suodattimille yläkautta. Aktiivihiilisuodattimet täytyy tällöin kattaa, sillä muuten vedessä oleva jäännösootsoni pääsee leviämään huoneilmaan.

Teoreettinen kokonais-CT on Vanhassakaupungissa arviolta 3,7–5,1 (mg/l)*min virtaamalla 4500 m³/h ja Pitkälällä 5,2–8,9 (mg/l)*min virtaamalla 5500 m³/h yhtä linjaa ajettaessa, kun se lasketaan aktiivihiililaitokselta mitattujen jäännösten perusteella.

3.4.4 Otsonoinnin vaikutus veden laatuun

Hiekkasuodatetun veden pH nostetaan kalkkivedellä arvoon 7,3 ennen otsonointia. Molekulaarisen otsonin desinfiointireaktioiden kannalta pH voisi olla alhaisempi, mutta betonirakenteiden korroosion estämiseksi sitä nostetaan. Neutraalissa pH:ssa otsoni reagoi molemmilla reaktiomekanismeilla. Tapahtuu siis sekä voimakasta, epäselektiivistä hapettumista OH-radikaalien toimesta että molekulaarisen otsonin reaktioita solun rakenneosissa. pH:n vaikutusta otsonointiin tutkittiin Pitkälän koelaitoksella vuonna 2007. Silloin havaittiin että otsonin kulutus lähtee jyrkkään nousuun pH:n noustessa yli 7,3. (kuva 3.5) Tämä johtuu kappaleessa 2.2.2 kuvatussa OH⁻-ionien otsonia hajottavasta vaikutuksesta.



Kuva 3.5 pH:n vaikutus veden otsoninkulutukseen.

Pitkäkosken hiekkasuodatetussa vedessä on ajoittain ollut jopa yli 250 µg/l rautajäännöksiä. Syöttökaasun sisältämä happi ja otsoni hapettavat kolmenarvoisen raudan liukenemattomaksi rautahydroksidisakaksi (Fe(OH)₃). Suodatinten pesuissa on havaittu otsonoinnista tulevan sakan keräytyminen aktiivihiilisuodattimiin ja joiltain suodattimilta lähtevässä vedessä on ollut kohonneita sameuksia. Otsonia kuluu siis Pitkäkoscikella raudan hapettamiseen orgaanisen aineen pilkkomisen ja desinfiointireaktioiden ohella. Vanhassakaupungissa alkukemikalointi toimii paremmin eikä samaa ilmiötä ole havaittu.

Tulevissa prosessimuutoksissa alkukemikaloinnin tehoa parannetaan ja hiekkasuodattimet tullaan korvamaan mixed bed-suodattimilla, joissa on suodatinhiekan lisäksi kalkkikivirouhetta. Mixed bed-suodattimien on todettu poistavan liukoista rautaa selkeytetystä vedestä tehokkaasti. Pitkäkosken laitoksella täydessä mittakaavassa tehdyssä tutkimuksessa rautareduktio mixed bed-suodatuksessa oli keskimäärin 94 % ja raudanpoistoteho pysyi tasaisena suodattimen pesuista riippumatta. (Zolas, 2010)

Hiekkasuodatetusta vedestä analysoidaan säännöllisesti pH, sameus, UV-absorbanssi, TOC ja rautapitoisuus. Vuoden 2011 analyysitulosten yhteenveto Pitkäkosken hiekkasuodatetusta vedestä on esitetty taulukossa 3.2.

Taulukko 3.2 Hiekkasuodatetun veden laatu Pitkäkoscikella vuonna 2011.

	keskiarvo	minimi	maksimi
pH	7,28	6,94	7,68
sameus (FNU)	0,217	0,050	1,48
UV-absorbanssi	0,040	0,024	0,050
TOC (mg/l)	2,3	1,9	2,6
rauta (µg/l)	102	<25	230

Vantaanjokijaksolla hiekkasuodatetusta vedestä tehtyjen mikrobiologisten analyysien perusteella voidaan todeta, että indikaattoribakteereita on hiekkasuodatetussa vedessä hyvin harvoin. Päijänteen vedessä on Vantaanjokea huomattavasti vähemmän bakteere-

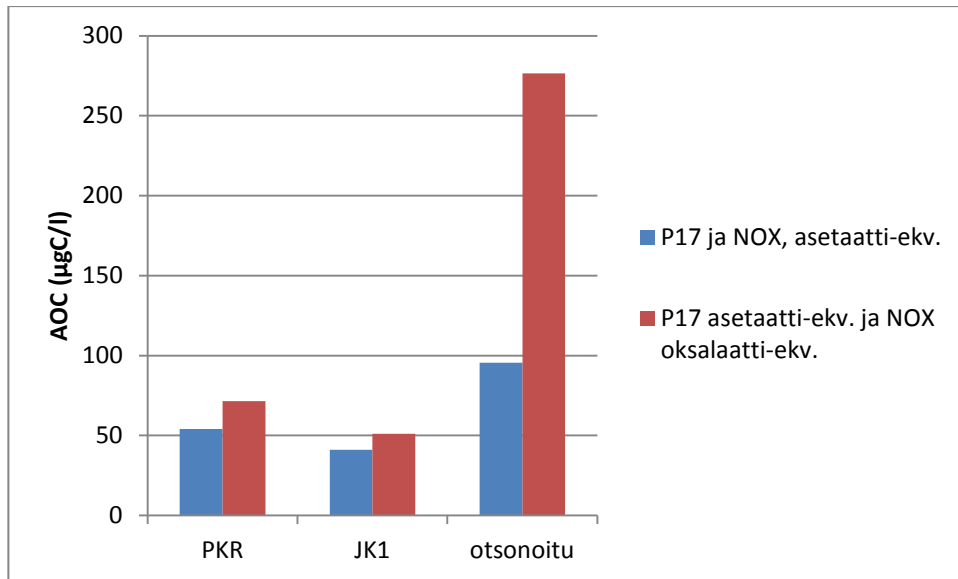
ja. Pitkälkosken hiekkasuodatetusta vedestä tehtiin suuntaa-antavat R2A- eli kokonaisbakteeripitoisuusmääritykset 5.10.2012 ja 8.10.2012. Kokonaisbakteeripitoisuus oli 1300 ja 582 pmy/ml vastaavasti. Suodatetusta vedestä ei ole tarkoitukseenmukaista analysoida kokonaisbakteeripitoisuutta säännöllisesti, sillä se vaihtelee eri suodattimien välillä ja riippuu suodatinten pesuista.

Otsonoidusta vedestä analysoidaan säännöllisesti pH, sameus, UV-absorbanssi ja kokonaisbakteeripitoisuus (R2A). Taulukossa 3.3 on esitetty yhteenveto vuoden 2011 analyysituloksista Pitkälkosken otsonoidusta vedestä. Otsonointi ei juuri vaikuta veden sameusarvoon, joka on keskimäärin lähes sama kuin hiekkasuodatetussa vedessä. UV-absorbanssin vähenemisestä sen sijaan huomataan, että otsoni hajottaa UV-valoa 254 nanometrin aallonpituudella absorboivia yhdisteitä, jotka ovat todennäköisesti pääosin aromaattisia. Otsonoinnin jälkeen veteen lisätään hiilidioksidia, mikä laskee veden pH:ta. Kokonaisbakteeripitoisuus laskee otsonoinnissa pääsääntöisesti alle määritysrajan. Valtaosassa näytteistä vuonna 2011 kokonaisbakteeripitoisuus oli alle määritysrajan (<10 pmy/ml).

Taulukko 3.3 Otsonoidun veden laatu Pitkälkoskella vuonna 2011.

	keskiarvo	minimi	maksimi
pH	6,48	6,34	6,87
sameus (FNU)	0,213	0,079	0,84
UV-absorbanssi	0,025	0,017	0,035
R2A (pmy/ml)	29	<10	410

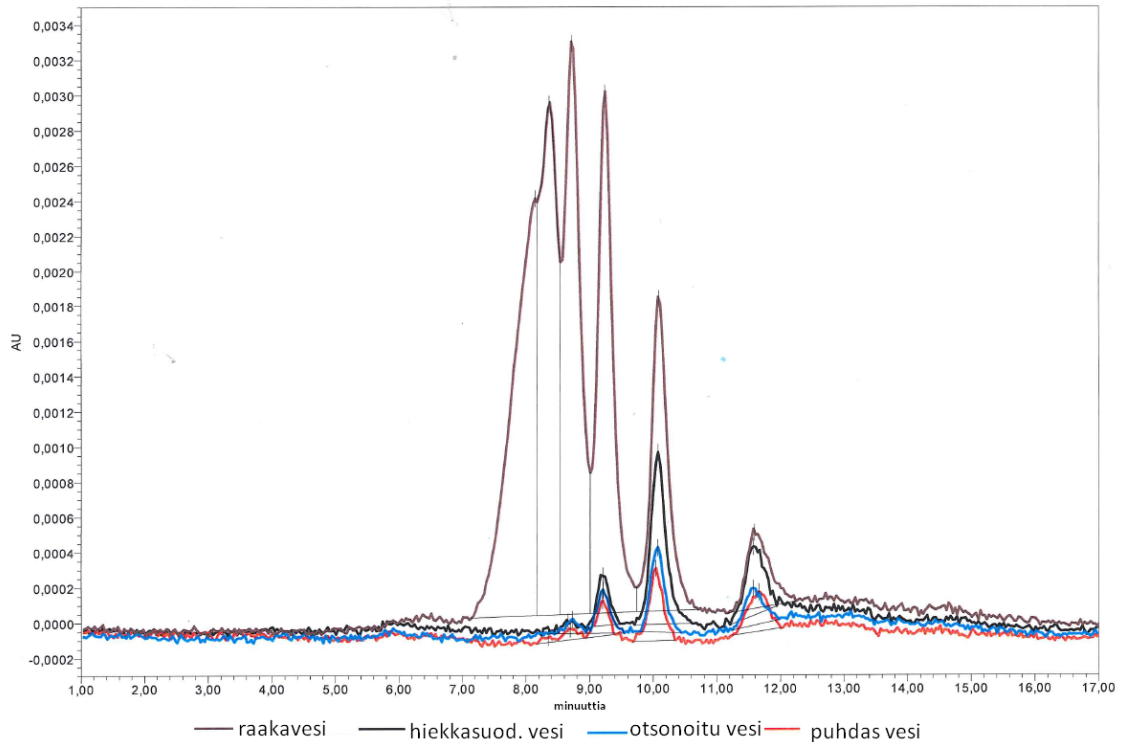
Otsonoinnin tiedetään pilkkovan orgaanista ainesta ja lisäävän mikrobeille käyttökelpoisen orgaanisen hiilen (AOC) määrää (Langlais et al. 1991, Matilainen et al. 2006, Vahala et al. 1998a). Kuvassa 3.6 on esitetty AOC-pitoisuus raakavedessä, ennen otsonointia ja otsonoinnin jälkeen kahden vuonna 2011 Pitkälkoskelta otetun näyte-erän keskiarvona. AOC-määritykset on tehty kahdella menetelmällä: standardoimalla *Pseudomonas P17*- ja *Aquaspirillum NOX* -bakteerien kasvu käyttäen natriumasetaattia mallisubstraattina sekä standardoimalla P17 natriumasetaattia käyttämällä ja NOX natriumoksulaattia käyttämällä.



Kuva 3.6 AOC:n muodostuminen otsonoinnissa. Mikrobeille käyttökelpoinen hiili Pitkäkösken raakavedessä, hiekkasuodatetussa vedessä (jälkikemikaloinnin jälkeen) sekä otsonoidussa vedessä.

Molemmilla menetelmillä ilmoitettuna havaitaan selvä AOC-pitoisuuden kasvu otsonoinnissa hiekkasuodatettuun, jälkikemikaloituun veteen verrattuna. Molempien mikrobien asetaattistandardoinnilla määritetyn tuloksen mukaan AOC noin kaksinkertaistuu otsonoinnissa, ja toisella menetelmällä määritetyn tuloksen mukaan AOC yli viisinkertaistuu. Tulokset vastaavat Vahalan et al. (1998a) tuloksia, joissa otsonoinnin havaittiin lisäävän AOC-P17 määrää 10–700 % ja AOC-NOX määrää 300–3700 %. Suurin mahdollinen AOC-muodostus saavutettiin otsoniannoksella 0,4-0,5 mgO₃/mgTOC. AOC:ta muodostuu tehokkaammin kontaktiajan ollessa lyhyt (Vahala et al. 1998b). Pitkäkösken ja Vanhankaupungin laitoksella otsoniannos on noin 0,3-0,4 mgO₃/mgTOC. Kontaktiaika määräytyy virtaaman perusteella.

Korkean erotuskyvyn nestekromatografia (HPSEC) perustuu erikokoisten molekyylien läpäisynepeuteen geelikolonissa. Suuret molekyylit eluotuvat nopeammin kuin pienet molekyylit, jotka tunkeutuvat geelin huokosiin viipyen geelissä pidempään. Kromatogrammin piikkien eluotumisajoista voidaan päätellä vedessä olevien yhdisteiden molekyylit ja piikkien korkeudesta kunkin yhdisteen määrä. Organisen aineen kokonaismäärä voidaan ilmoittaa piikkien korkeuksien summana (SOPH). Kuvassa 3.7 on esitetty HPSEC-kromatogrammit Pitkäkösken raakavedestä (ruskea viiva), hiekkasuodatusta vedestä (musta viiva), otsonoidusta vedestä (sininen viiva) ja puhtaasta lähtevästä vedestä (punainen viiva). Kromatogrammeista havaitaan selvästi että suurin osa raakaveden suurimolekyylisistä NOM-yhdisteistä poistuu prosessin alkupäässä, sillä hiekkasuodatetun veden kromatogrammista puuttuu suurin osa raakavesikromatogrammissa havaittavista piikeistä. Raakaveden SOPH-arvosta 85 % on poistunut hiekkasuodatettuun veteen verrattuna.



Kuva 3.7 Raakaveden, hiekkasuodatetun ja otsonoidun veden sekä puhtaan veden HPSEC-kromatogrammit. Näytteet on otettu Pitkäläkosken laitoksen prosessista 13.1.2012.

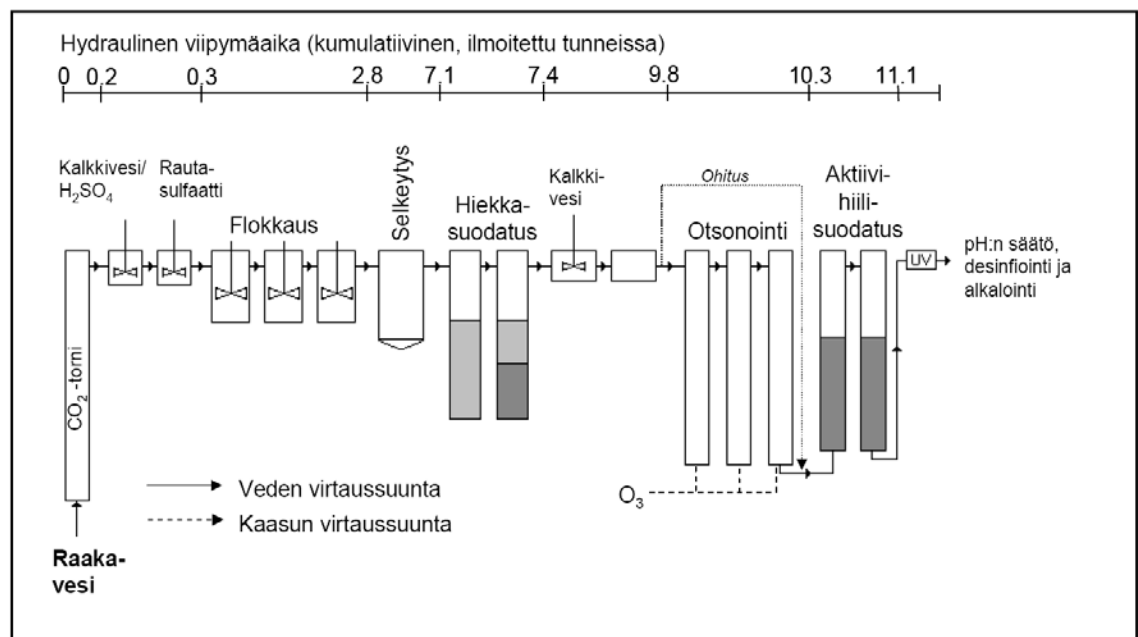
Otsonoinnissa SOPH-arvosta on poistunut edelleen noin 34 % hiekkasuodatettuun veteen verrattuna. Kromatogrammista havaitaan että pieni osa noin 9,1 minuutin kohdalla eluoituvista yhdisteistä on poistunut otsonoinnissa, sillä piikki on hieman matalampi kuin vastaava hiekkasuodatetun veden piikki. Noin 10 minuutin kohdalla eluoituvia yhdisteitä poistuu huomattavasti enemmän, samoin noin 11,5 minuutissa eluoituvia yhdisteitä. Raakaveden verrattuna otsonoidussa vedessä on 90 % vähemmän orgaanista ainetta. Aktiivihiilisuodatus ja UV-käsittely poistavat otsonoidun veden orgaanista ainesta vielä hieman. Kokonaisuudessaan raakaveden orgaanisesta aineesta on prosessissa poistunut yli 93 %. Molekyylikokojakauma ei muutu enää merkittävästi otsonoinnin jälkeen, kun otsonoidun veden kromatogrammia verrataan puhtaan veden kromatogrammiin.

Otsonointi ei poista merkittävästi orgaanista ainetta, vaan muuttaa sen laatua. Ketolan (2008) diplomityön tulosten mukaan otsonoinnissa veden TOC-pitoisuus ei juuri muutu, mutta UV-valoa absorboivia yhdisteitä poistuu ja HPSEC-analyysin mukaan keskikokoisten ja pienimolekyylisten yhdisteiden määrä vähenee. Vanhankaupungin laitoksen prosessi poistaa orgaanista ainetta samalla tavoin kuin Pitkäläkosken laitos.

4 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

4.1 Pitkäkosken koelaitos

Koeajot tehtiin Pitkäkoskella pilot -mittakaavan koelaitoksella. Koelaitos on Pitkäkosken prosessi pienoiskoossa, ja se sisältää kaikki samat prosessivaiheet kuin täyden mittakaavan prosessikin. Kuvassa 4.1 on esitetty koelaitoksen prosessin yksikköoperaatiot ja kemikaalilisäykset. Koelaitoksen maksimivirtaama on noin 200 litraa tunnissa, mutta tyypillinen virtaama koeajoissa on 100 litraa tunnissa. Koelaitoksen kahdesta identtisestä linjasta käytettiin tässä tutkimuksessa vain linjaa 2. Koelaitoksen on osittain automatisoitu ja prosessin ohjaukseen käytetään Metso DNAuse Client -ohjelmaa. Tämän tutkimuksen koeajoissa koelaitosta ajettiin vain otsonointiin asti. Otsonoitu vesi johdettiin viemäriin.



Kuva 4.1 Koelaitoksen prosessi. (Härkki 2007)

Raakavesi tulee koelaitokselle Päijännetunnelista. Tämän tutkimuksen koeajoissa käytettiin koelaitoksen kahta raakavesisäiliötä, joiden tilavuus on yhteensä 6 m³. Säiliöt täytettiin Päijännetunnelin vedellä ennen koeajon aloittamista ja niitä täydennettiin tarvittaessa ajon aikana. Säiliöstä vesi pumpattiin Prominent Spectra 6/300 GB -ruuvipumpulla koelaitoksen prosessiin. Ensimmäinen prosessivaihe on hiilidioksidin syöttö, mutta sitä ei tämän tutkimuksen koeajoissa käytetty. Alkukemikaloinnissa veteen lisättiin saostuskemikaalina hapotettua ferrisulfaattia (Kemira PIX-322) ja kalkki-

vettä pH:n säätökemikaalina. Koelaitoksella käytetty ferriannos 60 g/m^3 oli hieman suurempi kuin täyden mittakaavan prosessissa. Näin pyrittiin varmistamaan saostuksen ja selkeytyksen toiminta. Alkukalkin syöttöä ohjaavaksi pH-arvoksi asetettiin 4,7.

Alkukemikaloinnista vesi kulkee kolmen hämmennysaltaan kautta edelleen pysytelkeyttimeen, jonka pintakuorma on 0,41 metriä tunnissa. Suodatuksessa materiaalina käytettiin raekooltaan 0,5-1,0 mm hiekkaa. Hiekkapatjan korkeus oli noin 0,8 metriä ja suodattimen pintakuorma 2,5 metriä tunnissa. Vaihtoehtoista 2-kerrossuodatinta (kuvassa 4.1) ei käytetty. Hiekkasuodatetun veden pH nostettiin kalkkivedellä noin 7,2:n ensimmäisessä jälkikemikalointialtaassa. Jälkikemikaloinnin jälkeen on vielä jälkiviipymäallas joka koostuu kahdesta eripituisesta rinnakkaisesta altaasta.

Jälkiviipymäaltaista vesi pumpattiin Prominent Meta HM 20–90 -kalvopumpulla otsonointitorneihin. Otsonin imeytystornit ovat 4 metriä korkeita ja halkaisijaltaan 80 millimetriä. Torneja on kolme sarjassa. Kaasu syötetään veteen tornien pohjassa olevien sintterien kautta ja kaasun syöttö ohjataan rotametrien avulla yhteen, kahteen tai kaikkiin kolmeen torniin. Tämän tutkimuksen kokeissa kaasua syötettiin ensimmäiseen otsonointitorniin. Ensimmäinen torni toimii täyssekkoitusreaktorina (CSTR) sekä kaasun että vesivirtauksen suhteen. Kahdessa jälkimmäisessä tornissa otsonin annettiin reagoida ja otsonipitoisuuden laskea. Niissä otsonipitoisen veden virtaus oli jatkuvaa, mutta kaasua ei syötetty. Kunkin tornin pohjassa on näytteenottohana.

Otsoni valmistetaan kuivatusta ilmasta Argentox GLX 4 -otsonaattorilla. Kaasun otsonipitoisuutta säädetään otsonaattorin kehitysännitettä muuttamalla. Maksimituotto on 2 grammaa otsonia tunnissa. Otsonaattorin kompressori on Thomas EGH-610B ja otsonoitavan ilman kosteuden valvontaan käytettävä ilman kastepistemittari SHAW OEM II LS. Syöttökaasun otsonipitoisuuden määrittämistä varten on erillinen näytteenottojärjestely johon kuuluu 3 aktiivihiiliastian ja kaasukello. Ylimääräinen reagoimaton otsoni hajotetaan aktiivihiilipatruunalla. Kuten täyden mittakaavan prosessissa, myös koelaitoksella otsoniannoksella tarkoitetaan syötetyn otsonin määrää, sillä poistokaasun otsonipitoisuutta ei voida nykyisin järjestelyin mitata. Tämä on otettava huomioon koelaitoksen tulosten vertailussa esimerkiksi kirjallisuusarvoihin.

Otsonoinnin jälkeen vesi valuu tilavuudeltaan noin 17 litran välisäiliöön, josta se pumpataan kolmannessa kerroksessa sijaitsevan säiliön kautta ensimmäiseen aktiivihiilisuodattimeen. Aktiivihiilisuodattimia on koelaitoksella kaksi kappaletta sarjassa. Veden virtaussuunta on 1. suodattimessa alhaalta ylös ja 2. suodattimessa ylhäältä alas. Yhden suodattimen EBCT on noin 20 min. Hiilisuodatuksen jälkeen vesi voidaan vielä UV -desinfioida. Lopuksi veteen lisätään natriumhypokloriittia ja ammoniakkaa, jotka muodostavat ammoniumkloridia. Kovuuden ja alkaliteetin nostamiseksi lisätään vielä kalkkia ja natriumkarbonaattiliuosta. (Calonius & Zolas 2009) Tässä tutkimuksessa aktiivihiilisuodattimia, UV-desinfiointilamppua ja jälkikemikalointia ei käytetty, vaan otsonoitu vesi johdettiin välisäiliöstä viemäriin. Koeajojen ajaksi koelaitoksen lämpötila säädettiin ilmastoinnilla 15–16 asteeseen. Taulukossa 4.1 on esitetty koelaitoksella tässä tutkimuksessa tehdyt koeajot.

Taulukko 4.1 Lista koeajoista.

ajankohta	koe	käytetty vesi	muuta	otsonointi
9. –13.7.2012	merkkiainekoe	koelaitoksen hiekkasuodatettu vesi	natriumfluoridin syöttö	ei päällä
23.–27.7.2012	desinfioinnin esikoe	koelaitoksen hiekkasuodatettu vesi	<i>C. perfringens</i> - ja enterokokkisuspension syöttö	ei päällä
8.8.2012	desinfiointikoe 1	koelaitoksen hiekkasuodatettu vesi	<i>C. perfringens</i> -suspension syöttö	otsonijäännös n.0,1 mg/l
9.8.2012	desinfiointikoe 2	koelaitoksen hiekkasuodatettu vesi	<i>C. perfringens</i> -suspension syöttö	otsonijäännös n.0,2 mg/l
27.9.2012	desinfiointikoe 3	prosessin hiekkasuodatettu vesi	<i>C. perfringens</i> -suspension syöttö	otsonijäännös n.0,1 mg/l

4.2 Merkkiainekokeet

Merkkiainekokeita suositellaan tehtäväksi desinfioinnin kontaktiajan ja edelleen CT-arvon määrittämiseksi vedenpuhdistusprosessissa. CT-arvon laskemisessa käytetyn kontaktiajan tulisi olla se viipymäaika jonka kuluessa ensimmäiset 10 prosenttia käsiteltävästä virtaamasta on virrannut kontaktialtaan läpi ja 90 prosenttia vedestä on edelleen kontaktissa desinfioivan aineen kanssa. Tästä kontaktiajasta käytetään merkintää T_{10} . Merkkiainekokeiden avulla voidaan määrittää altaan läpi kulkevan virtaaman profiili ajan funktiona eli altaan viipymäaikajakauman (residence time distribution, RTD). (US EPA 1991, 2010)

4.2.1 Merkkiainekokeen periaate

Käytetyssä menetelmässä (step-dose method) merkkiainetta syötetään kontaktoriin menevään veteen vakioannoksena kokeen ajan, ja veden virtaama pyritään pitämään vakiona. Merkkiaineen pitoisuutta kontaktialtaan jälkeisessä näytteenottopisteessä seurataan, kunnes se saavuttaa syöttökonsentraation ja pysyy vakiona. Tällöin 100 prosenttia virtaamasta on saavuttanut näytteenottopisteen. Näytemäärän pitäisi olla mahdollisimman suuri, jotta viipymäaikajakauma voidaan arvioida mahdollisimman tarkasti. Käytännön syyt asettavat kuitenkin omat rajoituksensa näytteiden määrälle. Näytteitä voidaan ottaa epätasaisin aikavälein keskittyen pitoisuuden muutoskohtiin. Kokeen aikana tulisi ottaa taustapitoisuusnäytteitä ennen merkkiaineen syöttöpistettä. Taustanäytteiden lukumäärän olisi hyvä olla ainakin 20 prosenttia varsinaisesta näytemäärästä. (US EPA 1991, 2010)

Merkkiainekokeita tulisi tehdä vähintään kahdella eri virtaamalla, sillä on mahdollista että kontaktitornien hydrodynaaminen tehokkuus vaihtelee virtausnopeuden funktiona. Parhaassa tapauksessa merkkiainekokeita tehtäisiin ainakin neljällä virtaamalla

jotka käsittävät koko virtaamavaihtelun skaalan pienimmästä mahdollisesta suurimpaan mahdolliseen virtaamaan. (US EPA 1991, 2010)

Merkkiaineena käytettävän kemikaalin tulisi olla helposti saatavilla, muuttumaton prosessissa, helposti mitattavissa ja talousvesikäyttöön hyväksyttäviä. Yleisimpiä merkkiaineita ovat kloridi, fluoridi ja litium. Fluoresoivana merkkiaineena voidaan käyttää rodamiinia. (US EPA 1991, 2010)

Merkkiainedataa analysoimalla voidaan laskea veden keskimääräinen viipymä otsonikontaktorissa, veden viipymän kumulatiivinen jakaumafunktio sekä viipymäaikajakauma. Laskennan vaiheet on kuvattu yhtälöissä 37–33.

Tehokas konsentraatio C_i lasketaan vähentämällä kunkin datapisteen fluoridikon-sentraatiosta keskimääräinen fluoridin taustapitoisuus. Merkkiainekokeen lopussa saatu maksimikonsentraatio C_{avg_max} voidaan määrittää laskemalla yhteen kunkin aikapisteen tehokkaan konsentraation muutos edelliseen aikapisteeseen verrattuna

$$C_{avg_max} = \int dC \cong \sum_i \Delta C_i, \quad (27)$$

missä $C_i = C_i - C_{i-1}$. Keskimääräinen viipymä t_m saadaan edelleen kertomalla tehokkaan konsentraation muutos kunkin datapisteen ajalla, ja jakamalla tämä arvo maksimikonsentraatiolla:

$$t_m = \frac{\int t dC}{\int dC} \cong \frac{\sum t_i \Delta C_i}{\sum \Delta C_i}. \quad (28)$$

Viipymän kumulatiivinen jakaumafunktio F lasketaan tehokkaan konsentraation ja yhtälöstä 35 lasketun merkkiaineannoksen suhteena kussakin datapisteessä:

$$F = \frac{C_i}{C_{avg_max}}. \quad (29)$$

Kumulatiivista jakaumaa voidaan käyttää CT-laskennassa käytettävän kontaktiajan T_{10} määrittämiseen. Viipymä voidaan määrittää laskennallisesti kehittämällä puolilogaritminen kuvaaja dimensiottomista F -arvoista kussakin datapisteessä kuluneen ajan ja hydraulisen viipymän suhteen funktiona, ja sovittamalla siihen suora. Lineaarisen regression avulla voidaan määrittellä kulmakerroin ja leikkauspiste suoralle

$$\log_{10}(1 - F) = m \left(\frac{t}{HDT} \right) + b, \quad (30)$$

missä t on kokeen alusta kulunut aika ja HDT (hydraulic detention time) teoreettinen viipymäaika. Datapisteet joissa F -arvo oli suurempi kuin 1, jätettiin analyysin ulkopuolelle. Yhtälöstä 39 voidaan ratkaista T_{10} asettamalla $F=0,1$

$$\frac{T_{10}}{HDT} = (\log_{10}(1 - 0,1) - b)/m. \quad (31)$$

Datan tilastollista soveltuvuutta pienimmän neliösumman menetelmällä määritettyyn suoraan voidaan arvioida korrelaatiokerroin r^2 avulla. Korrelaatiokerroin osoittaa kuinka hyvin regressioanalyysin tuloksena saatu suoran yhtälö pystyy selittämään muuttujien välisen suhteen. r^2 saa arvoja välillä 0...1. Arvon ollessa 1 otoksen korrelaatio on täydellinen.

Viipymäaikajakaumat (RTD) tai poistumisaikajakaumat E (exit age distribution) saadaan laskettua merkkiainekokeissa määritetyistä kumulatiivisista jakaumista:

$$E = \frac{dF}{dt}. \quad (32)$$

E -arvo lasketaan jokaiselle datapisteelle F -arvon muutoksena seuraavaan aikapisteeseen nähden:

$$E_i = \frac{\Delta F_i}{\Delta t_i} \approx \frac{F_{i+1} - F_i}{t_{i+1} - t_i}. \quad (33)$$

Viipymäaikajakauman kuvaajasta (E -arvot ajan funktiona) nähdään suoraan se ajanhetki, jona vesi alkaa virrata ulos kontaktorista. Jakauman piikki ilmaisee veden keski-
viipymääjan.

4.2.2 Koelaitoksella tehdyt merkkiainekokeet

Koelaitoksella tehdyissä merkkiainekokeissa haluttiin selvittää veden viipymä otsonointitorneissa. Viipymäaikoja määritettiin kolmessa pisteessä: otsonoinnin alusta 2. otsonointitorniin (OT2), josta otsonijäännös yleensä mitataan; alusta 3. otsonointitorniin (OT3) eli otsonoinnin kokonaisviipymä, sekä otsonoidun veden välisäiliöstä, jossa otsonijäännöstä voi olla vielä jäljellä vedessä. Merkkiainekokeita tehtiin kolmella eri virtaamalla: minimivirtaamalla 50 litraa tunnissa, tyypillisellä virtaamalla 100 litraa tunnissa ja maksimivirtaamalla 190 litraa tunnissa. Virtaama ei kuitenkaan ole sama koko prosessin ajan, ja otsonoitavan veden virtaama merkkiainekokeissa oli vastaavasti noin 45 l/h, 98 l/h ja 113 l/h.

Koelaitos käynnistettiin maanantaina 10.7.2012 virtaamalla 190 l/h, ja ensimmäisen kokeen näytteet otettiin seuraavana päivänä. Veden virtaama saatiin tarkistettua mittamalla välisäiliön viemäriputkesta tuleva virtaama. Näytteenoton jälkeen virtaama laskettiin noin 100 litraan tunnissa. Toisen kokeen näytteet otettiin keskiviikkona, ja virtaama laskettiin näytteenoton jälkeen noin 50 litraan tunnissa. Torstaina otettiin viimeisen kokeen näytteet. Perjantaina koelaitoksen prosessi ajettiin alas. Otsonaattorin kehitysjännite ei ollut kokeiden aikana kytkettynä.

Merkkiaineena käytettiin natriumfluoridia (NaF), joka liuotettiin ultrapuhtaaseen veteen. Natriumfluoridiliuos syötettiin letkupumpulla hiekkasuodatetun veden pumpun

imuputkeen jälkiviipymäaltaan pidemmän osan puolelta. Letkupumpun tuotto oli 600 ml/h. Kokeen kesto oli kussakin kokeessa noin 2 kertaa otsonoinnin teoreettisen kokonaisviipymän verran. Taulukossa 4.2 on esitetty merkkiainekokeiden lähtötiedot ja teoreettiset viipymääjat kullekin osiolle.

Näytteitä otettiin OT2:n ja OT3:n pohjan näytteenottohanoista sekä välisäiliön viemäriputkesta 1-20 minuutin välein niin että näytteenottoväli oli tihein laskennallisen viipymääjan ympärillä. Kokeiden aikana otettiin myös taustapitoisuusnäytteitä jälkiviipymäaltaasta sekä syöttöannosnäytteitä suodatetun veden pumpun yläpuolella olevasta näytteenottohanasta. Tarkat näytteenottoajat on esitetty liitteessä 1. Näytteenoton aikana 98 ja 45 l/h virtaamalla havaittiin selvää vaihtelua virtaamassa. Tämä johtui suuresta näytemäärästä virtaamaan nähden.

Näytteiden fluoridipitoisuudet analysoitiin Thermo Orion 920A -ionimittarilla potentiometrisesti Orion 94-09 -fluoridielektrodia ja Orion 90-01 -vertailuelektrodia käyttäen. Menetelmä perustuu standardiin SFS 3027:1976. Määritykset tehtiin saman viikon aikana jona näytteet otettiin.

Taulukko 4.2 Merkkiainekokeiden lähtötiedot. Teoreettinen viipymäaika HDT on laskettu otsonoitavan veden virtaaman ja kontaktitilavuuden suhteena.

koepvm	virtaama	näytteen- ottopiste	tilavuus	teoreettinen viipymäaika	teoreettinen viipymäaika otsonoinnin alusta	kokeen kesto	NaF-liuoksen konsentraatio	näytemäärä	tausta- näytteiden lkm
	Q (l/h)		V (m ³)	HDT (min)	ΣHDT (min)	(min)	(mg/l)	(kpl)	(kpl)
12.7. 2012	45	OT2	0,020	26,8	53,6	163	350	20	8
		OT3	0,020	26,8	80,4			25	
		välisäiliö	0,017	22,7	103,1			15	
11.7. 2012	98	OT2	0,020	12,3	24,6	73	500	17	6
		OT3	0,020	12,3	36,9			17	
		välisäiliö	0,017	10,4	47,3			10	
10.7. 2012	113	OT2	0,020	10,7	21,4	53	700	13	5
		OT3	0,020	10,7	32,0			13	
		välisäiliö	0,017	9,0	41,1			8	

4.3 Desinfiointikokeet

Desinfiointikokeiden tarkoituksena oli selvittää tarvittava otsoniannos riittävän desinfiointitehon saavuttamiseksi. Desinfiointikokeissa hiekkasuodatettuun veteen syötettiin *Clostridium perfringens* -bakteerisuspensiota. Bakteerit kasvatettiin Metropolilabissa Viikissä. Ympäri valmistettiin kasvattamalla anaerobisesti *C. perfringens* ATCC 13124 10 millilitrassa BHI-lientä noin 24 tunnin ajan. Bakteerien kantaliuos laimennettiin anaerobiliuoksella halutulle pitoisuustasolle.

4.3.1 Desinfiointikokeiden kuvaus

Desinfiointikokeissa 1 ja 2 koelaitosta ajettiin virtaamalla 100 l/h, ja otsonoidun veden virtaamaksi mitattiin noin 93–94 l/h. Raakavetenä käytettiin Päijännetunnelin vettä. Ferrisulfaattia syötettiin alkukemikalointialtaaseen 192 ml/h, joka vastaa rauta-annosta 60 g/m^3 . Saostus tapahtui pH:ssa 4,7. Otsonoitavan veden pH:ta nostettiin kalkkivedellä, ja se oli kokeen aikana 7,3–7,4. Desinfiointikokeet 1 ja 2 kestivät 2 tuntia, kokeen kolme kesto oli 1,25 tuntia. Desinfiointikokeessa 3 käytettiin Pitkäkosken prosessin hiekkasuodatettua vettä, jota johdettiin koelaitokselle jälkikemikalointialtaaseen 1 noin 100 l/h. Koelaitoksen prosessin alkupää ei ollut käytössä. Hiekkasuodatetun veden pH nostettiin kalkkivedellä arvoon 7,2. Kaikissa kokeissa otsonia syötettiin 1. otsonointitorniin ja otsonijäännös mitattiin 2. tornista. Desinfiointikokeiden lähtötiedot on esitetty taulukossa 4.3.

Alustavasti tarkasteltavaksi bakteeriksi valittiin *Clostridium perfringens*. Se on itiölinen bakteeri, joka kestää otsonia paremmin kuin useimmat muut bakteerit, kuten edellä taulukossa 2.2 on esitetty.

Taulukko 4.3 Desinfiointikokeiden lähtötiedot. Otsonaattorin kehitysjännite, koelaitoksen lämpötila, syöttökaasun virtaama, otsonijäännös tornissa 2, keskimääräinen syöttökaasun otsonipitoisuus ja otsoniannos vesikuutiota kohti. *Kaasun otsonipitoisuus, annos ja kehitysjännite kokeen alussa. Oletetut bakteeripitoisuudet on laskettu kantaliuoksen pitoisuuden perusteella.

	Desinfiointikoe 1*	Desinfiointikoe 2	Desinfiointikoe 3
U (V)	3,77	4,12	3,47
T (°C)	16	16,5	16
Q _g (l/min)	0,95	0,95	0,95
C (mg/l)	0,14	0,24	0,12
C _g (g/m ³)	1,4	3,1	1,5
annos (g/m ³)	0,9	1,9	0,9
syöttösuspension teoreettinen pitoisuus (pmy/ml)	2820	3000	280000
teoreettinen bakteeripitoisuus vedessä (pmy/100ml)	1692	1800	168000

Esikoe

Desinfioinnin esikoe tehtiin ennen varsinaisten kokeiden aloittamista ja siinä selvitettiin kahden bakteerin soveltuvuutta desinfiointikokeisiin. Testattavat bakteerit olivat *Enterococcus faecalis* ja *Clostridium perfringens*. Kokeessa otsonaattorin kehitysjännite ei ollut päällä, eikä veteen syötetty myöskään ilmaa, sillä *C. perfringens* on anaerobinen bakteeri. Kokeen tarkoituksena oli ainoastaan tutkia selviävätkö bakteerit hengissä koejärjestelyssä. Molemmista kasvatettiin laboratoriossa kantaliuokset, joiden bakteeripi-

toisuus oli tasolla 10^4 pmy/ml. Bakteerien kantaliuoksista laimennettiin syöttösuspensio, johon tuli molempia kantaliuoksia 12,5 ml ja 2,5 litraa peptonia sisältävää puskuriliuosta. Tällöin syöttösuspension laskennalliseksi pitoisuudeksi saatiin 50 pmy/ml kumpaakin bakteeria. Syöttösuspensiota pumpattiin letkupumpulla suodatetun veden pumpun imuputkeen 600 ml tunnissa. Koelaitosta ajettiin noin 50 l/h virtaamalla. Veden bakteeripitoisuus oli tällöin laskennallisesti 60 pmy/100ml kumpaakin bakteeria. Näytteitä otettiin suodatetun veden pumpun yläpuolella olevasta näytteenottohanasta sekä 3. otsonointitornin näytteenottohanasta. Lisäksi syöttösuspensiosta otettiin kertakäyttöpipetillä näytteitä kokeen kuluessa. Kokeen kesto oli 180 minuuttia, jonka jälkeen näytteet vietiin laboratorioon ja analysoitiin.

Desinfiointikoe 1

Desinfiointikokeessa 1 otsonaattorin kehitysjännite säädettiin 3,77 volttiin, jolloin otsonijännös tornissa 2 ennen bakteerisuspension syötön aloittamista oli noin 0,1 mg/l. 56 minuuttia kokeen alkamisesta kehitysjännitettä nostettiin 3,77 voltista 4,21 volttiin. 90 minuuttia kokeen alkamisesta kehitysjännitettä nostettiin edelleen 4,91 volttiin. Syöttösuspensio laimennettiin kantaliuoksesta jonka bakteeripitoisuus oli tasolla 10^4 pmy/ml. Kantaliuosta lisättiin 150 ml ja laimennettiin 2,5 litraksi. Laimennusliuos oli happea pelkistävää L-kysteiiniä sisältävää anaerobiliuosta, joka vähentää hapen inhiboivaa vaikutusta anaerobiseen *C. perfringensin*.

Desinfiointikoe 2

Desinfiointikokeessa 2 otsonaattorin kehitysjännite säädettiin 4,12 volttiin, jolloin otsonijännös tornissa 2 ennen bakteerisuspension syötön aloittamista oli noin 0,2 mg/l. Syöttösuspensio laimennettiin samoin kuin desinfiointikokeessa 1, mutta laimennusliuos oli peptonia sisältävää laimennosliuosta, joka ei vähennä hapen vaikutusta *C. perfringensin*. Laboratoriotesteissä kuitenkin todettiin bakteerien säilyvän yhtä hyvin peptoniliuoksessa kuin anaerobiliuoksessakin.

Desinfiointikoe 3

Desinfiointikokeessa 3 käytettiin koelaitoksen jälkikemikalointialtaaseen prosessista johdettua hiekkasuodatettua vettä, joka on koelaitoksella puhdistettua vettä tasalaatuisempaa. pH:n säätö arvoon 7,3 tehtiin koelaitoksella. Otsonaattorin kehitysjännite säädettiin 3,47 volttiin, jolloin otsonijännös 2. tornissa oli noin 0,1 mg/l. Syöttösuspension bakteeripitoisuutta lisättiin aiempiin kokeisiin nähden tarkempien inaktivaatiotulosten saamiseksi. Kantaliuoksen bakteeripitoisuus oli tasolla 10^5 pmy/ml. Syöttösuspensioon lisättiin 600 ml kantaliuosta ja 900 ml peptoniliuosta. Kokeen kesto ja näytemäärää pienennettiin näytteiden heikon säilyvyyden takia.

4.3.2 Näytteenotto ja analyysimenetelmät

Bakteerinäytteitä otettiin suodatetun veden pumpun yläpuolelta, otsonointitornista 2 ja otsonointitornista 3. Näytteenotot oli ajoitettu niin että ne vastasivat merkkiainekokeessa määritettyjä keskimääräisiä viipymiä. Lisäksi syöttösuspensiosta otettiin näytteet syötön alussa, puolivälissä ja lopussa. Kaikki bakteerinäytteet otettiin steriloituihin lasipulloihin ja toimitettiin välittömästi kokeen päätyttyä analysoitavaksi Metropolilabiin. *Clostridium perfringens* määritettiin Sosiaali- ja terveystieteiden tutkimuskeskuksen STM 461/2000 mukaisella menetelmällä, jossa vesi kalvosuodatetaan ja kalvoa inkuboidaan anaerobisesti 44 asteen lämpötilassa 21 tunnin ajan.

Veden laatu näytteitä otettiin ennen bakteerisyötön aloittamista ja sen aikana. Näytteet otettiin samoista pisteistä kuin bakteerinäytteetkin ja ne oli ajoitettu viipymäaikoja vastaaviksi. Näytteistä analysoitiin pH, sameus ja UV-absorbanssi Pitkälän käyttölaboratoriossa. TOC- ja rautanäytteet otettiin happopestyihin pulloihin ja toimitettiin analysoitavaksi Metropolilabiin. Kokonaismikrobipitoisuus määritettiin myös Metropolilabissa R2A-alustalla. Veden lämpötila mitattiin kokeiden aikana muutamia kertoja suodatetusta vedestä ja otsonoidusta vedestä.

pH-määritys perustuu standardiin SFS 3021:1979. pH mitattiin elektronisella pH-mittarilla, jossa on lämpötilakompensointi. Mittauksissa käytettiin yhdistelmä pH-lasielektrodi (Aqatrode Plus/Metrohm), jossa on täyttöliuoksena 3M KCl. pH-mittari kalibroidaan päivittäin.

Sameusmääritys perustuu standardiin SFS-EN 7027:2000 ja HACH 2100AN-laitteen käyttöohjeeseen. Sameudella tarkoitetaan nesteen läpinäkyvyyttä, jota liukenevien aine heikentää. Sameusmittari mittaa hiukkasista sironnutta tai niihin absorboitunutta valoa. Laitteen mitta-alue on normaalisti 0-1000 FNU ja tulokset ilmoitetaan 0,01 FNU tarkkuudella sameuden ollessa alle 0,99 FNU. Tätä suurempia sameuksia ei tämän tutkimuksen näytteissä esiintynyt. Menetelmän määrittäjäraja on 0,03 FNU ja mittausepävarmuus 15 %.

Vesinäytteiden UV-absorbanssi mitattiin spektrofotometrillä 254 nanometrin aallonpituudella. Menetelmä perustuu teoksen Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995) kappaleessa 5910 B esitettyihin ohjeisiin. UV-absorbanssi kuvaa 254 nm aallonpituudella valoa absorboivien orgaanisten yhdisteiden määrää vedessä.

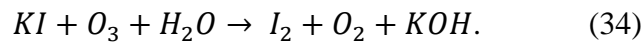
Rautapitoisuusmääritykset tehtiin Metropolilabissa standardin ISO-17294-2 mukaisesti ICP-MS-menetelmällä (Inductively coupled plasma mass spectrometry). Määrityksen mittausepävarmuus on 20 %.

TOC-määritykset tehtiin Metropolilabissa standardin SFS-EN 1484:1997 mukaisesti. Vedessä oleva orgaaninen hiili hapetetaan hiilidioksidiksi polttamalla se 680 °C:ssa. Epäorgaaninen hiili poistetaan kuplittamalla happamaksi tehdystä näytteestä. Määrityksen mittausepävarmuus on 15 %.

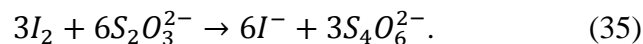
Kokonaispesäkeluku (R2A) tehtiin Metropolilabissa sisäiseen menetelmään perustuen. Näyte viljellään pintalevityksenä R2A-agarille ja kasvatetaan 22 asteen lämpöti-

lassa 7 vuorokauden ajan, jonka jälkeen alustalle muodostuneiden pesäkkeiden määrä lasketaan. Määrittäksessä näkyvät kaikki aerobiset bakteerit, hiivat ja homeet, jotka pysyvät muodostamaan pesäkkeitä käytetyllä elatusalustalla ja testiolosuhteissa. Kuitenkin vain osa näytteen mikrobeista tulee esiin menetelmän mukaisissa olosuhteissa.

Otsonijäännös otsonointitornissa 2 mitattiin ennen bakteerisuspension syötön aloittamista ja syöttökaasun otsonipitoisuus ennen koetta sekä 1-2 kertaa kokeen aikana. Otsonipitoisuudet määritettiin koelaitoksella jodometrisellä titrauksella. Menetelmä perustuu Kansainvälisen Otsoniyhdistyksen (International Ozone Association, IOA) julkaisemaan standardiin kaasun otsonipitoisuuden määrittämisestä (Masschelein et al. 1998). Standardista poiketen menetelmää on sovellettu myös vesinäytteen otsonipitoisuuden määrittämiseen. Kyseistä menetelmää käytetään Pitkälän ja Vanhankaupungin laitoksilla kontaktialtoiden otsonijäännöksen tarkistamiseen. Otsoni hapettaa jodidi-ionit (I⁻) vapaaksi jodiksi (I₂) reaktioyhtälön 34 mukaisesti.



Muodostuva jodi titrataan välittömästi natriumtiosulfaatilla vaalean keltaiseksi:



Titrauksen päätepistettä vahvistetaan lisäämällä tärkkelystä tai jodi-indikaattoria, jolloin liuos muuttuu tumman siniseksi. Liuos titrataan värittömäksi. Natriumtiosulfaatin kuluksista voidaan laskea otsonipitoisuus.

Kaasunäyte kuplitettiin pesupulloon, jossa oli 2 % kaliumjodidiliuosta. Kaasunäytteen tilavuus oli 0,5 dm³. Liuos tehtiin happamaksi lisäämällä siihen 10 ml 0,5 M rikkihappoa. Liuos titrattiin vaalean keltaiseksi 0,1 M natriumtiosulfaatilla, jonka jälkeen siihen lisättiin muutama tippa tärkkelystä titrauksen päätepisteen voimistamiseksi. Liuos titrattiin värittömäksi. Tulosten laskennassa kaasun tilavuus korjattiin ilmanpaineen ja lämpötilan huomioon ottavalla kertoimella NTP-olosuhteisiin. Kaasun otsonipitoisuus laskettiin IOA:n standardin mukaisesti. Menetelmän määrittämissuure on 0,1 mgO₃/l.

Vesinäytettä otettiin 500 ml ja siihen sekoitettiin lusikallinen kiinteää kaliumjodidia. Liuos titrattiin vaalean keltaiseksi 0,005M natriumtiosulfaatilla, jonka jälkeen siihen lisättiin spaattelillinen Iotec-jodi-indikaattoria ja titrattiin värittömäksi. Otsonijäännöspitoisuus laskettiin IOA:n standardin mukaisesti.

4.4 Raakaveden mikrobiologinen karakterisointi

Kuten kappaleessa 3.1 todettiin, Päijänteen veden mikrobiologinen laatu on erittäin hyvä. Raakaveden laatua kuitenkin seurataan ainoastaan *E. coli*n, koliformien ja heterotroffisten bakteerien määrittämisellä, joten tarkkaa tietoa veden laadusta ei muilta osin ole. Tässä tutkimuksessa tarkasteltiin kertaluontoisesti raakaveden mikrobiologista laatua laajemmin, jotta raakaveden desinfiointitarvetta voitaisiin arvioida.

Tutkimuksessa määritettiin raakavedestä useita pintavesissä mahdollisesti esiintyviä mikrobeja: *E. coli*, koliformiset bakteerit, *Clostridium perfringens*, *Giardia*, *Cryptosporidium*, *Salmonella*, kampylobakteerit ja norovirus. Määritykset tehtiin kahdesta näytteestä, joista toinen haettiin Asikkalan vedenottamolta ja toinen otettiin Pitkäkoskelta. Näytteet otettiin käyttämättömiin kymmenen litran muovikanistereihin ja näytteenotossa käytettiin muutenkin aiemmin käyttämättömiä, puhtaita välineitä. Kummankin näytteen tilavuus oli noin 80 litraa. Näytteet otettiin raakaveden lämpötilan ollessa noin 10 astetta, Asikkalasta 14.8.2012 ja Pitkäkoskelta 16.8.2012.

E. coli ja koliformiset bakteerit analysoitiin Colilert Quanti Tray-menetelmällä. *Clostridium perfringens* määritettiin litrasta raakavettä Sosiaali- ja terveystieteiden tutkimuskeskuksen STM 461/2000 kuvatuilla menetelmällä. *Giardia* ja *Cryptosporidium* määritettiin suodattamalla 30 litraa näytevetä ja erottamalla kystat Dynabeads GC-combo-menetelmällä. *Salmonella* määritettiin standardin ISO 19250:2010 mukaisella menetelmällä 5 litrasta näytevetä ja kampylobakteerit standardin ISO17995:2005 mukaisella menetelmällä niin ikään 5 litrasta näytevetä. Norovirusanalyysi tehtiin RT-PCR-menetelmällä (polymeraasiketjureaktio) 4 litrasta näytevetä. Analyysit tehtiin Metropolilabissa Viikissä, lukuun ottamatta norovirusanalyysiä joka tehtiin Helsingin yliopiston Elintarvikehygienian ja ympäristöterveyden osastolla.

4.5 Täyden mittakaavan otsonoinnin mallinnus

Veden virtausta, syöttökaasun liukenemista ja sekoittumista Pitkäkösken ja Vanhankaupungin otsonointiprosesseissa tutkittiin virtauslaskennan (CFD) avulla. Otsoni mallinnettiin inertiinä skalaarina, joka siirtyi kaasufaasista nestefaasiin. Suurin osa simuloinneista toteutettiin vakiotilan ratkaisuina. Täydessä mittakaavassa on hyvin hankalaa tehdä merkkiainekokeita, joten viipymäaikajakauman selvittämiseksi tehtiin myös aikariippuvia simulointeja. Virtausmallinnuksen teki Pasi Moilanen Process Flow Ltd Oy:stä. Simulointien pohjana olivat laitosten otsonoinnin kontaktialtoiden ja niiden jälkeisten kanavien geometriatiedot (kuvat 3.3 ja 3.4). Menetelmän etuna on se, että se perustuu suoraan perusfysiikkaan (aine- ja liikemäärätaseisiin), eikä käytä semiempiriisiä korrelaatioita. Virtausmallinnus mahdollistaa paikallisten vaihteluiden ja epäideaalisen sekoittumisen tarkastelun, mikä on selkeä parannus yleisesti mitoituksessa käytettyyn tulppavirtaus- ja ideaalisekoitusolettamiin. (Moilanen 2012b) Simulointien reunaehdot on esitetty taulukossa 4.4.

Taulukko 4.4 Vakiotilan simulointien lähtötiedot.

Kuplakoko	3 mm
Syöttökaasun otsonipitoisuus	10 %; 150 g/Nm ³
Osonia liukenee veteen	80 %
Otsonin tasapainopitoisuus (1 bar)	850 mg/l
Otsoniannos	0,7 g/m ³
Kaasun minimisyöttö	0,5 Nm ³ /h/diffuusori
VK, minimisyöttö/linja	11 Nm ³ /h
PK, minimisyöttö/linja	18 Nm ³ /h
Veden lämpötila	12 °C
Minimivirtaama	2000 m ³ /h
Maksimivirtaama	9000 m ³ /h

Simulointeja tehtiin molemmille laitoksille eri virtaamilla tapauksissa joissa käytetään yhtä tai kahta otsonointilinjaa. Vanhassakaupungissa tutkittiin linjaa, jonka virtaama on rajoitettu 4500 kuutioon tunnissa. Aikariippuvat mallinnukset tehtiin molemmilla laitoksilla maksimivirtaamalla 9000 m³/h kahta linjaa käyttäen. Tarkasteltavaksi lämpötilaksi valittiin veden maksimilämpötila 12 °C, sillä otsonin liukoisuus veteen pienenee lämpötilan noustessa. Otsonin tasapainoliukoisuus 12-asteiseen veteen on 0,85 kgO₃/m³ (Morris 1988). Pitkäkoscella ja Vanhassakaupungissa syötetty otsonimäärä on kuitenkin niin pieni tasapainopitoisuuteen verrattuna, että simuloinneissa ei saavutettu saturaatiota missään vaiheessa ja aineensiiirtoa rajoitti ainoastaan kaasu-nestetasapaino (Moilanen 2012b).

Virtausmallinnuksessa vesi oletettiin jatkuvaksi, vakio-*lämpötiläiseksi* ja kokoonpuristumattomaksi nesteeksi. Kaasufaasi puolestaan koostuu pyöreistä samankokoisista kaasukuplista. Otsonin oletettiin hakeutuvan tasapainoon kaasun ja nesteen välillä, mutta olevan muuten inerti merkkiaine. Otsonin kemiallisia reaktioita vesifaasissa ei siis mallinnettu. Vakiotilan simuloinneista saadaan tuloksena keskiarvoistettu virtaus ja pitoisuuskenttä, ja aikariippuvista simuloinneista kaasun viipymäaikajakauma. (Moilanen 2012)

Aineensiiirtonopeutta mallinnettiin Higbien penetraatioteorialla yksittäiselle kaasukuplalle isotrooppisessa turbulenssissa. Aineensiiirtopinta-ala määritettiin kuplakoon ja kaasuosuuden perusteella. Kuplakoko määrää kuplan nousunopeuden ja sitä kautta kaasukuplan kontaktiajan veden kanssa, eli ajan jossa liukeneminen kaasufaasista nestefaasiin tapahtuu. Kontaktiaikaan vaikuttaa myös veden virtaama kaasukuplaa vastaan, sillä vesi painaa kaasukuplia alaspäin. (Moilanen 2012)

5 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

5.1 Raakaveden mikrobiologinen karakterisointi

Raakavedestä tehtyjen mikrobiologisten analyysien tulokset on esitetty taulukossa 5.1. Odotetusti raakavedestä ei löytynyt taudinaiheuttajia. Koliformisia bakteereja oli Asikkalan näytteessä 15 mpn/100 ml ja Pitkäkosken näytteessä 9 mpn/100ml. Asikkalan näytteessä oli *E. colia* 1 mpn/100 ml. Muita tutkittuja mikro-organismeja ei löytynyt kummastakaan näytteestä.

Taulukko 5.1 Raakaveden mikrobiologisten määritysten tulokset. *Lämpötila on arvio, sillä kyseiseltä päivältä ei ole saatavissa lämpötilamittaustietoa.

	Asikkala 14.8.2012	Pitkäkoski 16.8.2012
<i>Giardia/Cryptosporidium</i> (/30 l)	ei todettu	ei todettu
<i>C. perfringens</i> (pmy/1l)	0	0
Kampylobakteeri (/5 l)	ei todettu	ei todettu
Salmonella (/5 l)	ei todettu	ei todettu
<i>E. coli</i> (mpn/100ml)	1	<1
koliformit (mpn/100ml)	15	9
norovirus (/4 l)	ei todettu	ei todettu
raakaveden lämpötila (°C)	11*	9,4

Tulos vahvistaa käsitystä raakaveden erittäin hyvästä mikrobiologisesta laadusta. Tulosten varmentamiseksi tarvittaisiin kuitenkin jatkuvaa seuranta pidemmällä aikavälillä. Talvella ja keväällä vedessä voi olla enemmän mikrobeja suuremman valunnan takia. Kesä 2012 oli kuitenkin runsassateinen.

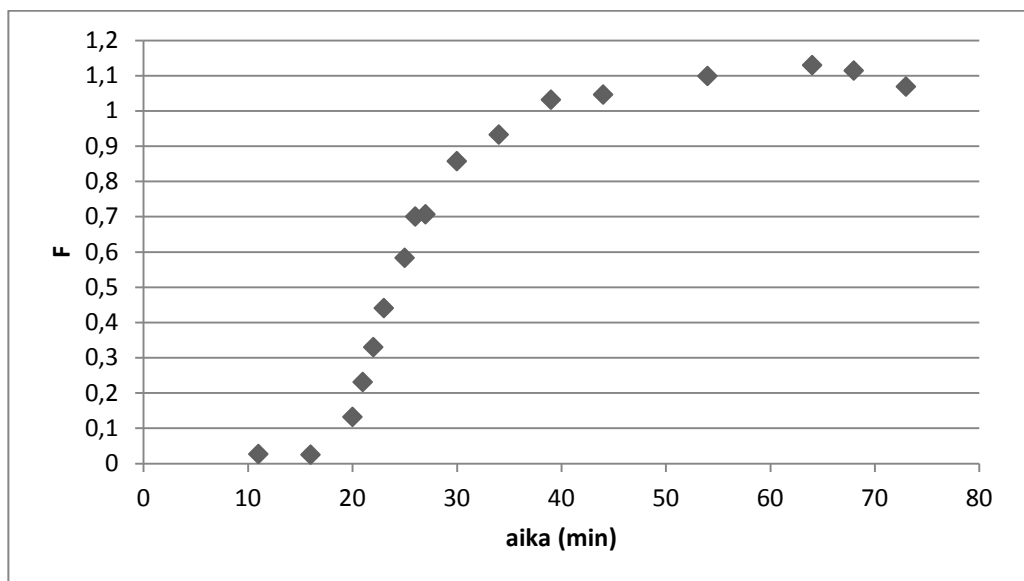
Myös Silvolan tekoaltaan veden käyttäminen voi vaikuttaa raakaveden mikrobiologiseen laatuun. Osa Päijännetunnelin vedestä kierrätetään Silvolan kautta. Normaalitilanteessa alle 10 % raakavedestä tulee Silvolasta. Näytteenottohetkellä 16.8 aamulla Silvolasta ei ole tullut raakavettä Pitkäkosken laitokselle, vaan näyte edustaa kokonaan Päijännetunnelista tulevan raakaveden laatua.

5.2 Merkkiainekokeiden tulokset

Merkkiainekokeiden näytekohtaiset fluoridipitoisuudet ja kaavoissa (27)-(33) kuvatut data-analyyssissä tarvittavat arvot on esitetty liitteessä 1. Viipymääikajakauma ja keski-
viipymä kussakin merkkiainekokeessa voidaan määrittää tulosten perusteella.

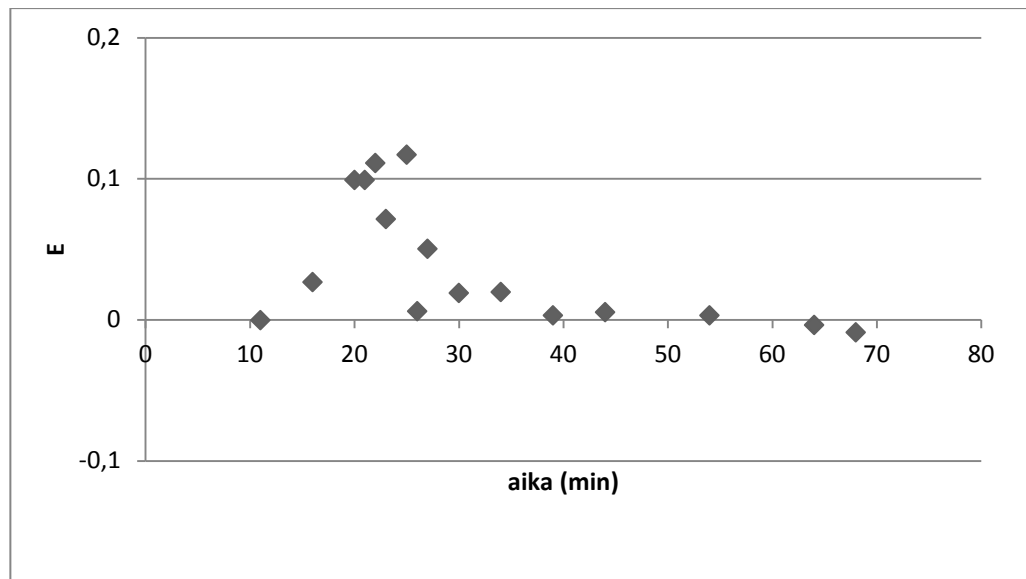
Datan tilastollista soveltuvuutta suoran sovituksen kuvaava lineaarisen regression korrelaatiokerroin. Virtaamalla 45 l/h korrelaatiokertoimet eri näytteenottopisteille olivat 0,9 (OT2); 0,8 (OT3) ja 0,7 (välisäiliö). Virtaamalla 98 l/h korrelaatiokertoimet olivat vastaavasti 0,8; 0,9 ja 0,9 sekä virtaamalla 113 l/h 0,8; 0,5 ja 1. Datan hyvästä tilastollisesta sopivuudesta huolimatta virtaamalla 113 l/h välisäiliön viipymästä ei saatu laskennallisesti järkevää arviota, vaan se määritettiin graafisesti.

T_{10} voidaan määrittää graafisesti piirtämällä kumulatiivinen jakauma ajan funktiona. Tässä kaikki viipymäajat yhtä lukuun ottamatta on määritetty laskennallisesti. F -käyrä otsonointitornista 2 virtaamalla 100 l/h on esitetty kuvassa 5.1. Käyrästä näkyy selvästi että merkkiaine havaitaan noin 16 minuutin kuluttua ja sen pitoisuus kasvaa maksimiin ($F=1$) noin 38 minuutissa. Ykköstä suuremmat F -arvot johtuvat maksimikonsentraation ja F -arvojen laskentatavasta.



Kuva 5.1 Viipymääajan kumulatiivinen jakauma F koelaitoksen otsonointitornissa 2.

Viipymääikajakauma otsonointitornille 2 virtaamalla 100 l/h on esitetty kuvassa 5.2. Jakaumassa havaitaan selvä piikki 20–30 minuutin kohdalla, mikä vastaa hyvin keskimääräistä viipymää 25,6 min.



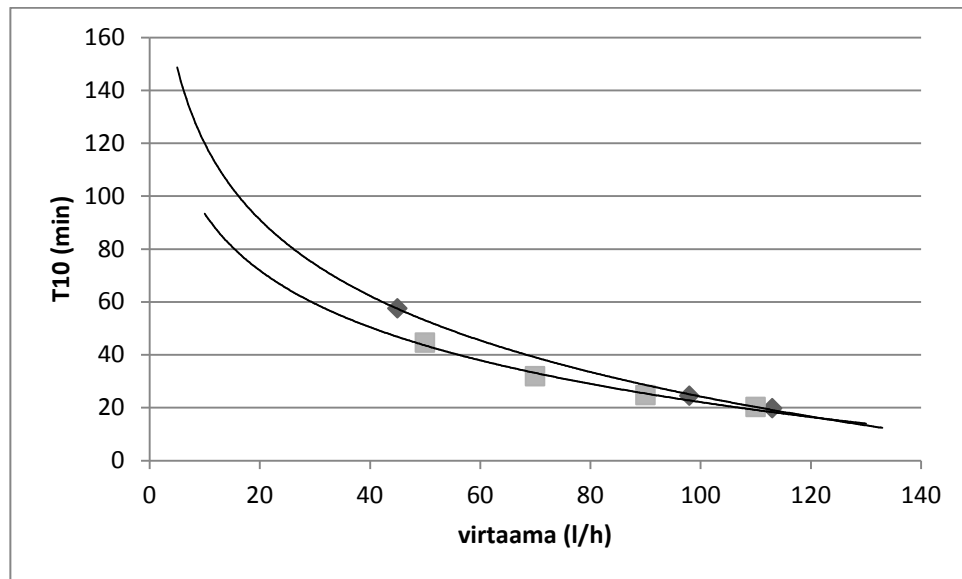
Kuva 5.2 Viipymäaikajakauma E koelaitoksen otsonointitornissa 2.

Taulukossa 5.2 on esitetty kaikkien merkkiainekokeiden tulokset. Kokeen onnistumista kuvaa osaltaan se, kuinka suuri osa teoreettisesta merkkiainekonsentraatiosta saadaan kokeen aikana mitattua. Tulosta voidaan pitää luotettavana merkkiaineen talteenoton ollessa kokeen lopussa 85–115 % laskennallisesta merkkiainepitoisuudesta. Tässä kokeessa mitattiin erikseen fluoridin syöttökonsentraatio ennen otsonointitorneja, joten talteenottoprosentin laskenta perustuu kussakin kokeessa syöttökonsentraationäytteiden keskiarvoon. Talteenotto on riittävä kaikissa otsonointitornien merkkiainekokeissa, mutta välisäiliössä se jää alle 85 prosentin. Välisäiliöstä otettiin vähemmän näytteitä kuin muista pisteistä, sillä käytännön syistä kokeeseen käytettävissä oleva aika ja näytemäärä oli rajattu.

Taulukko 5.2 Merkkiainekokeiden tulokset. Koelaitoksen virtaama (Q), virtaama otsonointitorneissa (Q_{ot}), näytteenottopiste, mitattu fluoridin maksimikonsentraatio (C_{avg_max}), syötetty fluoridikonsentraatio (C_0), fluoridin talteenottoprosentti, keskiviipymä (t_m) ja kontaktiaika T_{10} .

Q (l/h)	Q_{ot} (l/h)	piste	ΣHDT (min)	C_{avg_max} (mgF/l)	mitattu C_0 (mgF/l)	talteenotto (%)	t_m (min)	T_{10} (min)
50	45	OT2	53,6	2,14	2,48	86,3	60,2	36,8
		OT3	80,4	2,11	2,48	85,1	98,8	57,5
		välisäiliö	103,1	1,75	2,48	70,6	118,2	76,4
100	98	OT2	24,6	1,32	1,48	89,2	25,6	17,1
		OT3	36,9	1,37	1,48	92,6	40,4	24,4
		välisäiliö	47,3	1,22	1,48	82,4	51,9	38,9
190	113	OT2	21,4	1,20	1,12	107,1	21,6	9,2
		OT3	32,0	1,04	1,12	92,9	31,1	19,7
		välisäiliö	41,1	0,78	1,12	69,6	42,1	30*

Kuvassa 5.3 on esitetty kontaktiajan T_{10} virtaamariippuvuus. Testatuilla virtaamilla saatujen viipymien avulla voidaan arvioida viipymää myös muilla mahdollisilla virtaamilla.



Kuva 5.3 Viipymän T_{10} virtaamariippuvuus koelaitoksen otsonoinnissa. Yhtenäinen viiva kuvaa todellista virtaamariippuvuutta ja katkoviiva lineaarisesti ekstrapoloitua riippuvuutta.

Kuvassa on esitetty katkoviivalla arvio viipymän virtaamariippuvuudesta siinä tapauksessa jos merkkiainekoe olisi tehty vain yhdellä (113 l/h) virtaamalla. Kuvasta havaitaan että koelaitoksen virtaaman pienentyessä kontaktiaika T_{10} kasvaa todellisuudessa enemmän kuin laskennallisen arvion mukaan. Mitä kauempana merkkiainekokeen virtaamasta arvioitava virtaama on, sitä suurempi on viipymäaika-arvion virhe todelliseen virtaamariippuvuuteen nähden.

5.3 Desinfiointikokeiden tulokset

5.3.1 Esikoe

Esikokeessa käytetyn *C. perfringens*-kantaliuoksen pitoisuus oli 21 000 pmy/ml ja *Enterococcus faecalis*-kantaliuoksen pitoisuus 200 000 pmy/ml. Enterokokkisuspension pitoisuus oli väärinkäsityksen vuoksi yhtä kertaluokkaa liian suuri. Tästä johtuen vesinäytteistä ei saatu määritettyä enterokokkien tarkkaa pitoisuutta. Esikokeen tulokset on esitetty taulukossa 5.3. Syöttöliuoksessa enterokokkien määrä oli paljon suurempi kuin sen olisi laskennallisesti pitänyt olla. Enterokokkien määrä syöttöliuoksessa näytti kasvavan kolmen tunnin aikana. Syöttöliuoksen *C. perfringens*-pitoisuus oli laskennallisesti 105 pmy/ml, mutta liian pienen näytemäärän takia todellista pitoisuutta ei saatu määritettyä. Vesinäytteissä clostrideja oli jäljellä keskimäärin noin 19 pmy/ml eli 15 % laskennallisesta pitoisuudesta. Näytteessä 2.1 ei ollut lainkaan *C. perfringens*iä, sillä se

otettiin todennäköisesti liian aikaisin. Myös enterokokkien määrä oli muita näytteitä selvästi pienempi.

Taulukko 5.3 Esikokeen tulokset. Bakteeripitoisuudet pmy/100 ml paitsi syöttösuspensionäytteissä *pmy/ml. **Näytteessä oli enterokokkibakteereja selvästi vähemmän kuin muissa näytteissä.

näytteen tunnus	syötön aloituksesta kulunut aika	näytteen-ottopiste	<i>C. perfringens</i>	Enterokokit
ID No	t (min)		pmy/100 ml; *pmy/ml	pmy/100 ml; *pmy/ml
0.1	0	syöttöastia	0*	14000*
1.1	10	pumppu	25	>200
1.2	50	pumppu	21	>200
2.1	54	OT3	0	>200**
1.3	80	pumppu	9	>200
2.2	85	OT3	13	>200
0.2	90	syöttöastia	0*	20000*
2.3	100	OT3	16	>200
2.4	150	OT3	28	>200
2.5	180	OT3	18	>200
0.3	181	syöttöastia	0*	28000*

Ainakin osa *C. perfringens*istä siis säilyi koeaitoksen vedessä koko otsonoinnin viipymän ajan virtaaman ollessa 50 l/h. Enterokokkitulokset olivat laimennusvirheen vuoksi epätarkkoja ja enterokokkien määrä näytti kasvavan syöttösuspensiossa. *C. perfringens* valittiin tarkasteltavaksi mikrobiksi esikokeen tulosten ja kirjallisuustietojen perusteella. Sen itiöllinen muoto on CT-arvon perusteella paljon kestävämpi kuin useimpien bakteerien (taulukko 2.2). Kirjallisuudessa *C. perfringens*ä on suositeltu käytettäväksi desinfiointikokeissa (Payment & Franco 1993, Hijnen et al. 2002).

5.3.2 Desinfiointikoe 1

C. perfringens-kantaliuoksen pitoisuus desinfiointikokeessa 1 oli 47000 pmy/ml. Syöttösuspension laskennallinen bakteeripitoisuus oli noin 2800 pmy/ml. Syöttöliuosnäytteiden tarkkaa pitoisuutta ei saatu määritettyä, mutta se oli kuitenkin yli 400 pmy/ml. Otsonoitavan veden laskennallinen pitoisuus oli noin 1690 pmy/100ml ja mitattu pitoisuus 83–151 pmy/100ml.

Kustakin näytteenottopisteestä otettiin kokeen aikana 4 näytettä. Näytteet 1.1–1.4 otettiin suodatetun veden pumpulta ennen otsonointia, näytteet 2.1–2.4 toisesta otsonointitornista ja näytteet 3.1–3.4 kolmannelta tornista. Ennen otsonointia veden bakteeripitoisuus oli keskimäärin 114 pmy/100ml ja otsonoinnin jälkeen 0-5 pmy/100ml. Bakteeriviljelmätulokset on esitetty liitteessä 2.

Taulukossa 5.4 on esitetty havaittu keskimääräinen inaktivaatio kussakin näytteessä. Se on laskettu vähenemänä ennen otsonointia otetun näytteen bakteeripitoisuudesta ot-

sonointitornista otetun näytteen keskimääräiseen bakteeripitoisuuteen (kahden rinnakkaisen näytteen keskiarvo). Kokeessa veteen syötetty otsoniannos oli alussa noin $0,9 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ tai $0,2 \text{ mgO}_3/\text{mgTOC}$. Otsoniannosta kuitenkin lisättiin kokeen aikana muuttamalla otsonaattorin kehitysännitettä. CT_{10} -arvo oli kokeessa $2,5 \text{ (mg/l)*min}$. CT-arvon laskennassa käytettiin ennen kokeen aloittamista 2. tornista määritettyä otsonijäännöspitoisuutta $0,14 \text{ mg/l}$ ja merkkiainekokeessa määritettyä 2. tornin T_{10} -arvoa $17,1$ minuuttia.

Taulukko 5.4 Inaktivaatio desinfiointikokeessa 1. Inaktivaatio on ilmaistu prosentteina ja 10-kantaisena logaritmisena vähenemänä.

Näyte	inaktivaatio (%)	inaktivaatio (log)
2.1	99,3	2,2
3.1	98,0	1,7
2.2	97,6	1,6
3.2	96,4	1,4
2.3	99,2	2,1
3.3	99,2	2,1
2.4	100	
3.4	100	

Bakteerisuspension syötön aikana määritetty otsonijäännös oli 0 mg/l . Bakteerisuspensiossa käytetyn laimennosliuoksen TOC-pitoisuus on hyvin korkea. Siksi hiekkasuodatetun veden TOC-pitoisuus $3,2 \text{ mg/l}$ nousi bakteerisuspension syötön aikana arvoon $5,5 \text{ mg/l}$. Myös UV-absorbanssi $0,047$ nousi arvoon $0,059$. Veden laatu kokeen aikana on esitetty taulukossa 5.5.

5.3.3 Desinfiointikoe 2

Desinfiointikokeessa 2 ympin pitoisuus oli 50000 pmy/ml . Syöttösuspension laskennallinen bakteeripitoisuus oli 3000 pmy/ml ja todellinen pitoisuus $470\text{--}830 \text{ pmy/ml}$ (liite 2). Syöttösuspension pitoisuus näytti laskeneen hieman kokeen aikana, mikä voi johtua hapen vaikutuksesta anaerobiseen *C. perfringens*iin. Syöttöliuosta pumpattiin otsonoitavaan veteen 600 ml/h . Otsonoitavan veden laskennallinen pitoisuus oli noin 3000 pmy/100ml ja todellinen pitoisuus $140\text{--}260 \text{ pmy/100ml}$.

Otsonaattorin kehitysännite oli vakio $4,12 \text{ V}$ koko bakteerisuspension syötön ajan. Kaasun otsonipitoisuuden havaittiin silti vaihtelevan eri hetkillä tehtyjen määritysten välillä $2,6\text{--}3,7 \text{ mg/l}$. Syötetty otsoniannos oli $1,6\text{--}2,2 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ tai $0,3\text{--}0,4 \text{ mgO}_3/\text{mgTOC}$.

Näytteitä otettiin sama määrä kuin kokeessa 1. Ennen otsonointia bakteeripitoisuus oli keskimäärin 210 pmy/100ml ja otsonoidussa vedessä bakteereja oli kaikissa näytteissä 0 pmy/ml . Näytteenottohetket ja tulokset on esitetty liitteessä 2. Kaikissa näytteissä saavutettiin siis 100-prosenttinen inaktivaatioteho CT_{10} -arvolla $4,10 \text{ (mg/l)*min}$. CT-arvon laskennassa käytettiin ennen kokeen aloittamista määritettyä jäännöstä $0,24 \text{ mg/l}$

ja merkkiainekokeessa määritettyä T_{10} -arvoa 17,1 minuuttia. Syötön aikana vedestä ei saatu määritettyä otsonijäännöstä.

Koelaitoksen hiekkasuodatetun veden TOC-pitoisuus 2,8 mg/l nousi bakteerisuspension syötön aikana arvoon 4,9 mg/l ja UV-absorbanssi 0,021 A arvoon 0,056 A. Veden keskimääräiset laatutiedot kokeissa 1 ja 2 on esitetty taulukossa 5.5.

Taulukko 5.5 Vedenlaatutulokset desinfiointikokeista 1 ja 2. pH, sameus, UV-absorbanssi ja TOC on ilmoitettu 3 näytteen keskiarvona suodatetun veden osalta ja 6 näytteen keskiarvona otsonoidun veden osalta. Rauta- ja R2A-tulokset on ilmoitettu yhden suodatetun veden näytteen arvona ja kahden otsonoidun veden näytteen keskiarvona.

	DK1		DK2	
	suodatettu	otsonoitu	suodatettu	otsonoitu
T(°C)	14,2	14,5	14,8	14,9
pH	7,3	7,3	7,4	7,2
sameus (FNU)	0,26	0,26	0,17	0,16
UV ₂₅₄	0,059	0,052	0,056	0,043
TOC (mg/l)	5,45	5,5	4,9	5,3
rauta (µg/l)	89	99	64	65
R2A (pmy/ml)	640	30	220	15

Tuloksista nähdään, että koelaitoksen vedenlaatu voi olla hieman erilainen peräkkäisinä ajopäivinä. Etenkin rautapitoisuus on desinfiointikokeessa 2 alhaisempi. Hiekkasuodatetun veden rauta on peräisin saostuskemikaalista. TOC:n kokonaismäärä ei ole muuttunut otsonoinnissa, mutta UV-absorbanssi on laskenut molemmissa kokeissa. Kokonaisbakteeripitoisuudesta (R2A) 90–95 % poistui otsonoinnissa. Kokonaisbakteeripitoisuustuloksiin on kuitenkin voinut vaikuttaa myöhemmin havaittu näytteenottohanojen kontaminaatio. Liitteessä 3 on esitetty kaikkien määritysten ja näytteiden tulokset.

5.3.4 Desinfiointikoe 3

Desinfiointikokeessa 3 ympin pitoisuus oli huomattavasti edellisiä kokeita suurempi, 700 000 pmy/ml. Syöttösuspension laskennallinen pitoisuus 280 000 pmy/ml. Todellinen pitoisuus oli keskimäärin noin 130 000 pmy/ml. Kokeen lopussa syöttösuspension pitoisuus oli 20 000 pmy/ml vähemmän kuin kokeen alussa. Otsonoitavan veden laskennallinen bakteeripitoisuus oli 168 000 pmy/ml. Todellista pitoisuutta ei saatu määritettyä tarkasti, se oli kuitenkin yli 10 000 pmy/ml.

Kustakin näytteenottopisteestä otettiin 3 bakteerinäytettä. Suodatetun veden pumpuilta otetuissa näytteissä 1.1–1.3 bakteereja oli yli 10 000 pmy/100ml ja otsonointitorien näytteissä 2.1–2.3 sekä 3.1–3.3 kaikissa 0 pmy/ml. Kaikissa otsonoiduissa näytteissä saavutettiin siis 100-prosenttinen inaktivaatio CT_{10} -arvolla 2,1 (mg/l)*min, kun ot-

sonijännös ennen koetta oli 0,12 mg/l ja T_{10} 17,1 minuuttia. Tarkat näytteenottohetket ja tulokset on esitetty liitteessä 2.

Otsonaattorin kehitysännite oli vakio 3,47 V kokeena aikana. Kaasun otsonipitoisuus vaihteli välillä 1,5–1,7 mg/l. Kokeessa käytetty otsoniannos oli 0,9–1,0 gO₃/m³ tai keskimäärin 0,2 mgO₃/mgTOC.

Desinfiointikokeessa 3 käytettiin koelaitokselle prosessista johdettua hiekkasuodatettua vettä. Hiekkasuodatetun veden TOC-pitoisuus 3,1 mg/l nousi arvoon 6,1 mg/l bakteerisuspension syötön aikana ja UV-absorbanssi 0,042 arvoon 0,052. Veden keskimääräiset laatutiedot desinfiointikokeen 3 aikana otetuista näytteistä on esitetty taulukossa 5.6. R2A-tulokset olivat ristiriitaisia, sillä 2. tornista otetuissa näytteissä kokonaisbakteeripitoisuudesta oli poistunut yli 99,5 %, mutta 3. tornissa bakteerien pitoisuus oli kasvanut huomattavasti. Näytteenottoletkuista tehdyistä R2A-viljelmistä havaittiin kuitenkin että niissä oli bakteerikasvua, joten 3. tornin suuri bakteeripitoisuus kuvaa ulkopuolista kontaminaatiota, ei otsonoinnin desinfiointitehoa, eikä sitä ole otettu huomioon.

Taulukko 5.6 Vedenlaatutulokset desinfiointikokeessa 3.

	T (°C)	pH	sameus (FNU)	UV ₂₅₄	TOC (mg/l)	rauta (µg/l)	R2A (pmy/ml)
suodatettu	12,2	7,3	0,12	0,052	6,1	32	3000
otsonoitu	12,6	7,4	0,09	0,039	5,45	36	15

Otsonointi ei juuri vaikuttanut sameuteen, ja veden näennäinen TOC-alenemakin on määrityksen virherajojen sisällä. Orgaanisen aineen koostumuksessa on kuitenkin tapahtunut muutoksia, sillä otsonoidun veden UV-absorbanssi on pienempi. Rautatuloksista nähdään että veden kokonaisrautapitoisuus ei ole muuttunut, mutta todennäköisesti rautaa on kuitenkin hapettunut hydroksideiksi. Kokonaismikrobipitoisuus on pienentynyt otsonoinnissa 99,5 %. Kaikkien näytteiden fysikaaliskemiallisten ja mikrobiologisten analyysien tulokset on esitetty liitteessä 3.

5.3.5 Desinfiointikokeiden tulosten tarkastelu

Yhteenveto desinfiointituloksista on esitetty taulukossa 5.7. Otsoniannos on ilmoitettu myös TOC-pitoisuutta kohden laskettuna, sillä syöttösuspensio aiheutti veden orgaanisen aineen pitoisuuden ja sitä kautta otsoninkulutuksen huomattavan kasvun. Otsonia kuluu desinfioinnin lisäksi myös orgaanisen aineen ja raudan hapettamiseen.

Taulukko 5.7 Yhteenvedo desinfiointikokeiden 1-3 tuloksista.

	otsoniannos (gO ₃ /m ³)	otsoniannos/TOC (mgO ₃ /mgTOC)	CT ₁₀ (mg/l)*min	inaktivaatio (%)
DK1	0,9	0,2	2,5	98,3
DK2	1,9	0,4	4,1	100
DK3	0,9	0,2	2,1	100

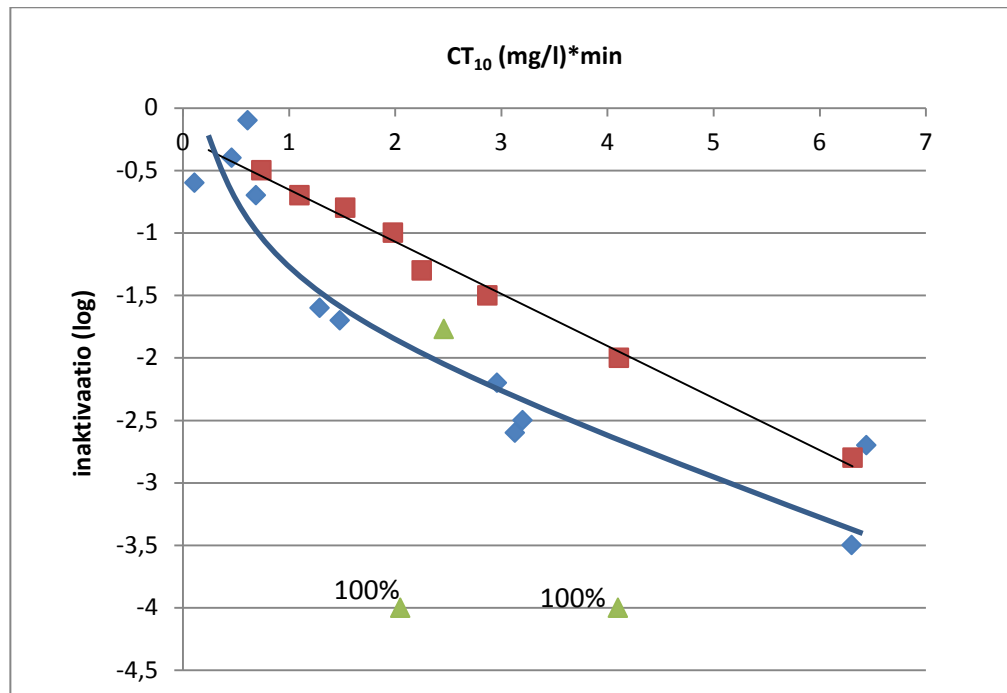
Ensimmäisessä desinfiointikokeessa CT₁₀-arvo 2,5 (mg/l)*min riitti inaktivoimaan keskimäärin 98,3 % *Clostridium perfringens*istä. Toisessa kokeessa otsoniannos oli ensimmäiseen kokeeseen verrattuna noin 2,2-kertainen ja CT₁₀-arvo noin 1,7-kertainen, mikä riitti 100 % inaktivaatioon. On kuitenkin huomioitava kvantitatiivisen mikrobiologisen analyysin suuri mittausepävarmuus. Otsonoitavassa vedessä oli bakteereja vain noin 210 pmy/100ml. Suodatetut 16 näytettä (tilavuus 100 ml/näyte) eivät välttämättä riittä aukottomasti todistamaan täydellistä inaktivaatiota. Tuloksista voidaan kuitenkin päätellä, että inaktivaatio oli erittäin tehokasta 4,1 (mg/l)*min CT₁₀-arvolla. Kolmannessa desinfiointikokeessa absoluuttinen otsoniannos oli hieman 1. koetta suurempi, mutta CT₁₀-arvo oli vain 0,83-kertainen ensimmäiseen kokeeseen verrattuna. Tässä kokeessa jo CT₁₀-arvolla 2,1 (mg/l)*min saatiin aikaan täydellinen inaktivaatio. Tällä kertaa bakteeripitoisuus otsonoitavassa vedessä oli huomattavasti suurempi (>10 000 pmy/100ml), joten otsonoidusta vedestä suodatetut 12 näytettä kertovat erittäin tehokkaasta inaktivaatiosta. Kokeen 3 vesi oli käsitelty tehokkaammassa täyden mittakaavan alkukemikalointi-selkeytys-hiekkasuodatus-prosessissa, joten sen laatu erosi hieman kokeiden 1 ja 2 koelaitoksella käsitellystä vedestä (taulukot 5.5 ja 5.6). Veden rautapitoisuus oli pienempi, sillä ferrisulfaattiannos on täyden mittakaavan prosessissa pienempi kuin koelaitoksella.

Desinfiointikokeet 1-3 tehtiin raakaveden ollessa lämpimimmillään. Suurimman osan vuodesta hiekkasuodatettu vesi on kuitenkin alle 10-asteista. Inaktivaatioteho voi olla pienempi kylmässä vedessä, mutta toisaalta myös otsonin liukeneminen tapahtuu tehokkaammin kylmään veteen, joten desinfiointiin ja hapetukseen on käytössä enemmän otsonia.

Kuvassa 5.4 on verrattu desinfiointikokeiden 1-3 tuloksia kirjallisuustuloksiin *C. perfringens*in itiöiden inaktivaatiosta. Kuvassa esitetyt inaktivaatiokäyrät edustavat matalaa (DOC=2,1 mg/l) ja korkeaa (DOC=5,5 mg/l) orgaanisen aineen pitoisuutta. Desinfiointikokeessa 1 saatu inaktivaatiotulos on samaa suuruusluokkaa kuin kirjallisuudessa, ja sijoittuu korkean ja matalan DOC-pitoisuuden inaktivaatiokäyrien väliin. Hiekkasuodatetun veden TOC-pitoisuus kokeessa 1 oli korkea (5,45 mg/l). Desinfiointikokeiden 2 ja 3 suuret inaktivaatiotehot eroavat tästä kirjallisuudesta selvästi. Ne on merkitty kuvaan 5.4 99,99 % inaktivaatioina. Kokeessa 2 saatu täydellinen inaktivaatio viittaisi siihen, että inaktivaatiokäyrä on paljon jyrkempi kuin kirjallisuustuloksissa esitetty käyrä. Tämä voi johtua siitä, että *C. perfringens* ei ole ollut desinfiointikokeissa täysin itiöllinen, vaan mukana on ollut myös herkempiä vegetatiivisia bakteereja. Täyden mittakaavan prosessin hiekkasuodatetulla vedellä täydellinen inaktivaatio saavutet-

tiin jo huomattavasti pienemmällä CT_{10} -arvolla suuremmasta bakteeripitoisuudesta huolimatta. Tämä viittaa siihen, että inaktivaatio on tehokkaampaa prosessin hiekkasuodatetussa vedessä kuin koelaitoksen hiekkasuodatetussa vedessä.

Desinfiointikokeiden 1-3 tuloksista ei saatu määritettyä inaktivaationopeuskerrointa. Inaktivaatiokäyrän laatimiseen olisi tarvittu huomattavasti enemmän desinfiointituloksia.



Kuva 5.4 Inaktivaatiokäyrät *Clostridium perfringens* itiöille kahdessa erilaisessa vedessä sekä tämän tutkimuksen desinfiointikokeiden inaktivaatiotulokset. Punaiset datapisteet edustavat inaktivaatiotuloksia vedessä, jonka DOC-pitoisuus on 2,1 mg/l, ja siniset datapisteet vastaavasti vedessä jonka DOC-pitoisuus on 5,5 mg/l. Vihreät datapisteet edustavat tämän tutkimuksen desinfiointikokeiden tuloksia. (Mukaeltuna lähteestä Hijnen et al. 2004)

Desinfiointikokeen 1 inaktivaatiotuloksista (taulukko 5.4) havaitaan, että inaktivaatio on samaa suuruusluokkaa otsonointitorneissa 2 ja 3. Keskiviipymän kasvu 26 minuutista 40 minuuttiin ei siis näyttänyt lisäävän inaktivaatiota. Tämä on loogista, sillä käytetty otsoniannos oli pieni ja veden TOC-pitoisuus suuri. Todennäköisesti 26 minuutin kuluessa kaikki otsoni on kulunut orgaanisen aineen ja bakteerien hapettamiseen. Tähän viittaa myös se että kummankaan kokeen aikana otsonijäännös oli 0 mg/l. On todennäköistä, että suuri osa inaktivaatiosta on tapahtunut jo ensimmäisessä otsonointitorneissa johon kaasu syötetään. Tätä tukevat myös aiemmin kirjallisuudessa saadut tulokset (kappale 2.2.5).

Syöttösuspension laimennusliuoksissa oleva kysteiini on proteiini joka reagoi hyvin nopeasti otsonin kanssa kuten kappaleessa 2.2.1 on kerrottu. Myös peptoniliuos koostuu aminohapoista ja polypeptideistä jotka ovat hyvin reaktiivisia. Nämä yhdisteet kuluttavat todennäköisesti suuren osan veteen syötetystä otsonista.

Koelaitoksen otsonoinnin viipymä on pidempi kuin täyden mittakaavan prosessissa, mutta kirjallisuustiedon ja desinfiointikokeen 1 tulosten perusteella *C. perfringens* inaktivaatioteho voi olla samaa suuruusluokkaa pienemmälläkin viipymällä, mikäli otsonijäännös on 0,1 mg/l luokkaa.

Mikrobiologisten kokeiden epävarmuustekijät

Desinfiointikokeiden toteutuksessa oli paljon haasteita. *Clostridium perfringens*-bakteerin vegetatiivisolut ovat anaerobisia eivätkä kestä happea. Hapen vaikutusta bakteerisuspensioon kuljetuksen ja pumppauksen aikana pyrittiin ensimmäisen kokeen aikaa minimoimaan käyttämällä laimennosliuoksena happea pelkistävää anaerobiliuosta. MetropoliLabin tekemien testien perusteella bakteerit kuitenkin säilyivät yhtä hyvin tavallisessa peptoniliuoksessa, joten muissa desinfiointikokeissa käytettiin sitä. Kontakti ilman hapen kanssa pyrittiin minimoimaan kaikissa vaiheissa pitämällä bakteerisuspensioastia suljettuna ja sekoittamalla suspensiota hyvin varovasti. Näytteet otettiin nopeasti ja näytepulloihin jätettiin vain vähän tai ei lainkaan ilmatilavuutta. Näytteet pyrittiin toimittamaan analysoitavaksi mahdollisimman nopeasti. Tästä huolimatta otsonoitavaan veteen saatiin bakteerisuspension syötössä vain noin 7-21 % laskennallisesta pitoisuudesta. Tämä saattaa johtua osittain myös määrittymenelmästä tai näytteenotosta. On kuitenkin todennäköistä että osa vegetatiivisista bakteereista on kuollut hapen vaikutuksesta jo ennen pääsyä koelaitoksen prosessiin, osa taas on selviytynyt vegetatiivisessa muodossa tai muodostanut itiöitä.

Epävarmuutta aiheuttaa myös se, että ei tiedetä missä määrin *Clostridium perfringens* oli itiömuodossa eri näytteenottopisteissä. On mahdollista että osa bakteereista on kuollut hapen eikä otsonin vaikutuksesta. Eri kokeissa itiöiden osuus on saattanut vaihdella.

Näytteenoton epävarmuutta olisi voinut pienentää suodattamalla näytettä suurempia määriä. Desinfiointikokeissa jokaisesta otsonoidusta vesinäytteestä tehtiin rinnakkaiset määritykset suodattamalla näytettä kaksi kertaa 100 ml. Näytetilavuuden ja näyttemäärän kasvattaminen saattaa toisaalta häiritä koelaitoksen prosessia sillä virtaama on pieni. Näytteenottoa rajoittivat myös aikataulu ja käytettävissä olevat resurssit. Kuljetusten ja säilytyksen vaikutusta tuloksiin on vaikea arvioida. Kokeet pyrittiin tekemään mahdollisimman nopeasti alusta loppuun.

Lisäksi kvantitatiivisten mikrobiologisten menetelmien mittausepävarmuus voi olla suuri, ja se määritetään kullekin mittaustulokselle erikseen yhdistämällä tärkeimmät analyysin suorittamiseen liittyvät epävarmuustekijät. Näitä ovat tilavuusmittausten epävarmuus, siirrostilavuuden epävarmuus, laimennoskertoimen epävarmuus, viljelykaapin lämpötilan vaikutus, pesäkelaskennan epävarmuus sekä mikrobien hiukkastilastollinen hajonta. (MetropoliLab 2012)

Omat haasteensa aiheuttivat myös muut kuin mikrobiologiset mittaukset. Otsonijäännös- ja kaasun otsonipitoisuusmittaukset kokeiden yhteydessä olivat aikaavieviä ja työläitä. Otsonointitutkimuksissa olisikin hyvä olla käytettävissä jatkuvatoimisia otsonipitoisuusmittareita.

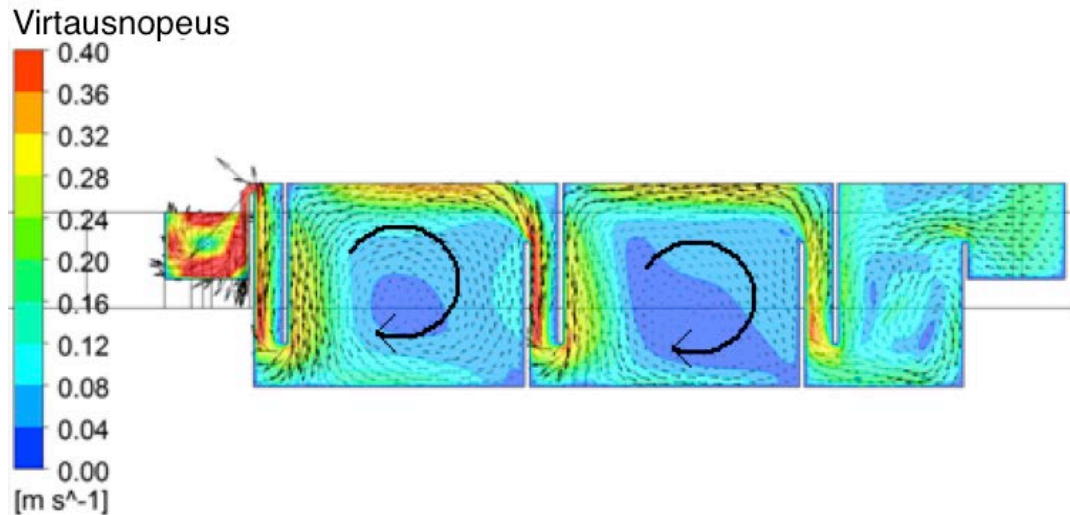
Desinfiointitehon arviointia hankaloittaa bakteerisuspension suuri orgaanisen aineen pitoisuus joka kaksinkertaisti hiekkasuodatetun veden TOC-pitoisuuden. Tämän orgaanisen aineen hapetukseen kuluu varmasti suurempi osa veteen syötetystä otsonista kuin veden TOC-pitoisuuden ollessa normaalitasolla. Näin mikrobien desinfiointiin käytettävissä oleva otsonin määrä on myös vähäisempi. TOC-pitoisuus on pyritty ottamaan huomioon laskemalla kokeissa käytetyt otsoniannokset yksikössä $\text{mgO}_3/\text{mgTOC}$. Toisaalta on mahdollista että saastumistilanteessa raakavedeteen tuleva suuri päästö (esimerkiksi jätevesipäästö) kasvattaisi sekä bakteeri- että TOC-pitoisuuksia. Todellisessa vedenpuhdistusprosessissa suuri osa orgaanisesta aineesta ja mikrobeista voitaisiin kuitenkin poistaa prosessin alkupäässä.

5.4 Täyden mittakaavan otsonointiprosessi

5.4.1 Otsonoinnin virtausmallinnuksen tulokset

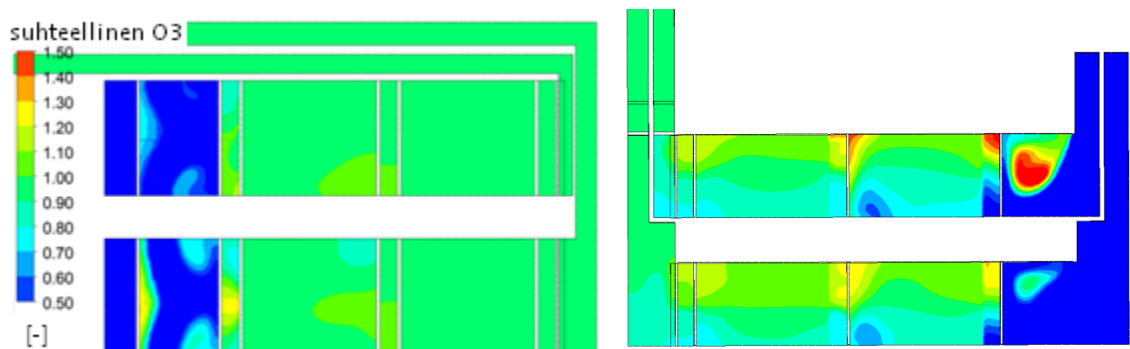
Konsultin tekemien simulointien perusteella otsonin liukoisuuden kannalta arvioituna paras otsonointiteho saavutetaan Pitkäkoscikella suurimmilla tarkastelluilla virtaamilla $9000 \text{ m}^3/\text{h}$ (2 linjaa käytössä) ja $5000 \text{ m}^3/\text{h}$ (1 linja). Syötetystä otsonista liukenee tällöin 80,1 ja 80,3 % vastaavasti, ja saavutettu liuenneen otsonin pitoisuus on $0,56 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. Vanhassakaupungissa optimivirtaamat olivat pienemmät: $7000 \text{ m}^3/\text{h}$ (2 linjaa) ja $3500 \text{ m}^3/\text{h}$ (1 linja). Otsonin liukoisuudet olivat näissä tapauksissa 75 ja 74,5 %, jolloin veteen liennut otsonimäärä olisi $0,52 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. Vanhankaupungin laitoksen otsonoinnin havaittiin toimivan noin 4 prosenttiyksikköä Pitkäkoskea huonommin. Paras otsonin liukoisuus saavutetaan pääsääntöisesti silloin, kun kaasukuplan viipymä ensimmäisessä kammiossa on suurimmillaan. Veden virtaus ylhäältä alas painaa altaan pohjan diffuusoreista ylös nousevia kaasukuplia alas ja pidentää niiden nousuaikaa. Mitä suurempi virtaama, sitä pidempi nousuajan pitäisi olla. Pitkäkoscikella tapahtuu juuri näin. Vanhassakaupungissa liukoisuus ei ole maksimissaan suurimmilla virtaamilla, mikä kertoo epätasaisesta virtauksesta. Itse kaasun syöttö toimii molemmilla laitoksilla hyvin.

Veden virtauskenttien tarkastelussa havaittiin, että molemmilla laitoksilla otsonoinnin kontaktialtaiden keskellä on kuolleita alueita joihin vesi jää pyörimään paikalleen. Kuolleiksi alueiksi määriteltiin sellaiset kohdat, joissa veden virtausnopeus oli alle 20 % keskivirtausnopeudesta. Suuri osa virtauksesta menee oikovirtauksena suoraan kontaktialtaan läpi, kuten kuvasta 5.5 havaitaan. Vanhassakaupungissa virtauskenttä on Pitkäkoskea epätasaisempi ja liuenneen otsonin sekoittuminen kestää kauemmin. Myös altaiden kuolleet alueet ovat suurempia. Merkittävin virtaukseen vaikuttava ero on tulokanavan tiukka 90 asteen kulma veden sisääntulossa. Tällöin veden virtaus painottuu virtaaman tulosuuntaan nähden vastakkaiseen reunaan ja virtaus otsonin syöttökammiossa on hyvin pyörteinen, mikä heikentää otsonin liukenemistä. Pitkäkoscikella veden virtaus on linjan suuntainen ja se jakautuu tasisesti sisääntulossa.



Kuva 5.5 Vanhankaupungin kontaktialtaiden virtauskaavio. Vektorit ilmaisevat virtauksen suunnan ja värit sen nopeuden. Isot nuolet osoittavat kammion keskellä olevan paikallaan pyörivän virtausalueen. Virtaama $4500 \text{ m}^3/\text{h}/\text{linja}$. Näkymä altaan sivulta katsottuna. (Mukaeltuna lähteestä Moilanen 2012)

Kuvassa 5.6 on esitetty suhteelliset otsonipitoisuudet kontaktialtaissa. Liuenneen otsonin sekoittuminen tapahtuu Pitkäköskellä 3. kammioon mennessä, siellä otsonipitoisuus on käytännössä tasainen. Toisessa kammiossa on vielä ainakin 20 % pitoisuuseroja eri kohdissa. Vanhassakaupungissa vahvasti toispuoleisen virtauksen vuoksi otsoni on kohtuullisesti sekoittunut vasta paluukanavan alussa. Kolmannessa kammiossa voi olla vielä ainakin 40 % pitoisuuseroja altaan eri sivujen välillä. Todellisuudessa pitoisuuserot voivat olla vielä suurempia, sillä malli perustuu keskiarvoistettuun virtaamaan.



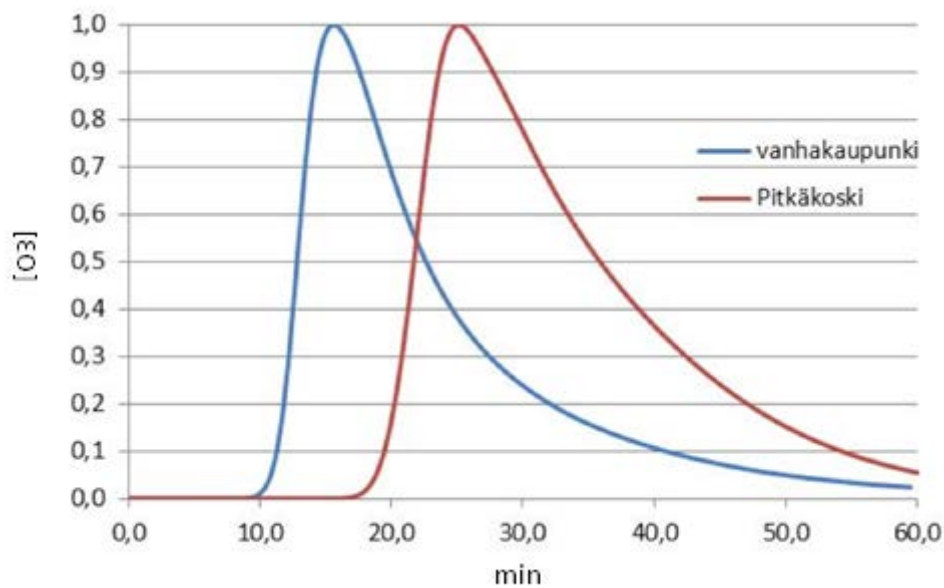
Kuva 5.6 Veden suhteellinen otsonipitoisuus Pitkäkösken (vasemalla) ja Vanhankaupungin (oikealla) laitosten kontaktialtaissa. Suhteellinen otsonipitoisuus on esitetty väreinä sinisestä (matala) punaiseen (korkea pitoisuus). Näkymä altaista ylhäältä katsottuna. Virtaama $4500 \text{ m}^3/\text{h}/\text{linja}$. (Moilanen 2012)

Taulukossa 5.10 on esitetty linjakohtainen teoreettinen viipymä maksimivirtaamalla 9000 m³/h (4500 m³/h/linja). Aikariippuvan simuloinnin tuloksia verrattiin näihin arvoihin.

Taulukko 5.8 Teoreettiset yhden linjan hydrauliset viipymät Vanhankaupungin ja Pitkälkosken otsonoinnin kontaktialtaissa sekä niiden jälkeisissä kanavissa.

	HDT/linja (min)	
	9000 m ³ /h; 4500 m ³ /h/linja	
	VK	PK
1. kammio	2,6	4,2
2. kammio	4,4	6,1
3. kammio	4,4	6,1
kanavat	9,8	18,8
yht.	21,1	35,1

Aikariippuvassa simuloinnissa veteen syötettiin otsonia alussa 30 sekunnin ajan ja otsonipulssin leviämistä seurattiin 60 minuutin ajan. Mallin ulostulossa kanavien lopussa otsonin suhteellinen pitoisuus ajan funktiona on esitetty kuvassa 5.7. Tämä kuvaaja on vastaava kuin koelaitoksen merkkiainekokeiden viipymäaikajakauma (*E*-käyrä).

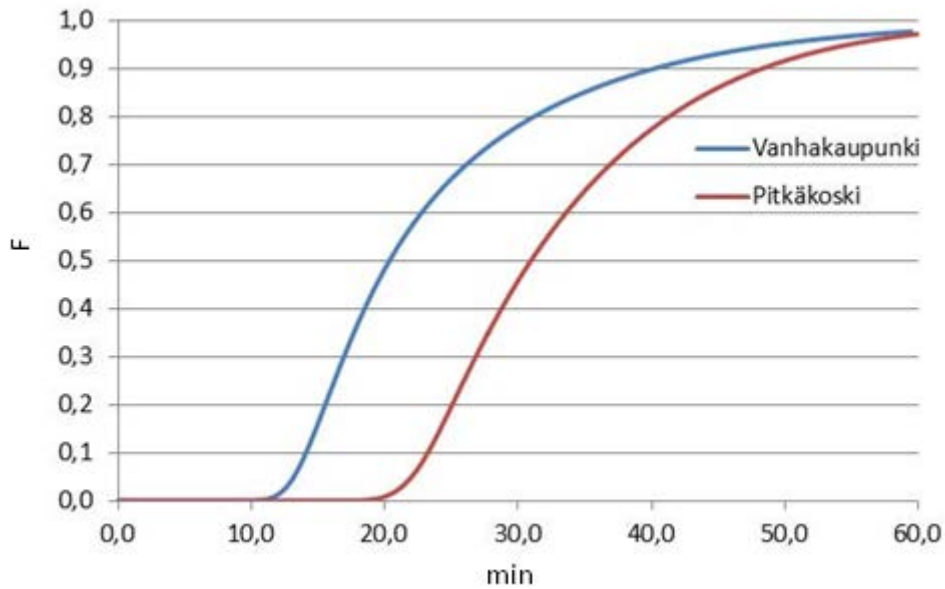


Kuva 5.7 Otsonoinnin viipymäaikajakauma Pitkälkosken ja Vanhankaupungin otsonilaitoksella ja niiden jälkeisissä kanavissa. Virtaama 4500 m³/h/linja. Skaalaus on tehty niin että maksimiotsonipitoisuuden arvoksi asetettiin yksi. (Moilanen 2012)

Kuvasta havitaan, että korkein pitoisuuspiikki tulee ennen teoreettista viipymäaikaa ja että jakaumalla on pitkä häntä. Tämä kertoo toisaalta alaiden läpivirtauksesta (piikki ennen teoreettista viipymäaikaa) ja toisaalta kuolleista alueista, joihin vesi jää pyörimään (jakauman pitkä häntä). Virtaus voi tulla ulos aikaisintaan noin 10 minuutissa

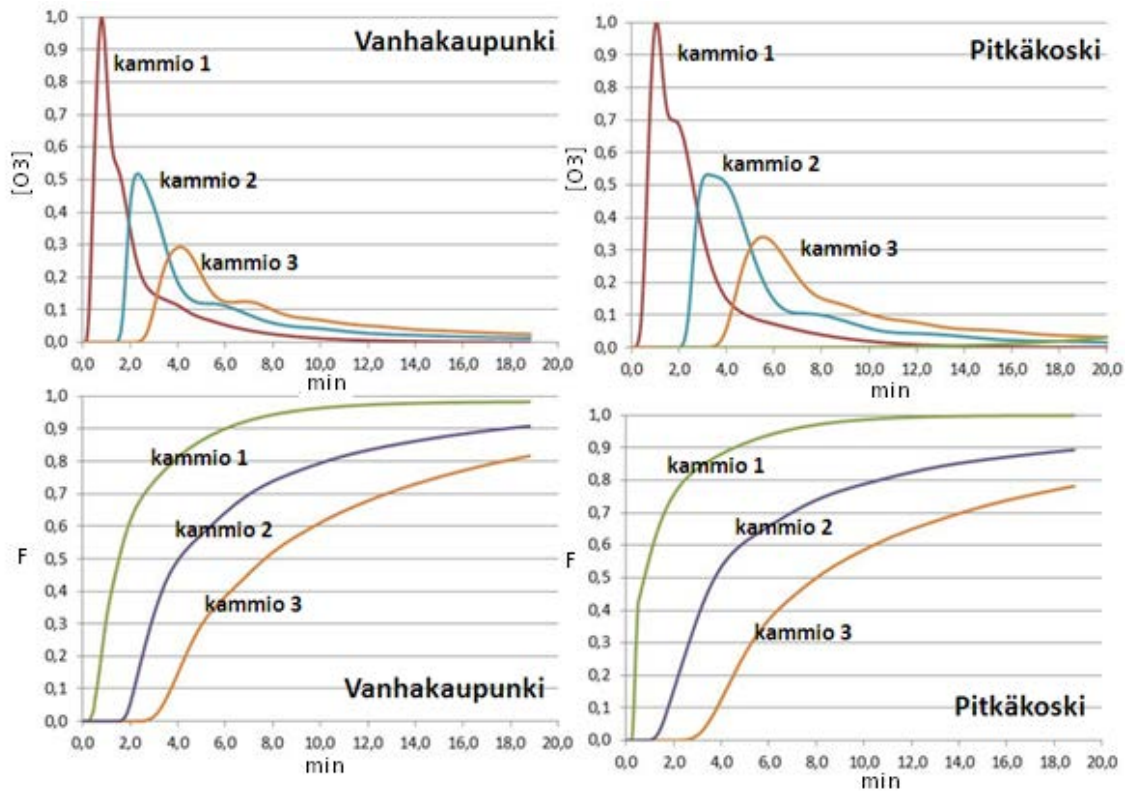
Vanhassakaupungissa ja noin 18 minuutissa Pitkäkoscilla. Koko virtaus ei kuitenkaan ole kulkenut kanaviston läpi edes tunnissa.

Kuvassa 5.8 on esitetty liuenneen otsonin kumulatiivinen kertymä kanaviston lopussa (F -käyrä) ajan funktiona. Myös siitä havaitaan selvästi, että otsoni tulee ulos hitaasti vähän kerrallaan (käyrä on loiva), ja että 100 % ulostuloa ei saavuteta tunnin kuluessa.



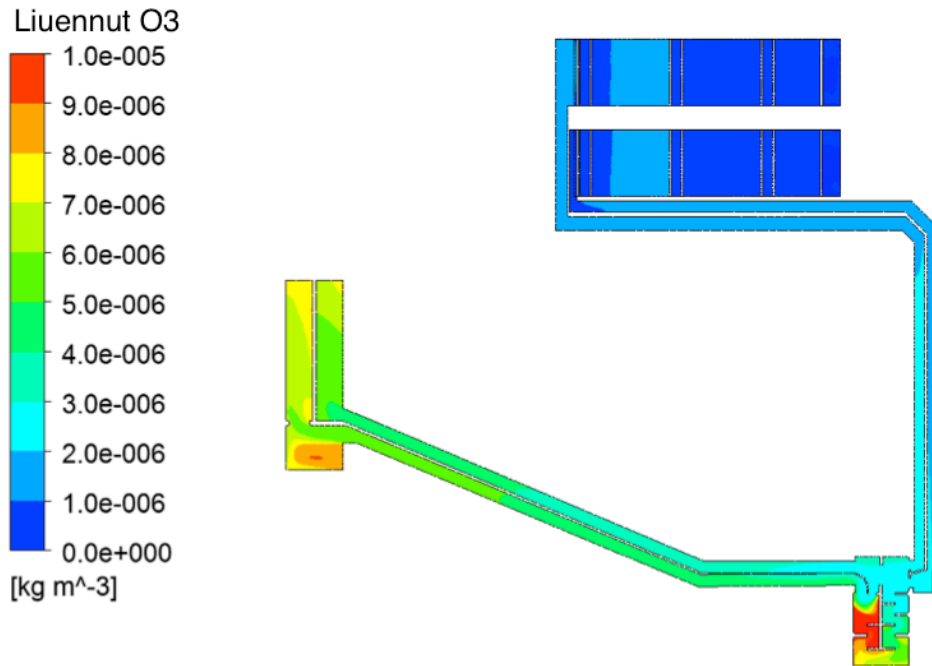
Kuva 5.8 Kumulatiivinen viipymäaikaajakauma Pitkäkösken ja Vanhankaupungin otsonilaitoksilla ja niiden jälkeisissä kanavissa virtaamalla $4500 \text{ m}^3/\text{h}/\text{linja}$. (Moilanen 2012)

Vastaavat kuvaajat kontaktialtaille on esitetty kuvassa 5.9. Niissä otsonipitoisuuden leviämistä tutkittiin 18 minuutin ajan ja mallin ulostulo on kunkin kammion ulosvirtauksen tasolla. Kuvista havaitaan että vesi jää pyörimään kunkin kammion kuolleelle alueelle ja siirtyy hiljalleen seuraavaan kammioon. Viipymäaikajakaumien toinen piikki kertoo veden jaksottaisesta kierrosta kammioissa.

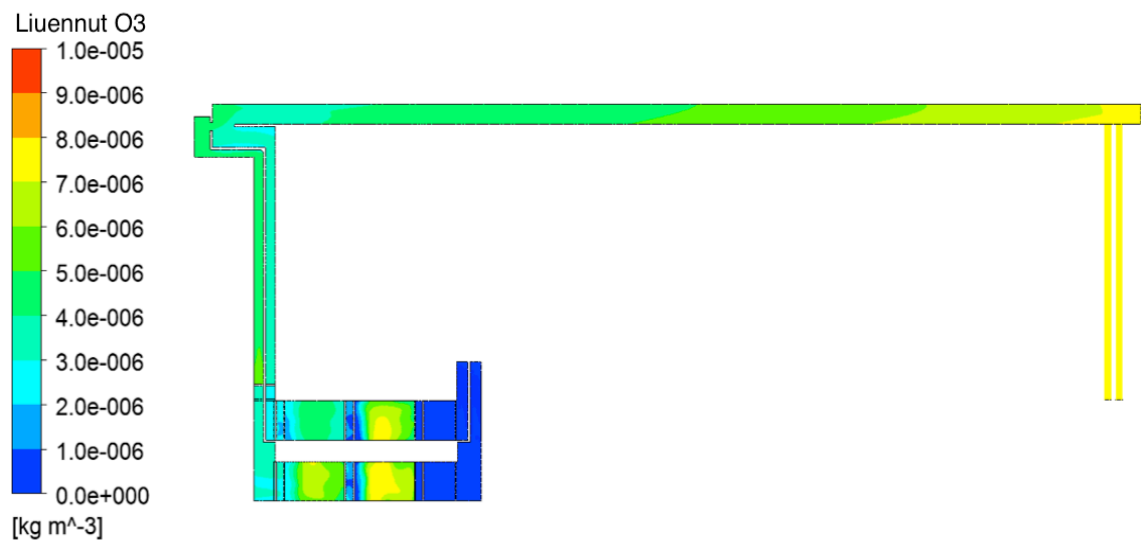


Kuva 5.9 Viipymäaikajakaumat ja kumulatiiviset jakaumat Vanhankaupungin ja Pitkäkosken kontaktialtaiden kammioissa. Virtaama 4500 m³/h/linja. (Moilanen 2012)

Kuvissa 5.10 ja 5.11 on esitetty ajanhetkellä 1,5*teoreettinen viipymä otetut tilanekuvat liuenneen otsonin pitoisuudesta. Pitoisuuden jakautuminen kertoo otsonipulssin etenemisestä. Ideaalitalanteessa vesivirtaus ja sen mukana otsonipulssi olisi kulkenut altaiden ja kanaviston läpi teoreettisen viipymäajan kuluessa. Kuvista kuitenkin havaitaan että virtaama on epätasaista etenkin Vanhankaupungin laitoksella (kuva 5.11). Vanhassakaupungissa vesi pyörii tarkasteluhetkellä edelleen kontaktiaissa, joissa havaitaan korkeita pitoisuuksia.



Kuva 5.10 Suhteellinen otsonipitoisuus aikariippuvassa simuloinnissa Pitkäkösken otsonilaitoksella ajanhetkellä 1,5*teoreettinen viipymä. Suhteellinen liuenneen otsonin pitoisuus on esitetty väreinä matalasta (sininen) korkeaan (punainen). (Moilanen 2012)



Kuva 5.11 Suhteellinen otsonipitoisuus aikariippuvassa simuloinnissa Vanhankaupungin otsonilaitoksella ajanhetkellä 1,5*teoreettinen viipymä. Suhteellinen liuenneen otsonin pitoisuus on esitetty väreinä matalasta (sininen) korkeaan (punainen). (Moilanen 2012)

Simulointien toteuttamisen jälkeen kävi ilmi että Pitkäkösken jälkikemikalointikaivon rakenne poikkeaa piirustuksista. Jälkikemikalointikaivossa on väliseinä joka parantaa veden virtausta ja viipymäaikaajakaumaa kanaviston osalta. Kuvassa 5.10 näkyvä korkea suhteellinen otsonipitoisuus jälkikemikalointikaivossa ei

vastaa todellisuutta. Todennäköisesti myöskään viipymäaikajakauman häntä ei ole Pitkäkoscikella niin pitkä kuin kuva 5.8 antaa ymmärtää. Otsonin liukenemisen ja sekoittumisen kannalta virheen merkitys on pieni, sillä nämä tapahtuvat jo huomattavasti aiemmin kontaktialtaissa.

Veden virtausta voidaan parantaa esimerkiksi lisäämällä tulokanaviin ja kontaktialtaisiin virtausta suuntaavia väliseiniä ja levyjä. Vanhankaupungin kontaktialtaiden virtaus parantuisi merkittävästi, jos veden tuloprofiili saataisiin linjan suuntaiseksi. Parannus voidaan toteuttaa esimerkiksi lisäämällä kontaktialtaan sisääntuloon L:n muotoiset ohjaavat levyt. Kontaktialtaiden kuolleita alueita voidaan pienentää asentamalla niihin lisää väliseiniä.

5.4.2 CT-tarkastelu

Konsultin tekemän aikariippuvan simuloinnin tuloksista tapaukselle $9000 \text{ m}^3/\text{h}/2$ linjaa voitiin tässä tutkimuksessa ekstrapoloimalla laskea viipymät muille virtaamille. Viipymistä saatiin edelleen laskettua CT-arvot eri prosessitilanteissa. Tässä työssä CT-arvojen laskennassa on käytetty sekä koelaitosmittakaavassa että täydessä mittakaavassa kontaktiajan arvoa T_{10} , eli aikaa jossa ensimmäiset 10 prosenttia käsiteltävästä virtaamasta on kulkenut jäännösotsonin mittauspisteen ohi. Näin on otettu huomioon virtauksen epäideaalisuus.

Taulukossa 5.9 on esitetty eri virtaamille teoreettinen kontaktiaika sekä T_{10} kontaktialtaan toisen kammion otsonijäännösmittaukseen asti. Taulukkoon on laskettu myös kyseisten virtaamien CT_{10} -arvot tilanteissa, joissa 2. kammion otsonijäännöspitoisuus on 0,2; 0,3 tai 0,4 mg/l. Taulukosta nähdään että kontaktiaika T_{10} on yli puolet teoreettista kontaktiaikaa lyhyempi. Tämä johtuu läpivirtauksen vaikutuksesta. Toisaalta kuten kumulatiivisista viipymäaikajakaumista (kuva 5.9) huomataan, kammioista 2 hitaimmin ulos tulevan veden (viimeiset 10 % virtaamasta) viipymä on noin yhdeksänkertainen T_{10} :n verrattuna.

Taulukko 5.9 Kontaktiaika T_{10} , teoreettinen viipymä HDT ja CT_{10} -arvot eri virtaamilla ja otsonijäännöspitoisuuksilla (C) Pitkäkosken ja Vanhakaupungin laitoksilla.

	Pitkäkoski				Vanhakaupunki			
	1 linja		2 linjaa		1 linja		2 linjaa	
Q (m³/h)	5500	6100	7000 (3500/linja)	9000 (4500/linja)	4000	5000	7000 (3500/linja)	9000 (4500/linja)
T₁₀ (min)	3,2	2,9	5,0	3,9	3,1	2,6	3,6	2,8
HDT (min)	8,4	7,6	13,2	10,3	7,8	6,8	8,9	7,0
	CT₁₀ (mg/l)*min							
C=0,2 mg/l	0,6	0,6	1,0	0,8	0,6	0,5	0,7	0,6
C=0,3 mg/l	1,0	0,9	1,5	1,2	0,9	0,8	1,1	0,8
C=0,4 mg/l	1,3	1,1	2,0	1,6	1,3	1,1	1,4	1,1

US EPA:n desinfiointin inaktiivaatiovaatimukset selkeytystä ja suodatusta käyttäville vedenpuhdistuslaitoksille ovat 0,5 log *Giardialle* ja 2 log viruksille. Vastaavat CT-arvot 5-asteisessa vedessä ovat 0,32 ja 0,6 (mg/l)*min. Arvoihin on sisällytetty varmuuskerroin 1,5. Veden ollessa lämpimämpää vaadittavat CT-arvot pienenevät. *Clostridium perfringensin* 0,5 log inaktiivaatioon tarvittava CT₁₀-arvo on enintään 0,74 (mg/l)*min taulukoiden 2.5 ja 2.6 tulosten perusteella.

CT₁₀-arvot ovat yli 0,6 (mg/l)*min kaikilla taulukon 5.11 virtaamilla jäännöksen ollessa 0,4 tai 0,3 mg/l. Jos jäännöspitoisuus laskee 0,2 mg/l:n, CT₁₀ on hieman alle 0,6 (mg/l)*min suurimmilla virtaamilla. Myös 0,74 (mg/l)*min ylittyy kaikilla virtaamilla jäännöksen ollessa 0,4 tai 0,3 mg/l. Jäännöspitoisuuden laskiessa 0,2 mg/l:n vain Pitkäkosken 2 linjan ajossa saavutetaan yli 0,74 (mg/l)*min CT₁₀-arvot. CT₁₀-arvojen tarkastelussa on syytä muistaa että ne ovat melko varovaisia arvioita. Yhdeksälläkymmenellä prosentilla vedestä on tätä suurempi CT-arvo.

Desinfiointitehon kannalta virtausolosuhteet ovatkin ongelmalliset, sillä CT-arvot eivät ole läheskään tasaisia koko vesivirtaamassa. Nopeimman läpivirtauksen mukana kontaktialtaiden läpi kulkevien mikrobien kontaktiaika otsonin kanssa on lyhyt. Tällöin on vaarana että desinfiointi ei ole riittävää tässä osassa otsonoitavasta vesimäärästä. Toisaalta osa virtaamasta jää hyvin pitkäksi aikaa altaisiin pyörimään, jolloin kontaktijat mahdollisten taudinaiheuttajien kanssa ovat jopa tarpeettoman suuria.

Läpivirtauksen takia myös osa syötetystä otsonista kulkeutuu nopeasti seuraavaan prosessivaiheeseen asti, koska sillä ei ole riittävästi aikaa reagoida. Otsonipitoinen vesi voi aiheuttaa vaurioita otsonoinnin jälkeisissä rakenteissa ja toimilaitteissa. Pumppujen huolto on hankalaa ja työturvallisuus vaarantuu kun vedessä oleva otsoni karkaa hengitysilmaan.

Raakaveden laadun ja koelaitosmittakaavan desinfiointikokeiden tulokset huomioon ottaen voidaan sanoa, että jo nykyistä pienemmillä CT-arvoilla ja otsonin syötöllä saavutetaan riittävä desinfiointiteho kun raakavetenä käytetään Päijänteen vettä. On myös

todennäköistä, että suurin osa raakavedessä mahdollisesti esiintyvistä taudinaineuttajista poistuu vedenpuhdistusprosessin alkuvaiheessa selkeytyksessä ja suodatuksessa. Veteen syötettävää otsoniannosta voidaan näillä perusteilla laskea. Veden virtausolosuhteiden parantaminen on kuitenkin tarpeellista viipymien tasaamiseksi ja tehokkaan kontaktitilavuuden lisäämiseksi. Näin parannetaan desinfioinnin tehoa ja toimintavarmuutta.

Syötettävän otsonin määrää pienentämällä ja virtausta parantamalla voidaan saavuttaa tilanne, jossa kaikki tai lähes kaikki veteen liuennut otsoni reagoi veden yhdisteiden ja mikro-organismien kanssa niin, että seuraavaan prosessivaiheeseen tulevassa vedessä ei ole otsonijäännöstä lainkaan tai jäännöspitoisuus on hyvin pieni. Näin säästetään toimilaitteiden huoltokustannuksissa ja parannetaan työturvallisuutta vedenpuhdistuslaitosten asennustöissä. Siirryttäessä otsonointia seuraavien aktiivihiihliuodotinten rinnanajoon voidaan mahdollisesti välttyä suodatinten kattamiselta ja otsonin aktiivihiihlä vahingoittavalta vaikutukselta. Tämä vaatii kuitenkin lisäselvitystä.

5.4.3 Prosessin ajotavan valinta

Nykyinen ajotapa perustuu kontaktialtaan toisesta kammioista tehtävään otsonijäännösmittaukseen. Virtausmallinnuksen tulokset vahvistavat kokemusperäistä tietoa siitä, että jäännösmittaus ei toimi täysin toivotulla tavalla. Otsonaattoria ohjaavan jatkuvatoimisen otsonijäännösmittarin lukeman on havaittu vaihtelevan hyvin nopeasti. Mittarin lukema tarkistetaan viikottain jodometrisen titrauksen avulla, ja usein on huomattu mittarin näyttävän liian pientä otsonipitoisuutta. Mallinnustulosten perusteella veden otsonipitoisuus ei ole mittauskohdassa vielä tasoittunut. Molemmilla laitoksilla otsonipitoisuuksissa on heittoa, ja erityisen suuria ne ovat Vanhankaupungin kontaktialtaissa. Tästä syystä 2. kammioista tehty otsonipitoisuusmittaus on hyvin todennäköisesti epäedustava. Jatkuvasti vaihtuva jäännösmittaus ohjaa otsonaattorin tuottoa edestakaisin aiheuttaen siihen suuren tehonmuutosnopeuden ja kuormittaen otsonaattoria tarpeettoman paljon.

Otsonaattorin kannalta parempi prosessin ajotapa olisi annosperusteinen. Tällöin otsonaattoria ohjaava asetusarvo on vakio-otsoniannos (gO_3/m^3) ja jäännös saa vaihdella tiettyjen raja-arvojen sisällä. Koelaitosmittakaavan desinfiointikokeissa saatiin 96,4–100 prosenttia inaktivaatio otsoniannoksella 0,2 $\text{mgO}_3/\text{mgTOC}$. Nykytilanteessa käytettävä annos vaihtelee noin 0,7–1,1 gO_3/m^3 eli 0,3–0,5 $\text{mgO}_3/\text{mgTOC}$ hiekkasuodatetun veden TOC-pitoisuuden ollessa 2,3 mg/l . Annos 0,5 gO_3/m^3 vastaa 0,22 $\text{mgO}_3/\text{mgTOC}$, mikä on vielä enemmän kuin desinfiointikokeissa käytetty annos. Annos 0,5 gO_3/m^3 laskisi todennäköisesti 2. kammion otsonijäännöksen tasolle 0,2–0,3 mg/l , joten sillä voitaisiin vielä saavuttaa desinfioinnin kannalta riittävä CT_{10} -arvo.

Annoksen laskua rajoittaa diffuusorikohtainen minimikaasuvirtaama. Linjakohtaisen vesivirtaaman ollessa pieni voi alennetun annoksen syöttämiseen tarvittava kaasumäärä alittaa vaaditun 18 $\text{Nm}^3/\text{h}/\text{linja}$ Pitkäkioskella tai 11 $\text{Nm}^3/\text{h}/\text{linja}$ Vanhassakaupungissa varsinkin 2 linjan ajossa. Esimerkiksi Vanhassakaupungissa annoksella 0,5 gO_3/m^3 voidaan ajaa 10 % kaasua kun vesivirtaama on yli 3300 m^3/h , mutta Pitkäkioskella virtaaman pitää olla vähintään 5400 m^3/h . Annoksella 0,6 gO_3/m^3 voidaan käyttää 10-prosentista kaasua jo selvästi pienemmillä virtaamilla. Annosta voi laskea myös

alentamalla otsonaattorin tuottaman kaasun otsonipitoisuutta. Pidemmällä aikavälillä kaasun otsonipitoisuuden laskeminen tarkoittaa kuitenkin otsonoinnin kustannusten kohoamista, sillä tällöin nestemäistä happea kuluu enemmän. Kaasun pitoisuuden laskiessa otsonaattorien energiankulutus laskee hieman, mutta ei samassa suhteessa kuin nestemäisen hapen kulutus kasvaa. Siirryttäessä esimerkiksi 10 % kaasun tuotosta 7 % kaasuun otsonaattorin nestemäisen hapen kulutus kasvaa noin 80 % ja samalla sen energiankulutus laskee ainoastaan 20 %.

Annoksen laskeminen kannattaa tehdä hallitusti vähän kerallaan seuraten samalla otsonijäänöstä 2. ja 3. kammioissa. Lisäksi seurataan otsonipitoisuutta aktiivihiihilaitoksen tulokaivossa. Aluksi voidaan antaa otsonaattorin ohjausarvoksi esimerkiksi annos $0,7 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, jota voi tarpeen mukaan edelleen laskea $0,5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$:n asti. Annosta on laskettu riittävästi kun aktiivihiihilaitoksen tulokaivossa ei enää havaita suuria otsonijäänöspitoisuuksia. Tärkeintä on kuitenkin syöttää otsonia prosessiin niin, että saavutetaan riittävä CT-arvo ja desinfiointiteho kaikissa tilanteissa. Jos vedenpuhdistusprosessin alkupään toiminnassa tapahtuu häiriöitä tai raakavesilähde vaihtuu, voidaan nostaa annos takaisin nykytasolle.

Jatkuvatoiminen otsonijäänösmittaus on edelleen välttämätön. Nykyisissä virtausolosuhteissa 2. kammioista tehtävä mittaus ei ole edustava. Yhden linjan ajossa voidaan käyttää seisovan linjan jäännöspitoisuusmittaria 3. kammion jäännöspitoisuuden mittaamiseen. Tulevaisuudessa kahden linjan ajoon siirryttäessä voi olla tarpeen siirtää mittauspiste kokonaan 3. kammioon tai vaihtoehtoisesti hankkia uusia mittareita niin, että jäännös voidaan mitata sekä 2. että 3. kammioista. Jos virtausolosuhteita onnistutaan parantamaan väliseiniä avulla niin, että otsonipitoisuus on tasoittunut jo nykyisessä 2. kammiossa, ei mittauspistettä tarvitse välttämättä siirtää.

Jos prosessia halutaan joissain tilanteissa ajaa jäännösperusteisesti, voidaan otsonaattoria ohjaavaa säätöpiiriä muuttaa hitaammaksi niin, että ohjausarvo saadaan pidemmän aikavälin otsonijäänösmittausten keskiarvona. Näin vältetään kuormittamasta otsonaattoria jatkuvalla tehon muutoksella.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET JA JATKOTUTKIMUKSET

6.1 Johtopäätökset

Päijänteestä Pitkälkosken ja Vanhankaupungin vedenpuhdistuslaitoksille johdettavan raakaveden mikrobiologinen laatu todettiin kahden näytteen perusteella erinomaiseksi. Näytteet otettiin Asikkalan vedenottamolta ennen Päijännetunnelia ja Pitkälkosken vedenpuhdistuslaitokselta, joka on Päijännetunnelin loppupäässä. Kummastakaan raakavesierästä ei todettu *Giardiaa*, *Cryptosporidiumia*, salmonellaa, kampylobakteeria, norovirusta tai *Clostridium perfringens*ä. Asikkalan näytteessä todettiin *E. colia* 1 mpn/100 ml ja kolimuotoisia bakteereja 15 mpn/100 ml. Pitkälkosken näytteessä ei ollut *E. colia* ja koliformisia bakteereja oli 9 mpn/100 ml. Tulokset tukevat aiempaa käsitystä raakaveden erinomaisesta mikrobiologisesta laadusta.

Koelaitosmittakaavan merkkiainekokeissa todettiin keskiviipymän koelaitoksen otsonoinnissa olevan noin 26 min ja CT-laskennassa käytettävän kontaktiajan T_{10} noin 17 minuuttia, kun näytteenottopisteenä oli 2. otsonointitorni ja koelaitoksen virtaama 100 l/h.

Koelaitosmittakaavan desinfiointikokeissa todettiin otsonoinnin inaktivoivan tehokkaasti *Clostridium perfringens*ä ja poistavan suurimman osan kokonaisbakteeripitoisuudesta. Samalla otsoni hapettaa vedessä olevaa orgaanista ainetta. CT_{10} -arvolla 2,5 (mg/l)*min saavutettiin vähintään 96,4-prosenttinen inaktivaatio, kun kokeessa käytetty hiekkasuodatettu vesi oli koelaitoksella valmistettua. Käytetty otsonijäännös oli 0,14 mg/l ja otsoniannos oli 0,2 mgO₃/mgTOC. Vastaavasti CT_{10} -arvolla 4,1 (mg/l)*min saavutettiin 100 prosentin inaktivaatio kaikissa tutkituissa näytteissä. Jäännös oli tällöin 0,24 mg/l. Pitkälkosken vedenpuhdistuslaitoksen prosessissa valmistettua hiekkasuodatettua vettä käytettäessä otsonointi poisti *Clostridium perfringens*in pitoisuudesta >10 000 pmy/ml tasolle 0 pmy/ml CT_{10} -arvolla 2,1 (mg/l)*min. Kaikissa analysoiduissa näytteissä saavutettiin 100-prosenttinen inaktivaatio. Käytetty otsonijäännös oli 0,12 mg/l ja otsoniannos 0,2 mgO₃/mgTOC.

Tulosten perusteella voidaan todeta että otsonidesinfiointi toimii tehokkaasti jo alhaisilla 0,1-0,2 mg/l otsonijäännöksillä Päijänteen vettä käytettäessä. Nykyisellä ajotavalla otsonijäännös on 0,4 mg/l. Yli 26 minuutin keskiviipymän ei todettu lisäävän inaktivaatiotehoa pienellä otsonijäännöksellä. Todennäköisesti otsoni oli kokeissa kulunut jo paljon aiemmin, sillä CT-arvon laskennassa käytetty jäännös määritettiin ennen bakteerisuspension syöttöä. Syötön aikana jäännösotsonipitoisuus otsonointitornissa 2 kontaktiajan T_{10} (17,1 minuuttia) kuluttua oli 0 mg/l. Koelaitosmittakaavassa saavutettuun

inaktivaatioon tarvittava kontaktiaika ja sitä kautta CT-arvo voivat olla todellisuudessa pienemmät kuin näissä laskelmissa on esitetty. Tulosten arvioinnissa on otettava huomioon myös bakteerisuspension laimennosliuoksesta johtuva hiekkasuodatetun veden TOC-pitoisuuden nousu lähes kaksinkertaiseksi normaaliin verrattuna. Laimennusliuoksen proteiiniyhdisteet kuluttivat todennäköisesti suuren osan syötetystä otsonista.

Otsonoinnin CT-arvo 0,6 (mg/l)*min riittää US EPA:n mukaan 99 % virusinaktivaatioon 5-asteisessa vedessä varmuuskertoimella 1,5. Tämän voidaan katsoa olevan raakavesitulosten valossa riittävä desinfiointiteho, sillä täyden mittakaavan prosessissa suurin osa mikrobeista ja orgaanisesta aineesta poistuu jo prosessin alkupäässä. Desinfiointitehon mitoittaminen *Clostridium perfringensin* tai *Cryptosporidiumin* täydelliseen inaktivaatioon perustuen johtaisi otsonin syötön ylimitoittamiseen, sillä raakaveden mikrobiologisessa karakterisoinnissa näitä mikrobeja ei todettu. Myös jatkuva raakaveden laadun seuranta on osoittanut Päijänteen veden mikrobiologisen laadun erinomaiseksi. Lisäksi kirjallisuusselvityksen perusteella voidaan todeta että Suomessa yleisimpien talousvesivälitteisten taudinaiheuttajien, kuten noroviruksen inaktivaatioon vaadittavat CT-arvot ovat huomattavasti pienempiä kuin *C. perfringensin* tai *Cryptosporidiumin* vastaavat arvot.

Täyden mittakaavan otsonoinnin CT₁₀-arvot ovat molemmilla laitoksilla yli 0,6 (mg/l)*min kaikilla virtaamilla, vaikka 2. kammion otsonijäännöstä laskettaisiin nykyisestä arvosta 0,4 mg/l arvoon 0,3 mg/l:n. Jäännöksen ollessa 0,2 mg/l ja virtaaman lähellä maksimia, CT-arvot ovat molemmilla laitoksilla yli 0,5 (mg/l)*min kaikilla virtaamilla.

Otsonoinnin kontaktialtaista ja niiden jälkeisistä kanavista teetetyn virtausmallituksen perusteella virtausolosuhteissa on parantamisen varaa. Nykyisellään suuri osa kontaktitilavuudesta ei ole tehokkaassa käytössä, ja iso osa vedestä menee läpivirtauksena kontaktialtaiden läpi. Desinfiointin kannalta on olemassa riski, että osalla vedestä on riittämätön kontaktiaika otsonin kanssa. Myös otsonijäännöksen mittauspiste todettiin epäedustavaksi. Otsoni on kuitenkin sekoittunut tasaisesti jo paljon ennen seuraavaa prosessivaihetta. Virtausolosuhteita parantamalla voidaan saavuttaa desinfiointitilavuuden tehokkaampi käyttö ja pidempi viipymä sekä parantaa otsonijäännösmittauksen luotettavuutta.

Otsonaattorien kannalta prosessia olisi parempi ohjata annosperusteisesti. Nykyinen jäännösperusteinen ajotapa aiheuttaa jatkuvan otsonaattorien tehon heilahtelun ja laitteiden kuormittumisen. Desinfiointitulosten perusteella otsonointiprosessia voidaan ajaa hieman nykyistä noin 0,7-1,1 gO₃/gm³ matalammalla annoksella ja antaa jäännöksen kontaktikammioissa hieman vaihdella. Annosta voidaan laskea enintään arvoon 0,5 gO₃/m³. Tämä vastaa 0,22 mgO₃/mgTOC, mikä on desinfiointikokeiden perusteella riittävä annos. Desinfiointikokeiden tulosten arvioinnissa on kuitenkin otettava huomioon mikrobiologisen tutkimuksen epävarmuustekijät ja otsonin syötössä on hyvä säilyttää hieman turvamarginaalia. Annoksen laskeminen tulee tehdä vähän kerrallaan hallituissa olosuhteissa. Syöttökaasun otsonipitoisuuden laskemista tulisi välttää, sillä nestemäisen hapen kulutuksen kasvu lisää otsonoinnin kustannuksia. Alhaisella virtaamalla kaasun

otsonipitoisuutta voi olla tarpeen laskea, jotta saavutetaan riittävä kaasuvirtaama diffuusoreissa ja vältetään niiden tukkeutumiselta.

Otsoniannoksen alentamisella voidaan parantaa otsonoinnin hyötysuhdetta minimoimalla hukkaan menevän otsonin määrä. Lisäksi voidaan parantaa työturvallisuutta ja säästää huoltokustannuksissa kun ylimääräinen otsoni ei pääse liukenemaan huoneilmaan ja vaurioittamaan toimilaitteita ja rakenteita otsonoinnin jälkeisissä prosessivaiheissa. Tärkeintä on kuitenkin riittävän desinfiointitehon varmistaminen.

6.2 Jatkotutkimukset

Otsonoinnin virtausolosuhteiden parantamismahdollisuuksia etenkin Vanhankaupungin laitoksella tulisi tutkia. Tavoitteena olisi parantaa virtausolosuhteita niin, ettei vesi mene läpivirtauksena altaiden läpi ja toisaalta pienentää kuolleita alueita kontaktikammioissa. Näin voitaisiin mahdollisesti päästä tilanteeseen, jossa aktiivihililaitokselle tulevassa vedessä ei ole enää otsonia. Tutkimus voitaisiin tehdä esimerkiksi CFD-mallinnuksen avulla.

Mahdollisen otsoniannoksen alentamisen vaikutusta veden laatuun ja prosessin seuraavaan vaiheeseen aktiivihilisuodatukseen tulisi tutkia. Otsoniannoksen muuttaminen vaikuttaa veden orgaanisen aineksen koostumukseen ja muodostuvan AOC:n määrään. Pitkälänselän ja Vanhankaupungin aktiivihililaitoksilla ollaan siirtymässä sarja-ajosta rinnanajoon, joten tutkimuksessa kannattaisi tarkastella optimoidun otsoniannoksen vaikutusta rinnanajosuodattimien toimintaan. Muodostuvan AOC:n määrä ja rinnanajosuodatuksen käyttöönoton vaikutusta lähtevän veden TOC-pitoisuuteen voitaisiin tarkastella. Vuonna 2011 Pitkälänselän ja Vanhankaupungin verkostoon pumpattavan veden TOC oli keskimäärin vain 1,6 mg/l. Tutkimus toteutettaisiin ottamalla näytteitä otsonidusta, aktiivihilisuodatetusta ja lähtevästä vedestä. Näytteistä tehtäisiin eri orgaanisen aineen pitoisuus- ja laatumäärityksiä kuten TOC, UV-absorbanssi, HPSEC ja AOC.

LÄHTEET

APHA American Public Health Association (1995). Standard Methods for the examination of water and wastewater. 19. painos. Eds.: A.E., Greenberg, Clesceri, L.S., Eaton, E. D. Victor Graphics, Inc. Baltimore. USA.

Brock, T.D., Madigan, M.T., Martinko, J.M., Parker, J. 1997. Biology of Microorganisms. 8. painos. Prentice Hall International, Inc. 909 p.

Calonius, A., Zolas, S. 2009. Koelaitoksen käyttöohje. Sisäinen dokumentti.

Camel, V., Bermond, A. 1998 The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. Review paper. Water Research 32 (11), 3208-3222.

Cataldo, F. 2006. Ozone Degradation of Biological Macromolecules: Proteins, Hemoglobin, RNA and DNA. Ozone Science and Engineering 28, 317-328.

Corona-Vasquez, B., Samuelson, A., Rennecker, J.L., Marinas, B.J. 2002. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone and free chlorine. Water Research 36, 4053-4063.

Do-Quang, Z., Roustan, M., Duguet, J-P. 2000. Mathematical Modeling of Theoretical Cryptosporidium Inactivation in Full-Scale Ozonation Reactors. Ozone Science and Engineering 22, 99-111.

Driedger A., Staub, E., Pinkernell, U., Marinas, B., Köster, W., von Gunten, U. 2001. Inactivation of *Bacillus subtilis* spores and formation of bromate during ozonation. Water Research 35 (12), 2950-2960.

Dussert, B.W., Kovacic, S.L. 1997. Impact of Drinking Water Preozonation on Granular Activated Carbon Quality and Performance. Ozone Science and Engineering 19 (1), 1-11.

Eriksson, M. 2005. Ozone chemistry in aqueous solution – Ozone decomposition and stabilization. Liscentiate thesis, Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden. 37 p.

Facile, N., Barbeau, B., Prevost, M., Koudjonou, B. 2000. Evaluating Bacterial Aerobic Spores as a Surrogate for *Giardia* and *Cryptosporidium* Inactivation by Ozone. Water Research 34 (12), 3238-3246.

Farooq, S., Akhlaque, S. 1983. Comparative response of mixed cultures of bacteria and virus to ozonation. *Water research* 17, 803-812.

Fernando, W.J.N., Othman, R. 2006. Relevance of diffusion through bacterial spore coats/membranes and the associated concentration boundary layers in the initial lag phase of inactivation: A case study for *Bacillus subtilis* with ozone and monochloramine. *Mathematical Biosciences* 199, 175-187.

Finch, G.R., Haas, C.N., Oppenheimer, J.A., Gordon, G., Trussel, R.R. 2001. Design Criteria for Inactivation of *Cryptosporidium* by Ozone in Drinking Water. *Ozone Science & Engineering* 23, 259-284.

Finch, G.R., Li, H. 1999. Inactivation of *Cryptosporidium* at 1°C Using Ozone or Chlorine Dioxide. *Ozone Science and Engineering* 21, 477-486.

Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A. 2010. *Ozonation of Water and Waste Water*. 2. painos. Saksa, WILEY-VCH. 362 p.

Guroi, M.D., Singer, P.C. 1982. Kinetics of ozone decomposition: A dynamic approach. *Environmental Science and Technology* 16 (7), 377-383.

Gyürék, L.L., Finch, G.R. 1998. Modeling Water Treatment Chemical Disinfection Kinetics. *Journal of Environmental Engineering* 124 (9), 783-793.

Haas, C.N., Joffe J., Anmangandla, U., Jacangelo, J.G., Heath, M. 1996. Water quality and disinfection kinetics. *Journal of the American Water Works Association* 88 (3), 95-103.

Hijnen, W.A.M., van der Veer, A.J., van Beveren J., Medema, G.J. 2002. Spores of sulphite-reducing clostridia (SSRC) as surrogate for verification of the inactivation capacity of full-scale ozonation for *Cryptosporidium*. *Water Science and Technology: Water Supply* 2 (1), 163-170.

Hijnen, W.A.M., Baars, E., Bosklopper, T.G.J., van der Veer, A.J., Meijers R.T., Medema, G. J. 2004. Influence of DOC on the Inactivation Efficiency of Ozonation Assessed with *Clostridium perfringens* and a Lab-Scale Continuous Flow System. *Ozone Science and Engineering* 26, 465-473.

Hirata T., Chikuma D., Shimura A., Hashimoto A., Motoyama N., Takahashi K., Moniwa T., Kaneko M., Saito S. and Maede S. 2000 Effects of ozonation and chlorina-

tion on viability and infectivity of *Cryptosporidium parvum* oocysts. *Water Science and Technology* 41 (7), 39-46.

Hoff J.C., 1986. Inactivation of Microbial Agents by Chemical Disinfectants. Project Summary, United States Environmental Protection Agency.

HSY, 2011. Juomavesi ja veden laatu [www-sivusto]. Lainattu 22.10.2012. Saatavissa: <http://www.hsy.fi/vesi/juomavesi/Sivut/default.aspx>

Hunt, N.K., Marinas, B.J. 1997. Kinetics of *Escherichia Coli* Inactivation with Ozone. *Water Research* 31 (6),1355-1362.

Hunt, N.K., Marinas, B.J. 1999. Inactivation of *Escherichia Coli* with Ozone: Chemical and Inactivation Kinetics. *Water Research* 33 (11), 2633-2641.

Hämeen ELY-keskus, 2012. Päijänne [www-sivusto]. Lainattu 22.10.2012. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=92871&lan=fi>

Hänninen, M.-L., Hörman, A., Rimhanen-Finne, R., Vahtera, H., Malmberg, S., Herve, S., Lahti, K. 2005. Monitoring of *Cryptosporidium* and *Giardia* in the Vantaa river basin, southern Finland. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 208 (3), 163-171.

Härkki, H., 2007. The process flow sheet of a pilot-scale water treatment plant. Sisäinen asiakirja.

Härkki, H. 2012. Vedenpuhdistuksen prosessit ja niiden hallinta. Helsinki. HSY. Sisäinen asiakirja.

Ketola, T. 2008. Orgaanisen aineen poistuminen ja muuntuminen vedenkäsittelyproses-
sissa – case Helsingin Vesi. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto.

Laakso, T. 2012a. Mikrobiologi, HSY Helsingin seudun ympäristöpalvelut-
kuntayhtymä. Suullinen tiedonanto, 31.10.2012.

Laakso, T. 2012b. Raakavesi Pitkälampi. Vuosiraportti 2011. Sisäinen asiakirja.

Laakso, T. 2012c. Raakavesi Vanhakaupunki. Vuosiraportti 2011. Sisäinen asiakirja.

Langlais B., Reckhow D. A. & Brink D. R. (eds.) 1991. Ozone in water treatment: ap-
plication and engineering. USA, Lewis Publishers. 569 p.

LeChevallier M.W., Au, K. (eds.) 2004. Water Treatment and Pathogen Control: Process Efficiency in Achieving Safe Drinking Water. World Health Organization.

Lee, J., Deininger, R.A. 2000. Survival of Bacteria After Ozonation. *Ozone Science & Engineering* 22, 65-75.

Legube, B., Nompex, P., Nadeau, I., Dore, M. 1992. Ozonation of Nucleic Acid Constituents. *Ozone Science & Engineering* 18, 325-348.

Lezcano, I., Rey, R., Baluja, Ch., Sanchez, E. 1999. Ozone Inactivation of *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Shigella sonnei*, and *Salmonella typhimurium* in Water. *Ozone Science & Engineering* 21, 293-300.

Matilainen A., Iivari P., Sallanko J. Heiska E., Tuhkanen T. 2006. The role of ozonation and activated carbon filtration in the natural organic matter removal from drinking water. *Environmental Technology* 27, 1171-1180.

Martin, N., Benezet-Toulze, M., Laplace, C., Faivre, M., Langlais, B. 1992. Design and Efficiency of Ozone Contactors for Disinfection. *Ozone Science & Engineering* 14, 391-405.

Masschelein, W.J., Blaich, L., Langlais, B., Thieben, E., Bell, J., Reading, A. *Ozone Science & Engineering special issue on quality assurance in ozone practice. Ozone Science & Engineering* 20, 433-487.

Masschelein, W.J. 2000. Considerations on the Chick-Watson Law Applied to the Ozonation of Drinking Water. *Ozone Science and Engineering* 22, 227-239.

Maunula, L., Söderberg, K., Vahtera H., Vuorilehto, V-P., von Bonsdorff, C-H., Valtari, M., Laakso, T., Lahti, K. 2008. Presence of human noroviruses in river water during a follow-up of one year. Current developments in food and environmental virology symposium Oct 9-11, 2008, Pisa, Italy.

MetropoliLab. 2012. Kvantitatiivisten mikrobiologisten menetelmien mittausepävarmuus [www-sivu]. Päivitetty 21.6.2012. Lainattu 5.12.2012. Saatavissa: http://www.metropolilab.fi/index.php?option=com_content&view=article&id=126:kvantitatiivisten-mikrobiologisten-menetelmien-mittausepaevarmuus&catid=57:news&Itemid=1919

Mofidi, A.A., Baribeau, H., Rochelle, P.A., De Leon, R., Coffey, B.M., Green, J.F. 2001. *Journal of the American Water Works Association* 93 (6), 95-109.

Moilanen, P. 2012. Otsonoinnin virtausmallinnus, loppuraportti. Sisäinen asiakirja.

Morris, J.C. 1988. The aqueous solubility of ozone – a review. *Ozone News* 1, 14-16.

Mudd, J.B., Leavitt, R., Ongun, A., McManus, T.T. 1969. Reactions of ozone with amino acids and proteins. *Atmospheric Environment* 3 (6), 669-681.

Nieminski, E.C., Ongerth, J.E. 1995. Removing *Giardia* and *Cryptosporidium* by conventional treatment and direct filtration. *Journal of the American Water Works Association* 87 (9), 96–106.

Payment, P., Franco, E. 1993. *Clostridium perfringens* and somatic coliphages as indicators of the efficiency of drinking water treatment for viruses and protozoan cysts.

Rakness, K.L., Najm, I., Elovitz, M., Rexing, D., Via, S. 2005. *Cryptosporidium* Log-inactivation with Ozone Using Effluent CT₁₀, Geometric Mean CT₁₀, Extended Integrated CT₁₀ and Extended CSTR Calculations. *Ozone Science and Engineering* 27, 335-350.

Ransome ME, Whitmore TN, Carrington EG 1993. Effect of disinfectants on the viability of *Cryptosporidium parvum* oocysts. *Water Supply* 11, 75-89.

Rennecker, J.L., Marinas, B.J., Owens, J.H., Rice, W.E. 1999. Inactivation of *Cryptosporidium Parvum* Oocyst with Ozone. *Water Research* 33 (11), 2481-2488.

Ropponen, M. 2011. Otsonointiohje. Sisäinen asiakirja.

Roustan, M., Stambolieva, Z., Duguet, J.P., Wable, O., Mallavialle, J. 1991 Research note: Influence of Hydrodynamics on *Giardia* Cyst Inactivation by Ozone. Study by Kinetics and by “CT” Approach . *Ozone Science & Engineering* 13:451-461?

Scott, K.N., Wolfe, R.L., Stewart, M.H. 1992. Pilot-Plant-Scale Ozone and PEROXONE Disinfection of *Giardia muris* Seeded into Surface Water Supplies. *Ozone Science & Engineering* 14, 71-90.

Sehested, K., Corfitzen, H., Holcman, J., Fischer, C.H., Hart, E.J. 1991. The primary reaction in the decomposition of ozone in acidic aqueous solutions. *Environmental Science and Technology* 25 (9), 1589-1596.

Singer, P.C., 1990. Assessing Ozonation Research Needs in Water Treatment. *Journal of the American Water Works Association* 82 (10), 78-88.

Sivaganesan, M., Marinas, B.J. 2005. Development of a Ct equation taking into consideration the effect of lot variability on the inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone. *Water Research* 39, 2429-2437.

Smeets P.W.M.H, van der Helm, Dullemont, Y.J., Rietveld, L.C., van Dijk, J.C., Medema, G.J. 2006. Inactivation of *Escherichia coli* by ozone under bench-scale hydraulic conditions. *Water research* 40, 3239-3248.

STM 461/2000. Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2000/20000461>

Sotelo, J.L., Beltrán, F.J., Benitez, F.J., Beltrán-Heredia, J. 1989. Henry's law constant for the ozone-water system. *Water Research* 23 (10), 1239-1246.

Stahelin, J., Hoigné, J. 1982. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology* 16 (10), 676-681.

Suomen ympäristökeskus, 2011. Vantaanjoen veden laatu [www-sivu]. Lainattu 22.10.2012. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=26131&lan=fi>

Swertfeger, J., Metz, D.H., DeMarco, J., Braghetta, A., Jacangelo, J.G. 1999. Effect of filter media on cyst and oocyst removal. *Journal of the American Water Works Association* 91(9), 90-100.

Thurston-Enriquez, J.A., Haas, C.N., Jacangelo, J., Gerba, C.P. 2005. Inactivation of enteric adenovirus and feline calicivirus by ozone. *Water Research* 39, 3650-3656.

Toivanen E., Vuorilehto, V.-P., Härkki, H. 2007. Long-term Experience of Ozone and UV in Large Waterworks: Case Helsinki Water. *International Ozone Association - International Ultraviolet Association World Congress 2007, Los Angeles.*

Tomiyasu, H., Fukutomi, H., Gordon, G. 1985. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorganic Chemistry* 24, 2962-2966.

Urfer, D., Courbat, R., Walther, J.-L., Pärli, A. 2002. Fluidized Bed GAC Filtration for the Control of Ozone Residuals. *Ozone Science and Engineering* 23, 429-438.

US EPA. 1991. *Guidance Manual for Compliance with the Filtration and Disinfection Requirements for Public Water Systems Using Surface Water Sources.* Washington, D.C.

US EPA. 2010. Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule Toolbox Guidance Manual.

Vahala, R., Ala-Peijari, T., Rintala, J., Laukkanen, R. 1998a. Evaluating Ozone Dose for AOC Removal in Two-Step GAC Filtration. *Water Science and Technology* 37 (9), 113-120.

Vahala R., Miettinen, I.T., Laukkanen, R. 1998b. The Effect of Contact Time, pH and Ozone Dose on the Formation of Biodegradable NOM During Ozonation. *Proceedings of IOA Conference on Ozonation and AOPs in Water Treatment, September 23-15, 1998 Poitiers, France.*

Valtioneuvoston päätös 366/1994 juomaveden valmistamiseen tarkoitetun pintaveden laatuvaatimuksista ja tarkkailusta. Saatavissa: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/1994/19940366>

von Gunten, U. 2003a. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research* 37, 1443-1467.

von Gunten, U. 2003b. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research* 37, 1469-1487.

Westerhoff, P., Aiken, G., Amy, G., Debroux, J. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals. *Water research* 33 (10), 2265-2276.

WHO 2002. Guidelines for drinking water quality, second edition. Protozoan parasites (Cryptosporidium, Giardia, Cyclospora). Saatavissa: www.who.int/water_sanitation_health/dwq/admicrob5.pdf

Wols, B.A., Hofman, J.A.M.H., Uijttewaal, W.S.J., Rietveld, L.C., van Dijk, J.C. 2010. Evaluation of different disinfection calculation methods using CFD. *Environmental Modelling & Software*. 25, 573-582.

Zhou, H., Smith, D.W. 1994. Kinetics of Ozone Disinfection in Completely Mixed System. *Journal of Environmental Engineering* 120 (4), 841-858.

Zhou, H., Smith, D.W. 1995. Evaluation of parameter estimation methods for ozone disinfection kinetics. *Water Research* 29 (2), 679-686.

Zhou, H., Smith, D.W. 2000. Ozone mass transfer in water and wastewater treatment: experimental observation using a 2D laser particle dynamics analyzer. *Water Research* 34 (3), 909-921.

Zolas, S. 2010. Mixed bed-suodatus osana vedenpuhdistusprosessia. Diplomityö. Aalto-yliopiston Teknillinen korkeakoulu.

LIITE 1: MERKKIAINEDATA

Näytteenottoaika t on ilmoitettu minuutteina merkkiaineen syötön aloittamisesta. Merkkiaineen mitattu pitoisuus kussakin näytteenottopisteessä (2. torni, 3. torni tai välisäiliö) on ilmoitettu fluoridikonsentraationa mgF/l. Tehokas fluoridipitoisuus on näytteen fluoridipitoisuus, josta on vähennetty keskimääräinen fluoridin taustapitoisuus.

Merkkiainekokeet otsonoinnin virtaamalla $Q=113$ l/h.

Keskimääräinen taustapitoisuus 0,127 mgF/l. Veteen syötetty merkkiainepitoisuus 1,12 mgF/l.

t (min)	2. torni (mgF/l)	tehokas pitoisuus (mgF/l)	$<C_i=C_i-C_{i-1}$	$F(t)=C_i/C_{avg_max}$	$t<C_i$	$E_i=<F_i/<t_i$	$(t-t_m)^2 \cdot E_{i-t}$	log(1-F)	t/HDT
17	0,636	0,509	0,509	0,423	8,653	0,083		-0,239	0,796
20	0,935	0,808	0,299	0,672	5,98	0,039	0,306	-0,484	0,937
22	1,03	0,903	0,095	0,751	2,09	0,033	0,010	-0,603	1,030
23	1,07	0,943	0,04	0,784	0,92	0,000	0,000	-0,665	1,077
24	1,07	0,943	0	0,784	0	0,067	0,381	-0,665	1,124
26	1,23	1,103	0,16	0,917	4,16	0,008	0,321	-1,080	1,218
29	1,26	1,133	0,03	0,942	0,87	-0,033	-5,452	-1,235	1,358
30	1,22	1,093	-0,04	0,909	-1,2	-0,025	-1,757	-1,039	1,405
31	1,19	1,063	-0,03	0,884	-0,93	0,017	1,467	-0,934	1,452
33	1,23	1,103	0,04	0,917	1,32	0,012	3,021	-1,080	1,546
38	1,3	1,173	0,07	0,975	2,66	-0,003	-3,723	-1,603	1,780
44	1,28	1,153	-0,02	0,958	-0,88	0,014	41,684	-1,381	2,061
47	1,33	1,203	0,05	1	2,35				2,201
C_{avg_max} (mgF/l)			1,203	Σ	25,99	Σ	36,26		
					t_m (min)	21,61			

	3. torni (mgF/l)								
21	0,182	0,055	0,055	0,053	1,155	0,060		-0,024	0,656
26	0,494	0,367	0,312	0,352	8,112	0,118	15,27	-0,188	0,812
29	0,862	0,735	0,368	0,705	10,67	0,010	0,13	-0,530	0,905
31	0,882	0,755	0,02	0,724	0,62	0,113	0,00	-0,559	0,968
32	1	0,873	0,118	0,837	3,776	-0,018	-0,01	-0,788	0,999
33	0,981	0,854	-0,019	0,819	-0,63	0,019	0,07	-0,742	1,030
35	1,02	0,893	0,039	0,856	1,365	-0,006	-0,19	-0,842	1,093
38	1	0,873	-0,02	0,837	-0,76	0,048	6,86	-0,788	1,186
41	1,15	1,023	0,15	0,981	6,15	-0,163	-47,96	-1,717	1,280
42	0,98	0,853	-0,17	0,818	-7,14	0,163	19,38	-0,740	1,311
43	1,15	1,023	0,17	0,981	7,31	-0,064	-9,06	-1,717	1,343
46	0,95	0,823	-0,2	0,789	-9,2	0,053	35,14	-0,676	1,436
50	1,17	1,043	0,22	1	11				1,561
C_{avg, max} (mgF/l)		1,043		Σ	32,43	Σ	19,61		
					t_m (min)	31,10			

	välisäiliö (mgF/l)								
37	0,405	0,278	0,278	0,358	10,29	0,034		-0,192	2,050
39	0,458	0,331	0,053	0,426	2,067	0,072	1,371	-0,241	2,160
40	0,514	0,387	0,056	0,498	2,24	0,088	0,380	-0,299	2,216
42	0,65	0,523	0,136	0,673	5,712	0,009	0,000	-0,486	2,326
44	0,664	0,537	0,014	0,691	0,616	0,054	0,397	-0,510	2,437
46	0,748	0,621	0,084	0,799	3,864	0,032	0,977	-0,697	2,548
50	0,847	0,72	0,099	0,927	4,95	0,037	9,195	-1,135	2,770
52	0,904	0,777	0,057	1	2,964				2,880
C_{avg, max} (mgF/l)		0,777		Σ	32,70	Σ	12,32		
					t_m (min)	42,08			

Merkkiainekokeet otsonoinnin virtaamalla Q=98 l/h.

Keskimääräinen taustapitoisuus 0,045 mgF/l. Veteen syötetty merkkiainepitoisuus 1,48 mgF/l

t (min)	2. torni (mgF/l)	tehokas pitoisuus (mgF/l)	$C_t = C_i - C_{i-1}$	$F(t) = C_i / C_{avg_max}$	$t < C_i$	$E_i = F_i / t_i$	$(t - t_m)^2 \cdot E_i \cdot t$	$\log(1 - F)$	t/HDT
11	0,080	0,035	0,035	0,026	0,383	0,000		-0,012	0,447
16	0,078	0,033		0,025	0,000	0,027	22,988	-0,011	0,650
20	0,219	0,174	0,142	0,131	2,830	0,099	32,906	-0,061	0,812
21	0,350	0,305	0,131	0,230	2,751	0,099	6,521	-0,114	0,853
22	0,481	0,436	0,131	0,329	2,882	0,111	5,626	-0,173	0,894
23	0,628	0,583	0,147	0,440	3,381	0,071	2,672	-0,252	0,934
25	0,817	0,772	0,016	0,583	0,400	0,117	3,972	-0,380	1,015
26	0,972	0,927	0,155	0,700	4,030	0,006	0,059	-0,523	1,056
27	0,980	0,935	0,008	0,706	0,216	0,050	0,226	-0,532	1,097
30	1,180	1,135	0,200	0,857	6,000	0,019	0,044	-0,845	1,219
34	1,280	1,235	0,100	0,933	3,400	0,020	1,871	-1,171	1,381
39	1,410	1,365	0,130	1,031	5,070	0,003	1,474		1,584
44	1,430	1,385	0,020	1,046	0,880	0,005	5,852		1,787
54	1,500	1,455	0,070	1,099	3,780	0,003	18,698		2,193
64	1,540	1,495	0,040	1,129	2,560	-0,004	-45,936		2,600
68	1,520	1,475		1,114	0,000	-0,009	-54,793		2,762
73	1,460	1,415		1,068	0,000				2,965
C_{avg_max} (mgF/l)		1,324		Σ	38,56	Σ	2,18		
					t_m (min)	29,12			

	3. torni (mgF/l)								
10	0,054	0,009	0,009	0,007	0,081	0,000		-0,003	0,244
18	0,051	0,006	-0,003	0,004	-0,056	-0,001	-2,295	-0,002	0,460
24	0,046	0,001	-0,004	0,001	-0,099	0,004	7,132	0,000	0,623
28	0,068	0,023	0,022	0,017	0,581	0,032	22,567	-0,007	0,731
30	0,154	0,109	0,086	0,080	2,497	0,032	8,152	-0,036	0,785
31	0,197	0,152	0,043	0,111	1,290	0,038	4,100	-0,051	0,812
32	0,249	0,204	0,052	0,149	1,612	0,124	10,913	-0,070	0,839
34	0,588	0,543	0,339	0,398	11,187	0,019	2,112	-0,220	0,894
36	0,641	0,596	0,053	0,437	1,855	0,012	0,720	-0,249	0,948
37	0,658	0,613	0,017	0,449	0,612	0,094	1,795	-0,259	0,975
38	0,786	0,741	0,128	0,543	4,736	0,056	0,642	-0,340	1,002
40	0,940	0,895	0,154	0,656	6,006	0,028	0,105	-0,463	1,056
45	1,130	1,085	0,190	0,795	8,360	0,013	0,867	-0,688	1,191
50	1,220	1,175	0,090	0,861	4,410	0,007	2,725	-0,856	1,327
60	1,320	1,275	0,100	0,934	5,900	0,005	18,153	-1,181	1,598
67	1,370	1,325	0,050	0,971	3,300	0,006	26,940	-1,533	1,787
72	1,410	1,365	0,040	1,000	2,840				1,923
C_{avg_max} (mgF/l)		1,365		Σ	55,11	Σ	104,63		
					t_m (min)	40,37			

	välisäiliö (mgF/l)								
33	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009		0,000	0,697
38	0,099	0,054	0,054	0,045	2,060	0,032	35,219	-0,020	0,803
43	0,293	0,248	0,194	0,204	8,333	0,017	8,400	-0,099	0,908
45	0,335	0,290	0,042	0,239	1,890	0,062	7,677	-0,118	0,951
47	0,486	0,441	0,151	0,363	7,097	0,077	5,256	-0,196	0,993
49	0,672	0,627	0,186	0,516	9,114	0,013	0,380	-0,315	1,035
51	0,703	0,658	0,031	0,542	1,581	0,035	0,244	-0,339	1,077
57	0,960	0,915	0,257	0,753	14,649	0,031	3,175	-0,607	1,204
61	1,110	1,065	0,150	0,877	9,150	0,015	4,091	-0,908	1,289
69	1,260	1,215	0,150	1,000	10,350				1,458
C_{avg_max} (mgF/l)		1,215		Σ	64,22		Σ	64,44	
				t_m (min)	52,86				

Merkkiainekokeet otsonoinnin virtaamalla Q=45 l/h.

Keskimääräinen taustapitoisuus 0,110 mgF/l. Veteen syötetty merkkiainepitoisuus 2,48 mgF/l

t (min)	2. torni (mgF/l)	tehokas pitoisuus (mgF/l)	$C_i - C_i - C_i$	$F(t_i) = C_i / C_{avg_max}$	$t_i < C_i$	$E_i = < F_i / < t_i$	$(t - t_m)^2 * E_i < t$	log(1-F)	t/HDT
19	0,125	0,015	0,015	0,007		0,000		-0,003	0,354
27	0,120	0,010	-0,005	0,005	-0,135	-0,001	-6,176	-0,002	0,504
29	0,117	0,007	-0,003	0,003	-0,087	0,001	1,818	-0,001	0,541
30	0,119	0,009	0,002	0,004	0,060	-0,001	-0,639	-0,002	0,560
32	0,116	0,006	-0,003	0,003	-0,096	0,007	11,880	-0,001	0,597
38	0,212	0,102	0,096	0,048	3,648	0,024	70,155	-0,021	0,709
44	0,517	0,407	0,305	0,190	13,420	0,031	48,482	-0,092	0,821
49	0,847	0,737	0,330	0,344	16,170	0,021	13,376	-0,183	0,914
53	1,030	0,920	0,183	0,430	9,699	0,007	1,448	-0,244	0,989
55	1,060	0,950	0,030	0,444	1,650	0,070	3,771	-0,255	1,026
56	1,210	1,100	0,150	0,514	8,400	0,075	1,310	-0,313	1,044
57	1,370	1,260	0,160	0,589	9,120	0,019	0,190	-0,386	1,063
58	1,410	1,300	0,040	0,607	2,320	-0,005	-0,022	-0,406	1,082
60	1,390	1,280	-0,020	0,598	-1,200	0,035	0,002	-0,396	1,119
65	1,760	1,650	0,370	0,771	24,050	0,007	0,812	-0,640	1,212
75	1,910	1,800	0,150	0,841	11,250	0,011	24,610	-0,799	1,399
85	2,150	2,040	0,240	0,953	20,400	0,003	20,140	-1,330	1,585
95	2,220	2,110	0,070	0,986	6,650	-0,001	-11,327	-1,853	1,772
100	2,210	2,100	-0,010	0,981	-1,000	0,002	12,345	-1,728	1,865
112	2,250	2,140	0,040	1,000	4,480		0,000		2,089
C_{avg_max} (mgF/l)		2,14	Σ		128,799	Σ	192,1774		
				t_m (min)	60,18645				

	3. torni (mgF/l)								
29	0,124	0,014	0,014	0,007		0,000		-0,003	0,361
37	0,116	0,006	-0,008	0,003	-0,296	-0,001	-43,456	-0,001	0,460
39	0,110	0,000	-0,006	0,000	-0,234	0,000	0,000		0,485
42	0,108	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,185		0,522
49	0,112	0,002	0,002	0,001	0,098	0,000	1,097	0,000	0,609
64	0,114	0,004	0,002	0,002	0,128	0,011	191,241	-0,001	0,796
74	0,336	0,226	0,222	0,107	16,428	0,103	631,116	-0,049	0,920
77	0,759	0,649	0,423	0,308	32,571	0,046	65,943	-0,160	0,957
79	0,954	0,844	0,195	0,400	15,405	0,074	58,031	-0,222	0,982
80	1,110	1,000	0,156	0,474	12,480	0,000	0,000	-0,279	0,995
81	1,110	1,000	0,000	0,474	0,000	0,043	13,530	-0,279	1,007
82	1,200	1,090	0,090	0,517	7,380	0,000	0,000	-0,316	1,020
83	1,200	1,090	0,000	0,517	0,000	0,024	5,923	-0,316	1,032
84	1,250	1,140	0,050	0,540	4,200	0,022	4,851	-0,338	1,044
87	1,390	1,280	0,140	0,607	12,180	-0,011	-4,628	-0,405	1,082
90	1,320	1,210	-0,070	0,573	-6,300	0,011	2,575	-0,370	1,119
96	1,460	1,350	0,140	0,640	13,440	0,006	0,292	-0,443	1,194
106	1,590	1,480	0,130	0,701	13,780	0,003	1,715	-0,525	1,318
116	1,660	1,550	0,070	0,735	8,120	0,007	21,006	-0,576	1,442
126	1,810	1,700	0,150	0,806	18,900	0,010	72,134	-0,711	1,567
143	2,160	2,050	0,350	0,972	50,050	-0,003	-104,885	-1,546	1,778
149	2,120	2,010	-0,040	0,953	-5,960	0,003	47,753	-1,324	1,853
161	2,200	2,090	0,080	0,991	12,880	0,009	439,910	-2,023	2,002
162	2,220	2,110	0,020	1,000	3,240				2,014
C_{avg, max} (mgF/l)		2,11	Σ		208,49	Σ	1406,336		
					t_m (min)		98,81043		

	välisäiliö (mgF/l)								
46	0,140	0,030	0,030	0,017	1,380	-0,001		-0,008	0,446
49	0,136	0,026	-0,004	0,015	-0,196	0,000	-4,099	-0,007	0,475
53	0,134	0,024	-0,002	0,014	-0,106	-0,001	-9,704	-0,006	0,514
56	0,131	0,021	-0,003	0,012	-0,168	0,002	25,458	-0,005	0,543
88	0,254	0,144	0,123	0,082	10,824	0,035	1006,115	-0,037	0,854
90	0,375	0,265	0,121	0,151	10,890	0,007	10,873	-0,071	0,873
92	0,399	0,289	0,024	0,165	2,208	0,016	22,090	-0,078	0,892
96	0,512	0,402	0,113	0,230	10,848	0,017	33,023	-0,113	0,931
103	0,718	0,608	0,206	0,347	21,218	0,020	32,776	-0,185	0,999
106	0,825	0,715	0,107	0,409	11,342	0,021	9,374	-0,228	1,028
109	0,936	0,826	0,111	0,472	12,099	0,013	3,220	-0,277	1,057
119	1,160	1,050	0,224	0,600	26,656	0,019	0,137	-0,398	1,154
127	1,430	1,320	0,270	0,754	34,290	0,008	5,064	-0,610	1,232
139	1,600	1,490	0,170	0,851	23,630	0,007	35,205	-0,828	1,348
161	1,860	1,750	0,260	1,000	41,860				1,562
C_{avg, max} (mgF/l)		1,75	Σ		206,775	Σ	1169,533		
					t_m (min)		118,1571		

LIITE 2: DESINFIOINTIKOKEIDEN TULOKSET

Näytekohtaiset bakteeriviljelmätulokset ja rinnakkaisten näytteiden keskiarvot desinfiointikokeissa 1 ja 2.

Yksikkö pmy/100ml, paitsi syöttösuspensionäytteissä pmy/ml. Näytteenottoaika t on ilmoitettu minuutteina bakteerisuspension syötön aloittamisesta. Näytteenottopisteistä pumppu=hiekkasuodatetun veden pumpun yläpuolelta ennen otsonointia otettu näyte, OT2=2. otsonointitornista otettu näyte ja OT3=3. otsonointitornista otettu näyte.

t (min)	näyte nro	piste	C.perfringens (pmy/100 ml)					
			desinfiointikoe 1			desinfiointikoe 2		
0	0.1	syöttösuspensio	>400	pmy/ml		830	pmy/ml	
60	0.2	syöttösuspensio	>400	"		640	"	
121	0.3	syöttösuspensio	>400	"		470	"	
		keskiarvo	>400		keskiarvo	647		
		määrittäminen	1.	2.	keskiarvo	1.	2.	keskiarvo
2	1.1	pumppu	151	-		230	-	
27	2.1	OT2	1	1	1	0	0	0
42	3.1	OT3	5	1	3	0	0	0
38	1.2	pumppu	83	-		210	-	
65	2.2	OT2	2	2	2	0	0	0
80	3.2	OT3	4	1	3	0	0	0
48	1.3	pumppu	125	-		140	-	
75	2.3	OT2	1	0	1	0	0	0
90	3.3	OT3	1	0	1	0	0	0
78	1.4	pumppu	97	-		260	-	
105	2.4	OT2	0	0	0	0	0	0
120	3.4	OT3	0	0	0	0	0	0
keskiarvo ennen otsonointia			114			210		

Näytekohtaiset bakteeriviljelmätulokset ja rinnakkaisten näytteiden keskiarvot desinfiointikokeessa 3.

Yksikkö pmy/100ml, paitsi syöttösuspensionäytteissä pmy/ml. Näytteenottoaika t on ilmoitettu minuutteina bakteerisuspension syötön aloittamisesta. Näytteenottopisteistä pumppu=hiekkasuodatetun veden pumpun yläpuolelta ennen otsonointia otettu näyte, OT2=2. otsonointitornista otettu näyte ja OT3=3. otsonointitornista otettu näyte.

t (min)	näyte nro	piste	<i>C.perfringens</i> (pmy/100 ml)		
0	0.1	syöttöliuos	140000	pmy/ml	
35	0.2	syöttöliuos	132000	"	
73	0.3	syöttöliuos	120000	"	
		<i>keskiarvo</i>	<i>130667</i>		
		<i>määritys</i>	1.	2.	<i>keskiarvo</i>
2	1.1	pumppu	>10000	-	
27	2.1	OT2	0	0	0
42	3.1	OT3	0	0	0
20	1.2	pumppu	>10000	-	
47	2.2	OT2	0	0	0
62	3.2	OT3	0	0	0
30	1.3	pumppu	>10000	-	
57	2.3	OT2	0	0	0
72	3.3	OT3	0	0	0
<i>keskiarvo ennen otsonointia</i>			<i>>10000</i>		

LIITE 3: VEDEN LAATU DESINFIOINTIKOKEISSA

Fysikaaliskemiallisten ja mikrobiologisten analyysien tulokset ennen bakteerisuspension syötön aloittamista ja sen aikana desinfiointikokeissa 1, 2 ja 3. Näytteenottoaika on ilmaistu minuutteina bakteerisuspension syötön aloittamisesta. Näytteenottopiste 1=hiekkasuodatetun veden pumpun yläpuolelta ennen otsonointia otettu näyte, 2=2. otsonointitornista otettu näyte ja 3=3. otsonointitornista otettu näyte. Harmaalla pohjalla olevat R2A-tulokset johtuvat ulkopuolisesta kontaminaatiosta.

piste	aika (min)	pH	sameus (FNU)	UV ₂₅₄	TOC (mg/l)	rauta (µg/l)	<i>E.coli</i> ja koliformit (mpn/100 ml)	R2A (pmy/ml)
-------	------------	----	--------------	-------------------	------------	--------------	--	--------------

Veden laatu ennen bakteerisuspension syöttöä, DK1

1	-	7,35	0,216	0,047	3,2			
2	-	7,36	0,206	0,024	2,9			
3	-	7,34	0,208	0,025	2,5			

Veden laatu, DK1

1	39	7,3	0,268	0,059	5,5			
2	66	7,29	0,257	0,056	5,4			
3	88	7,29	0,297	0,055	5,3			

1	41						<1	640
2	68						<1	30
3	83						<1	30

1	49					89		
2	82					98		
3	91					99		

1	86	7,3	0,261	0,058	5,4			
2	113	7,27	0,249	0,049	5,3			
3	128	7,24	0,241	0,047	6			

Veden laatu ennen bakteerisuspension syöttöä, DK2

1	-	7,41	0,176	0,021	2,8			
2	-	7,33	0,131		3			
3	-	7,32	0,146	0,019	3,1			

Veden laatu, DK2

1	39	7,35	0,172	0,056	5			
2	66	7,21	0,152	0,043	5,3			
3	82	7,21	0,169	0,043	5,4			

1	41						<1	220
2	68						<1	10
3	83						<1	20

1	49					64		
2	82					64		
3	91					65		

1	51	7,34	0,166	0,056	4,8			
2	79	7,23	0,149	0,044	5,2			
3	118	7,23	0,174	0,043	5,3			

Veden laatu ennen bakterisuspension syöttöä, DK3

1	-	7,35	0,098	0,042	3,1			3500
2	-	7,4	0,091	0,022	3,3			<10
3	-	7,43	0,099	0,023	3,1			1500

Veden laatu, DK3

1	2	7,31	0,137	0,052	6,3			
2	27	7,40	0,09	0,034	4,7			
3	42	7,42	0,094	0,035	4,7			
1	30	7,32	0,098	0,052	5,9			
2	57	7,41	0,094	0,043	5,9			
3	72	7,42	0,094	0,043	5,8			

1	20							2500
2	47							20
3	62							1500

1	21					32		
2	48					36		
3	63					35		

1	20				6,1			
2	47				5,9			
3	62				5,7			