

Matti Immonen

**KLOORATUILLA
LIUOTTIMILLA
PILAANTUNEIDEN KOHTEIDEN
KUNNOSTAMINEN
REAKTIIVISELLA
SEINÄMÄLLÄ**

Diplomityö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastajat: Marja Palmroth
Hannele Auvinen
Joulukuu 2022

TIIVISTELMÄ

Matti Immonen: Klooratuilla liuottimilla pilaantuneiden kohteiden kunnostaminen reaktiivisella seinämällä
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Ympäristö- ja energiatekniikan DI-ohjelma
Joulukuu 2022

Klooratut liuottimet ovat orgaanisia klooria sisältäviä yhdisteitä, joita käytetään paljon eri teollisuusaloilla. Näillä liuottimilla pilaantuneet kohteet voivat aiheuttaa merkittävää haittaa ympäristölle sekä terveydelle. Tällaisia kohteita syntyy pääasiassa kaupallisen ja teollisen toiminnan – kuten kemiallisten pesuloiden, autokorjaamojen ja jätteenkäsittelyn – seurauksena. Näiden kohteiden kunnostamisella pyritään ehkäisemään syntyviä haittoja.

Ominaisuuksiensa vuoksi klooratut liuottimet voivat vajota syvälle maanpinnan ja pohjaveden pinnan alle muodostaen pluumin, josta liuottimia leviää vähitellen ympäristöön pohjaveden virtauksen mukana. Koska haitta-aineiden paikannus voi olla vaikeaa, perinteisillä kunnostusmenetelmillä - kuten massanvaihto – ei välttämättä saavuteta toivottua lopputulosta. Biologiset *in situ* -menetelmät tarjoavat mahdollisuuden haastavien kohteiden kunnostamiseen taloudellisesti ja ympäristön kannalta kestäväällä tavalla.

Osana Pirkanmaan ELY-keskuksen PIMA-kokeiluhanketta vuosina 2016-2018 toteutettiin ”Klooratuilla liuottimilla pilaantuneen maaperän ja pohjaveden riskienhallinta” -demonstraatiohanke, joka koostui neljästä eri kohteesta. Kohteet sijaitsivat eripuolilla Suomea ja niiden pilaantumisen syyt vaihtelivat. Yhdistävä tekijä kohteissa oli kuitenkin klooratut liuottimet sekä käytetyt kunnostusmenetelmät eli anaerobiseen reduktiiviseen deklorinaatioon (ARD) perustuvat reaktiiviset seinämät.

Tämän työn tavoitteena oli arvioida demonstraatiohankkeen kohteiden kunnostusten onnistumista saavutettujen puhdistustulosten kannalta. Onnistumista arvioitiin sekä puhtaasti poistettujen liuottimien määrän että kunnostukseen käytettyjen resurssien perusteella, mutta myös hankkeen eri osapuolille lähetetyn kyselyn avulla. Kyselyssä hankkeen kohteiden eri sidosryhmät saivat kertoa kunnostuksista omasta näkökulmastaan. Kyselyssä pyrittiin selvittämään muun muassa sitä miten hankkeen toimintamallit toimivat ja olisiko vastaavat hankkeet hyödyllisiä myös tulevaisuudessa.

Kohteiden kunnostukset onnistuivat vaihtelevasti. Kahdessa neljästä kohteesta kloorattujen liuottimien lähdealue saatiin kunnostettua, minkä vuoksi pilaantuma on näissä kohteissa saatu hallintaan pidemmällä aikavälillä. Toisessa kahdessa kohteessa pilaantumisen lähteeseen ei vastaavalla tavalla olla pystytty puuttumaan, minkä takia kunnostukset jatkuvat jossain määrin edelleen. Reaktiiviset seinämät ovat kuitenkin toimineet kaikissa kohteissa hajottaen vaarallisempia yhdisteitä vaarattomimmiksi yhdisteiksi. Varsinaisten puhdistustulosten lisäksi myös kyselyn tulokset tukevat ajatusta hankkeen onnistumisesta. Pääosa vastaajista koki kunnostukset onnistuneiksi niin tulosten kuin toimintatapojen osalta. Mahdollisiin tuleviin vastaavanlaisiin hankkeisiin suhtauduttiin myös pääosin hyväksyvästi. Kokeiluhankkeen perusteella ARD-seinämien käyttö Suomessa voisi olla monessa kohteessa realistinen kunnostusvaihtoehto joko yksinään tai yhdessä muiden menetelmien kanssa.

Avainsanat: Klooratut liuottimet, PIMA, pohjavesi, reaktiivinen seinämä, *in situ*, biologinen kunnostus, anaerobinen reduktiivinen deklorinaatio

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ABSTRACT

Matti Immonen: Remediation of chlorinated solvent contamination using reactive barriers
Master of science theses
Tampere University
Master's degree programme in environmental and energy engineering
December 2022

Chlorinated organic solvents are compounds containing chlorine and they are used widely for different industrial purposes. Sites contaminated with chlorinated solvents pose a significant potential threat to the environment and health. These sites are created mainly because of commercial and industrial activities such as dry cleaning, car repair shops and waste management.

Due to their nature, chlorinated solvents can subside beneath the soil and groundwater surface, forming a plume which produces solvents into the environment through groundwater flux. Because locating the harmful substances can be difficult, traditional remediation methods – such as mass transfer – may not lead to wanted results. Biological *in situ* -methods make it possible to remediate challenging sites economically and sustainably.

A demonstration project titled “Risk management of soil and groundwater contaminated with chlorinated solvents” was conducted as a part of the PIMA-project by Pirkanmaan ELY-keskus. It consisted of four sites situated in different places in Finland and different contamination causes. The common factors at the sites were chlorinated solvents and the remediation technology used, which was a reactive barrier based on anaerobic reductive dechlorination (ARD).

The goal of this thesis was to evaluate how the remediation of the sites succeeded in terms of achieved results. Success was assessed not only by the amount of chlorinated solvents removed and resources used, but also through an enquiry sent to different parties of the project. The purpose was for different parties to be able to communicate their opinions on how the remediation succeeded. The purpose of the enquiry was also to investigate how the remediations were operated and whether similar projects would be useful in the future.

The remediation of the sites succeeded with differing results. At two of the four sites, the source zone of the contamination was successfully targeted and remediated meaning that the contaminations at these sites are under control. At the other two sites, the source zone could not be targeted in a similar way meaning that the remediation still continues. However, the reactive barriers have worked at all of the sites, breaking down dangerous substances to less harmful ones. In addition to the actual remediation, the results of the enquiry support the sentiment of successful remediations. Majority of the respondents felt that the remediations were successful both in terms of results and operation. Similar potential future projects were also welcomed by large portion of the respondents. Based on the project, the use of ARD-barriers could be a potential remediation alternative for many sites in Finland, either used alone or with other methods.

Keywords: Chlorinated solvents, contaminated soil, groundwater, reactive barrier, in situ, biological remediation, anaerobic dechlorinated dehalogenation

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on toteutettu Pirkanmaan ELY-keskukselle Tampereen yliopiston ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelmassa. Haluan kiittää Pirkanmaan ELY-keskusta tämän diplomityön tarjoamisesta minulle ja erityisesti haluan kiittää Pirkanmaan ELY-keskukselta ohjaajaani Kari Pyötsiää. Haluan myös kiittää avusta kaikkia muita, joita olen työtä tehdessä konsultoinut. Lisäksi haluan kiittää Maa- ja vesitekniikantuki ry:tä diplomityön rahoittamisesta.

Suuri kiitos kuuluu myös ohjaajilleni Marja Palmrothille ja Hannele Auviselle, joiden tarjoama ohjaus oli kriittistä työn valmistumiselle. Haluan myös kiittää perhettä ja ystäviäni sekä työn- että opiskelujenaikaisesta tuesta. Lopuksi haluan kiittää Katia korvaamattomasta tuesta ja rakkaudesta.

Kauhajoella, 21.12.2022

SISÄLLYSLUETTELO

| | |
|---|----|
| 1. JOHDANTO | 1 |
| 2. KLOORATUT LIUOTTIMET, KULKEUTUMINEN JA TYÖTURVALLISUUS | 3 |
| 2.1 Klooratut liuottimet | 3 |
| 2.2 Kloorattujen liuottimien suhteen säädetyt ympäristölaatuvaatimukset | 9 |
| 3. KLOORATTUJEN LIUOTTIMIEN POISTAMINEN | 12 |
| 3.1 BAT kunnostuksissa | 12 |
| 3.2 Kloorattujen liuottimien poistaminen maaperästä ja pohjavedestä | 12 |
| 3.2.1 Anaerobinen reduktiivinen deklorinaatio | 12 |
| 3.2.2 Muita menetelmiä orgaanisten liuottimien poistamiseen | 14 |
| 4. AINEISTO JA MENETELMÄT | 16 |
| 4.1 Demonstraatiohankkeiden taustoista | 16 |
| 4.2 Kohdekohtaiset kuvauksia | 17 |
| 4.2.1 Muukko, Lappeenranta | 18 |
| 4.2.2 Nikro, Ylöjärvi | 20 |
| 4.2.3 Panfur, Kurikka | 21 |
| 4.2.4 Pohjankorpi, Kouvola | 23 |
| 4.3 Kyselytutkimuksen toteuttaminen | 28 |
| 5. TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU | 30 |
| 5.1 Kunnostuksen onnistumiseen vaikuttaneet seikat | 30 |
| 5.1.1 Poistotehokkuuksista | 30 |
| 5.1.2 Syyt kohteiden eroihin | 31 |
| 5.2 Alan toimijoiden kokemukset | 32 |
| 6. JOHTOPÄÄTÖKSET | 36 |
| LÄHTEET | 38 |
| LIITE A: KYSELYKAAVAKE | 42 |
| LIITE B: KÄYTETYT DOKUMENTIT | 45 |

1. JOHDANTO

Euroopan ympäristökeskus eli EEA (European Environment Agency) arvioi vuonna 2011, että sen 39 jäsenmaassa on yhteensä noin 2,5 miljoonaa mahdollisesti pilaantunutta kohdetta. Suurimman osan pilaantuneisuudesta aiheuttaa jätehuolto (noin 40 %) sekä teollinen ja kaupallinen toiminta (noin 35 %). Näiden pilaantuneiden kohteiden kunnostus on tärkeää sekä ympäristön että ihmisten hyvinvoinnin kannalta. Kunnostamisella tarkoitetaan haitta-aineiden poistamista tai pitoisuuden vähentämistä hyväksyttävälle tasolle. EEA:n jäsenmaat käyttivät keskimäärin 0,041 % bruttokansantuotteestaan pilaantuneiden maiden kunnostustoimenpiteisiin (Suomen arvo oli 0,04 %). Noin kolmannes kohteiden kunnostuksesta tapahtuu maa-ainesta poistamalla ja käsittelemällä muualla, pääasiassa kaatopaikoilla. Varsinaista maaperän puhdistusta tapahtuu lähestulkoon yhtä paljon *in* ja *ex situ*. (EEA, 2014)

Klooratut orgaaniset liuottimet ovat klooria sisältäviä yhdisteitä, joita käytetään eri teollisuusaloilla. Ne ovat merkittävä maaperän ja pohjaveden pilaaja aiheuttaen terveyshaittaa ihmisille, eläimille ja ympäristölle, minkä takia niiden pitoisuuksia ympäristössä on pyritty rajoittamaan erilaisilla laeilla ja asetuksilla (esimerkiksi talousvesiasetus 683/2017 ja asetus haitallisiksi tunnetuista pitoisuuksista 654/2020). Suomessa kloorattujen liuottimien pilaamien maa-alueiden ja pohjaveden puhdistamista ei ole toteutettu osana suurempaa kokonaisuutta, vaan kunnostukset ovat olleet yksittäisiä kohteita.

Pirkanmaan ELY-keskuksen Pilaantuneiden maa-alueiden kokeiluhanke (PIMA-kokeiluhanke) toteutettiin vuosina 2016–2018. Hankkeen tavoitteena oli kehittää riskienhallintaa, kunnostusmenetelmiä ja toimintatapoja liittyen pilaantuneiden maa-alueiden kunnostamiseen. Osana hanketta toteutettiin ”Klooratuilla liuottimilla pilaantuneen maaperän ja pohjaveden riskienhallinta” -demonstraatiohanke, joka koostui neljästä eri kunnostettavasta kohteesta. Käytetty kunnostusmenetelmä oli kaikissa kohteissa anaerobiseen reduktiiviseen deklorinaatioon (ARD) perustuvat reaktiiviset seinämät.

Tässä työssä tarkastellaan ja arvioidaan demonstraatiohankkeen toteutusta ja onnistumista. Onnistumista arvioidaan hankkeiden puhdistustavoitteiden, tavoitteiden saavuttamisen sekä menetelmien soveltuvuuksien kautta. Tutkimuksessa perehdytään hankkeen asiakirjoihin sekä aiheeseen liittyvään kirjallisuuteen. Kohteita tarkastellessa huomioon otetaan kohdekohtaiset taustatiedot, tavoitteet ja tulokset. Eräs tavoite on

tehdä vertailevaa tutkimusta eri kohteiden tietojen pohjalta ja arvioida mitkä seikat ovat vaikuttaneet eri kohteissa puhdistustehokkuuteen. Työn tutkimuskysymykset olivat seuraavat:

Tutkimuskysymys 1: Miten käytetyt puhdistusmenetelmät onnistuivat tarkasteltavissa kohteissa?

1.1. Mitkä tekijät vaikuttivat menetelmävalintaan

1.2. Mitkä tekijät vaikuttivat poistotehokkuuteen?

1.3. Mitä eroja kohteilla on?

1.3.1. Mitä eroja esimerkiksi hydrogeologiassa, pilaantumisen lähteessä ja pitoisuuksissa

Tutkimuskysymys 2: Millaisia käytännön kokemuksia alan toimijolla on uudesta menetelmästä?

Tarkoitus on arvioida sitä, miten kloorattuja liuottimia onnistuttiin poistamaan neljässä eri kohteessa suhteessa havaittuihin pitoisuuksiin ja mistä erot puhdistustehokkuudessa johtuivat. Onnistumista arvioidaan pääasiassa tavoitteiden saavuttamisen kannalta. Tutkimuksessa pyritään selvittämään hankkeissa käytettyjen menetelmien soveltuvuus Suomen olosuhteet huomioon ottaen. Osana tutkimusta toteutettiin kysely, joka lähetettiin hankkeen eri osapuolille. Kyselyn tavoitteena oli kartoittaa kokemuksia kohteiden kunnostusten onnistumisesta muun muassa menetelmän toimivuuden ja kestäväen kehityksen kannalta.

Toisessa luvussa esitellään teoriaa liittyen kloorattuihin liuottimiin ja niiden kulkeutumiseen maaperässä ja pohjavedessä. Kolmannessa luvussa käsitellään kunnostusmenetelmiä kloorattujen liuottimien poistamiseksi. Neljännessä luvussa käydään läpi tutkimuksessa käytetyt aineistot ja menetelmät mukaan lukien kohteiden esittelyt. Viidennessä luvussa esitellään tulokset ja niiden tarkastelu. Viimeinen luku sisältää johtopäätökset ja käytännön suositukset tulosten perusteella.

2. KLOORATUT LIUOTTIMET, KULKEUTUMINEN JA TYÖTURVALLISUUS

Klooratut liuottimet ja niiden hajoamistuotteet ovat yleinen ympäristön pilaaja. Käytön, kuljetuksen, varastoinnin ja hävityksen yhteydessä liuottimet voivat joutua ympäristöön ja aiheuttaa terveyshaittaa ihmisille, eläimille ja kasvillisuudelle. Kloorattujen liuottimien kohtaloon maaperässä ja pohjavedessä liittyy aina epävarmuutta ja kulkeutumiseen vaikuttaa useampi tekijä kuten haitta-aineen fysikaaliset, kemialliset ja biologiset ominaisuudet sekä ympäristön geohydrologiset piirteet (Morrison & Murphy 2006, pp. 261-262). Tässä luvussa käsitellään kloorattuja liuottimia, niiden ominaisuuksia sekä niiden kulkeutumista ja hajoamista. Lisäksi käsitellään kloorattujen liuottimien kansallisia raja-arvopitoisuuksia ilmassa ja vedessä.

2.1 Klooratut liuottimet

Kloorattuja liuottimia ovat klooratut metaanit, etaanit ja eteenit. Liuottimille yhteistä on, että kaikki ovat huoneenlämmössä nesteitä, pääosa on vettä tiheämpiä, ne ovat hydrofobisia, veteen niukkaliukoisia ja herkästi haihtuvia. Niillä on useita käyttötarkoituksia eri teollisuudenaloilla kuten kemialliset pesulat, torjunta-aineiden valmistus, terästuotanto ja kemikaalituotanto. Lisäksi turkisten käsittelyssä on käytetty ja käytetään edelleen tetra- ja trikloorieteeniä rasvan poistoon turkiksista. (Mattes et al. 2010, McCarty 2010; Morrison & Murphy 2006, pp. 262)

Tyypillisiä maaperässä ja pohjavedessä esiintyviä kloorattuja liuottimia ovat hiilitetrakloridi (CT, *carbon tetrachloride*), tetrakloorieteeni (PCE, *perchloroethylene*), trikloorieteeni (TCE, *trichloroethene*), dikloorieteeni (DCE, *dichloroethene*) trikloorimetaani (CF, *chloroform*) sekä vinyylidikloridi eli kloorieteeni (VC, *vinyl chloride*). Näistä DCE:ta esiintyy kahtena eri rakenneisomeerinä: 1,1- ja 1,2-DCE:na, joista jälkimmäisestä esiintyy kahta konformaatioisomeerinä, Osa esiintyvistä haitta-aineista voivat olla toisten kloorattujen liuottimien hajoamistuotteita. Esimerkiksi TCE:a, DCE:a ja VC:a muodostuu PCE:n hajoamisen seurauksena. (Pierri 2021) Tyypillisimpiä teollisen toiminnan seurauksena ympäristöön päätyviä haitta-aineita ovat etenkin PCE ja TCE niiden monikäyttöisyyden takia. Käytön lisäksi haitta-aineita vapautuu ympäristöön lähinnä kuljetusten ja varastoinnin yhteydessä mutta myös esimerkiksi onnettomuuksissa. Historiallisesti kloorattuja liuottimia on päätyneet ympäristöön jätteiden hävittämisen yhteydessä, esimerkiksi kaatopaikoille. (Mattes et al. 2010,

Morrison & Murphy 2006, pp. 260) Edellä mainittujen kloorattujen liuottimien kulkeutumisen kannalta oleellisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1: Tavallisimpien pilaantumista aiheuttavien kloorattujen liuottimien ominaisuuksia 25°C:ssa. Muokattu lähteestä (Cwiertny & Scherer 2010). Kinemaattisen viskositeetin arvot 20°C:ssa lisätty lähteestä (Katyal & Morrison 2007, pp. 516).

| Yhdiste | Moolimassa (g/mol) | Tiheys (g/mL) | Höyrynpaine (torr) | Henryn lain vakio ($\times 10^{-3}$ atm·m ³ /mol) | Liukoisuus (mg/L) | Log(K_{ow}) | Log(K_{oc}) | Kinemaattinen viskositeetti (10^{-6} m ² /s) |
|--|--------------------|---------------|--------------------|---|-------------------|-----------------|-----------------|--|
| Tetrakloorieteeni (PCE) | 165,8 | 1,63 | 18,1 | 26,3 | 150 | 2,88 | 2,29 | 0,54 |
| Trikloorieteeni (TCE) | 131,4 | 1,46 | 74,2 | 11,7 | 1100 | 2,53 | 1,53 | 0,39 |
| <i>cis</i> -Dikloorieteeni (cis-DCE) | 96,9 | 1,28 | 203 | 7,4 | 3500 | 1,86 | - | 0,38 |
| <i>trans</i> -Dikloorieteeni (trans-DCE) | 96,9 | 1,26 | 333 | 6,8 | 6260 | 1,93 | - | 0,32 |
| Hiilitetrakloridi (CT) | 153,8 | 1,59 | 153,8 | 28,9 | 800 | 2,64 | 1,9 | 0,64 |
| Trikloorimetaani (CF) | 119,4 | 1,49 | 196,8 | 3,8 | 8200 | 1,97 | 1,52 | 0,38 |
| Vinyylikloridi (VC) | 62,5 | 0,91 | 2660 | 79,2 | 2763 | 1,38 | - | - |

Taulukossa 1 esiintyvistä yhdisteistä ainoastaan vinyylikloridin tiheys on pienempi kuin veden. Veteen joutuessaan, vettä tiheämmät aineet vajoavat veden pinnan alle.

Höyrynpaine on aineen kaasufaasin aiheuttama paine sen kiinteään tai nestefaasiin tasapainotilassa suljetussa systeemissä. Se ilmaisee yhdisteen haihtumisnopeutta eli korkean höyrynpaineen omaavat yhdisteet tyypillisesti jakaantuvat helpommin ilman ja veden välillä, jolloin näillä yhdisteillä on suurempi haihtuvuus. Höyrynpaineen arvo laskee yhdisteessä klooriatomien määrän kasvaessa, joitakin poikkeuksia lukuun ottamatta. (Cwiertny & Scherer 2010) Henryn lain vakio ilmaisee yhdisteen ilman osapaineen suhteen yhdisteen konsentraatioon vedessä. Yleisesti voidaan todeta, että yhdisteen moolimassan ollessa alle 200 g/mol ja Henryn lain vakion suurempaa kuin $10^{-3} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$, yhdiste on herkästi haihtuva. (Katyal & Morrison 2007, pp. 514-515) Edellisten perusteella voidaan todeta kaikkien taulukon 1 yhdisteiden olevan herkästi haihtuvia.

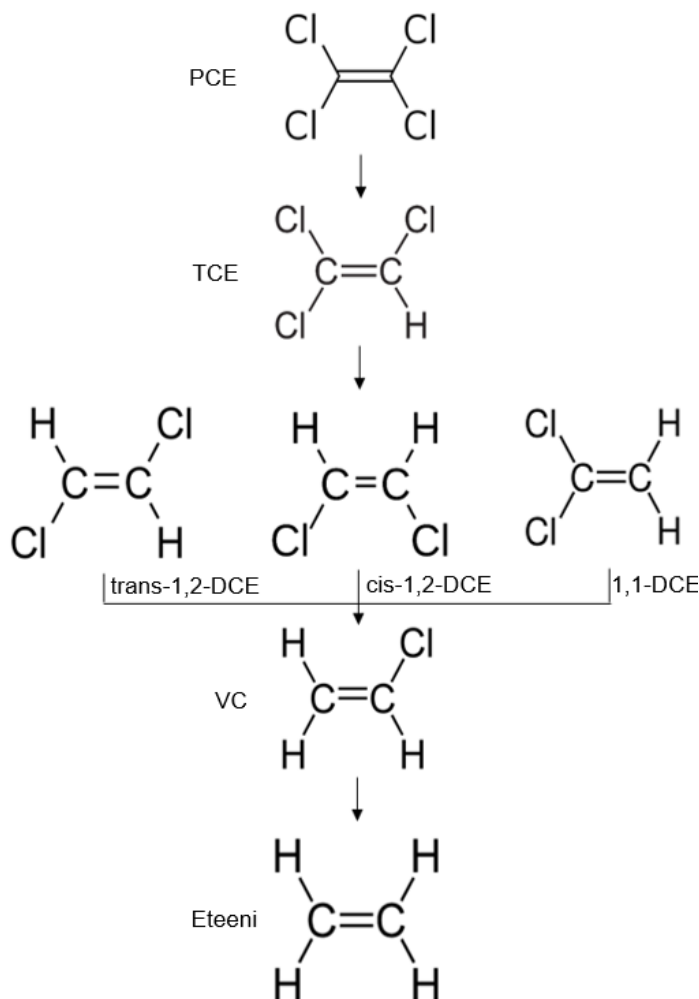
Liukoisuus kuvaa miten paljon yhdistettä maksimissaan jakaantuu veteen. Pääosa klooratuista liuottimista ovat niukkaliukoisia eli niiden liukoisuus on pienempää kuin 33 mg/L. Yhdisteiden niukkaliukoisuus ja tiheys aiheuttaa sen, että klooratut liuottimet muodostavat herkästi oman nestefaasinsa vedenpinnan alle. K_{ow} :n eli oktanoli-vesi-jakaantumiskertoimen perusteella voidaan arvioida yhdisteen hydrofobisuutta. K_{oc} taas kertoo yhdisteen valmiudesta jakaantua akviferin orgaanisen hiilen kanssa. Yleisesti voidaan todeta, että liukoisuuden veteen kasvaessa, sekä $\text{Log}(K_{ow})$ että $\text{Log}(K_{oc})$ pienenevät. Tämä kertoo hydrofobisuudesta eli yhdiste jakaantuu ennemmin oktanoliin tai maaperään ja sedimenttiin kuin veteen. Toisin sanoen suuret $\text{log}(K_{oc})$ arvot viittaavat siihen, että yhdiste akkumuloituu herkästi ympäristöön. (Cwiertny & Scherer 2010) Taulukossa esitetyillä yhdisteillä on kohtalaisen pienet $\text{log}(K_{oc})$ arvot (< 3) joten ne liikkuvat hyvin maaperässä eivätkä siis kerry siihen.

Kinemaattinen viskositeetti ilmaisee yhdisteen absoluuttisen viskositeetin suhteen yhdisteen tiheyteen. Pieni kinemaattinen viskositeetti kertoo suuresta tiheydestä ja pienestä viskositeetista. Yhdisteen virtausnopeuden huokoisessa väliaineessa voidaan arvioida olevan kääntäen verrannollinen yhdisteen kinemaattiseen viskositeettiin. (Katyal & Morrison 2007, pp. 516) Koska taulukon 1 yhdisteillä on vinyylikloridia lukuun ottamatta pieni kinemaattinen viskositeetti, voidaan todeta, että klooratut liuottimet kulkeutuvat verrattain nopeasti huokoisessa aineessa.

Prosessia, jossa organohalogenista eliminoidaan halogeeniatomi – eli kloorattujen liuottimien tapauksessa hajotetaan hiili-kloori -sidos – kutsutaan dehalogenaatioksi. Luonnollisista hajoamismekanismista tyypillisimpiä klooratuille liuottimille ovat bioottinen anaerobinen ja aerobinen hajoaminen. Nämä hajoamisprosessit voidaan jakaa neljään kategoriaan hajoamiseen osallistuvien bakteerien metabolian perusteella: anaerobinen reduktiivinen deklorinaatio, anaerobinen hapettuminen,

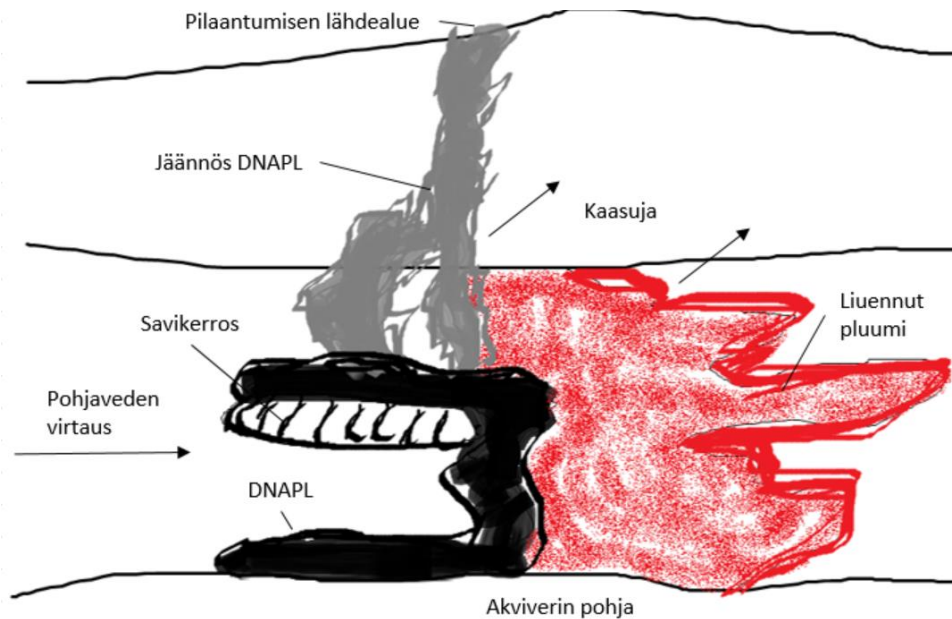
aerobinen kometaabolinen hapettuminen sekä aerobinen hapettuminen. (Mattes et al. 2010) Enemmän klooriatomeita sisältäville yhdisteille, kuten PCE ja TCE, anaerobisissa olosuhteissa tapahtuvat pelkistävät reaktiot ovat tavallisempia hajotusmekanismeja kuin aerobiset hajoamismekanismit. Koska yhdisteen potentiaali hapettua pienenee klooriatomien määrän lisääntyessä, vähemmän klooria sisältäville yhdisteille, kuten DCE ja VC, aerobinen hajoaminen on tärkeä hajoamismekanismi. (Morrison & Murphy 2006, pp. 261)

PCE hajoaa luonnollisesti tapahtuvissa bioottisissa ja abiottisissa prosesseissa eteeniksi, muodostaen välituotteina TCE:a trans-1,2-, cis-1,2- ja DCE:a, sekä VC:a, kuten on esitetty kuvassa 1. DCE:n isomeereista yleisin on cis-1,2-DCE, jota muodostuu TCE:n hajoamisessa yli kolmikymmenkertaisella vauhdilla muihin isomeereihin verrattuna. Toisaalta sekä trans-1,2-DCE että 1,1-DCE hajoavat nopeammin VC:ksi kuin cis-1,2-DCE. (Katyal & Morrison 2007, pp. 521). PCE:n hajoamien on esitetty alla olevassa kuvassa 1.



Kuva 1: PCE:n tyypillinen hajoamismekanismi.

Ominaisuuksiensa vuoksi, PCE, TCE, CT ja CF kuuluvat DNAPL-yhdisteisiin (*Dense non-aqueous phase liquid*). DNAPL-yhdisteet sekoittuvat liukenevat niukasti veteen ja vettä korkeamman tiheytensä vuoksi ne vajoavat veden pinnan alapuolelle. Lisäksi PCE, TCE, CT ja CF omaavat alhaisen kinemaattisen viskositeetin, jolloin ne liikkuvat hyvin pinnan alla. Tämän takia ne muodostavat akviferin pohjalle vedestä erillisen faasin. Tällaista erillistä haitta-aine kertymää kutsutaan myös pluumiksi. Havainnekuva DNAPL:sta on esitetty alla kuvassa 2.



Kuva 2: Havainnekuva DNAPL:sta.

Klooratut liuottimet voivat muodostaa yksinään DNAPL:n tai DNAPL voi muodostua useammasta yhdisteestä. Esimerkiksi kemiallisissa pesuloissa käytettävä PCE muodostaa tyypillisesti DNAPL:n yksinään. Kloorattuja liuottimia esiintyy DNAPL:eissa myös esimerkiksi mineraaliöljyn ja polttoaineiden kanssa. (Kueper et al, 2003) DNAPL:n todellinen liukoisuus riippuu sen sisältämistä yhdisteistä ja niiden suhteista ja myös yksittäisen yhdisteen liukoisuus DNAPL:ssa voi olla huomattavasti pienempi kuin se olisi yksistään. (Katyal & Morrison 2007, pp. 517-518) DNAPL:n muodostuessa yksittäisestä liuottimesta, kyseisen liuottimen liukoisuus veteen on erityisen tärkeää arvioidessa DNAPL:n käyttäytymistä ja kohtaloa. Sama haitta-aine hajoaa myös eri tavoilla eri DNAPL:eissa johtuen muiden DNAPL:ssa olevien yhdisteiden vaikutuksesta. Jotkin haitta-aineet hajoavat vasta kun toiset, helpommin hajoavat, haitta-aineet ovat ensin hajonneet. Esimerkiksi substraatin määrä voi olla rajoittava tekijä. (Alexander 1999 pp. 135-139)

DNAPL:n luonnolliseen hajoamiseen vaikuttaa myös sen toksisuus. Toksisuutta DNAPL:ssa voi etenkin liuottimien tapauksessa aiheuttaa yksittäinen tai useampi

yhdiste. Orgaanisten liuottimien on todettu inhiboivan mikrobien solujen jakaantumista ja metabolismia. Pienet (< 2) $\log(K_{ow})$ arvot viittaavat suureen toksisuuteen ja suuremmat arvot (> 4) eivät tyypillisesti haittaa mikrobien toimintaa. Toksisuus on kuitenkin tapauskohtaista, eli suuri DNAPL:n $\log(K_{ow})$ arvo voi silti estää mikrobien kasvua, jos DNAPL sisältää muuten hyvin toksisen yhdisteen tai bakteerit ovat herkkiä tietyille yhdisteille, joita ei yleisesti pidetä toksisina. Toisaalta jotkut mikrobit sietävät myös hyvinkin toksisia olosuhteita. (Alexander 1999, pp. 142-143)

Haitta-aineen kulkeutumisen ennustaminen voi olla haastavaa sillä se riippuu niin haitta-aineen ominaisuuksista kuin ympäristön olosuhteista. Erilaisia kulkeutumistapoja ovat muun muassa advektio, kaasudiffuusio, nestediffuusio ja sekä haihtuminen. Advektiossa haitta-aineet kulkeutuvat massavirtauksena esimerkiksi virtaavan veden tai ilmapirran mukana sellaisenaan. Kaasu- ja nestediffuusiossa haitta-aine diffusoituu kaasu- tai nestefaasissa esimerkiksi maaperään tai pohjaveteen. (Katyál & Morrison 2007, pp. 523-524)

DNAPL-yhdisteet ovat erityisen haastavia haitta-aineita puhdistaa sillä alhaisen liukoisuuden vuoksi DNAPL-yhdisteiden pluumi voi vapauttaa haitta-aineita vuosikymmeniä tai -satoja. Tämän lisäksi DNAPL-yhdisteet voivat vajota hyvinkin syvälle. Kun DNAPL:n lähdealue on syvällä, sekä pilaantumisen laajuuden selvittäminen että pilaantumisen poistaminen voi olla haastavaa. (Kueper et al, 2003)

2.2 Kloorattujen liuottimien suhteen säädetyt ympäristölaatuvaatimukset

Kemiallisille tekijöille on ilmoitettu erilaisia raja-arvopitoisuuksia ilmassa ja vedessä, jotka eivät saisi ylittyä. Suomen sosiaali- ja terveysministeriö on asetuksella haitallisiksi tunnetuista pitoisuuksista 654/2020 vahvistanut työpaikan ilman epäpuhtauksien haitallisiksi tunnetut pitoisuudet (HTP-arvot). HTP-arvot ovat sellaisia pitoisuuksia, jotka työnantajan on otettava huomioon työpaikalla. (Asetus haitallisiksi tunnetuista pitoisuuksista 654/2020) Tämän lisäksi sosiaali- ja terveysministeriö on asetuksella talousveden laatuvaatimuksista 683/2017 määrännyt enimmäispitoisuudet kemiallisille tekijöille talousvedessä (Asetus talousveden laatuvaatimuksista 683/2017). HTP-arvojen avulla pyritään ehkäisemään haitallisten aineiden kanssa työskentelevien altistusriskiä kyseisille aineille. Taulukossa 2 on esitelty aiemmin käsiteltyjen kloorattujen liuottimien HTP-arvot sekä talousvesiasetuksessa asetetut laatuvaatimukset.

Vesipuidedirektiivin (2000/60/EY) pohjalta on annettu valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun aikaisemman asetuksen

päivittämisestä. Kyseisessä asetuksessa (1308/2015) on asetettu vesiympäristölle vaaralliseksi ja haitalliseksi aineeksi yksilöidyn aineen ympäristölaatu­normit. Asetuksessa annetut raja-arvot koskevat pintavesiä ja arvot mukailevat talousvesiasetuksen arvoja, minkä takia niitä ei ole erikseen taulukoitu tässä yhteydessä. Lisäksi on annettu valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007). Asetuksessa on säädetty kynny­sarvot, joiden ylittyessä maaperän pilaantuneisuus ja puhdistustarve on arvioitava. Asetuksessa on myös säädetty alemmat ja ylempät ohje­arvot, joiden avulla arvioidaan tiettyjen alueiden pilaantuneisuutta.

Taulukko 2: Kloorattujen liuottimien HTP-arvot sekä talousvesiasetuksessa 683/2017 asetetut laatuvaatimukset. * Arvot ovat sitovia raja-arvoja. ** Pitoisuus on tetra- ja trikloorieteenin yhteinen enimmäispitoisuus. * Arvo on kaikkien trihalometaanien enimmäisyhteispitoisuus. **** Dikloorieteenien summapitoisuus**

| | HTP8h | HTP15min | Talousvesiasetus (µg/L) | Vna 214/2007 kynny­sarvo/alempi ohje­arvo/ylempi ohje­arvo (mg/kg) |
|-----------------------------|-------|-------------|-------------------------|--|
| Tetrakloorieteeni | 10 | 20 | 10** | 0,01/0,5/2 |
| Trikloorieteeni | 10* | 30* | Ei määrätty | 0,01/1/5 |
| cis-Dikloorieteeni | 200 | 250 | Ei määrätty | 0,01/0,05/0,2**** |
| trans-dikloorieteeni | 200 | 250 | Ei määrätty | Ei määrätty |
| Hiilitetrakloridi | 1 | 5 | Ei määrätty | Ei määrätty |
| Trikloorimetaani | 2 | 4 | 100*** | Ei määrätty |
| Vinyylikloridi | 1* | Ei määrätty | 0,5 | 0,01/0,01/0,01 |

HTP-arvot on annettu pitoisuuksien kahdeksan tunnin ja 15 minuutin aikapainotettuina keskiarvoina. Tämä tarkoittaa, että arvo voi ylittyä lasketun ajanjakson aikana, kunhan pitoisuuden keskiarvo ajanjakson aikana ei ylitä HTP-arvoa. Arvot on määritelty siten, että pitoisuuksien pysyessä arvon alapuolella, ei altistumisesta aiheudu vaaraa työntekijän turvallisuudelle. Koska HTP-arvot on annettu ajatellen vain altistumista hengittämällä, tietyt haitta-aineen ominaisuudet korostuvat riskejä tarkasteltaessa. Siksi herkästi haihtuville ja erityisen vaarallisille yhdisteille, kuten vinyylikloridille ja trikloorieteenille, on määrätty erikseen sitovat raja-arvot. (Sosiaali- ja terveysministeriö, 2020)

Vna 214/2007 asetetun ylempien ohje­arvon ylittyessä teollisuus-, varasto- tai liikennealueella tai muulla vastaavalla alueella, pidetään maaperää yleisesti pilaantuneena. Muilla alueilla maaperää pidetään pilaantuneena, mikäli pitoisuus ylittää

alemman ohjearvon. Asetuksen arvot on määrätty joko terveysriskien tai ekologisten riskien perusteella. Kaikki muut asetuksessa esiintyvät kloorattujen liuottimien ohjearvot on määrätty terveysperusteisesti paitsi TCE:n ylempi ohjearvo. Lisäksi asetuksessa annetuissa arvoissa on erikseen huomioitu mikäli pohjaveden pilaantumiseriski on tavallista suurempi alemmaa ohjearvoa pienemmissä pitoisuuksissa. Kaikki asetuksen liitteessä esiintyvät klooratut liuottimet on merkattu tällaisiksi yhdisteiksi, eli niitä pidetään pohjaveden pilaantumisen kannalta erityisen merkittävinä yhdisteinä. (Asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007)

3. KLOORATTUJEN LIUOTTIMIEN POISTAMINEN

Kloorattujen liuottimien puhdistuksessa maaperästä ja pohjavedestä on useita vaihtoehtoja. Menetelmät voidaan toteuttaa muualla kuin kohteessa eli *ex situ*, kohteessa maaperää tai pohjavettä siirtämättä eli *in situ* tai kaivamalla ja siirtämällä maaperää tai pohjavettä, mutta käsittelemällä sitä paikan päällä eli *on site*.

Menetelmän valintaan vaikuttavat olosuhteet kuten maaperägeologia tai geohydrologia, haitta-aine sekä puhdistuksen aikataululliset ja laadulliset tavoitteet. Päästölähteen eristys tai puhdistus, leviämisen hallinta tai leviämisen seurauksena syntyneen pluumin puhdistaminen ovat esimerkkejä mahdollisista tavoitteista (McCarty 2010). Tässä luvussa tarkastellaan menetelmiä, joita voidaan käyttää klooratuilla liuottimilla pilaantuneiden kohteiden kunnostamiseen.

3.1 BAT kunnostuksissa

Euroopan komissio on julkaissut parhaan käyttökelpoisen tekniikan (BAT, *best available technology*) referenssi asiakirjoja (BREFs, *BAT reference documents*), jotka ohjaavat toimintaa muun muassa eri teollisuuden aloilla. Spesifien, vain tiettyjä teollisuudenaloja koskevien dokumenttien lisäksi, on myös horisontaali BREF:ja, jotka käsittelevät yhteisiä aiheita kuten energiatehokkuutta. Maaperän ja pohjaveden kunnostusta koskevia BREF:ja ei ole, mutta esimerkiksi jätteenkäsittelyn BREF käsittelee miten kaivettu maa tulisi kunnostaa (WT-BREF 2010/75/EU). *In situ* -kunnostuksen tekniikoita ei kuitenkaan käsitellä missään näistä asiakirjoista (BAT reference documents). Kuitenkin esimerkiksi Pirkanmaan ELY-keskuksella on ohjeistuksia kestävän kunnostuksen parhaista käytännöistä (Laitinen et al. 2022), minkä lisäksi ympäristönsuojelulaki 527/2014 velvoittaa kunnostamaan maaperän siihen tilaan, ettei siitä aiheudu vaaraa terveydelle tai ympäristölle. Käytännössä kunnostusmenetelmä valitaan tapauskohtaisesti eikä sitovaa säädöstä ole.

3.2 Kloorattujen liuottimien poistaminen maaperästä ja pohjavedestä

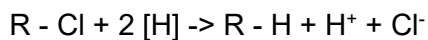
3.2.1 Anaerobinen reduktiivinen deklorinaatio

Anaerobinen reduktiivinen deklorinaatio (ARD) on biologinen maaperän ja pohjaveden kunnostusmenetelmä, jossa kloorattu yhdiste pelkistyy vähemmän haitalliseksi yhdisteiksi anaerobisissa olosuhteissa. Esimerkiksi tetra- ja trikloorieteeniä voidaan

hajottaa menetelmällä dikloorieteeniksi, edelleen vinyylidikloridiksi ja lopulta etaaniksi tai eteeniksi. ARD:ssa klooratut hiilivedyt voivat hajota kolmella tavalla (Parsons 2004):

- 1) Suora anaerobinen reduktiivinen deklorinaatio
- 2) Kometabolinen anaerobinen reduktiivinen deklorinaatio
- 3) Abioottinen reduktiivinen deklorinaatio.

Suorassa anaerobisessa reduktiivisessa deklorinaatiossa mikrobien metabolian seurauksena syntyy vetyä. Vety toimii elektroninluovuttajana korvaten klooriatomin liuottimessa ja muodostaen lopulta eteeniä. (Stroo 2010) Yksinkertaistettu kaavio klooratun liuottimen hajoamisesta on esitetty alla (Holliger *et al*).



Kometabolinen ARD perustuu niin sanotun primäärisubstraatin hajoamistuotteen pelkistävään vaikutukseen. Maaperässä tai pohjavedessä oleva primäärisubstraatti hajoo esimerkiksi mikrobitoiminnan seurauksena synnyttäen pelkistävän entsyymien. (Principles and practices 2004) Abioottinen pelkistävä deklorinaatio on merkittävä luonnollinen hajoamismenetelmä klooratuille liuottimille. Siinä pelkistystä ei aiheuta mikrobitoiminta vaan maaperässä tai pohjavedessä luonnollisesti esiintyvät pelkistäjät kuten metallisulfidit. (Brown 2010, Stroo *et al* c15 2010; Wilson 2003)

Luonnollisesti tapahtuvaa pelkistävää deklorinaatio prosessia voidaan tehostaa (ns. tehostettu ARD) lisäämällä substraattia (pelkistäjää eli elektroninluovuttajaa) ja anaerobisia mikrobeja, joiden metabolian seurauksena klooratut liuottimet hajoavat tai luomalla anaerobiset olosuhteet. Vetyä voi syntyä useamman eri orgaanisen substraatin fermentoituessa. Esimerkkejä elektroninluovuttajista, joita menetelmässä voidaan käyttää, ovat alkoholi ja kasviöljy. (Stroo 2010)

Hapetus-pelkistys tasapainon on osoitettu olevan merkittävä tekijä kloorattujen liuottimien biologisessa hajoamisessa (esim. Principles and practices 2004; Cortés *et al* 2011). Mikäli matriisissa (maaperä tai pohjavesi) on muita elektroninvastaanottajia kuin kloorattuja liuottimia, kuten muita orgaanisia haitta-aineita, nitraatteja tai sulfaatteja, syntyy kilpailua elektroneista. Toisaalta kloorattu liuotin voi toimia myös elektronin luovuttajana tietyissä olosuhteissa. (Cortés *et al* 2011)

Menetelmää voidaan käyttää myös muiden haitta-aineiden poistamiseen ja rajoitteet tulevat lähinnä kohteen olosuhteista mutta lähtökohtaisesti menetelmä on hyvin joustava. ARD-seinämän toiminta on melko hidasta ja vaihtelee kohteittain ja lisäksi etenkin pidempikestoiset yhdisteet kuten cis-DCE ja VC voivat rajoittaa prosessia. (Stroo s. 289)

3.2.2 Muita menetelmiä orgaanisten liuottimien poistamiseen

Trap & treat on menetelmä, jossa haitta-aineita sitovaa lietettä injektoidaan maahan. Injektoidun lietteen sisältämät yhdisteet hajottavat maaperässä ja pohjavedessä olevat pilaantumisen aiheuttajat. Liete voi sisältää kloorattujen liuottimien tapauksessa esimerkiksi hiili-rauta-seosta. Hajotusprosessin aikana muodostuvat haihtuvat yhdisteet eivät pääse haihtumaan maaperästä lietteen takia. Prosessin lopputuotteina muodostuu - lietteen koostumuksesta riippuen – tyypillisesti liuennutta rautaa, kloridia ja esimerkiksi metaani- ja eteenikaasua (RPI 2022).

Reaktiivinen seinämä on passiivinen *in situ* -menetelmä, jossa maanpinnan alapuolelle injektoidaan seinämä, joka sisältää haitta-aineiden kanssa reagoivia reagensseja, aiheuttaen haitta-aineiden hajoamisen. Menetelmässä pohjavesi virtaa vapaasti seinämän läpi. Jotta menetelmä toimisi, täytyy varmistaa, että seinämä injektoidaan haitta-aine pluumin reitille. (O'Connor et al 2018) Tyypillisimmin reaktiivisella seinämällä hoidetaan pilaantuneita nesteitä ja ainoastaan akviferissa tai maanpinnan alapuolella. Reaktiivinen seinämä joko edesauttaa haitta-aineiden kemiallista ja biologista hajoamista tai hidastaa sen kulkeutumista perustuen sorptioon tai immobilisointiin. Reaktiivisella seinämällä voidaan poistaa esimerkiksi kloorattuja liuottimia pohjavedestä ARD:n avulla (Rahul et al. 2022).

Klooratut liuottimet sekä PAH-yhdisteet ovat eräitä tavallisimpia haitta-aineita, joita reaktiivisella seinämällä käsitellään, mutta seinämällä kunnostetaan myös epäorgaanisilla yhdisteillä pilaantuneita kohteita, kuten esimerkiksi raskas metalleilla pilaantuneita kaivosalueita. Tyypillisiä seinämässä käytettyjä reagensseja ovat esimerkiksi nollavalenssirauta ZVI (zerovalent iron), aktiivihili GAC (granular activated carbon) sekä kalkkikivi. (Rahul et al 2022)

Huokoskaasukäsittelyssä poistetaan haihtuvia yhdisteitä pinnanalaisesta vyöhykkeestä. Maahan johdetaan ilmaa samalla kun huokosilmaa imetään maan päälle käsittelyyn. Maaperän ilmastus tehostaa luontaisia aerobisia hajoamisprosesseja kuljettamalla happea maassa oleville mikrobeille. Liikkuva ilma aiheuttaa maaperään absorboituneiden, liuenneiden sekä vapaana olevien haitta-aineiden haihtumisen. Haihtuvat yhdisteet kerätään talteen ja käsitellään erikseen. Huokoskaasukäsittelyn etuja ovat muun muassa alhaiset kustannukset, yksinkertaisuus sekä mahdollisuus käyttää muiden menetelmien kanssa yhdessä. Menetelmän toimivuus riippuu pitkälti

siitä, miten hyvin ilma pääsee liikkumaan pilaantuneessa matriisissa. (Bedient et al. 1999, pp. 501-502)

Termisessä desorptiossa haitta-aineita lämmitetään niiden haihtuvuuden lisäämiseksi. Menetelmä voidaan jakaa kahteen kategoriaan, matalan ja korkean lämpötilan termiseen desorptioon (LTTD, *low temperature thermal desorption* ja HTTD, *high temperature thermal desorption*). LTTD:ssa lämpötilat ovat 90°C ja 320°C välillä, HTTD:ssa 320°C ja 560°C välillä. Matalan lämpötilan käsittely soveltuu haihtuville orgaanisille yhdisteille (VOC, *volatile organic compounds*), korkea lämpötila sopii esimerkiksi PCB-yhdisteille. Kloorattujen liuottimien tehokkaaseen hajoamiseen riittää lämpötilaksi 90 °C eli matalan lämpötilan terminen desorptio. (Heron et al. 2009)

Käytännössä maaperään kohdistetaan lämpöä ja luodaan samaan aikaan tyhjiö. Lämmittimet tuottavat noin 600-800 °C:n lämpötiloja, jotka johtuvat maaperään. Maan lämmitessä, siinä olevat haitta-aineet voivat hajota tai muuntua muutamalla eri mekanismilla: haihtumalla pinnanlaiseen ilmavirtaan, höyrystymällä veden mukana, kiehumalla, hydrolyysillä, hapettumalla tai pyrolyysillä. Haihtuneet yhdisteet kerätään ja hoidetaan erikseen. Terminen desorptio on yleinen kloorattujen liuottimien poistamismenetelmä (Lachance et al 2004).

4. AINEISTO JA MENETELMÄT

Tässä luvussa esitellään PIMA-kokeiluhankkeen demonstraatiokohteet ja niiden kunnostukset. Lisäksi esitellään kohteiden välistä vertailua.

4.1 Demonstraatiohankkeiden taustoista

Pirkanmaan ELY-keskukselle osoitettu ”Pilaantuneiden maa-alueiden kokeiluhanke” (PIMA-kokeiluhanke) on vuosina 2016–2018 toteutettu hanke. Hankkeen tavoitteena oli kehittää pilaantuneiden maa-alueiden kunnostukseen ja riskienhallintaan liittyviä käytäntöjä. Osana PIMA-kokeiluhanketta toteutettiin valtakunnallisen kunnostuksen demonstraatiohanke, joka koostui neljästä demonstraatiokohteesta (Demo-kohteet). Demo-kohteissa haettiin parhaita teknisiä ratkaisuja niin ympäristön kuin terveyden kannalta. Lisäksi haettiin uutta teknologiaa kunnostukseen sekä sujuvuutta viranomaistoimintaan. (PIMA-kokeiluhankkeen loppuraportti 2019)

Alan Cleantech-yritysten liiketoiminnan kehitys ja kansainvälisen liiketoiminnan mahdollisuuksien lisääminen oli eräs hankkeiden tärkeimmistä strategisista tavoitteista. Kunnostuksien toimintakulttuurin ohjaaminen kestävämpään suuntaan oli tärkeä toiminnallinen tavoite. (PIMA-kokeiluhankkeen loppuraportti 2019)

PIMA-kokeiluhankkeen kohteissa pohjavesi oli pilaantunut klooratuilla liuottimilla. Kokeiluhankkeessa oli neljä kohdetta: Panfur, Kurikka; Pohjankorpi, Kouvola; Muukko, Lappeenranta ja Nikro, Ylöjärvi. Kaikki kohteisiin liittyvät lähteinä käytetyt dokumentit on ilmoitettu liitteessä B. Kohteiden valinnassa priorisoitiin kohteita, joissa pystyttiin soveltamaan ja edistämään uutta teknologiaa, joiden toteutuksella kyettiin edistämään toimintamallien uudistamista ja joissa täytyivät vaikuttavuus- ja kestävyyskriteerit (PIMA-kokeiluhankkeen loppuraportti 2019).

Urakkaohjelman mukaisena urakan, eli yksittäisen kohteen kunnostuksen, yleistavoitteena oli pohjaveden ottamisen ja pohjavesialueen tilan turvaaminen pitkällä aikavälillä. Ohjelmassa annettiin kolme alatavoitetta, joilla yleistavoitteeseen pyrittiin:

- 1.) Alentaa haitta-aineen massaa ja massavirtaa lähdealueelta
- 2.) Hallita leviämää ja estää haitta-aineiden kulkeutuminen laajemmalle
- 3.) Turvata vedenottamon raakavedenotto kunnostuksen aikana ja sen jälkeen.

Urakasopimuksen tavoitteiden määrittelyn pohjana toimivat urakoitsijan urakkaohjelman ja kunnostuksen yleissuunnitelman perusteella tarjouksessaan

asettamattomat kunnostustyön lopputuloksen tavoitteet. Urakkaohjelman mukaan aloitus tulisi tapahtua viimeistään 30 päivää urakkasopimuksen allekirjoittamisesta. Urakkaohjelman (päiväty 22.5.2017) alkuperäisen suunnitelman mukaan oletettu aloitusajankohta on 1.7.2017 ja urakan tuli olla vastaanotettuna (ELY) 31.12.2020 mennessä, johon asti ylläpitotoimenpiteitä sekä tehostettua voidaan urakoitsijan puolelta jatkaa. Aktiivisten kunnostustöiden tuli olla valmiita 31.12.2019 mennessä, mutta aikatauluja on sittemmin muutettu.

4.2 Kohdekohtaiset kuvauksia

Lähtötiedot kohteista vaihtelivat. Esimerkiksi pilaantumisen syy ei ollut kohteissa välttämättä tiedossa eikä myöskään tarkka lähdealue taikka leviämisen mahdollinen laajuus. Tässä työssä käytetyt tiedot kohteista on peräisin muun muassa kohteiden urakkasopimuksista, toimenpide-, tutkimus- ja seurantaraporteista sekä PIMA-päätöksistä.

Tilaaajan hyväksymä BAT puhdistusmenetelmä oli kaikissa kohteissa anaerobiseen reduktiiviseen deklorinaatioon (ARD) perustuvat reaktiiviset seinämät. Menetelmää käytettiin kaikissa kohteissa, joissain kohteissa samanaikaisesti toisten menetelmien kanssa. Muina käytettyjä menetelmiä olivat huokoskaasukäsittely ja terminen desorptio Panfurin kohteessa sekä trap-and-treat Muukon kohteessa. Kunnostustoimenpiteet kohdistuivat eri tavoin eri kohteissa. Pelkkä lähdealue kunnostettiin Pohjankorven ja Panfurin tapauksissa. Muukon osalta puhdistustoimet kohdistuivat sekä lähdealueelle että sen ulkopuolelle ja Nikron kohteessa ainoastaan lähdealueen ulkopuolelle. Kohteiden lähtötilanteet on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3: Kohteiden lähtötilanne.

| <i>lähtötilanne</i> | Pilaantumisen todennäköinen syy | Haitta-aineet | Pitoisuudet ennen kunnostusta | Kunnon tuksen aloitus | Kunnostusmenetelmät |
|-----------------------------|---|---|--|-----------------------------------|------------------------------------|
| Panfuri, Kurikka | Turkismuokkaamo | Pääasiassa PCE ja TCE, mutta myös DCE. | Sisältä otetuissa näytteissä suuret pitoisuudet: DCE:a 3,6 mg/L ja 14 mg/L tietyissä putkissa. | Leviämä : 2018 Lähdealue: 2020 | ARD, termien desorptio (lähdealue) |
| Muukko, Lappeenranta | Konepaja, maalaamo, jätteen läjitys | Lähdealue: PCE ja sen hajoamistuotteet Leviämän alue: PCE ja vähän (< 3,5 µg/l) hajoamistuotteita (TCE, DCE) | Lähdealue: PCE: max. 350 µg/L (Leviämän alue: PCE: max. 370 µg/L) | Lähdealue: 2018 Leviämä : 2019 | ARD, trap-and-treat (leviämä) |
| Nikro, Ylöjärvi | Epäselvää, mahd. metallien puhdistus ja pinnoitus, maalit | PCE, TCE | Injektointialueella PCE max. 1000 µg/L | 2019 | ARD |
| Pohjanlampi, Kouvola | Kemiallinen pesula | PCE ja sen hajoamistuotteita (TCE, DCE) | PCE:n osalta injektointialue ja näyteputket max. 1000 µg/L. | 2018 | ARD |

4.2.1 Muukko, Lappeenranta

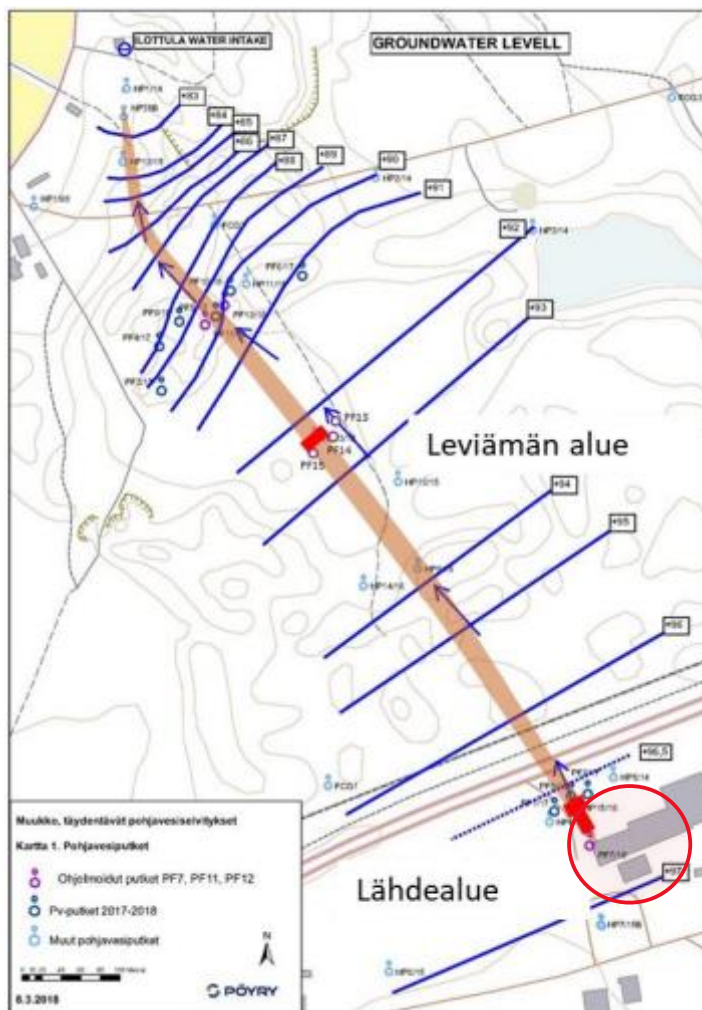
Pilaantumisen syytä ei ole voitu todeta varmasti, mutta pilaantumisen on epäilty aiheuttaneen kiinteistö, jolla toimi ennen konepaja ja maalaamo. Maalaamossa liuottimia on käytetty ohenteena. Kyseisen kiinteistön alueelta mitattiin kohteen suurimmat haitta-ainepitoisuudet. Lisäksi alueelle on läjitetty sekalaista jätettä mikä on voinut lisätä pilaantumista. Haitta-aineista eniten kohteessa havaittiin PCE:ta. Korkeimmillaan todettu pitoisuus oli vuonna 2015 yli 790 µg/m³ huokosilmanäytteestä, tavallisesti pitoisuudet olivat luokkaa 200–690 µg/m³ (Liite B Muukko: PIMA-päätös).

Tetrakloorieteenä todettiin myös pohjavedessä. Alkuselytyksen perusteella haitta-aineet kulkeutuvat pohjaveden virtauksen mukana lähdealueelta vedenottamolle kapeana vyöhykkeenä. Liuottimia esiintyi alueella pääosin heikosti vettä johtavan silttikerroksen päällä. Suurin pohjavedessä esiintynyt pitoisuus oli 1500 µg/l vuonna 2016. Liuottimien arvioitiin kulkeutuneen pohjaveteen vähitellen (Liite B Muukko: PIMA-päätös).

Lähtöoletuksena oli, että haitta-aineet sijaitsevat pääosin kyllästyneessä vyöhykkeessä eikä vajovesivyöhykkeessä olisi jäljellä laajempaa pilaantumaa. Tilaajan hyväksymät

BAT puhdistusmenetelmät kohteessa olivat ARD sekä kemiallinen hapetus tai pelkistys. Lähtökohtana alueen puhdistukseksi oli, että toimet kohdistuvat lähdealueen lisäksi myös sen ulkopuolelle, leviämisen hallitsemiseksi ja raakavedenoton turvaamiseksi.

Lähdealueen kunnostus aloitettiin syksyllä 2018 ja leviämisen kunnostus keväällä 2019. Kohteessa on kunnostukseen käytetty lähdealueella ARD:ta ja leviämisen alueella trap-and-treat teknologiaa. Kunnostustapana oli sekä lähdealueella että leviämisen alueella pohjavesivyöhykkeeseen injektoitu reaktiivinen seinämä. (Liite B Muukko: Toimenpideraportti). Havainnekuva kohteesta on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3: Havainnekuva Muukon kohteesta. Punaiset alueet kuvaavat reaktiivisia seinämiä. Haitta-ainepluumi on osoitettu kuvassa ympyrällä. Lähdealueella kunnostusmenetelmänä oli ARD, leviämisen alueella trap-and-treat. (Muokattu kohteesta Liite B Muukko: Kunnostuksen loppuraportti).

ARD-seinämän injektointi tapahtui kahdessa osassa: Lähteeseen tehtävä injektointi (lähde-1) ja lähteen alapuolinen injektointi (lähde-2). Injektoinnit sisälsivät injektointikemikaaleja 3DMe (3-D Microemulsion, Regenesis) ja BDI (Bio-Dechlor

inoculum, Regenesis). 3DMe tuottaa elektroninluovuttajia korkeintaan viiden vuoden ajan vaihettavissa fermentaatioissa, mikä ylläpitää ARD:ta pidemmällä aikavälillä. BDI on muun muassa kloorattujen liuottimien käsittelyyn kehitetty nestemäisessä muodossa oleva mikrobikonsortio, joka on suunniteltu kiihdyttämään anaerobista deklorinaatiota. BDI injektointiin suoraan maaperän kyllästyneeseen vyöhykkeeseen yhdessä muiden käsittelykemikaalien kanssa. Lähteeseen tehdyt injektoinnit olivat 2800 kg 3DMe ja 27 kg BDI. Seinämän pituus oli 25 m, injektointipisteitä oli 9 ja injektointisyvyys oli 7-13 m. Lähteen alapuolinen injektointi oli 7000 kg 3DMe ja 63 kg BDI. Lähteen alapuolisen injektoinnin seinämän pituus oli 30 m, injektointipisteitä oli 9 ja injektointisyvyys 7-20 m (Liite B Muukko: Injektointityö, tulokset ja päätelmät).

PlumeStop-seinämä, jolla kunnostettiin leviämisen alue Muukon kohteessa, koostui PlumeStop-S, PlumeStop, HRC ja HRC-X injektointikemikaaleista. HRC on happea vapauttava yhdiste, joka on suunniteltu kloorieteeneillä pilaantuneen pohjaveden anaerobista *in situ* -kunnostusta varten. Kontaktissa pohjaveden kanssa se liukenee veteen mikrobien hajotustoiminnan vuoksi vapauttaen happea 18-24 kuukautta yhtä syöttökertaa kohti. Näitä injektointiin 9200, 3000, 1251 ja 626 kg vastaavasti. Seinämän pituus oli 20 m, injektointipisteitä oli 15 syvyydellä 13-20 m (Liite B Muukko: Injektointityö, tulokset ja päätelmät).

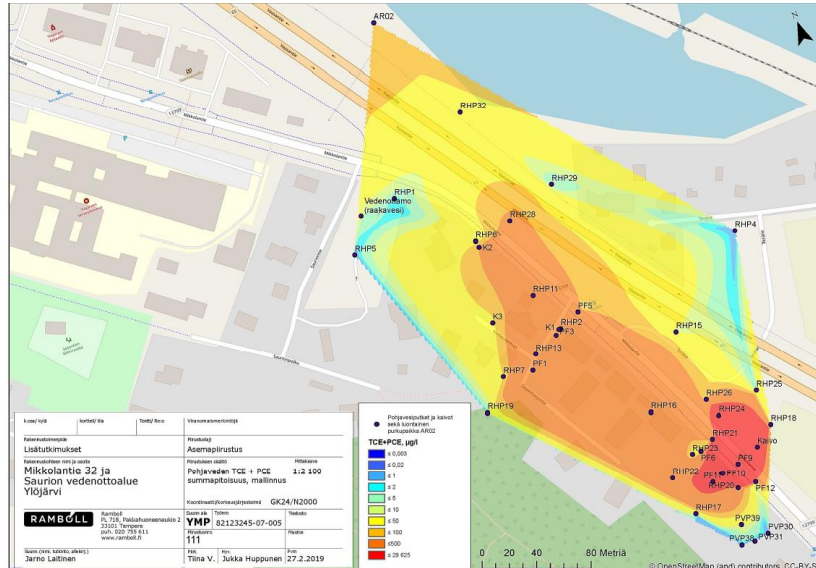
4.2.2 Nikro, Ylöjärvi

Nikron kiinteistöillä on tapahtunut metallituotteiden pintakäsittelyä ja puusepäntoimintaa vuosina 1938–1996. Alueella on teollisen toiminnan yhteydessä käytetty öljyä, metallien puhdistus- ja pinnoituskemikaaleja, maaleja ja liuottimia. Maaperän ja pohjaveden pilaantumiseen ei ole liitetty tiettyä päästölähdettä, vaan pilaantumisen on oletettu tapahtuneen pitkän ajan kuluessa eri lähteistä. Ensimmäisen kerran maaperää tutkittiin kiinteistöillä vuonna 2000, jolloin todettiin korkeita öljy- ja metallipitoisuuksia. Pohjaveden laajempi pilaantuminen todettiin vuonna 2004, kun Saurion vedenottamalla mitattiin tetra- ja trikloorieteenin pitoisuuksia (Liite B Nikro: PIMA-päätös).

Kiinteistöillä sijainneet rakennukset purettiin vuonna 201, kun kohteessa aloitettiin maaperän kunnostus massanvaihdoilla. Tällöin kiinteistöiltä poistettiin 15 000 t pilaantuneita maa-aineksia. Alueen kunnostamista massanvaihdon jälkeen jatkettiin *in situ* -kunnostuksella, joka on ollut käynnissä helmikuusta 2014 asti. (Liite B Nikro: PIMA-päätös).

PIMA-kokeiluhankkeen puitteissa kohteen kunnostus aloitettiin syksyllä 2019 ARD:lla. Lähtöoletukset kohteessa olivat, että haitta-aineet esiintyivät pääasiassa

kyllästyneessä- tai kapilaarivyöhykkeessä ja ettei vajovesivyöhykkeessä ollut laajempaa pilaantumaa jäljellä. Urakka ei kohdistunut Nikron osalta lähdealueeseen vaan sen ulkopuolelle, johtuen siitä, että lähdealuetta ei tunnettu. Havainnekuva Nikron kohteesta ja pilaantuneisuuden keskittymisestä on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4: Havainnekuva Nikron kohteesta (Liite B Nikro: Liuottimien levinneisyys pohjavedessä).

Nikrossa injektoidut injektointikemikaalit olivat PlumeStop, HRC Primer, HRC-X, CRS ja BDI. PlumeStop koostuu pienistä (1-2 µm) aktiivihiihipartikkeleista, jotka on sekoitettu veteen orgaanisen polymeerin avulla. Maaperässä se sitoo haitta-aineet itseensä. HRC Primer on HRC:ta ohuempi ja vähemmän viskoosi happea vapauttava yhdiste, joka injektoidaan pohjaveteen. CRS on pelkistävä liuos. Injektointikemikaaleja injektointiin 2000 kg PlumeStop, 1188 kg HRCPrimer, 898 kg HRC-X, 18000 kg CRS ja 44 kg BDI. Seinämän pituus oli 70 m, injektointipisteitä oli 20 syvyydellä 10-20 m (Liite B Nikro: Injektointiraportti).

4.2.3 Panfur, Kurikka

Kohdealueella on käsitelty turkiksiä 1830-luvulta asti. Turkismuokkauksessa kloorattuja liuottimia on käytetty nahan puhdistamiseen ja toimintaa pidetään pilaantumisen aiheuttajana. Ensimmäisiä pilaantuneisuuden tutkimuksia tehtiin alueella vuonna 2001, jolloin sekä vesi- että maanäytteissä todettiin tetrakloorieteenia. Alueella on havaittu tetra- ja trikloorieteenin hajoamistuotteita dikloorieteeniä ja vinyylidikloridia. (Liite B, Panfur: PIMA-päätös)

Kohteen lähtöoletuksena oli, että haitta-aineet sijaitsivat sekä vajovesi- että kyllästyneessä vyöhykkeessä. Alueella ei ole merkittävää orsi-/pohjaveden virtausta, minkä takia haitta-aineet eivät merkittävästi leviä alueelta pohjaveden virtauksen

mukana. (Liite B, Panfur: PIMA-päätös) Leviämän aktiivinen kunnostaminen ei ollut osa urakkaa.

Alueella tehtiin maaperän pilaantuneisuuden poistamiseksi kunnostustöitä massanvaihdoilla vuonna 2005, jolloin alueelta poistettiin 14 000 t pilaantuneita maa-aineksia. Pilaantuneita aineksia jäi kuitenkin massanvaihdon jälkeen alueelle, muun muassa rakennuksen alapuolelle sekä rakenteiden alle. Näiden kunnostustöiden jälkeen alueen pohjavedestä on mitattu alkuperäiseen tilanteeseen nähden moninkertaisia kloorattujen liuottimien pitoisuuksia (Liite B, Panfur: PIMA-päätös).

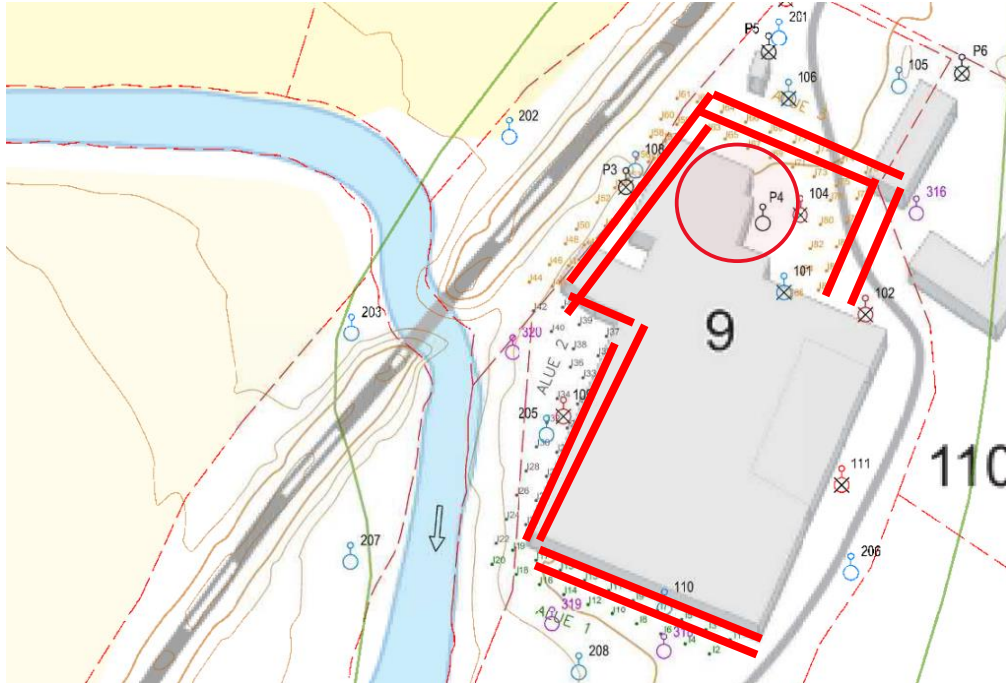
Alueelle jääneistä maa-aineksista todettu korkein tetrakloorieteenin pitoisuus oli 950 mg/kg. Myös alueen vieressä todettiin tetra-, tri- ja dikloorieteeniä ja vinyylikloridia. Vuoden 2014 maaperätutkimuksissa korkein mitattu tetrakloorieteenin pitoisuus oli 5,9 mg/kg. Trikloorieteenille, dikloorieteenille ja vinyylikloridille maksimipitoisuudet olivat 0,49 mg/kg, 1,65 mg/kg ja 0,11 mg/kg vastaavasti (Liite B, Panfur: PIMA-päätös).

Alueen pohjavedestä suurin todettu tetrakloorieteenin pitoisuus oli 66 000 µg/l vuonna 2009. Suurimmillaan liuottimien pitoisuudet olivat vuosina 2007–2011. Tämän jälkeen tetrakloorieteenin suhteellinen osuus on pienentynyt ja vähemmän klooriatomeita sisältävien yhdisteiden osuus noussut, johtuen todennäköisesti PCE:n luonnollisesta hajoamisesta. Pilaantuneen pohjaveden laajuuden arvioitiin olevan 1,5–2,5 ha. suurin DCE:n pitoisuus todettiin vuonna 2014, jolloin erään näytepisteen summapitoisuus oli 20 240 µg/l. Samaan aikaan samassa pisteessä todettiin myös PCE:n ja TCE:n yhteispitoisuuden maksimi, 13 900 µg/l (Liite B, Panfur: PIMA-päätös).

Kunnostustoimet kohteessa PIMA-kokeiluhankkeen puitteissa aloitettiin kesällä 2018. Kyllästyneen vyöhykkeen osalta käytettiin kunnostusmenetelmänä anaerobista reduktiivista dehalogenaatiota, joka toteutettiin reaktiivisella seinämällä. Maaperään injektointiin CAP18 -nimistä kemikaalia. CAP18 koostuu triasyyliglyseroleista, jotka puolestaan koostuvat rasvahapoista ja glyserolista. Kun CAP18 injektoidaan maaperään, triasyyliglyserolit hydrolysoituvat hitaasti vapauttaen vesiliukoisia rasvahappoja ja glyserolia. Rasvahapot, jotka koostuvat suurista vetypitoisista molekyyleistä, pilkkoutuvat mikro-organismien vaikutuksesta. Injektointi Panfurissa tehtiin neljälle alueelle. Varsinainen ARD-seinäma sisälsi 917 kg injektointikemikaalia. Injektointipisteitä oli 13 ja injektointisyvyys oli 3-9 m. Seinämän mitat oli 4x65 (pituus x leveys) m (Liite B Panfur: Väliarviointi ja toimenpide-ehdotukset).

Pilaantumien tutkimuksissa todettu lähdealue kunnostettiin vuonna 2020 termisellä desorptiolla. Maaperää lämmitettiin 9.-15.6.2020 ja 5.8.2020-10.11.2020. Tällöin lämmityskaivoissa lämpötila saavutti veden kiehumispisteen kaikissa lämmityskaivoissa.

Kaikissa mittauspisteissä saavutettiin yli 100°C lämpötila aktiivisen lämmittämisen jälkeen lokakuussa 2020. Kunnostuksella saavutettiin 99,76 % vähenemä haitta-ainetasoissa (Liite B, Panfur: Lähdealueen in situ -kunnostus). Kohteessa saattaa olla vielä useampia lähdealueita, joita ei ole tunnistettu. Kuvassa 5 on havainnoitu Panfurin kohde.



Kuva 5: Kuva Panfurin kohteesta. Pluumin sijainti merkattu punaisella. ARD-seinämien injektointialueet on merkattu punaisilla viivoilla. Lähdealueen sijainti on merkattu ympyrällä (muokattu kohteesta Liite B, Panfur: Seurantaohjelma).

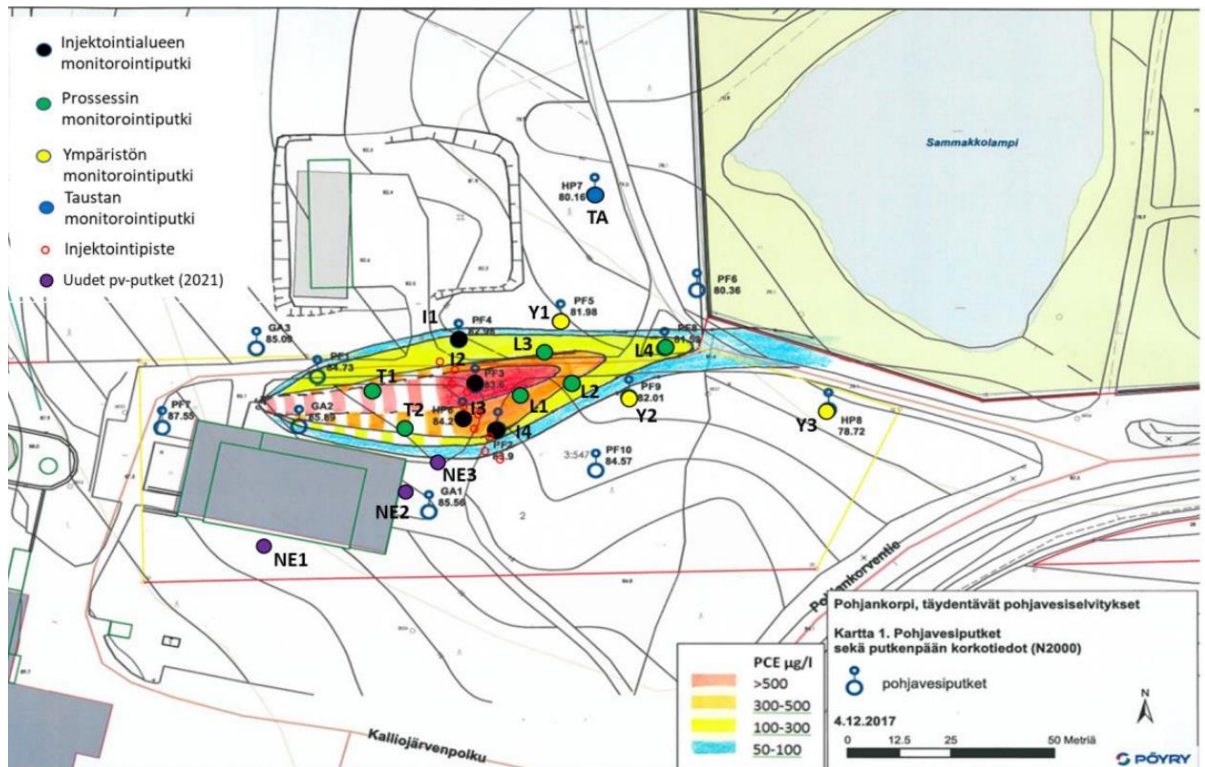
4.2.4 Pohjankorpi, Kouvola

Päästön lähteenä pidetään alueella vuosina 1965–1994 toiminutta kemiallista pesulaa, jossa on käytetty kloorattuja liuottimia (tetrakloorieteeniä) tekstiilien pesun yhteydessä. Toiminnan seurauksena tetrakloorieteeniä on päätenyt maaperän kautta pohjaveteen. Alueella oli vedenottoa vuoteen 2006 asti, jolloin alueen lähellä sijaitsevalla pohjavedenottamolla tehtiin PCE-havainto. Todennäköisesti haitta-ainepäästö tapahtui vähitellen. Osa klooratuista liuottimista oli painunut pohjaveden alle, mutta pesulan alueella kyllästymättömässä vyöhykkeessä oli edelleen haitta-aineita. Haitta-aineet kulkeutuivat pohjaveden virtauksen mukana kohti entistä vedenottamopaikkaa (Liite B Pohjankorpi: PIMA-päätös).

Vedenottamon alueelta läheiseen ojaan purkautuvassa vedessä havaittiin PCE:ta, TCE:ta ja DCE:ta. Keskiarvopitoisuudet ojaan purkautuvassa vedessä olivat PCE:lle, TCE:lle ja DCE:lle 10,34 µg/l, 1,7 µg/l ja 3,56 µg/l vastaavasti. Kohdealueella tehdyissä maaperätutkimuksissa ei ole todettu yli alemman ohjearvon olevia pitoisuuksia kloorattuja orgaanisia yhdisteitä. Sen sijaan pohjavedessä tetrakloorieteenin

maksimipitoisuus oli 2700 µg/l vuonna 2008. Suurimmat pitoisuudet todettiin rakennuksen pohjois- ja koillispuolella. Vuoden 2010 suurin mitattu PCE-pitoisuus on ollut 740 µg/l. Tetrakloorieteenin pitoisuus ei ole laskenut, joten oletus oli, että haitta-ainetta vapautuu jatkuvasti ympäristöön. PCE:n hajoamistuotteita ei havaittu alueen pohjavesissä (Liite B Pohjankorpi: PIMA-päätös).

Kohteen kunnostus aloitettiin vuonna 2018. Lähtöoletuksena kohteessa oli, että haitta-aineet sijaitsevat pääasiassa kyllästyneessä vyöhykkeessä. Tilaajan hyväksymä BAT-puhdistusmenetelmä kohteelle oli ARD. Puhdistustoimet kohdistuivat ainoastaan lähdealueelle. Havainnekuva kohteesta on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6: Havainnekuva Pohjankorven kohteesta. Kuvan keskelle on merkattu haitta-ainepluumi (Muokattu kohteesta Liite B Pohjankorpi: Toimenpideraportti).

Pohjankorvessa käytetyt injektointikemikaalit olivat HRC Primer, 3DMe ja BDI. Määrät olivat 571, 2800 ja 42 kg vastaavasti. Seinämän pituus oli 40 m, injektointipisteitä oli 10 syvyydellä 5-8 m (Liite B Pohjankorpi: Injektointiraportti). Taulukkoon 4 on koottu kohteissa käytetyt injektointikemikaalit.

Taulukko 4: Kohteissa käytetyt injektointikemikaalit kilogrammoina.

| | Muukko lähde-1 | Muukko lähde-2 | Muukko (leviämä) | Nikro | Panfur | Pohjankorpi |
|---------------------------------------|----------------|----------------|------------------|-------|--------|-------------|
| 3DMe | 2800 | 7000 | - | 5000 | - | 2800 |
| BDI | 27 | 63 | - | 40 | - | 42 |
| Plumestop | - | - | 3000 | - | - | - |
| Plumestop-S | - | - | 9200 | - | - | - |
| HRC | - | - | 1251 | - | - | - |
| HRC-X | - | - | 626 | - | - | - |
| HRC-Primer | - | - | - | - | - | 571 |
| CAP-18 | - | - | - | - | 917 | - |
| ZVI | - | - | - | 2270 | - | - |
| NaHCO₃ (ruokasooda) | - | - | - | 1000 | - | - |

Kohteet olivat erilaisia sekä pilaantumisen laajuudelta, ympäristö olosuhteilta sekä kunnostusmenetelmien täytöntöönpanossa eli käytännössä siis reaktiivisen seinämän injektointikemikaaleissa sekä muissa parametreissa. Nämä erot ovat todennäköisesti osasy sille miksi kunnostustulokset kohteiden välillä vaihtelivat. Injektointipisteiden määrä ja syvyys vaihtelivat kohteittain koska. Taulukossa 5 on esitetty eroja kohteiden reaktiivisissa seinämissä.

Taulukko 5: Kohteiden reaktiiviset seinämät.

| | Injektointipisteiden määrä | Injektointi syvyys (m) | Seinämän dimensiot (pituus, leveys, m) | Injektointien ajankohta |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------------|--|--|
| Muukko, lähdealue | 18 | lähde-1: 7-13 lähde-2: 7-20 | lähde 1: 25 lähde 2: 30 | 21.-28.11.2018 10.-18.12.2018 |
| Muukko, leviämä | 15 | 13-20 | P: 20 | 9.-17.4.2019 7.-12.5.2019 27.5.-5.6.2019 15.-19.6.2019 5.-9.8.2019 |
| Nikro | 20 | 10-20 | P: 3 L: 30 | 21.-28.8.2019 9.-13.9.2019 |
| Panfur | 13 | 3-9 | P: 4 L: 65 | 25.6.-20.7.2018 |
| Pohjankorpi | 10 | 5-8 | P: 27 | 25.6.-1.7.2018 |

Injektointien ajankohtia on joitakin sarakkeita kohti useampia, koska injektointeja tehtiin osassa kohteissa vaihteittain. Taulukossa 6 on esitetty vertailua kohteiden olosuhteissa.

Taulukko 6: Kohteiden vertailua.

| | Esitiedot/tutkimukset ennen kunnostuksen aloitusta | Maa- ja kallioperä | Pohjavesi | Haitta-aineen lähdealue |
|-----------------------------|--|--|---|-------------------------|
| Muukko, Lappeenranta | Lähtöoletuksena oli, että haitta-aineet sijaitsevat pääosin kyllästyneessä vyöhykkeessä eikä vajovesivyöhykkeessä olisi jäljellä laajempaa pilaantumaa. | Tetrakloorieteeni kulkeutuu teollisuusalueelta vedenottamolle kapeana vyöhykkeenä pitkin. Liuottimet esiintyvät alueella heikosti vettä johtavan silttikerroksen yläpuolella | Sijaitsee pohjaveden jakajalla siten, että lähdealueelta pohjavesi virtaa pohjoiseen ja lähdealueen eteläpuolelta vesi virtaa etelän suuntaan. Pohjavesikerroksen paksuus alueella on jopa 20 – 50 m, mutta merkittäviä PCE-pitoisuuksia on todettu 10 – 15 metrin syvyydellä pohjaveden pinnasta | Tiedossa |
| Pohjankorpi, Kouvola | Kohteen lähtöoletuksena oli, että haitta-aineet sijaitsevat pääasiassa kyllästyneessä vyöhykkeessä. Haitta-ainepäästön on arvioitu tapahtuneen pääosin hiljalleen. Osa klooratuista liuottimista oli painunut pohjaveden alle, mutta pesulan alueella kyllästymättömässä vyöhykkeessä oli edelleen haitta-aineita. | Maaperä alueella on pääosin hiekkaa ja kallion pinnalla on noin metrin paksuinen kerros hiekkamoreenia. Pesulakiinteistön maaperä on tutkimusten mukaan hiekkaa. Pohjavesialueen koillisosassa, jossa sijaitsee vedenottamo, maaperässä on myös savea. | Osa klooratuista liuottimista oli painunut pohjaveden alle, mutta pesulan alueella kyllästymättömässä vyöhykkeessä oli edelleen haitta-aineita. Haitta-aineet kulkeutuivat pohjaveden virtauksen mukana kohti entistä vedenottamopaikkaa. Pohjavesikerroksen paksuus n. 10 m | Ei tiedossa |
| Nikro, Ylöjärvi | Maaperän pilaantuminen todettu jo vuonna 2000, pohjaveden 2004. Ensimmäisiä "kunnostuksia" aloitettu jo vuonna 2013, jolloin rakennusten purkamisen yhteydessä poistettu maaperää. | Päästölähteen kiinteistön pintamaa on täyttöhiekkaa ja soraa. Maanpinta on kunnostetulla teollisuuskiinteistöllä ja vedenottamalla n. tasolla +125 m mpy. Alueen perusmaa on hiekkaa, silttiä, soraa ja moreenia. Maaperän yläosassa pohjaveden pinnan | Merkittävä virtaus. Pohjavesikerroksen paksuus 15 – 25 m | Ei tiedossa |

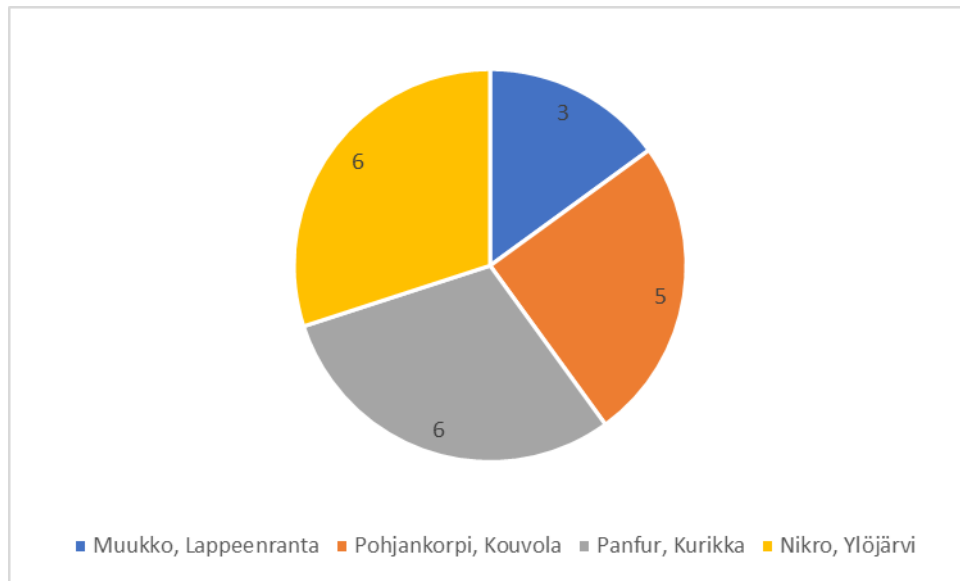
| | | | | |
|------------------------|--|---|---|---|
| | | yläpuolella maaperä on hienorakeisempaa kuin syvemmissä pohjavesikerroksessa. | | |
| Panfur, Kurikka | Kohteen lähtöoletuksena oli, että haitta-aineet sijaitsivat sekä vajovesi- että kyllästyneessä vyöhykkeessä. | Maaperä on karkeaa silttiä. Syvemmillä maaperässä on osittain myös savea ja kallion pinnalla pohjakerroksena on hiekkamoreenia. | Ei merkittävää pohja-/orsivesivirtaamaa | Tiedossa. Lähdealueita on todennäköisesti useita. |

Pohjaveden virtaama vaikuttaa haitta-aineiden kulkeutumiseen. Suuri virtaus tarkoittaa, että haitta-aineet leviävät nopeammin ympäristöön. Leviämistä edesauttaa läpäisevä maa-aines. Kun virtausta on paljon, pilaantumisen lähdealuetta voi olla myös vaikea paikantaa johtuen leviämisen laajuudesta.

4.3 Kyselytutkimuksen toteuttaminen

Demonstraatiokohteisiin liittyen laadittiin kysely, jonka tavoitteena oli kartoittaa eri tahojen kokemuksia kokeiluhankkeesta. Kysymyksiä oli yhteensä 24 ja kysymysten aiheet koskivat kunnostuksien onnistumista, kunnostusmenetelmiä ja kestävyyttä. Vastaajia pyydettiin myös arvioimaan olisivatko he valmiita vastaavanlaisiin hankkeisiin tulevaisuudessa eli esimerkiksi kokeilemaan uutta tekniikka ja *in situ* -kunnostuksia. Kysymyksiin vastattiin asteikolla 1-5 (erittäin huonosti/erittäin hyvin) tai kyllä/ei. Näiden lisäksi kyselyssä oli muutama avoin kysymys. Kyselylomake on esitetty liitteessä A.

Kysely toteutettiin Microsoft Forms verkkokysely työkalulla. Kysely lähetettiin 18.2.2022 ja vastausaikaa oli 4.3.2022 asti. Kysely lähetettiin yhteensä 30 henkilölle joista 11 vastasi kyselyyn. Vastaajat olivat mukana demonstraatiokohteissa eri rooleissa. Vastaajina oli urakoitsijoita, kunnan edustajia sekä ELY-keskusten edustajia. Viisi 11 vastaajasta osallistui useampaan kuin yhteen kunnostukseen kuvassa 7 näkyvä mihin kunnostuksiin kyselyyn vastanneet osallistuivat.



Kuva 7: Kyselyyn vastanneiden jakautuminen eri kunnostuksien kesken.

Muukon kohteen osalta saatiin vähiten vastauksia. Korkeintaan vastauksia yksittäisen kohteen osalta saatiin kuusi, Panfurin ja Nikron kohteesta. Seuraavassa luvussa on esitetty kyselyn tuloksia tarkemmin.

5. TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

Tässä luvussa esitellään kohteiden kunnostuksien onnistumisia ja vertaillaan syntyneitä eroja. Lisäksi esitetään kyselytutkimuksen tulokset.

5.1 Kunnostuksen onnistumiseen vaikuttaneet seikat

5.1.1 Poistotehokkuuksista

Muikon kohteessa lähdealueelta lähtevän veden monitorointiputkissa PCE-vähennemä on yli 90 %. Leviämän alueella vastaava luku on 84 %. Kunnostusten nykytilanne ja puhdistustehokkuudet on esitetty taulukossa 7. Panfurissa tutkimuksissa todettu lähdealue kunnostettiin termisellä desorptiolla. Menetelmällä saavutettiin yli 99 % vähennemä kloorattujen liuottimien pitoisuudessa. Muikon ja Panfurin kohteille yhteistä oli PCE:n lähdealueen tunnistaminen, minkä takia kunnostuksissa saavutettiin hyviä poistotehokkuuksia.

Pohjankorvessa leviämän alueen pitoisuudet ovat pienentyneet, mutta lähdealueeseen ei olla kyetty puuttumaan. Nikron kohteessa ARD-seinämä toimii ja paikoitellen PCE-pitoisuudet ovat pienentyneet 60-80 %. Näille kohteille yhteistä oli, että haitta-aineen lähdealueeseen ei ole kyetty vaikuttamaan, joten haitta-aineita vapautuu edelleen ympäristöön. Todellisia puhdistustehokkuuksia on siis vaikea arvioida, muuten kuin leviämien kunnostuksien kautta.

Taulukko 5: Kunnostusten nykytilanne.

| <i>lopputilanne</i> | Kunnostuksen nykytilanne | Tilanne kunnostuksen jälkeen | Jatkosta/muuta |
|---------------------|--|--|--|
| Panfuri | Kunnostus päättynyt vuonna 2020. Monitorointi. | Yli 99 % vähenemä kloorattujen liuottimien pitoisuudessa lähdealueella. | Kohteessa on havaittu muitakin haitta-aineen lähteitä. |
| Muukko | Kunnostus päättynyt vuonna 2021. Monitorointi. | Lähdealueelta lähtevän veden monitorointiputkissa PCE-vähenemä yli 90 %. Leviämän alueella 84 %. | - |
| Nikro | Kunnostus jatkuu edelleen | Leviämän haitta-ainepitoisuudet pienentyneet 60-80 %. Lähdealue ei ole tiedossa. | Lähdealueen selvitykset. |
| Pohjankorpi | Kunnostus jatkuu edelleen | Leviämän haitta-ainepitoisuudet ovat pienentyneet, mutta lähdealue ei ole tiedossa. | Lähdealueen selvitykset. |

5.1.2 Syyt kohteiden eroihin

Kohteiden kunnostuksessa oleellista oli haitta-ainepitoisuuksien alentaminen hyväksyttävälle tasolle ja uuden tekniikan (ARD) pilotointi ja soveltuvuus kloorattujen liuottimien poistamiseksi maaperästä ja pohjavedestä. Hyväksyttävällä tasolla tarkoitetaan pitoisuutta, joka ei aiheuta haittaa ihmiselle tai ympäristölle, esimerkiksi pohjaveden laadulle. Kunnostusten onnistumista arvioitiin näiden kautta. Kohteiden kunnostusten onnistumisissa oli eroja lopputuloksien osalta, mutta yleisesti voidaan sanoa, että ARD-seinämät toimivat jokaisessa kohteessa. Haitta-aineiden poistaminen onnistui kohteissa, joissa haitta-aineen lähdealue kyettiin paikantamaan.

Anaerobista reduktiivista deklorinaatiota ei ole aiemmin käytetty Suomessa hanketta vastaavassa mittakaavassa. Menetelmään liittyvät tekijät osaltaan aiheuttavat eroja tuloksissa. Alueiden hydrogeologia, injektointi, itse seinämä, muut olosuhteet (lämpötila, happipitoisuus) ja haitta-aineet kaikki vaikuttavat menetelmän toimivuuteen. (miten)

Olosuhteet vaikuttavat esimerkiksi siihen, miten kauan ARD-seinämällä kestää ennen kuin se alkaa toimia. Tämän takia Muukon kohteessa saatiin tuloksia jo vuonna 2019 ja Pohjankorvessa vasta 2021 vaikka kunnostukset aloitettiin 2018. Panfurin kohteessa todettua lähdealuetta ei pystytty kunnostamaan reaktiivisen seinämän avulla, minkä takia kohde vaati erillisen kunnostusmenetelmän (terminen desorptio). ARD:n käyttö tulee arvioida olosuhde-/kohdekohtaisesti.

Kaikissa kohteissa havaittiin kloorattujen liuottimien luontaista hajoamista. Tämä todettiin hajoamistuotteiden perusteella. ARD-seinämien toimivuus todennettiin

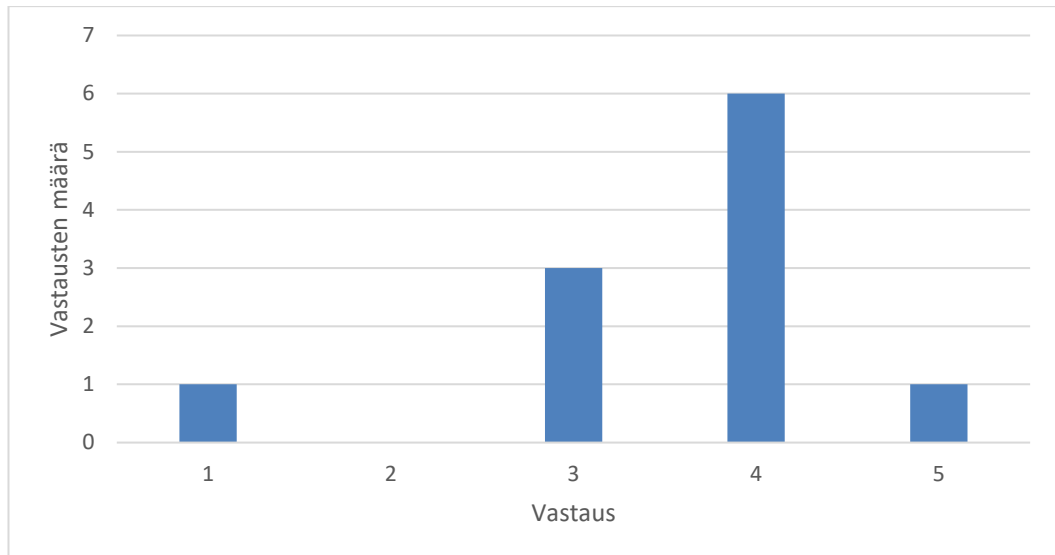
hajoamistuotteiden lisääntyneellä määrällä. Hajoamistuotteita oli kaikissa kohteissa TCE ja DCE sekä lopputuote eteeni. Muukon kohteesta todettiin, että lähdealueella havaittiin vain pieniä määriä TCE:tä ja DCE:tä, johtuen osittain siitä, että korkean happipitoisuuden takia ne hajoavat nopeasti eteeniksi. Nikron kohteessa todettiin enemmän välituotteita TCE ja DCE, mutta myös eteeniä. Kohteessa todettiin myös enemmän vaihtelua redox-potentiaalissa, mikä saattaa olla osasyynä hajoamisen hitauteen. Pohjankorvessa todettiin kasvaneita määriä PCE:n hajoamistuotteita. Pohjaveden suuri virtaus on todettu yhdeksi osasyynä sille, että seinämän "laimentumiseen" mikä osaltaan heikentää kunnostustehokkuutta.

Merkittävin kunnostuksen onnistumiseen vaikuttanut seikka lienee päästölähteen tunnistaminen. Kahdessa neljästä kohteesta – Panfur ja Muukko – päästölähde kyettiin paikantamaan. Näissä kohteissa saavutettiin parhaat tulokset: Haitta-aineen lähdealue saatiin kunnostettua ja haitta-aineiden leviäminen saatiin loppumaan. Pohjankorven ja Nikron kohteissa päästölähdettä ei olla kyetty paikantamaan, minkä takia haitta-aineita edelleen vapautuu ympäristöön. Lähteen paikantamista vaikeuttaa osaltaan pohjaveden suuri virtaus, minkä takia haitta-aineet leviävät laajemmalle alueelle.

5.2 Alan toimijoiden kokemukset

Yleisesti hanke koettiin onnistuneeksi, mutta kohteissa oli eroja. Eroja vastauksissa syntyi riippuen vastaajan taustoista ja kohteista riippuen. Vastauksissa oli myös näkemyseroja liittyen samaan kohteeseen, eli yksi kohde saattoi olla onnistunut jonkun mielestä ja epäonnistunut toisen mielestä. 6 vastaajaa 11:sta koki, että kunnostus onnistui yleisellä tasolla hyvin. Kysymyksessä pyydettiin pohtimaan muun muassa kustannuksia, saavutettuja tuloksia, vaivannäköä, ajankäyttöä ja kestävyyttä. Vain yksi vastaaja koki kunnostuksen onnistuneen erittäin huonosti.

Kaikissa kohteissa on havaittu ARD:n käynnistyksen jälkeen vähenemää haitta-aineissa. Pohjankorven kohteessa kesti kauemmin kuin muissa, että reaktiivinen seinämä alkoi toimia. Panfurin kohteessa menetelmän tehokkuus ei vastannut muita kohteita. Kaikissa kohteissa seinämä on kuitenkin saatu toimimaan ja kyselyyn vastanneiden kesken tuloksiin oltiin keskimäärin tyytyväisiä. Vastaukset liittyen menetelmän toimivuuteen on esitetty kuvassa 4.



Kuva 8: Vastaajia pyydettiin arvioimaan ADR:n (anaerobinen reduktiivinen deklorinaatio) toimivuutta. Pystyakselilla vastausten määrä. Vaaka-akselilla vastaus. 1 = Erittäin huono, 5 = erittäin hyvä.

Erityisen hyväksi hankkeessa koettiin etenkin uuden tekniikan käyttö ja saatu kokemus. Menetelmän tekninen toteutus koettiin helpoksi. Pääosa vastaajista koki saadut tulokset hyviksi. Hyväksi koettiin myös hankkeen koeluontoisuus, joka mahdollisti innovatiivisia ratkaisuja. Huonona nähtiin ajallinen epävarmuus ja se, että kaikissa kohteissa ei ole kyetty puuttumaan lähdealueeseen.

Pääosa – yhdeksän 11:sta - vastaajista koki, että kunnostuksen lopputulos vastasi ennako-odotuksia hyvin tai kohtalaisesti. Yksi vastaaja koki kunnostuksen vastanneen odotuksia huonosti ja yksi erittäin huonosti. Yhdeksän 11 vastaajasta olisi valmis lähtemään vastaavanlaiseen hankkeeseen mukaan uudelleen.

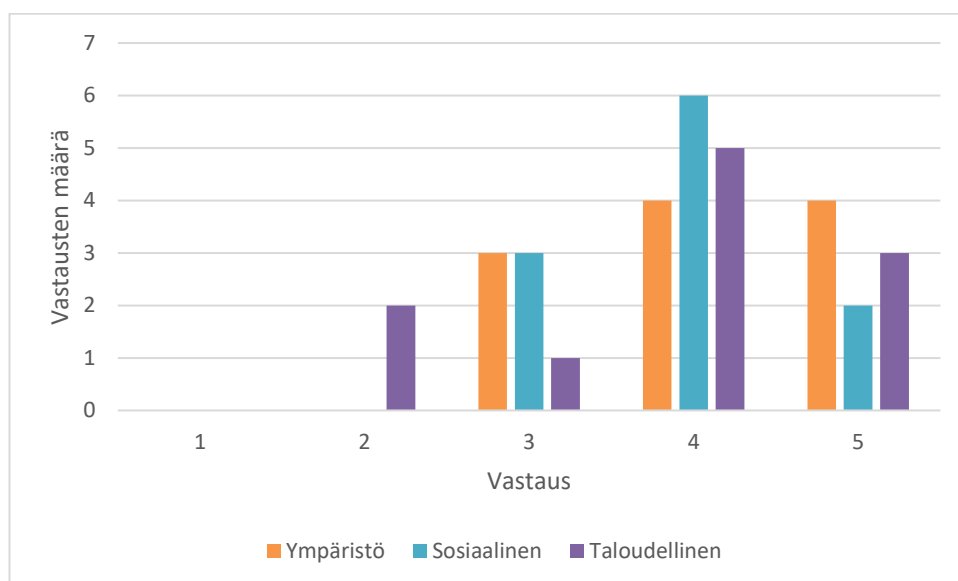
Suurin ongelma käytetyssä menetelmässä oli vastausten perusteella, että päästölähteeseen ei olla pystytty puuttumaan kaikkialla johtuen siitä, että kunnostustoimien kohdentaminen on ollut haastavaa. Menetelmä koettiin myös hitaaksi. Moni vastaaja korosti alkuselvitysten tärkeyttä kunnostustoimien kohdentamisessa. Toisaalta jos päästölähteen sijainti ei ole tiedossa, ei siihen voitaisi puuttua toisellakaan menetelmällä.

Kaikki vastaajat kokivat *in situ* –kunnostukset realistiseksi vaihtoehdoksi massanvaihdon epävarmuuksista huolimatta. Useampi vastaaja koki *in situ* -menetelmät kestävimmiä kuin massanvaihdon. Suurimpana epävarmuutena nähtiin menetelmän toimivuus ja siihen liittyvät seikat kuten mahdolliset ajalliset venymiset. Yleinen näkemys oli myös, että kunnostusmenetelmä tulisi valita tapauskohtaisesti eikä menetelmä edellä.

Lopputuloksen osalta neljä vastaajaa yhdestätoista koki, että kohteessa saavutettiin haluttu lopputulos. Vastaajat edustivat kaikkia kohteita. Loput vastaajat kokivat, että haluttua lopputulosta ei saavutettu johtuen joko siitä, että puhdistus on edelleen kesken tai, että tavoitteisiin ei päästy asetetussa määräajassa. Näidenkin vastausten kesken oltiin kuitenkin sitä mieltä, että haluttu lopputulos on jossain määrin saavutettu, esimerkiksi ARD-seinämän toimivuuden osalta.

Tavoitteiden yleisluonteisuus nähtiin hyvänä. Yhdeksän 11 vastaaja totesi, että tarkemmat – esimerkiksi numeeriset tavoitteet – olisivat olleet haastavia ottaen huomioon kohteisiin liittyvä epävarmuus muun muassa päästölähteen sekä koeluontoisen menetelmän suhteen. Toisaalta koettiin, että numeroarvojen perusteella onnistumisen seuraaminen olisi helpompaa. Yleisesti nähtiin kuitenkin tärkeämpänä pohjaveden ja maaperän tilan parantaminen eikä tietyn numeerisen arvon saavuttaminen pitoisuuksien vähenemien suhteen.

Vastaajia pyydettiin arvioimaan miten kohteiden kunnostuksessa huomioitiin kestävä kehitys ympäristönäkökulmien sekä sosiaalisten ja taloudellisten näkökulmien kannalta. Vastaukset olivat pääosin positiivisia, keskiarvoilla 4,09; 3,91 ja 3,82 vastaavasti. Tulokset on esitetty kuvaajassa 5. Erittymisenä pidettiin menetelmän vaihtoehtoisuutta massanvaihdolle, eli maata ei tarvinnut kaivaa ja kuljettaa. Huonona nostettiin esiin, että päästölähdettä ei kunnostettu kaikissa kohteissa, jolloin haitta-ainetta vapautuu edelleen ympäristöön. Kaikki vastaajat kokivat, että hankkeen kaikki sidosryhmät otettiin riittävällä tavalla huomioon päätöksenteossa hankkeen aikana.



Kuva 9: Vastaajia pyydettiin arvioimaan miten kohteiden kunnostuksessa huomiottiin ympäristö näkökulmat sekä sosiaaliset ja taloudelliset näkökulmat. 1 = erittäin huonosti, 5 = erittäin hyvin

Kaikki vastaajat olisivat valmiita osallistumaan vastaavanlaiseen kokeiluhankkeeseen tietyin varauksin myös tulevaisuudessa. Taloudellisten edellytysten täytyessä ja sopivan kohteen löytyessä, uuden tekniikan soveltaminen nähtiin itseisarvona. Suurimmat esteet osallistumiseen olisivat osaamiseen liittyvät sekä taloudelliset seikat.

6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän työn tavoitteena oli arvioida Pirkanmaan ELY-keskuksen PIMA-kokeiluhankkeen osana toteutetun demonstraatiohankkeen kohteiden kunnostusten onnistumista sekä ARD:oon perustuvan reaktiivisen seinämän toimivuutta klooratuilla liuottimilla pilaantuneiden kohteiden kunnostamisessa Suomessa. Tavoitteena oli kohteiden tuloksia vertaamalla muodostaa kuva niistä syistä, mitkä aiheuttavat eroja kohteiden puhdistustehokkuuksissa, mutta myös selvittää hankkeisiin osallistuneiden avulla mikä kunnostuksissa oli hyvää ja mikä huonoa.

Kohteet olivat pilaantuneet klooratuilla liuottimilla – pääasiassa PCE:lla ja TCE:lla – johtuen alueilla olleesta teollisesta ja kaupallisesta toiminnasta. Kohteiden kunnostukset onnistuivat vaihtelevin menestyksin. Muukon ja Panfurin kohteessa pilaantumisen lähdealue saatiin kunnostettua, minkä takia nämä kohteet ovat hallinnassa pidemmällä aikavälillä. Nikron ja Pohjankorven kohteessa pilaantumisen lähdealueeseen ei kyetty puuttumaan, minkä takia kunnostustoimenpiteet edelleen jatkuvat kohteissa. Työn osana toteutettiin kysely demonstraatiokohteista. Kysely lähetettiin kohteiden kunnostuksissa oleville henkilöille. Vastausten sekä varsinaisten puhdistustulosten perusteella muodostettiin kuva kohteiden kunnostusten onnistumisesta. Kyselyn tulokset tukivat varsinaisia puhdistustuloksia.

Kloorattujen liuottimilla pilaantuneet kohteet voivat olla haastavia kunnostaa sillä yhdisteet voivat muodostaa syvälle pohjaveden pinnan alapuolelle pluumin, joka vapauttaa haitta-aineita ympäristöön pohjaveden virtauksen mukana toisinaan jopa hyvinkin pitkän aikavälin puitteissa. Sijaintinsa vuoksi, haitta-aineen paikantaminen voi olla myös haastavaa. Tuloksista parhaat saavutettiin kohteissa, joissa haitta-aineen lähteeseen kyettiin puuttumaan, korostaen kunnostuksiin liittyvien esiselvitystöiden merkitystä.

Kohteissa käytetty kunnostusmenetelmä – ARD:oon perustuva reaktiivinen seinämä – toimi kaikissa kohteissa jossain määrin. Perinteisten menetelmien, kuten massanvaihto käyttäminen, ei olisi näissä kohteissa ollut edes vaihtoehto haitta-aineen ominaisuuksien ja sijainnin vuoksi, ja kokeiluhankkeen eräänä tavoitteena olikin edistää uudenlaisia kunnostuskäytäntöjä. Käytetyn seinämän kaltaisten menetelmien voidaankin todeta hankkeen kohteiden kunnostusten perusteella toimivan Suomen olosuhteissa vaikkakin kunnostukset saattavat vaatia muita menetelmiä rinnalleen kunnostuksen varmistamiseksi.

Kyselyyn vastanneet olivat pääosin tyytyväisiä kunnostuksiin. Kehuja tuli etenkin menetelmien kestävyys näkökulmista ja siitä, että hanke antoi mahdollisuuden kokeilla uusia toimintatapoja melko matalalla kynnyksellä. Suuri osa vastaajista koki vastaavanlaiset hankkeet tietyin varauksin realistiksi mahdollisuuksiksi myös tulevaisuudessa. Vastauksissa nousi esiin myös näkemys, että itse kunnostusmenetelmää ja varsinaisia numeerisia tavoitteita tärkeämpää on kuitenkin aina kohteen kunnostaminen siten, että maaperän ja pohjaveden tila parantuu.

LÄHTEET

Alexander, Martin (1999) Biodegradation and bioremediation. Second edition.

Asetus haitallisiksi tunnetuista pitoisuuksista 654/2020. Saatavilla:
<https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2020/20200654>

Asetus talousveden laatuvaatimuksista 683/2017. Saatavilla:
<https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2017/20170683>

BAT reference documents. Saatavilla: <https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>

Bedient, Philip B. ; Rifai, Hanadi S. & Newell, Charles J. (1999) Ground water contamination : Transport and remediation

Brown, R. A.; Mueller, J.; Seech, A.; Henderson, J. & Wilson, J. (2009) Interactions Between Biological and Abiotic Pathways in the Reduction of Chlorinated Solvents.

Cortés, A.; Puigserver, D.; Carmona, J. M., & Viladevall, M. (2011) Biological remediation approach involving soils and groundwaters polluted with chlorinated solvents in a Mediterranean context.

Cwiertny, David, M. & Scherer, Michelle, M. (2010) Chlorinated Solvent Chemistry: Structures, Nomenclature and Properties. Toimittajat: Stroo, H. F. & Ward, C. H., In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes, 2010, pp. 29-37.

Desorption and Incineration. Federal Remediation Technologies Roundtable. Saatavilla: <https://frtr.gov/matrix/Desorption-Incineration/>

EEA - European Environment Agency (2014) Progress in management of contaminated sites. Saatavilla: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites-3/assessment>

Field, J., A. & Sierra-Alvarez R. (2004) Biodegradability of chlorinated solvents and related chlorinated aliphatic compounds

Filip, J.; Cajthaml, T.; Najmanová, P.; Černík, M. & Radek Zbořil (2020) Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment.

Hadley, P. W. & Newell, C. J. (2012) Groundwater Remediation: The Next 30 Years

Holliger, C. (1995) The anaerobic microbiology and biotreatment of chlorinated ethenes.

Holliger, C.; Wohlfarth, G. & Diekert, G. (1998) Reductive dechlorination in the energy metabolism of anaerobic bacteria.

Katyal, Ashok & Morrison, Robert D. (2007) Forensic applications of contaminant transport models in the subsurface. Editorit: Murphy, Brian L. & Morrison, Robert D.: Introduction to environmental forensics, 2007, pp. 513-575

- Kueper, B., H.; Wealthall, G., P.; Smith, J., W., N.; Leharne, S., A. & Lerner, D., N. (2003) An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface
- Laitinen, Jarno; Kilponen, Ville; Kettunen, Annika; Virta, Oona; Pöyry, Emilia; Tengvall, Jukka; Nousiainen, Aura & Itkonen, Arto (2022) Kestävän kunnostamisen parhaat käytännöt.
- Lehr, J. H.; Hyman, M.; Gass, T. & SeEVERS, W. J. (2002) Handbook of Complex Environmental Remediation Problems.
- Liukkonen, T. (Viitattu 25.9.2021) Liuottimien käyttö ja esiintyminen työssä. TTL-kotisivu. Saatavilla: ttl.fi/kemikaalit-ja-tyo/organiset-liuottimet/
- Mackay, D., Shiu, W.Y. & Ma, K.C. (1993). Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Vol. 3 Volatile organic chemicals. Lewis Publishers.
- Mattes, Timothy E.; Alexander, Anne K. & Coleman, Nicholas V. (2010) Aerobic biodegradation of the chloroethenes: pathways, enzymes, ecology and evolution. Editori: Michael Galperin
- Mays, L. W. (1999) Hydraulic Design Handbook (ks. luku 23)
- Mazzieri, F.; Di Sante, M.; Fratolocchi, E. & Pasqualini, E. (2016) Modeling contaminant leaching and transport to groundwater in Tier 2 risk assessment procedures of contaminated sites.
- McCarty, P. L. (2010) Groundwater contamination by chlorinated solvents: History, remediation technologies and strategies. Editorit: Stroo, H. F. & Ward, C. H., In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes, 2010, pp. 1-24
- Minnesota Pollution Control Agency (2006) Guidelines: Natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater.
- Morrison, Robert, D. & Murphy, Brian (2006) Environmental Forensics: Contaminant Specific Guide.
- Parsons Engineering Science Inc (2000) Remediation of Chlorinated solvent contamination on industrial and airfield sites. Saatavissa: https://clu-in.org/download/contaminantfocus/dnapl/treatment_technologies/remediation_of_chlorinated_dnapl_afceeaf_chlor.pdf
- Parsons (2004) Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents. The Parsons Corporation, 2004. Saatavissa: <https://frtr.gov/matrix/documents/Enhanced-In-Situ-Reductive-Dechlorinated-for-Groundwater/2004-Principles-and-Practices-of-Enhanced-Anaerobic-Bioremediation-of-Chlorinated-Solvents.pdf>
- Penttinen, R. (2001) Maaperän ja pohjaveden kunnostaminen - yleisempien menetelmien esittely. Saatavilla: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/40841/SYKEmo_227.pdf?seque
- Pierri, Dorota (2021) Actual decay of tetrachloroethene (PCE) and trichloroethene (TCE) in a highly contaminated shallow groundwater system. Environmental advances, volume 5, October 2021.

PIMA-kokeiluhankkeen loppuraportti, Maaperä kuntoon, 2019. Saatavissa: <https://www.maaperakuntoon.fi/download/noname/%7B5BEB15F0-3EAF-48DE-8F73-AC8BB158EE88%7D/150878>

Puhdistusmenetelmät, Maaperä kuntoon, julkaistu 19.12.2019 Saatavissa (Viitattu 30.11.2021): <https://www.maaperakuntoon.fi/fi-FI/Puhdistaminen/Puhdistusmenetelmat>

Reinikainen, J. (2007) Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittäminen. Saatavilla: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/38431/SY_23_2007.pdf?sequence=4&isAllowed=y

RPI (viitattu 12.12.2022) BOS 100 Complete remediation for chlorinated contamination. Saatavilla: <https://www.trapandtreat.com/products/bos-100/>

Rivett, M. O.; Chapman, S. W.; Allen-King, R. M.; Feenstra, S. & Cherry J. A. (2006) Pump-and-Treat Remediation of Chlorinated Solvent Contamination at a Controlled Field-Experiment Site

Rodrigues, R.; Betelu, S.; Colombano, S.; Tzedakis, T.; Masselot, G. & Ignatiadis I. (2020) In Situ Chemical Reduction of Chlorinated Organic Compounds

Smidt, H. & de Vos, W. M. (2004) Anaerobic microbial dehalogenation.

Stroo H.F. & Ward C.H. (2010) In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes.

Stroo H. F. (2010) Remedial technology selection for chlorinated solvent plumes. Toimittajat: Stroo, H. F. & Ward, C. H., In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes, 2010, pp. 281-302.

Suarez, M. P. & Rifai, H. S. (1999) Biodegradation Rates for Fuel Hydrocarbons and Chlorinated Solvents in Groundwater. Saatavilla: <https://www.xdd-llc.com/Suarez-and-Rifai-Biodegradation-Rates-for-Fuel-Hydrocarbons-and-Chlorinated-Solvents-1999.pdf>

Ympäristöministeriö (2014) Ympäristöhallinnon ohjeita: Pilaantuneen maan alueen riskinarviointi ja kestävä riskinhallinta. Saatavilla: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/136564/OH_6_2014.pdf

Sosiaali- ja terveysministeriö (2020) Sosiaali- ja terveysministeriön julkaisuja 2020:24: Haitallisiksi tunnetut pitoisuudet. Saatavilla: https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/162457/STM_2020_24_J.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007). Saatavilla: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2007/20070214>

Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun valtioneuvoston asetuksen muuttamisesta (1308/2015). Saatavilla: <https://finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20151308>

WT-BREF Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Treatment. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)

LIITE A: KYSELYKAAVAKE

Tämä kysely koskee ”Klooratuilla liuottimilla pilaantuneen maaperän ja pohjaveden riskienhallinta” -demonstraatiohanketta, joka toteutettiin osana PIMA-kokeiluhanketta vuosina 2016–2018 Pirkanmaan ELY-keskuksen toimesta. Demonstraatiohankkeessa oli mukana neljä kohdetta: Panfur, Kurikka; Pohjankorpi, Kouvola; Muukko, Lappeenranta ja Nikro, Ylöjärvi.

Tämä kysely koskee demonstraatiohankkeen eri osioita ja kysymykset koskevat kohdetta/kohteita, joissa kyselyyn vastaava henkilö oli mukana. Vastaajan ei siis tarvitse vastata yleisesti demonstraatiohankkeesta vaan ainoastaan siitä kohteesta, jossa on ollut mukana.

Arviointiasteikko 1-5, missä 1 = Erittäin huono/huonosti, 3 = Kohtalainen/kohtalaisesti 5 = erittäin hyvä/hyvin.

Hankkeesta yleisesti

Kuinka onnistunut kohteen kunnostus oli mielestänne yleisellä tasolla? Pohtikaa esimerkiksi kustannuksia, tuloksia, vaivannäköä, ajankäyttöä ja kestävyyttä. (1–5)

Miten hyvin kunnostuksen lopputulos on vastannut ennakko-odotuksianne? (1–5, tähän myös toivon perusteluja, toki muihinkin)

Lähtisittekö uudelleen vastaavanlaiseen hankkeeseen mukaan? (kyllä/ei)

Jos vastasitte edelliseen **ei**, miksi ette? (avoin)

Tulokset ja epävarmuus

Kohteissa käytettiin puhdistusmenetelmänä anaerobista reduktiivista deklorinaatiota (ARD). Miten arvioisitte menetelmän toimivuutta? Voitte arvioida esimerkiksi seuraavien seikkojen avulla: tavoitteiden saavuttaminen, käytetty aika, kustannukset, käyttöönoton haasteellisuus, käytännöllisyys yleisesti. (1–5)

Koittako haastavaksi varsinaisten puhdistustavoitteiden puuttumisen? (kyllä/ei). Miksi? (avoin)

Koetteko, että kohteessa saavutettiin haluttu lopputulos? (kyllä/ei)

Jos vastasitte edelliseen **ei**: Mistä arvelette sen johtuvan, että tavoitteita ei saavutettu? (avoin)

Olisiko lupaviranomaisen syytä kyetä määrittämään tarkat rajat puhdistustavoitteiden osalta? Selkeyttäisikö se esimerkiksi tavoitteita vai vaikeuttaisiko se hankkeiden läpivientiä? (kyllä/ei + perustelut)

Viestinnästä

Kuinka onnistunutta oli mielestänne hankkeen aikainen viestintä yleisellä tasolla eli oliko viestintä riittävää, selkeää ja oliko tieto saatavissa oikeaan aikaan silloin kun sitä tarvittiin? (1–5)

Mikä viestinnässä oli erityisen hyvää tai huonoa? (avoin)

Kestävyys

Miten kohteen kunnostuksessa huomiottiin kestävä kehitys? Kuinka otettiin huomioon ympäristö näkökulmat sekä sosiaaliset ja taloudelliset näkökulmat? Kuinka hyvin huomiottiin asteikolla 1–5

- Ympäristönäkökulmat (ympäristöriskien poisto mahdollisimman ympäristöystävällisesti)
- Sosiaaliset näkökulmat? (yhteistyö eri sidosryhmien kanssa, avoin keskustelu, terveysriskien minimointi)
- Taloudelliset näkökulmat? (rahankäyttö oli järkevää/kestävää)

Oliko jokin erityisen hyvää kestävä kehityksen kannalta? Entä huonosti? (avoin)

Koetteko, että kaikki hankkeen sidosryhmät (maanomistajat, naapurit, kunnat jne.) otettiin riittävällä tavalla huomioon päätöksissä ja päätöksenteossa hankkeen aikana? (1–5)

Olisitteko toivoneet joltakin osapuolelta enemmän osallistumista? (avoin)

Tulevaisuudessa

Koetteko *in situ* -kunnostusmenetelmät realistiseksi vaihtoehdoksi (esimerkiksi massanvaihdolle) puhdistushankkeisiin myös tulevaisuudessa, jos se olisi ympäristön kannalta kestävämpi ratkaisu, mutta menetelmän aikajänteeseen, kustannuksiin ja toimintavarmuuteen liittyisi epävarmuutta? (kyllä/ei)

Oletteko valmiita panostamaan alan kehittämiseen pidemmällä aikavälillä vastaavanlaisten hankkeiden kautta vaikka hyödyt eivät olisi välittömästi saatavilla? Olisitteko esimerkiksi valmiita kokeilemaan uuden tekniikan käyttöönottoa? (avoin)

Minkä koette suurimmaksi esteeksi jättää osallistumatta vastaavanlaiseen hankkeeseen tulevaisuudessa? (avoin)

Mikä oli erityisen hyvää hankkeessa?

- Saavutetut tulokset
- Kestävä kehitys
- Hankintamenettely
- Jokin muu, mikä?

Avoin sana hankkeesta

LIITE B: KÄYTETYT DOKUMENTIT

| | Asiakirja | Päiväys | Tekijä |
|--------------------|--|----------------|----------------|
| Muukko | Kunnostuksen loppuraportti | 9.11.2021 | Nordic Envicon |
| | PIMA-päätös | 21.6.2017 | KASELY |
| | Toimenpideraportti | 15.6.2021 | Nordic Envicon |
| | Injektointityö, tulokset ja päätelmät | 26.6.2019 | Nordic Envicon |
| Nikro | Injektointiraportti | 27.9.2019 | Nordic Envicon |
| | PIMA-päätös | 5.7.2017 | PIRELY |
| | Toimenpideraportti | 10.3.2021 | Nordic Envicon |
| | Liottimien levinneisyys pohjavedessä | 27.2.2019 | Ramboll |
| Panfur | PIMA-päätös | 22.6.2017 | EPOELY |
| | Lähdealueen in situ -kunnostus | 26.2.2021 | Doranova |
| | Tutkimusraportti | 13.3.2018 | FCG |
| | Lisätutkimusraportti | 20.4.2018 | FCG |
| | Väliarviointi ja toimenpide-ehdotukset | 27.5.2020 | FCG |
| | Seurantaohjelma | 27.5.2020 | FCG |
| Pohjankorpi | PIMA-päätös | 26.6.2017 | KASELY |
| | Injektointiraportti | 4.7.2018 | Nordic Envicon |
| | Toimenpideraportti | 2.11.2021 | Nordic Envicon |