

*Liukoiset humusaineet valumavesissä,
indikaattorit, vesienpuhdistusmenetelmät*

Jaakko Saukkoriipi, Suomen ympäristökeskus,
Huomiota humusvesiin -seminaari, 14.4.2012

Mistä humusta tulee vesistöihin?

- Suomen järvistä yli 60 % on tummavetisiä (Matinvesi ym. 1990).
 - Humus ja rauta!
- Suomen pohjoinen sijainti ja maan tasaiset korkeussuhteet luovat suotuisat olosuhteet liukoisen orgaanisen aineen kertymiselle.
- Suomen maapinta-alasta 86 prosenttia eli n. 26 milj. hehtaaria on metsätalousmaata.
 - Soiden osuus metsätalousmaasta on n. 34 %, eli 8,9 milj. hehtaaria.



Mistä humusta tulee vesistöihin?

- Luontaisen kuormituksen lisäksi humusaineita kertyy vesistöihin ihmisen toiminnan seurauksena.
 - Esim. metsätaloudesta, metsäteollisuudesta ja turpeenostosta
- Vesistöjen humuspitoisuuteen vaikuttavat monet eri tekijät:
 - Valuma-alueen ominaisuudet
 - Vuodenajat ja sää (sademäärät, lämpötila)
 - Maantieteellinen sijainti
 - Maankäyttö
- Soiden osuus valuma-alueen pinta-alasta on havaittu yhdeksi tärkeimmistä liukoisen orgaanisen hiilen pitoisuutta selittävistä tekijöistä.



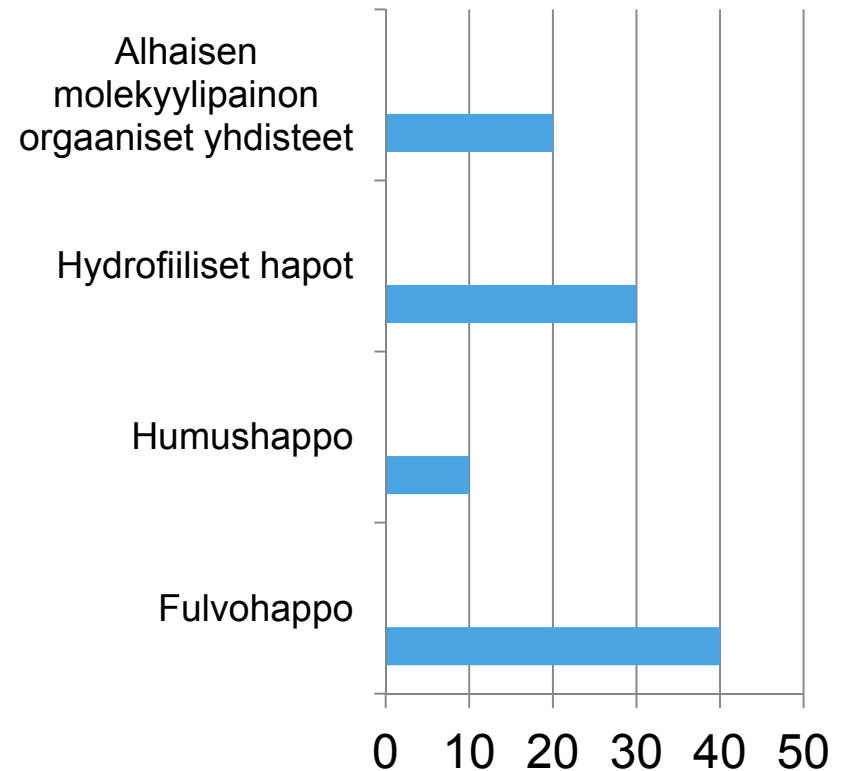
Humusaineiden määrittely

- Humus eli humusaineet ovat kemiallisesti ja biologisesti pitkälle hajonneita orgaanisia yhdisteitä.
- Sisältävät heterogeenisen sekoituksen eri kokoisia orgaanisia yhdisteitä.
 - Makromolekyylejä?
- Humusaineet ovat luonteeltaan hydrofobisia happoja, joiden osuus vesistöjen orgaanisesta hiilestä vaihtelee välillä 50-90% (Keskitalo & Eloranta 1999).



Humusaineiden määrittely

- Humusaineet jaetaan yleisesti vesiliukoisuuden perusteella kolmeen kategoriaan.
 - Humushappo (pH<2)
 - Fulvohappo
 - Humiini
- Luonnonvesinäyte sisältää humusaineiden lisäksi myös muita orgaanisia yhdisteitä.
 - Karboksyylihappoja, hiilihydraatteja, aminohappoja, rasvahappoja, jne.



Kuva 1. Erään jokivesinäytteen liukoisen orgaanisen hiilen (DOC = 5 mg/l) jakauma (Kullberg, 1994).

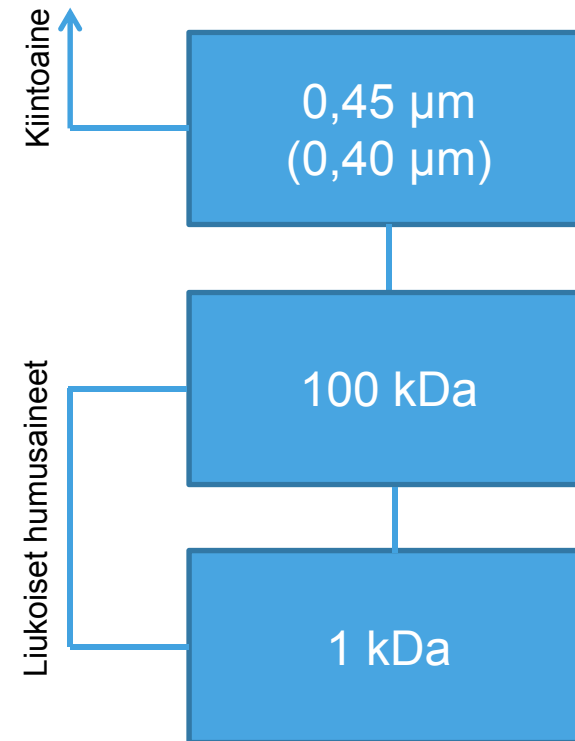
Humuspitoisuuden määrittäminen

Kemialliset ja biologiset analyysit

Mitattava parametri	Selitys	Mittaustarkoitus
TOC [mg/l]	Kokonaisorgaaninen hiili	Vesinäytteen sisältämän orgaanisen hiilen kokonaismäärä
DOC [mg/l]	Liukoinen orgaaninen hiili	0,45 µm suodatinkalvon läpi suodatetun näytteen orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus
COD _{Mn} tai COD _{Cr} [mg/l]	Kemiallinen hapenkulutus	Kemiallisesti hapettuvien orgaanisten ja epäorgaanisten aineiden määrä. Tulos voimakkaasti riippuvainen käytetystä hapettimesta.
KMnO ₄ [mg/l]	Permanganaattiluku	Kemiallinen hapen kulutus permanganaattina ilmoitettuna ($3,95 \times \text{COD}_{\text{Mn}}$).
Veden väri [mg Pt/l]	Veden väriä mitataan vertaamalla tutkittavaa vettä platina-asteikkoon värikiekon avulla	Lukuarvo ilmaisee veden värin, joka vastaa platinan määrää (mg/l) vertailuun käytetyssä väriliuoksessa.
UV - Absorbanssi	Veden värin mittaaminen spektrofotometrisesti	Veteen liunneen orgaanisen aineen epäsuoraan mittaamiseen.
BOD ₇ [mg O ₂ /l]	Biologinen hapenkulutus	Bakteerien 7 vuorokauden aikana kuluttaman hapen määrä.

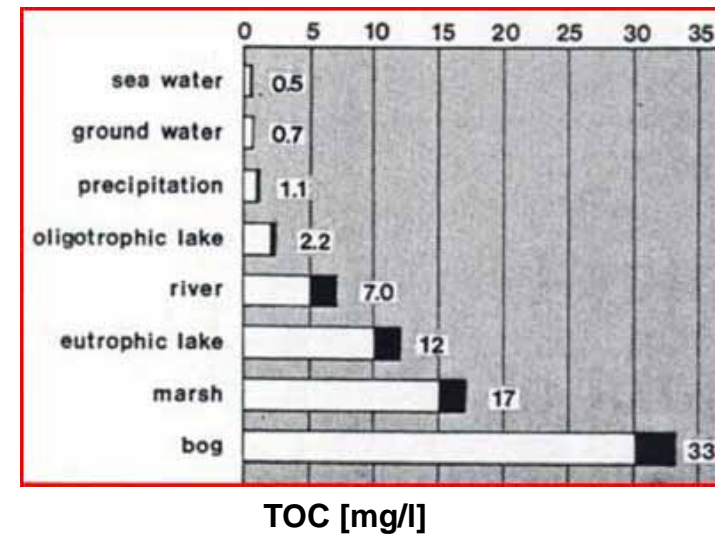
Humusaineiden karakterisointi

- Humusaineet on mahdollista eristää vesinäytteen sisältämistä muista orgaanisista yhdisteistä.
 - Menetelmä on vaativa eikä sovellu rutiinianalytiikkaan.
 - Tuloksia myös vaikea tarkastella limnologisessa ympäristössä.
- Humusaineet voidaan erottaa karkeasti myös kokoerotellulla.
 - Kiintoaine $> 0,45 \mu\text{m}$
 - Sis. epäorgaanisen ja orgaanisen fraktion!
 - Liukoiset humusaineet 100 kDa – 1 kDa (Reddy ym. 2008).



Humusaineiden karakterisointi

- Humusaineet esiintyvät vesissä liuenneena, kolloidisena ja/tai partikkelimaisena.
- Partikkelimaisen humuksen osalta määritelmät vaihtelevat tieteenaloittain:
 - Maaperätieteissä käsite on laajempi eli orgaaninen kiintoaine määritellään lähes kokonaisuudessaan humukseksi.
 - Limnologiassa käsite on suppeampi eli humiini määritetään vain osaksi orgaanista kiintoainetta.



Esimerkki orgaanisen kokonaishiilen jakautumisesta liukoiseen ja partikkelimaiseen orgaaniseen hiileen eri tyyppisissä vesissä (Thurman, 1985).

Humuskuormituksen vesistövaikutuksia

- Humusvesien vaikutus näkyy vesien tummumisena.
 - Tummuminen aiheuttaa valon kulkeutumisen vähenemistä.
 - Korkea kiintoaine- ja rautapitoisuus sekä planktonin määrä heikentävät myös valon kulkua!
 - Lisää vesien lämpötilakerrostuneisuutta.
 - Valon sisältämä energia jää suureksi osaksi pintakerrokseen.
 - Lisäksi tuottava kerros ohentuu.
- Rautapitoisen humuksen on havaittu sedimentoituvan ja tarttuvan myös jokien pohjaan (Heikkinen, 1990).



Humuskuormituksen vesistövaikutuksia

- Kerrostuneisuudella on merkittävä vaikutus myös järven happi- ja ravinnepitoisuuksiin.
 - Alusveden happi voi esim. loppua veden kierron estyessä ja hajotustoiminnan ollessa runsasta.
 - Alusveden hapettomuus voi johtaa myös jo sitoutuneen fosforin vapautumiseen sedimentistä.
 - Sisäinen kuormitus kasvaa!
- Humuksen mukana kulkeutuu vesistöön myös ravinteita, joka on osin pieneliöiden hyödynnettävissä.
 - Liukoiset humusaineet vaikuttavat näin myös vesistön ravinnetalouteen.
- Valuma-alueelta huuhtoutuvien orgaanisten happojen on todettu olevan myös merkittävässä roolissa vesistöjen happamoitumisessa (Kortelainen, 1993 & Mattsson, 2010).

Humuskuormituksen vesistövaikutuksia

- Liukoiset humusaineet toimivat vesistöissä myös puskureina ulkoista happamuutta vastaan.
 - Syrjäyttää $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -systeemin välillä $4 < \text{pH} < 5$.
- Humusaineet sitovat (kompleksoivat) voimakkaasti myös metalleja.
 - $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Mg}$
 - Metallien haitalliset vesistövaikutukset vähenevät!



Turpeennoston ja metsätalouden humuspäästöt suhteessa luonnonhuuhtoumaan

Kohde	Kohteiden lkm	Kuormitus [g ha/d]
Luonnontilainen suo	4	199
Metsät turvemaalla (käsittelemätön)	12	320 ^(*)
Metsät turvemaalla (käsitelty)	12	240 ^(*)
Turpeennostoalueet (tuotantovaihe)	193	326
Turpeennostoalueet (kuntoonpanovaihe)	32	380

(* Arvioitu TOC-tulosten perusteella ($COD_{Mn} = TOC \cdot 1,3$) (Leskelä ym. 2010). Metsäiset käsittelemättömät alueet ovat alueita, joilla turvemaan osuus valuma-alueesta oli vähintään 45 %. Käsitellyt alueet ovat turvevaltaisia metsätalousalueita.

- Turpeennosto-alueiden päästötiedot Pohjois-Pohjanmaalta, Kainuusta, Länsi-Suomesta ja Lapista v. 2005-2009.
- Vertailu on haastavaa, sillä metsätalouden ja luonnontilaisten soiden osalta on humuskuormituksesta vain vähän tietoa saatavilla (puutteita myös turpeennoston osalta).
- Myös suotyypillä on vaikutusta humushuuhtoumiin, esim. keidassuoalueella turpeennostoa varten tehtyjen ojitusten on havaittu aiheuttavan jopa 5-7 kertaisen humushuuhtouman luonnonhuuhtoumaan verrattuna (Sallantaus, 1983).
- Aapasuoalueilla nousu on havaittu maltillisemmaksi (Heikkinen, 1990).

Turpeennoston vesienkäsittelyratkaisut

- Turpeennoston osalta valumavesien puhdistuksessa tulisi käyttää tuotantosoon koko elinkaaren vesistövaikutukset huomioon ottavaa parasta käyttökelpoista tekniikkaa (BAT) (Valtioneuvoston periaatepäätös, 23.11.2006).
 - Parhaana käyttökelpoisena tekniikkana pidetään yleisesti pintavalutusta.
 - Menetelmässä valumavesi valutetaan tietyn suuruisen (väh. 3,8 % yp. valuma-alueesta) luonnontilaisen suoalueen yli. Puhdistuminen tapahtuu turpeen pintakerroksissa fysikaalisten ja biogeokemiallisten prosessien kautta.
 - Myös valmiiksi ojitetuille suomaille perustettujen pintavalutuskenttien käyttö on yleistynyt käytännön vesiensuojelussa.
 - Pinnaltaan ojittamatonta suoaluetta ei enää useinkaan ole tarjolla turvetuotantosoiden läheisyydessä.
 - Veden kemiallinen puhdistus on myös yleistynyt BAT menetelmänä.

Turpeennoston vesienkäsittelyratkaisut

- Uusilta turpeennostoalueilta ja vanhojen alueiden laajennuksilta vaaditaan perustason vesienkäsittelyä (laskeutusaltaat, virtaamansäätöpadot, yms.) tehokkaampaa vedenpuhdistusta.
 - Perustason menetelmät ovat kuitenkin edelleen käytössä vanhemmilla tuotanto-alueilla.
 - esim. Keski-Suomen turpeennostoalueilla vuonna 2006 oli BAT menetelmät käytössä n. 22 %:lla kaikista tuotanto-alueista (Selänne, 2007).



Ilmakuva Kompsasuo pohjoisesta pintavalutuskentästä – Suomen Ilmakuva Oy

Metsätalouden vesienkäsittelyratkaisut

- Metsätalouden toimenpiteet, ojitus, hakkuut ja maanmuokkaus sekä lannoitus aiheuttavat myös ravinne-, humus- ja kiintoainekuormitusta vesistöihin.
- Metsätaloudessa käytettyjä menetelmiä ovat:
 - Pintavalutuskentät
 - Putki- ja pohjapadot
 - Laskeutusaltaat
 - Kaivu- ja perkauskatkot
 - Lietekuopat ja -taskut
 - Suojavyöhykkeet
 - Lannoituksen vähentäminen



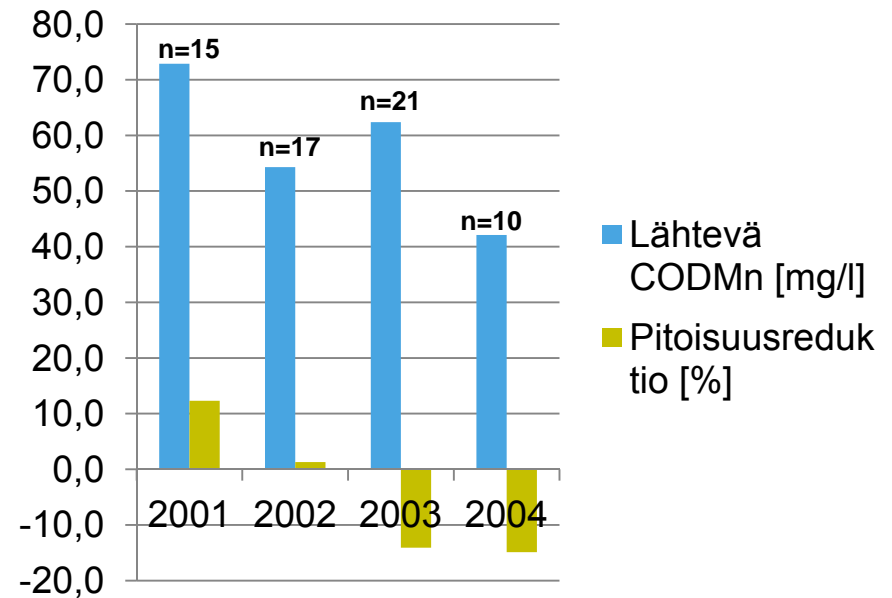
Pintavalutus liukoisen humuksen puhdistuksessa

- Pintavalutuskentät perustetaan oikeaoppisesti koskemattomalle suomaalle.
 - Luontaista orgaanisen aineksen hajoamistoimintaa.
- Turpeenostoalueen valumavedet johdetaan kentälle gravitaatiolla tai pumppaamalla.
 - Suoaluetta lannoitetaan toistuvasti turpeenostoalueen valumavedellä.
 - Tehostaa mahdollisesti mikro-organismien toimintaa luonnontilaiseen suoalueeseen verrattuna (Gulis ym., 2006 & Reddy ym., 2008).
- Pintavalutuskentillä saavutetut kemiallisen hapenkulutuksen reduktiot parhaimmillaankin alhaisia.



Pintavalutus liukoisen humuksen puhdistuksessa

- Liukoinen orgaaninen hiili voi pidäytyä pintavalutuskentille seuraavien mekanismien kautta:
 - Suotautumalla/saostumalla kentälle.
 - Raudalla ja alumiinilla suuri rooli!
 - Pidättymällä (adsorptio) mineraaliainekseen.
 - Kilpailu fosforin kanssa samoista pidätyspinnoista.
- Pintavalutuskentiltä voi myös huuhtoutua liukoista orgaanista ainetta.
 - Tuloksissa selkeää kohteiden välistä, vuodenaikais- ja vuosien välistä vaihtelua!



Esimerkkinä Savonnevan pintavalutuskentältä lähtevän veden keskimääräinen COD_{Mn}-pitoisuus ja saavutettu pitoisuusreduktio vuosina 2001-2004.

Pintavalutus liukoisen humuksen puhdistuksessa

Kohde	COD _{Mn} Red. [%]	Jakso
Kuivastensuo	10	2003-2009 (n=95)
Laukkuvuoma	6	2004-2005 (n=20)
Linnansuo	8	2003-2009 (n=119)
Muljunaapa	15	2004 (n=10)
Nanhiansuo	6	2006-2010 (n=91)
Puutiosuo	-9	2003-2004 (n=18)
Ristineva	7	2007-2009 (n=48)
Sarvanneva	-10	2003-2008 (n=43)
Savonneva	1	2001-2004 (n=63)
Siiviläniemenaapa	17	2005-2006 (n=20)
Ka	5,1	

Keskimääräiset kemiallisen hapenkulutuksen pitoisuusreduktiot TuVeKu-aineiston pintavalutuskentillä (Tuukkanen ym., 2011).

- Myös metsätalouden vesienkäsittelyssä on pintavalutuskentillä havaittu liukoisen orgaanisen aineen huuhtoutumista (Hynninen, 2010).

Ojitetuille suoalueille perustetut pintavalutuskentät liukoisen humuksen puhdistuksessa

Kohde	COD _{Mn} Red. [%]	Jakso
Hankilanneva	9	2008-2009 (n=14)
Kapustanneva	-29	2009-2010 (n=44)
Luomanneva	16	2009-2010 (n=14)
Savaloneva	-48,5	2009-2010 (n=35)
Äijönneva	-51	2010 (n=11)
Hietalahdenaapa	-35	2004-2008 (n=21)
Hormanneva	-18	2008-2010 (n=48)
Isonneva	-16	2003-2005 (n=46)
Karhunsuo	-5	2000-2009 (n=83)
Kiihansuo	8	2001-2009 (n=62)
Konnunsuo	-9	2007-2009 (n=34)
Okssuo	-2	2002-2008 (n=67)
Rajasuo	9	1998-2008 (n=81)
Röyhynsuo	-13	2008-2010 (n=28)
Ka	-13,2	

Keskimääräiset kemiallisen hapenkulutuksen pitoisuusreduktiot TuVeKu- ja TuKos -aineistojen ojitetuille suoalueille perustetuilta pintavalutuskentiltä (Tuukkanen ym., 2011 & Postila ym., 2011).

Kemikalointi liukoisen humuksen puhdistuksessa

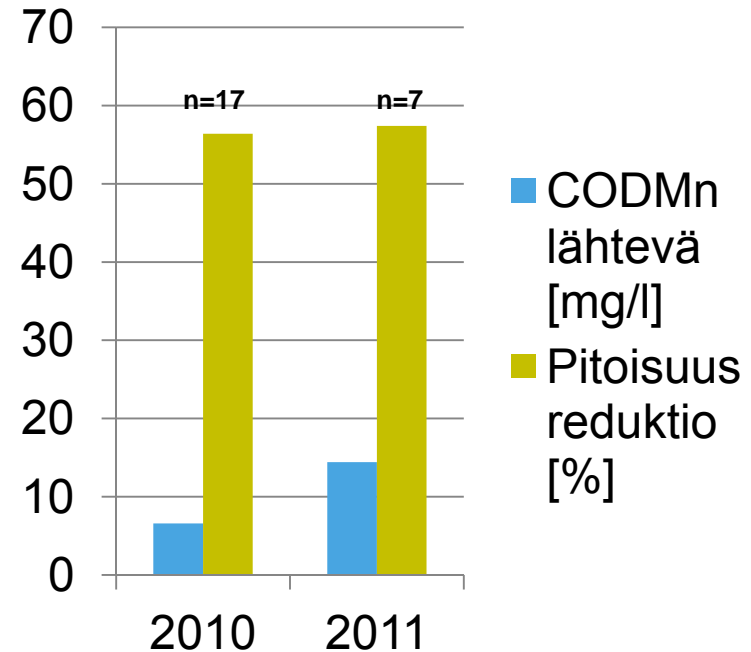
- Kemiallinen vedenkäsittely on oikeaoppisesti toteutettuna tehokas menetelmä liukoisten humusaineiden poistamisessa.
- Kemiallinen vedenkäsittely pitää kuitenkin sisällään monia eri ratkaisuja.
 - Rakeisen kemikaalin syöttö sukka-annostelijalla.
 - Rakeisen kemikaalin syöttö ruuvikuljettimella.
 - Saostuskemikaaliliuoksen syöttö automaattiannostelijalla.
- Eri menetelmillä saavutetut kemiallisen hapenkulutuksen reductiot keskimäärin hyviä.

Rakeisen kemikaalin syöttö sukka-annostelijalla

- Kemikaalina käytetään yleisesti rakeista ferrisulfaattia.
- Menetelmä on yksinkertainen, eikä siinä ole huomioitu kemiallisen vedenkäsittelyn kannalta oleellisia sekoitusolosuhteita.
 - Kemikaalin lisäysvaiheen tehokas sekoitus.
 - Menetelmässä ei myöskään huomioida saostusvaiheen (saostuvan flokin muodostuminen) kannalta oleellista hitaan sekoituksen vaihetta.
 - Menetelmässä sekoittuminen tapahtuu pystysaostusaltaassa.
- Annostelun säätö myös haastavaa!
 - Yliannostelun riski kasvaa.
 - Lähtevän veden pH alhainen!

Rakeisen kemikaalin syöttö sukka-annostelijalla

- Menetelmällä saavutetut keskimääräiset kemiallisen hapen kulutuksen reduktiot kohtuullisia.
 - Keskimääräinen pitoisuusreduktio vuosina 2010-2011 on n. 57 %.
 - Reduktioissa on vaihtelua näytteenottopäivien välillä.
 - Menetelmällä saavutetut kiintoaineen poistumat olivat vuonna 2011 heikkoja (ka 7 %)!
- Vastaavia ratkaisuja on käytössä myös maataloudessa (Närvänen ym., 2008).



Leppisuon sukka-annostelijan lähtevän veden keskimääräinen COD_{Mn} -pitoisuus ja saavutettu pitoisuusreduktio vuosina 2010-2011.

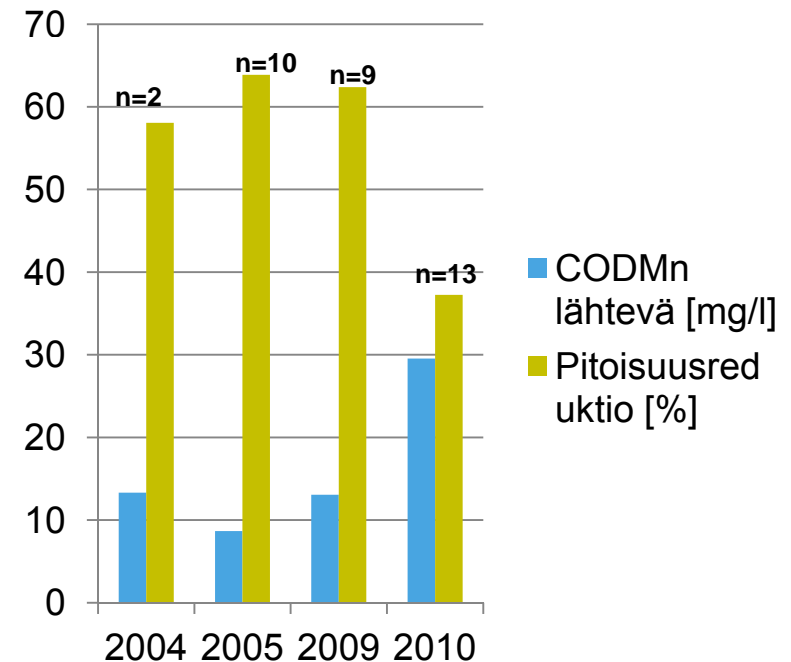
Rakeisen kemikaalin syöttö ruuvikuljettimella

- Kemikaalina käytetään yleisesti rakeista ferrisulfaattia.
- Kemikalointiyksikkönä toimii pumppaamon purkuputkistoon liitetty sekoituskaivo annostelulaitteineen.
- Kemikaali lisätään sekoituskaivoon ruuvikuljettimella varustetusta siilomaisesta säiliöstä.
 - Annosmäärää säädetään muuttamalla ruuvikuljettimen sähkömoottorin kierroslukua taajuusmuuntajalla.
 - Tehdään manuaalisesti!
- Sekoituskavivosta vedet johdetaan purkuputkia myöten laskeutusaltaaseen.



Rakeisen kemikaalin syöttö ruuvikuljettimella

- Menetelmässä on pyritty ottamaan huomioon saostusprosessin kannalta oleelliset sekoitusolosuhteet.
 - Sekoitusolosuhteita ja erityisesti hitaan sekoituksen vaihetta on kuitenkin vielä tehostettava.
- Menetelmällä saavutetut keskimääräiset kemiallisen hapen kulutuksen reductiot vaihtelevat vuosien välillä.
 - COD_{Mn}:n keskimääräinen pitoisuusreductio vuosina 2009-2010 on n. 50 %.
 - Vuosina 2004-2005 vastaava tulos oli n. 60 %.
- Menetelmä on toiminut kohtuullisesti myös muiden kuormitteiden osalta.
- Kemikaalin annostelua on kuitenkin vielä syytä kehittää.



Navettarimmen kemiallisen käsittelyn jälkeisen lähtevän veden keskimääräinen COD_{Mn} -pitoisuus ja menetelmällä saavutettu pitoisuusreductio vuosina 2004-2005 & 2009-2010.

Rakeisen kemikaalin syöttöön perustuvat menetelmät

- Rakeisen kemikaalin syöttöön perustuvat menetelmät soveltuvat nykymuodossaan vain roudattoman ajan vesienpuhdistukseen.
- Menetelmät vaativat vielä kehitystyötä.
 - Sekoitusolosuhteiden parempi huomioon ottaminen.
 - Annostelua on myös kehitettävä.
 - pH:n esi- ja jälkisäätö.
- Kemikaalin lisäys ruuvikuljettimella varustetusta siilomaisesta säiliöstä on ”sukka-annostelijaa” varmempi ja suositeltavampi vaihtoehto.



Saostuskemikaaliliuoksen syöttö automaattiannostelijalla

- Kemikaalina yleisesti polyferrisulfaatti (PIX).
- Menetelmällä saavutetut kemiallisen hapenkulutuksen pitoisuusreduktiot keskimäärin hyviä.
 - Eripuolilta Suomea valitun kymmenen vesienpuhdistusratkaisun keskimääräinen COD_{Mn}:n pitoisuusreduktio on n. 75 %.
 - Tuloksissa on kuitenkin vaihtelua eri kohteiden välillä.
- Liuosmuodossa olevaa kemikaalia käyttävät vesienpuhdistusrakenteet toimivat keskimäärin edellä mainittuja menetelmiä paremmin myös muiden kuormitteiden puhdistuksessa.
- Kehittämisen varaa kuitenkin on!



Saostuskemikaaliliuoksen syöttö automaattiannostelijalla

Kohde	COD _{Mn} Red. [%]	Jakso
Vuotsinsuo	64,8	2003-2010 (n=57)
Suursuo	83,8	2003-2010 (n=97)
Ropolansuo	74,3	2003-2010 (n=89)
Viransuo	77,0	2003-2010 (n=86)
Piipsanneva 1	79,0	2003-2010 (n=48)
Piipsanneva 2	72,7	2003-2010 (n=69)
Haapasuo	81,6	2003-2010 (n=53)
Nokeissuo	80,4	2003-2010 (n=83)
Jakosuo	55,0	2004-2010 (n=44)
Haukineva	83,0	2009-2011 (n=54)
Ka	75,2	

- Kemiallisessa käsittelyssä käytetyllä saostuskemikaalilla on vesiä erityisen happamoittava vaikutus!
- pH:n jälkisäätö tärkeää!

Yhteenveto

- Liukoisia humusaineita vapautuu vesistöihin orgaanisen aineen hajoamisprosessien kautta.
- Soiden osuus valuma-alueen pinta-alasta yksi tärkeimmistä vesistöjen liukoisen orgaanisen hiilen pitoisuutta selittävistä tekijöistä.
 - Luontainen kuormitus
- Maankäytön on havaittu lisäävän liukoisen orgaanisen aineen kuormitusta.
 - Metsätalous (ojitukset, hakkuut)
 - Turpeennosto, jne.
- Pintavalutuskentät perustetaan yleensä suomaille.
 - Luontaista orgaanisen aineen hajoamistoimintaa, joka mahdollisesti tehostuu lannoitettaessa aluetta ravinnepitoisella turvevedellä (Gulis ym., 2006 & Reddy ym., 2008)
 - Yksi mahdollinen syy pintavalutuskentillä sekä turpeennostossa että metsätaloudessa havaittuihin heikkoihin kemiallisen hapenkulutuksen poistumiin.

Yhteenveto

- Kemikalointi tehokkain menetelmä liukoisen orgaanisen hiilen puhdistuksessa.
- Käytössä olevissa menetelmissä on kuitenkin vielä kehittämisen varaa.
 - Sekoitusolosuhteiden huomiointi
 - Rakeisen kemikaalin syöttöön perustuvien menetelmien annostelussa havaittujen vaihtelujen minimointi
 - pH:n esi- ja jälkisäätö
- Rakeisen kemikaalin syöttöön perustuvan menetelmän (ruuvikuljetin) kehitystyö käynnistetty Uusia innovatiivisia vesiensuojelumenetelmiä turvetuotannon vesistökuormituksen vähentämiseen (SulKa) – hankkeessa.
- Kokonaiskuvaa (kaikki kuormitteet) tarkasteltaessa pintavalutuskentät ovat tällä hetkellä kemiallista veden käsittelyä suositeltavampi puhdistusratkaisu.
 - Arvioitava kuitenkin aina tapauskohtaisesti!
- Tulevaisuudessa mietittävä myös kenttien/kosteikkojen ja kemikaloinnin mahdollista yhteiskäyttöä.

Kiitos!