



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Linda Karlström

Tioureyhdisteiden vaikutus jäteveden- puhdistuksen nitrifikaatioprosessiin

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

25.3.2019

Tekijä Otsikko	Linda Karlström Tioureayhdisteiden vaikutus jätevedenpuhdistuksen nitrifikaatioprosessiin
Sivumäärä Aika	58 sivua + 4 liitettä 25.3.2019
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	Bio- ja elintarviketekniikka
Ohjaajat	Ryhmäpäällikkö Paula Lindell Tutkintovastaava Carola Fortelius
<p>Tämän insinööryön tavoitteena oli kartoittaa eri aineiden ja yhdisteiden vaikutusta jätevedenpuhdistuksen nitrifikaatioprosessin inhibitioon. Lisäksi haluttiin selvittää, soveltuuko standardoitu inhibitiotesti näytteiden inhihoivan vaikutuksen arvioimiseen jätevedenpuhdistamolla. Työ toteutettiin Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY:n toimeksiannosta Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla.</p> <p>HSY:lla aikaisemmin tapahtuneiden nitrifikaation prosessihäiriöiden syyksi oli yhdessä tapauksessa selvinnyt peittausjätevesien sisältämä tiourea, joten työssä keskityttiin erityisesti peittausjätevesien vaikutukseen nitrifikaatiolle.</p> <p>Insinööryötä varten kartoitettiin nitrifikaation inhibition periaatteita, nitrifikaatiota häiritseviä yhdisteitä sekä peittauksen suorittamista ja siinä käytettäviä kemikaaleja. Kokeellinen osuus suoritettiin Viikinmäen puhdistamolla standardin SFS-EN ISO 9509 pohjalta. Standardin avulla tutkittiin nitrifikaation inhibition vaikutusta allyylitioureaan, peittauksen jätevesinäytteiden ja inhibiittorien sekä nitrifikaation prosessihäiriön jätevesinäytteen avulla.</p> <p>Standardin menetelmän perusteella suoritettujen inhibitiotestien oli helppo toteuttaa Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla ja menetelmä osoittautui toimivaksi, koska tunnetun inhibiittorin testauksen tulokset vastasivat kirjallisuudessa raportoituja tuloksia. Testattujen näytteiden tuloksista havaittiin myös virhelähteitä, joiden tiedostaminen auttaa tulevien testien suoritusta ja tulosten analysointia.</p> <p>Menetelmää hyödynnetään jatkossa HSY:lla mahdollisesti inhihoivien näytteiden testaukseen ja tuloksien perusteella voidaan tehdä päätöksiä siitä, voidaanko jätevesiä laskea viemäriverkkoon ilman, että ne aiheuttavat haittaa nitrifikaatiolle.</p>	
Avainsanat	nitrifikaatio, inhibitio, tiourea, ATU, inhibiittori, peittaus

Author Title	Linda Karlström Impact of thiourea compounds on the wastewater treatment nitrification process
Number of Pages Date	58 pages + 4 appendices 25 March 2019
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major	Biotechnology and Food Engineering
Instructors	Paula Lindell, Group Manager Carola Fortelius, Head of the Degree Programme
<p>The aim of this thesis was to study the effect of various substances and compounds on the inhibition of the nitrification process of wastewater treatment. In addition, it was sought to ascertain whether a standardized inhibition test could be used to evaluate the inhibitory effect of the samples in a wastewater treatment plant. The research was carried out at the request of the Helsinki Region Environmental Services Association HSY at the Viikinmäki wastewater treatment plant.</p> <p>Previously the cause of the nitrification process disturbances that occurred with HSY was thiourea contained in the pickling effluent, so the research focused on the effect of pickling wastewater on nitrification.</p> <p>For this thesis, the principles of nitrification inhibition, nitrification interfering compounds, and the chemicals used in pickling were surveyed.</p> <p>The experimental part was carried out at the Viikinmäki wastewater treatment plant on the basis of standard SFS-EN ISO 9509. The standard was used to investigate the effect of nitrification inhibition on allylthiourea, pickling effluent samples, pickling inhibitors and a nitrification process disorder effluent sample.</p> <p>Inhibition tests performed on the basis of the standard method were easy to implement at the Viikinmäki wastewater treatment plant, and the method proved to be effective because the results of the known inhibitor testing corresponded to the results reported in the literature. Sources of error were also found in the results of the tested samples, the perception of these error sources helps with conducting future tests and analyzing the results.</p> <p>The method will be utilized in the testing of potentially inhibiting samples at HSY, and the results will allow decisions to be made as to whether wastewater can be discharged into the sewage system without causing harm to nitrification.</p>	
Keywords	nitrification, inhibition, thiourea, ATU, inhibitor, pickling

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Viikinmäen jätevedenpuhdistamo	2
3	Jätevedenpuhdistuksen biologinen typenpoisto	4
3.1	Nitrifikaatio ja denitrifikaatio	5
3.2	Nitrifikaation prosessihäiriöt HSY:lla	6
3.3	Kartoitus tapahtuneista nitrifikaation inhibitioista	7
4	Nitrifikaation inhibitio	9
4.1	Ammoniakkia hapettavien bakteerien inhibitio	11
4.2	Nitriittiä hapettavien bakteerien inhibitio	12
4.3	Reversiibeli ja irreversiibeli inhibitio	13
4.4	Kilpaileva ja ei-kilpaileva inhibitio	13
5	Nitrifikaatiota inhiboivat yhdisteet	15
6	Voimalaitosten peittäus ja prosessikuvaus	18
7	Inhibiitotestauksen suoritus ja käytetyt menetelmät	20
7.1	Inhibition testausmenetelmät	20
7.1.1	Standardi SFS-EN ISO 9509	20
7.1.2	Standardi SFS-EN ISO 8192	21
7.2	Valitun menetelmän kuvaus	21
7.3	Testatut näytteet	23
7.3.1	Allyylitiourea – tunnettu inhibiittori	24
7.3.2	Peittäusinhibiittorit	28
7.3.3	Peittauksen jätevesinäytteet	31
7.3.4	Nitrifikaation prosessihäiriön jätevesinäyte	33
8	Tulokset	35

8.1	Allyyliurea – tunnettu inhibiittori	36
8.2	Peittausinhibiittorit	38
8.3	Peittauksen jätevesinäytteet	41
8.4	Nitrifikaation prosessihäiriön jätevesinäyte	45
9	Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset	48
9.1	Allyyliurea – tunnettu inhibiittori	48
9.2	Peittausinhibiittorit	48
9.3	Peittauksen jätevesinäytteet	49
9.4	Nitrifikaation prosessihäiriön jätevesinäyte	50
9.5	Valitun inhibiitotestin soveltuvuus	51
10	Yhteenveto	53
	Lähteet	55
	Liitteet	
	Liite 1. Nitrifikaatiota häiritsevät aineet	
	Liite 2. Viikinmäen ja Suomenojan jätevedenpuhdistamoille johdettavien jätevesien raja-arvot	
	Liite 3. Peittauksessa käytettävien inhibiittoreiden koostumukset	
	Liite 4. Työsuunnitelma inhibiitotestauksen suoritukseen	

Lyhenteet

AOB	<i>Ammonia oxidizing bacteria</i> . Ammoniakkia hapettavat bakteerit
ATU	Allyylitiourea (C ₄ H ₈ N ₂ S)
HSY	Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY
NH ₄ ⁺	Ammoniumioni
NOB	<i>Nitrite oxidizing bacteria</i> . Nitriittiä hapettavat bakteerit
NO ₂ ⁻	Nitriitti
NO ₃ ⁻	Nitraatti
N ₂	Typpikaasu

1 Johdanto

Tämä insinööri työ on toteutettu Helsingin seudun ympäristöpalvelut –kuntayhtymä HSY:n toimeksiannosta. Tavoitteena on kartoittaa eri aineiden ja yhdisteiden vaikutusta jätevedenpuhdistuksen biologisen nitrifikaatioprosessin inhibitioon. Tutkittavien yhdisteiden pääpaino on tioureayhdisteissä, joita käytetään muun muassa voimalaitosten peittäuskemikaaleissa. Lisäksi halutaan selvittää, minkälaisilla standardoituihin menetelmiin perustuvilla testeillä jätevedenpuhdistamolla voitaisiin itse testata yhdisteiden mahdollisia inhibitiovaikutuksia jätevesiin.

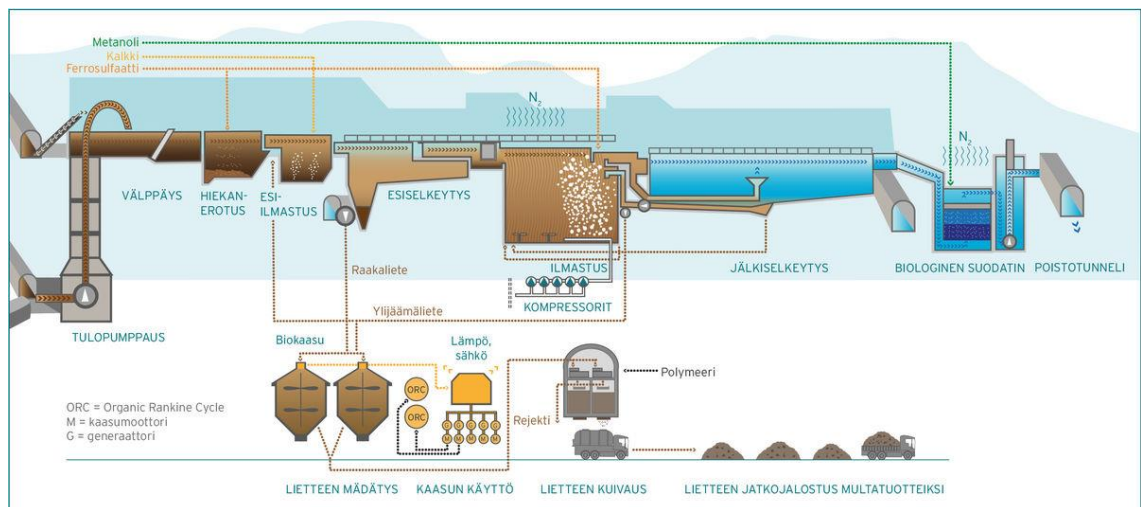
HSY tuottaa vesi- ja jätehuollon palveluja sekä seutu- ja ympäristötietoa pääkaupunki-seudulla. Se vastaa yli miljoonan asukkaan jätevesien puhdistamisesta, ja puhdistusalueella asuu yli 20 % Suomen asukkaista. Tarve tälle insinööri työlle syntyi, koska HSY:n molemmilla jätevedenpuhdistamoilla, Viikinmäellä ja Suomenojalla, on sattunut vakava prosessihäiriö biologisessa typenpoistossa. Häiriöiden seurauksena typenpoisto on heikentynyt hetkellisesti merkittävästi. Suomenojan häiriöpäästön syyksi osoittautui voimalaitoksen peittäuskemikaalit, jotka sisälsivät muun muassa tioureaa, joten tässä työssä perehdyttiin erityisesti peittäusjätevesien vaikutukseen jätevedenpuhdistamolla.

Jätevedenpuhdistuksella on tärkeä rooli vesistöjen ympäristökuorituksen minimoimisessa. Puhdistamoilla poistetaan jäteveden sisältämiä ravinteita, kuten typpeä ja fosforia, jotka vesistöihin johdettuna aiheuttaisivat rehevöitymistä. Toimiva jätevedenpuhdistus on ensisijaisen tärkeää, koska HSY:n jätevedenpuhdistamoilta puhdistetut vedet johdetaan suoraan Itämereen.

Jätevedenpuhdistuksen toiminnan vähimmäistason asettaa puhdistamoiden ympäristöluvuissa määritellyt puhdistusvelvoitteet. Velvoitteiden saavuttaminen vaikeutuu, mikäli prosessihäiriöiden aiheuttama ravinteiden poisto heikkenee. On tärkeää tietää, mitkä yhdisteet aiheuttavat inhiboivaa vaikutusta, jotta häiriöitä voitaisiin jatkossa ennaltaehkäistä ja välttyä niiltä mahdollisesti kokonaan. Puhdistamolla toteutettava inhibitiotestaus helpottaisi ja nopeuttaisi mahdollisten inhiboivien yhdisteiden tai liuosten toteamista ja antaisi tietoa sekä puhdistamolle että asiakkaalle siitä, voidaanko jätevesiä johtaa jätevedenpuhdistamolle ilman niiden mahdollista inhiboivaa vaikutusta.

2 Viikinmäen jätevedenpuhdistamo

Suomen ja Pohjoismaiden yksi suurimmista jätevedenpuhdistamoista sijaitsee Helsingissä Viikinmäellä, ja sen toiminnasta vastaa Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY. Puhdistamo käsittelee yli 800 000 asukkaan jätevedet Helsingin, Vantaan, Keravan, Tuusula, Järvenpään ja Sipoon alueelta. Lisäksi puhdistamolla käsitellään näiden alueiden teollisuudessa muodostuneet jätevedet, jotka vastaavat 15 prosenttia puhdistamolle tulevasta jätevesivirtaamasta. [Viikinmäen jätevedenpuhdistamo 2017.]



Kuva 1. Viikinmäen jätevedenpuhdistamon puhdistusprosessi [Viikinmäen jätevedenpuhdistamo 2017].

Viikinmäen jätevedenpuhdistamo on aktiivilietelaitos, jossa jätevesi puhdistetaan mekaanisen, kemiallisen ja biologisen puhdistusvaiheiden avulla (kuva 1). Vuonna 2017 Viikinmäelle virtasi jätevettä yhteensä 105,9 milj.m³ ja keskimääräinen vuorokautinen tuotovirtaama oli 290 000 m³. Taulukossa 1 on esitettyä Viikinmäen jätevedenpuhdistamon ympäristöluvan puhdistusvaatimukset mereen johdettavalle puhdistetulle jätevedelle ja toteutuneet lupaehdot vuodelta 2017. [Graan ym. 2018: 12–14.]

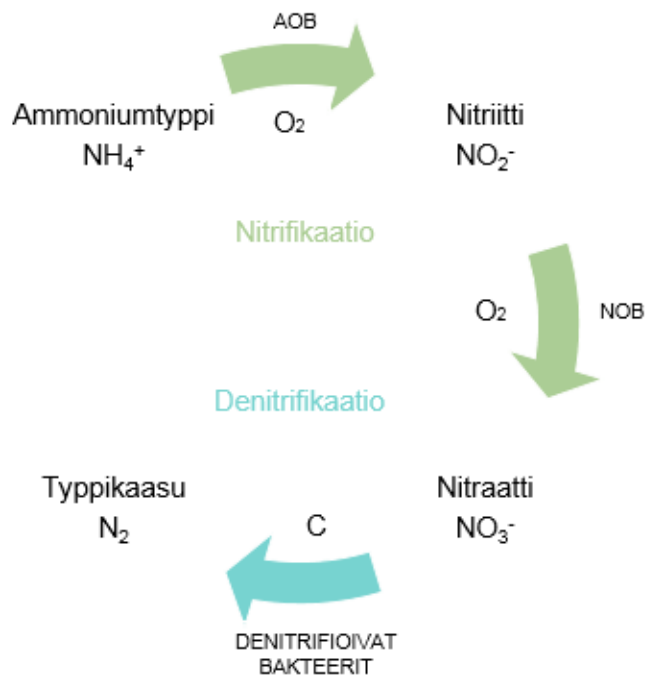
Taulukko 1. Viikinmäen jätevedenpuhdistamon lupaehdot neljännesvuosikeskiarvoina ja toteutuneet lupaehdot vuonna 2017 [Graan ym. 2018; Viikinmäen jätevedenpuhdistamon ympäristöluvan lupamääräysten tarkistaminen 2015: 58].

	Pitoisuus enintään (mg/l)	Käsittelyteho vähintään (%)	Toteutuneet lupaehdot vuonna 2017	
			mg/l	%
BOD _{7 ATU, O₂}	10	95	4,3	98
COD _{Cr}	75	85	40	93
Kokonaisfosfori, P	0,3	95	0,19	97
Kokonaistyyppi, N (vuosikeskiarvo)	-	80	-	91

HSY:n toinen jätevedenpuhdistamo sijaitsee Espoon Suomenojalla, jossa käsitellään yli 310 000 asukkaan jätevedet. Keskimääräinen vuorokausivirtaama on noin 100 000 m³, ja se virtaa puhdistamolle Espoon, Kauniaisten, Kirkkonummen ja Vantaan länsiosien suunnalta. Suomenojan puhdistamon puhdistusprosessi on samankaltainen Viikinmäen prosessin kanssa, mutta Suomenojalta puuttuu Viikinmäellä viimeisenä puhdistusvaiheena oleva biologinen Biostyr® -jälkisuodatus. [Suomenojan jätevedenpuhdistamo 2018.]

3 Jätevedenpuhdistuksen biologinen typenpoisto

Biologisessa jätevedenpuhdistuksessa hyödynnetään jätevedessä olevia mikrobeja, joiden avulla poistetaan jäteveden sisältämiä ravinteita ja orgaanista ainesta. Typenpoisto tapahtuu pääasiassa biologisesti bakteeritoiminnan avulla. Biologinen puhdistus keskittyy jätevedenpuhdistamolla yleisesti ilmastusaltaaseen ja jälkiselkeytykseen. [Puhdistamme jätevedet tehokkaasti 2018.]

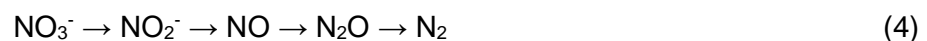
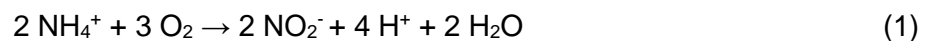


Kuva 2. Typpi poistuu jätevedestä nitrifikaation ja denitrifikaation avulla.

Biologisessa osassa puhdistamon ilmastusaltaassa jätevetteen johdetaan ilmaa, jolloin bakteerit alkavat lisääntyä ja muodostuu aktiivilietettä. Bakteerien kasvaessa ne kuluttavat jäteveden sisältämää orgaanista ainesta (BOD, biochemical oxygen demand) ja poistavat typpeä kuvan 2 mukaisesti. Vesi jatkaa matkaa jälkiselkeytykseen, jossa sen mukana oleva liete laskeutetaan ja kerätään talteen, sillä suurin osa siitä ohjataan uudelleen biologiseen prosessin alkuun, jolloin bakteerit ovat uudelleen aktiivisia puhdistamaan jätevettä. [Puhdistamme jätevedet tehokkaasti 2018.]

3.1 Nitrifikaatio ja denitrifikaatio

Nitrifikaatio on kaksiosainen biologinen prosessi, jossa tyypiyhdisteet, pääasiassa ammoniumtyppi (NH_4^+), hapetetaan ensin nitriitiksi (NO_2^-) ja sitten nitraatiksi (NO_3^-). Reaktiot tapahtuvat kahden autotrofisen bakteeriryhmän avulla: ammoniakkia hapettavien bakteerien (AOB, ammonia oxidizing bacteria) ja nitriittiä hapettavien bakteerien (NOB, nitrite oxidizing bacteria). Ammoniumtyypen muutos nitriitiksi ja nitraatiksi vaatii happea, joten reaktio tapahtuu puhdistamon ilmastusaltaassa, jossa ylläpidetään reaktiolle otollista happipitoisuutta. Typen poiston ensimmäisen vaiheen eli nitritaation (yhtälö 1) suorittavat pääasiassa *Nitrosomonas*-suvun bakteerit, jotka hapettavat ammoniumtyypen nitriitiksi. *Nitrosomonas*-suvun lisäksi myös *Nitrosococcus*- ja *Nitrosospira*-sukujen bakteerit voivat osallistua nitrifikaation ensimmäiseen vaiheeseen [U.S. Environmental Protection Agency 2004: 3]. Nitriitin hapettamisen nitraatiksi eli nitrataation suorittavat *Nitrobakteerit* (yhtälö 2). Kokonaisreaktioyhtälö ammoniumtyypestä nitraatiksi on kuvattuna yhtälössä 3. [Karttunen 2004; Laitinen ym. 2014.]



Typen poiston toisessa vaiheessa, denitrifikaatiossa, nitraatti pelkistetään heterotrofisten bakteerien avulla lopulta typpikaasuksi (N_2). Reaktio vaatii anoksiset olosuhteet, eli tilan, jolloin liukoista happea ei ole läsnä. Näin denitrifikaatiobakteerit käyttävät hapenlähteenään nitraatin sisältämää happea. Denitrifikaatio tarvitsee toimiakseen myös orgaanisen hiililähteen. Denitrifikaatiobakteereina voivat toimia useat bakteerisuvut, muun muassa *Achromobakteerit*, *Aerobakteerit*, *Bacillus*, *Flavobakteerit*, *Lactobacillus*, *Pseudomonas* ja *Spirillum*. Yhtälö 4 kuvaa nitraatin pelkistymisen vaiheet typpikaasuksi. [Karttunen 2004.]

3.2 Nitrifikaation prosessihäiriöt HSY:lla

Nitrifikaation prosessihäiriön syntyyn voi vaikuttaa monet puhdistamon sisäiset häiriöt, kuten pH-arvon vaihtelu, hapenpuute tai alkalointikemikaalin syötön keskeytys. Nitrifikaatio on myös erityisen herkkä sitä inhiboiville tietyille kemikaaleille. [Typenpoiston häiriö ja vesistökuorma 2018.] Tämän työn kannalta vakavimmat prosessihäiriöt ovat kuitenkin olleet Suomenojan ja Viikinmäen jätevedenpuhdistamoilla tapahtuneet häiriöt, joissa aiheuttajana on ollut todennäköisimmin ulkopuolinen päästölähde.

Syyskuussa 2015 HSY:n Suomenojan jätevedenpuhdistamolla havaittiin vakava häiriötilanne nitrifikaatioprosessissa. Häiriön aiheuttajaksi osoittautui voimalaitoksen peittausprosessin jätevesien sisältämä tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$). Tämän seurauksena vesistöön päätyvän veden ammoniumtyyppipitoisuus oli noin 60 mg/l (normaalitilanteessa 2–6 mg/l) ja nitraattityyppipitoisuus oli noin 3 mg/l (normaalitilanteessa 14 mg/l). Peittausvesille oli annettu viemärointilupa, mutta tioureaa oli lisätty peittauksessa kaksinkertainen määrä alkuperäisenä ilmoitettuun määrään verrattuna. Puhdistamolle ehdittiin johtaa peittausvesiä noin 100 m³, kunnes se lopetettiin puhdistamon antaman ilmoituksen jälkeen. Typenpoiston häiriö ehti kestää neljä päivää, jonka jälkeen se palautui ennalleen. [Castrén ym. 2016: 39.]

Toinen prosessihäiriö tapahtui heinäkuussa 2018 Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla, jolloin typenpoistossa havaittiin vakava häiriö, ja nitrifikaatio pysähtyi lähes kokonaan (kuva 3). Häiriö koski ainoastaan nitrifikaatioprosessia, eikä laitoksella havaittu muissa prosesseissa minkäänlaisia poikkeamia. Tilanteen aiheuttanutta tekijää ei saatu tunnistettua, mutta sen arveltiin olevan tuntematon teollisuuden päästö, joka inhiboi spesifisti nitrifikaatiobakteerien toimintaa. Häiriön hetkellä typenpoistoteho oli noin 20–30 % (normaalitilanteessa yli 90 %), joka selittyi typen sitoutumisella lietteeseen. Typenpoiston palautuminen normaalitilaan oli hidasta. Tilanne kesti kaksi viikkoa häiriön alkamisesta, jonka takia oli syytä epäillä nitrifikaatiobakteerien kuolleen kokonaan päästön seurauksena. [Typenpoiston häiriö ja vesistökuorma 2018.]



Kuva 3. Viikinmäen puhdistamolla tapahtunut nitrifikaation prosessihäiriö näkyy selkeästi online-mittauksissa ammoniumtyypen (NH_4^+) kasvuna ja nitraatin (NO_3^-) laskuna [Online-mittaukset 2018].

Jätevedenpuhdistamoilla tapahtuneet nitrifikaation häiriöt olivat palautumisnopeuksiltaan hyvin erilaiset. Suomenojan puhdistamolla voidaan todennäköisesti katsoa tapahtuneen reversiibeli inhibitio, sillä nitrifikaatio normalisoitui neljän päivän kuluessa. Viikinmäellä on sen sijaan todennäköisesti ollut kyseessä irreversiibeli inhibitio, jolloin nitrifikaatiobakteerien toiminta vaurioitui pysyvästi tai bakteerit kuolivat kokonaan. Viikinmäellä prosessin normalisoitumiseen kului noin kaksi viikkoa, jonka aikana uusi bakteerikanta kasvoi takaisin.

3.3 Kartoitus tapahtuneista nitrifikaation inhibitioista

Insinööriyötä varten tehtiin sähköpostin välityksellä kohdennettu kysely Suomen jätevedenpuhdistamoiden nitrifikaation prosessihäiriöistä. Osalla tavoitetuista puhdistamoista ei ollut havaittu minkäänlaisia prosessihäiriöitä. Kaksi puhdistamo kertoi kokemuksistaan nitrifikaation häiriöiden kanssa, ja nämä ovat kuvailtuna alla.

Jätevedenpuhdistamolla X on sattunut aikaisemmin kaksi prosessihäiriötä nitrifikaatioissa. Häiriöitä selvitettiin puhdistamon suorittamien kyselyjen perusteella, ja syyksi selvisi teollisuudessa suoritettujen prosessipesujen jätevedet. Jätevedet sisälsivät lipeää, joka nosti jäteveden pH-arvon 7,5:stä 9:ään. Nitrifikaation normalisoitumiseen kului häiriöiden havaitsemisen jälkeen noin 20 päivää.

Jätevedenpuhdistamolla Y on tapahtunut lähivuosina kaksi prosessihäiriötä nitrifikaatiossa. Ensimmäisellä kerralla häiriötä aiheutti teollisuudesta tullut öljypäästö, mikä nitrifikaation lisäksi häiritsi myös muita jätevedenpuhdistuksen osa-alueita. Toisella kerralla häiriöpäästön seurauksena nitrifikaatio heikentyi puhdistamolla muutaman viikon ajaksi. Päästölähdettä ei saatu tarkasti selvitettyä, mutta epäiltynä oli teollisuuden päästölähde, jonka jätevedet sisälsivät metalleja, öljyjakeita ja liuottimia.

Suomessa tapahtuneiden nitrifikaation prosessihäiriöiden lisäksi työtä varten pyrittiin kartoittamaan myös muualla maailmassa tapahtuneita nitrifikaation inhibiitioita. Tapahtuneita raportoituja häiriöitä ei juurikaan löytynyt, mutta Ruotsissa on tehty tutkimuksia 109 jätevedenpuhdistamon tulevasta jätevedestä. Jätevedestä analysoitiin inhiboivia yhdisteitä, joita löytyikin 60 %:sta jätevesistä. Mahdollinen löydetty inhibiitiovaikutus oli kuitenkin alhainen, mutta 4 %:lle puhdistamoista havaittiin merkittäviä inhibiitiovaikutuksia. Inhiboivien yhdisteiden lähteitä kartoitettiin, ja yleisimmät teollisuuden alat joilta yhdisteet olivat peräisin, olivat kemianteollisuus, lääketeollisuus, elintarviketeollisuus, metallien pinnoittaminen ja muun pintakäsittelyn toiminta sekä tankkiautojen puhdistuksista syntyneet jätevedet. [Jönsson 2001: 131].

4 Nitrifikaation inhibitio

Inhibitiolla tarkoitetaan reaktion tai toiminnan estymistä, jonkin aineen tai yhdisteen eli inhibiittorin vaikutuksesta. Käytännössä nitrifikaation inhibitiossa jokin osa-alue ammoniumtyypen muutoksesta nitriitiksi tai nitriitin muutoksesta nitraatiksi ei toteudu normaalisti. Nitrifikaatio on jätevedenpuhdistuksen herkimpiä osia, ja sen toiminta voi häiriintyä myrkyllisistä yhdisteistä. Nitrifikaatiota suorittavat autotrofiset bakteerit ovat herkempiä toksisille pitoisuuksille verrattuna denitrifikaatiota suorittaviin heterotrofisiin bakteereihin. Tämän takia on riittävää tutkia nitrifikaation häiriöitä. Nitrifikaation inhibitio vaikuttaa kuitenkin olennaisesti denitrifikaation toimintaan, koska nitrifikaation lopputuote nitraatti on denitrifikaation lähtöaine. [Pagga ym. 2006.]

Yleisesti voidaan todeta kaikkien aineiden, jotka ovat muutenkin myrkyllisiä, aiheuttavan nitrifikaation inhibitiota. Bakteerien toimintaa voivat hidastaa myrkyllisten yhdisteiden lisäksi myös epäsuotuisat kasvuolosuhteet, kuten pH, liuenneen hapen määrä, lämpötila tai alkaliteetin muutos. Nitrifikaation häiriön sattuessa sen aiheuttajaa voi olla vaikea selvittää, koska inhiboivia yhdisteitä on lukuisia. Muun muassa useat orgaaniset sekä epäorgaaniset yhdisteet, raskasmetallit, syanidit ja fenoliyhdisteet voivat aiheuttaa herkästi inhiboivia vaikutuksia. Usein inhiboivia yhdisteitä sisältävät jätevedet ovat peräisin teollisuuden jätevesistä. [Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016: 56.]

Taulukossa 2 on listattuna nitrifikaatioprosessin optimiolosuhteita. Näiden olosuhteiden ulkopuolella bakteerien toiminta voi hidastua tai jopa pysäyttää nitrifikaation kokonaan. Lämpötilalla ja pH-arvolla on vaikutusta bakteerien kasvunopeuteen ja aktiivisuuteen, sekä inhibiittoreiden vaikuttavuuteen. Kummatkin nitrifioivat bakteeriryhmät, AOB:t ja NOB:t vaativat happea toimintaansa. [Petlane 2005.]

Taulukko 2. Nitrifikaatiolle optimit olosuhteet ja mahdolliset toimintavälit [Nitrification In Waste-water Treatment Plants].

Tila	Optimi toiminta-alue	Hyväksyttävä toiminta-alue
Liennut happi (ppm)	>2	>1
pH	7,0–8,0	76,5–9,0
Lämpötila (°C)	20–35	10–40
Myrkylliset raskasmetallit (ppm)	-	<0,1
Myrkylliset orgaaniset yhdisteet (ppm)	-	Seurattava
Alkaliteetti (ppm, CaCO ₃)	>100	>40

Inhiboivat yhdisteet voivat aiheuttaa puhdistamalla akuutin häiriön tai nitrifikaatiokapasiteetin heikentymistä. Kemikaalien aiheuttama inhibitio ei johdu pelkästään niiden luontaisesta toksisuudesta, vaan kemikaalien vaikutuksen kestosta ja niiden biohajoavuudesta. Yhdyskuntajätevedenpuhdistamoiden tulovirtaama on pääasiallisesti talousvettä, joten sen bakteerikanta ei ole sopeutunut inhiboiviin yhdisteisiin. Aktiivilietteen mikrobit voivat mahdollisesti sopeutua inhiboiviin yhdisteisiin, jos myrkyllisten aineiden altistus ei ole välitön, vaan sen tapahtuu pitkällä altistusajalla. Pagga ym. [2006] havaitsivat kuitenkin, että suurempi kerta-annos mahdollista inhiboivaa yhdistettä ei aiheuttanut suurta vahinkoa nitrifikaatiolle, jos yhdiste oli biohajoava. Mikrobien sopeutumisesta sekä yhdisteiden biohajoavuudesta, toksisuudesta ja kuormittavuudesta ei kuitenkaan ole aina yksiselitteisiä vastauksia. [Petlane 2005; Pagga ym. 2006.]

Inhiboiva yhdiste voi häiritä bakteerien toimintaa monilla tavoilla, esimerkiksi soluseinän synteessin inhibitiolla tai proteiinisynteesi inhibitiolla. Monet tehokkaimmat inhibiittorit vaikuttavat suoraan entsyymeihin, jotka katalysoivat biologisia reaktioita. Mikrobien sopeutuessa muuttuviin olosuhteisiin ne voivat mahdollisesti pystyä hajottamaan myrkyllisiä yhdisteitä. Bakteerit voivat luoda vaihtoehdoisen reitin estetyn lopputuotteen muodostamiseksi, tai ne voivat kehittää entsyymejä, jotka kykenevät hajottamaan myrkyllisen aineen tai yhdisteen. [Jönsson 2001.]

4.1 Ammoniakkia hapettavien bakteerien inhibiitio

Inhibiittorin läsnä ollessa bakteeripopulaatiot voivat mahdollisesti kasvaa ja hapettaa ammoniakkia sekä nitriittiä, mutta huomattavasti hitaammalla nitrifikaationopeudella normaalitilanteeseen verrattuna [Metcalf & Eddy 2003]. Ammoniumtyyppiä nitriitiksi hapettavat *Nitrosomonas*-bakteerit (AOB) on todettu nitrifikaatioprosessin kahdesta hapetus-tapahtumasta herkemmäksi osa-alueeksi toksisille yhdisteille. AOB:t ovat hidaskasvuisempia kuin NOB:t, joten ne ovat alttiimpia olosuhteiden muutoksille. Koska ensimmäinen vaihe, ammoniumtyypen hapetus, on herkempi ja näin nitrifikaation rajoittava tekijä, nitriittiä pidetään usein vain nitrifikaation välituotteena. [Petlane 2005.]

Joidenkin raskasmetallien, kuten raudan, kuparin, koboltin, nikkelin ja sinkin on katsottu olevan olennaisia mikrobeiden kasvulle. Matalat raskasmetallipitoisuudet edistävät mikrobien ja aktiivisuutta ja sitä kautta tehostavat jätevedenpuhdistamon tehokkuutta. Olenaisia raskasmetalleilla voi kuitenkin suuremmilla pitoisuuksilla olla myös inhiboivia vaikutuksia (taulukko 3). Sellaiset metallit, jotka eivät ole mikrobeille välttämättömiä, voivat olla myrkyllisiä jo pienillä pitoisuuksilla. [Sukru & Onur 2017: 126; Svenskt Vatten 2009: 14.]

Taulukko 3. Aineiden optimi ja inhiboivat konsentraatiot nitrifikaatiota suorittaville bakteereille [Nitrification In Wastewater Treatment Plants].

Alkuaine	Optimi konsentraatio (mg/l)	Inhiboiva konsentraatio <i>Nitrosomonas</i> -bakteereille
Fosfori	310	
Kalsium	0,5	
Kupari	0,005–0,03	0,1–0,5
Kromi	Ei vaadittu	0,25
Magnesium	0,03–12,5	50
Nikkeli	0,1	0,25–3,0
Rauta	7,0	
Sinkki	1,0	3,0

Koska AOB:t ovat herkempi bakteeriryhmä, suurin osa inhibiittoreista vaikuttaa suoraan niiden toimintaan. Tällaisia yhdisteitä ovat muun muassa metallien sitomisaineet, kuten allyyliurea ja kaliumsyyanidi (KCN), hiilimonoksidi (CO), entsyymitoiminnan inhibiittorit kuten tiosemikarbatsidi (CH₅N₃S) tai vapaiden radikaalien kanssa reagoivat metanoli (CH₃OH) tai dityppioksidi (N₂O). [Hooper & Terry 1973: 480.]

4.2 Nitriittiä hapettavien bakteerien inhibitio

Vaikka AOB:t ovat yleisesti herkempiä inhiboivalle vaikutukselle, niin osa aineista kuitenkin inhiboi nitrifikaation toista vaihetta, eli nitriitin hapettamista suorittavien *nitrobakteerien* toimintaa (NOB). Kloraattia (ClO₃⁻) pidetään tunnettuna nitrifikaation inhibiittorina, joka selektiivisesti inhiboi nitrifikaation toista vaihetta. Kloraatin inhiboivan vaikutuksen on oletettu johtuvan *nitrobakteerien* toiminnan seurauksena tapahtuvasta kloraatin pelkistymisestä kloriitiksi (ClO₂⁻). Xu ym. [2011] tekemien testauksien mukaan osittainen nitrifikaation inhibitio voidaan saavuttaa myös kaliumkloraatilla (KClO₃). [Tatari ym. 2017].

Delgado Vela ym. [2018] huomasivat tutkimuksissaan, että kloraatin lisäksi sulfidi (S²⁻) inhiboi nitriittiä hapettavien bakteerien toimintaa alentamalla bakteerien aktiivisuutta. Sulfidi todettiin voimakkaaksi inhibiittoriksi, jota voi esiintyä useissa teollisuuden jäteveksissä. [Delgado Vela ym. 2018].

Vesilaitosyhdistyksen julkaisemassa teollisuusjätevesioppaassa on lisäksi listattuna NOB:n toimintaa häiritseviä yhdisteitä, joita ovat dimetyylihydratsiini (C₂H₈N₂), 2,4-dinitrofenoli (C₆H₄(NO₂)₂), metyyliamiinihydrokloridi (CH₃NH₂HCl), natriumatsidi (NaN₃) ja nikkelisulfaatti (NiSO₄ • 6H₂O). Natriumatsidi aiheuttaa 75 %:n inhibition jo pitoisuudella 14 mg/l, kun taas metyyliamiinihydrokloridi aiheuttaa 50 %:n inhibition pitoisuudella 3400 mg/l. [Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016.]

Jäteveden sisältämä typpi esiintyy vedessä kahdessa muodossa, vapaana ammoniakina (NH₃) ja ammoniumionina (NH₄⁺), pääasiallisesti kuitenkin ammoniumioneina. Vapaalla ammoniakilla on havaittu inhiboivia vaikutuksia jäteveden bakteereille, mutta etenkin nitriittiä hapettaville *Nitrobakteereille*. Kahden eri typen muodon esiintyminen jätevedessä on reversiibeli (yhtälö 5) ja riippuu veden pH:sta ja lämpötilasta. pH-arvon ollessa

7, suurin osa tyypestä esiintyy ammoniumioneina ja suuremmilla pH-arvoilla typpi esiintyy vapaana ammoniakkina. [Xianping ym. 2015.]



Vapaa ammoniakki hidastaa *Nitrobakteerien* toimintaa, mutta inhiboiva vaikutus on kuitenkin reversiibeli eli palautuva. Dong-Jinin ym. [2008] mukaan vapaan ammoniakin konsentraatio, mikä aiheuttaa inhibitiota *Nitrobakteereille* on 30–50 mg NH₃-N/l.

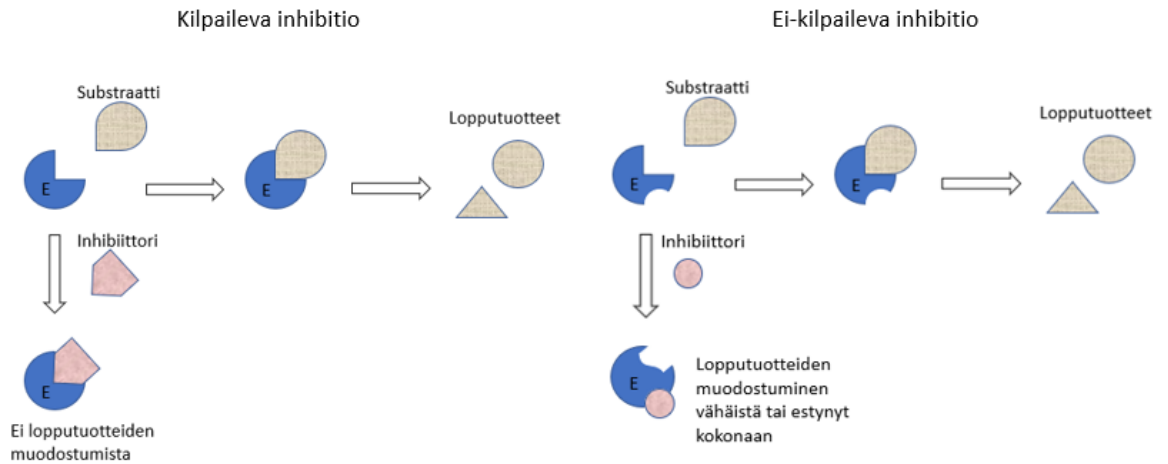
4.3 Reversiibeli ja irreversiibeli inhibitio

Eri inhibiittorit vaikuttavat erilaisilla tavoilla bakteerien toimintaan. Inhibitio voidaan jakaa kahden tyyppiseen tapahtumaan: reversiibeliin eli palautuvaan reaktioon tai irreversiibeliin eli palautumattomaan reaktioon. Tehokkaimmat inhibiittorit vaikuttavat reaktioiden katalysointiin entsyymitasolla. Reversiibelit inhibiittorit sitoutuvat entsyymiin sopivissa olosuhteissa estäen niiden toimintaa, mutta inhiboiva vaikutus häviää, kun inhibiittori irtaantuu entsyymistä. Irreversiibeli inhibiittori taas muuttaa entsyymien toimintaa pysyvästi, jolloin se vahingoittaa solutoimintaa ja toiminta ei voi palautua enää ennalleen, vaikka inhibiittorin vaikutus lakkaisi. Raskasmetallien on havaittu aiheuttavan irreversiibeliä inhibitiota [Jönsson 2001:54]. Reversiibeli inhibitio on siis ohimenevä tila, kun taas irreversiibeli inhibitio vaikuttaa pitkittyneemmin prosessin heikkenemiseen, kun on odotettava kokonaan uuden nitrifioivan bakteerikannan kasvua. [Aspelin & Ekholm 2017: 4–5; Petlane 2005: 19.]

4.4 Kilpaileva ja ei-kilpaileva inhibitio

Reversiibelit inhibiittorit voidaan jakaa kilpaileviin ja ei-kilpaileviin inhibiittoreihin. Kilpaileva inhibiittori muistuttaa muodoltaan ja kooltaan substraattia, joten ne kilpailevat entsyymien aktiivisesta osasta yhdessä substraattien kanssa (kuva 4). Entsyymeihin kiinnittyneet inhibiittorit estävät muodostuvien lopputuotteiden syntymistä. Substraattien pitoisuutta lisäämällä voidaan ehkäistä kilpailevaa inhibitiota, kun todennäköisyys inhibiittorin

kiinnittymiseen laskee. Inhibiittorin vaikutus ei riipu siis itsessään inhibiittorin pitoisuudesta vaan inhibiittorin ja substraatin pitoisuuksien suhteesta. [Jönsson 2001: 55; Petlane 2006: 19–20.]



Kuva 4. Kilpailevassa ja ei-kilpailevassa inhibitiossa inhibiittori estää substraattia kiinnittymästä entsyymiin aktiiviseen kohtaan [Karlström 2019].

Ei-kilpailevassa inhibitiossa inhibiittori ei kilpaile substraatin kanssa entsyymiin aktiivisesta osasta (kuva 4). Inhibiittori kiinnittyy entsyymiin muualle kuin aktiiviseen kohtaan, jolloin se muuttaa entsyymiin ja sen aktiivisen kohdan muotoa. Muuttuneen entsyymiin katalyyttinen kyky heikkenee tai häviää kokonaan. Joidenkin entsyymien rakenteessa esiintyy kohta, johon muut aineet, paitsi substraatti voi kiinnittyä. Tällaisia entsyymejä kutsutaan allosteerisiksi entsyymeiksi. Aineen, esimerkiksi inhibiittorin, kiinnittyessä allosteeriseen entsyymiin se muuttaa entsyymiin aktiivisen osan muotoa. Ei-kilpailevassa inhibitiossa substraatin pitoisuudella tai pitoisuuden kasvattamisella ei ole merkitystä, koska inhibiittori ja substraatti ei kilpaile samasta kohdasta entsyymissä. [Jönsson 2001: 55; Petlane 2006: 19–20.]

5 Nitrifikaatiota inhiboivat yhdisteet

Nitrifikaatiota häiritseviä yhdisteitä on lukuisia, ja näitä on listattuna Vesilaitosyhdistyksen kokoamassa teollisuusjätevesioppaassa (liite 1). Häiritsevinä yhdisteinä on mainittu muun muassa tunnettuja inhibiittoreita, raskasmetalleja, synteettisiä orgaanisia kemikaaleja, syanidi ja tioureayhdisteitä. Vaikka yhdisteen olisi todettu olevan inhiboiva, sen toksisuus nitrifikaatiolle riippuu kuitenkin sen konsentraatiosta jätevedessä. Inhiboivia yhdisteitä sisältävien jätevesien on epäilty usein tulevan eri teollisuuden aloilta. Jönssonin [2001] tekemän tutkimuksen mukaan nitrifikaation inhibitiota voidaan olettaa ilmenevän todennäköisimmin puhdistamoilla, joiden viemäröintialueella on useita teollisuuden toimijoita. Nitrifikaation häiriön sattuessa sen aiheuttajaa voi olla vaikeaa jäljittää. Inhiboivan aineen jäljille voi päästä puhdistamon viemäröintialueen teollisuuden toimijoiden avulla, etenkin jos viemäröintialue on pieni ja sen teollisuuden toiminta on hyvin tiedossa. [Jönsson 2001.]

HSY:n jätevedenpuhdistamoille johdettavissa teollisuusjätevesissä tulee ensisijaisesti huomioida vaaralliset aineet, jotka on mainittu valtioneuvoston asetuksessa 1022/2006 vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista. Lisäksi noudatetaan HSY:n asettamia raja-arvoja teollisuuden jätevesille (liite 2) ja muita tapauskohtaisia rajoituksia. Eriliskuormat arvioidaan aina tapauskohtaisesti, jonka perusteella päätetään saavatko ne viemäröintilupaa vai eivät. [Valtioneuvoston asetus 1022/2006.]

Allyyliotiureaa ($C_4H_8N_2S$) eli ATU:a pidetään tunnettuna nitrifikaation inhibiittorina. ATU inhiboi ammoniumin hapettamiseen osallistuvan ammonium mono-oksyygenaasi (AMO)-entsyymin toimintaa. Allyyliotiurea vaikuttaa AMO-entsyymin aktiivisen osan sisältämään kupariin, ja lopulta muuttaa entsyymin toimintaa negatiivisesti. ATU:n tunnettujen inhibiitiovaikutuksien takia sitä käytetään useissa nitrifikaation testeissä inhibiittorina. Voidaan käyttää myös muita inhibiittoreita, joita on mainittuna muun muassa nitrifikaation inhibitiota tutkivissa standardeissa ISO 9509 ja ISO 8192. ATU:n lisäksi mainitut mahdolliset käytettävät inhibiittorit ovat 3,5-dikloorifenoli ($C_6H_4Cl_2O$), *N*-metyylianiiliini (C_7H_9N) ja 2-kloori-6-(trikloorimetyyli)pyridiini eli nitrapyriini ($C_6H_3Cl_4N$). [SFS-EN ISO 9509 2006; SFS-EN ISO 8192 2007; Tatari ym. 2017: 302.]

Tioureaa ja tioureyhdisteitä käytetään laajasti eri teollisuuden aloilla, kuten metallien prosessoinnissa ja pinnoituksessa, inhibiittorina maataloudessa, apuaineena paperiteollisuudessa ja kaivosteollisuudessa. Metalliteollisuudessa tioureaa käytetään etenkin kuparin poistoon. Tioureaan vaikutuksia biologiselle nitrifikaatiolle on tehty ja niissä on havaittu inhibitiota jopa 0,075 mg/l pitoisuuksilla. Kuitenkin on tehty kokeita, joissa inhibitiota on havaittu vasta pitoisuudessa 100 mg/l. Mikrobien herkkyys tioureaalle on siis vaihtelevaa, mistä voidaan päätellä niiden olevan sopeutuvaisia tioureaalle. [World Health Organization 2003.] Taulukossa 4 on listattuna eri tioureyhdisteiden aiheuttama inhibitio prosentteina ja konsentraatio jolle inhibitio on havaittu.

Taulukko 4. Eri tioureyhdisteiden inhibitioita [Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016].

Aine	Kemiallinen kaava	Inhibitio (%)	Konsentraatio (mg/l)
Allyyliotiourea	C ₄ H ₈ N ₂ S	100	2–5
		38	1,16
Atyyliotiourea	C ₂ H ₃ N	82	0,12
Metyyliotiourea	CH ₃ NHCSNH ₂	100	0,9
Tioasetamidi	CH ₃ CSNH ₂	100	7,5
		75	0,52–0,53
Tiosemikarbatsidi	NH(NH ₂)CSNH ₂	75	0,18
Tiosyanaatti	CNS	27	500
		12	100
Tiourea	(NH ₂) ₂ CS	100	0,67
		75	0,075–0,076

Raskasmetalleja ja metalleja käytetään paljon teollisuuden aloilla ja niiden on todettu olevan haitallisia nitrifikaatiota suorittaville bakteereille ja myrkyllisiä vesielioille. Nitrifikaatiota häiritseviä raskasmetalleja ovat muun muassa elohopea, kadmium, lyijy, kupari ja nikkeli. Lyijylle ja kadmiumille on annettu teollisuusjätevesioppaassa inhiboiva pitoisuus 0,5–20 mg/l, ja 50 %:n inhibition aktiivilietteessä aiheuttaa 75 mg/l kuparipitoisuus. Sinkin on havaittu aiheuttavan inhiboivia vaikutuksia, koska se häiritsee bakteerien toimintaa estämällä muiden välttämättömien metallien imeytymistä [Aspelin & Ekholm 2017: 5]. Kromin oletettu toksisuus liittyy sen kykyyn tunkeutua solukalvoon, jossa Cr⁶⁺ pelkistyy Cr³⁺:ksi, mikä inhiboi solun aktiivisuutta [Kapoor ym. 2016: 362]. [Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016.]

Syanidi (CN) on syanovetyhapon suola. Se on erittäin myrkyllistä vesielioille, ja sillä on inhiboivia vaikutuksia nitrifikaatiolle ja denitrifikaatiolle. Syanidin inhiboiva pitoisuus on

0,54–2,7 mg/l. Sitä käytetään muun muassa kaivosteollisuudessa, desinfiointiaineena, väriaineiden valmistuksessa ja laboratorioiden kemikaalina. [Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016.]

6 Voimalaitosten peittaus ja prosessikuvaus

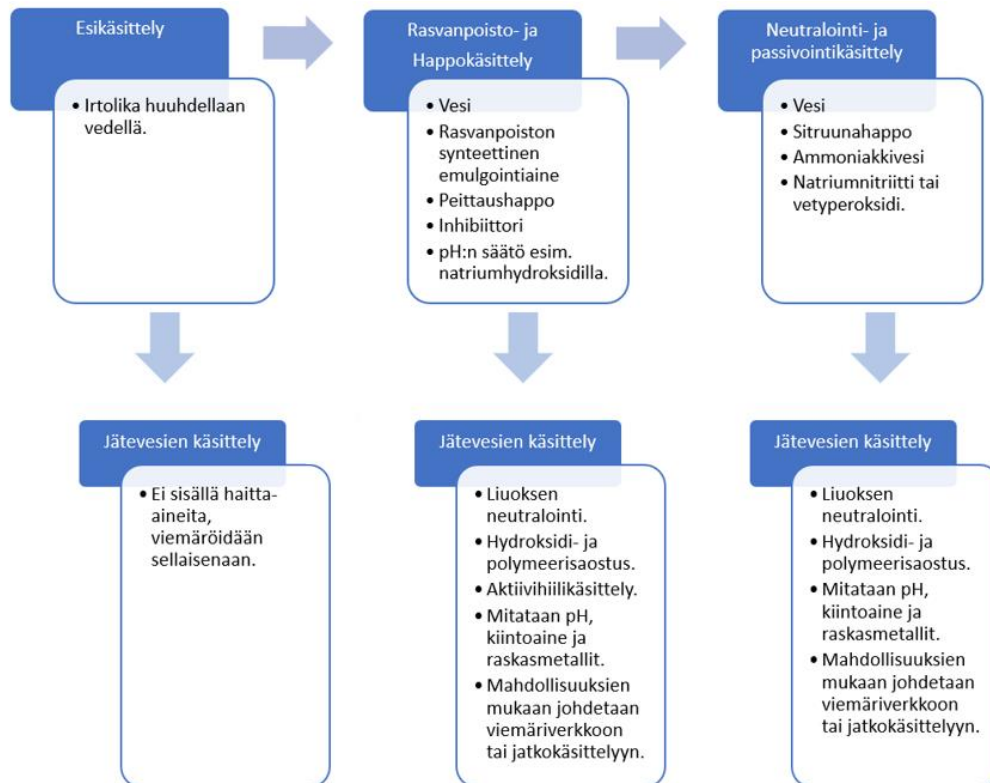
Peittauksella tarkoitetaan metallin puhdistamista kemiallisesti happojen tai emäksien avulla. Puhtaus on edellytys, jotta metallin pinnalle voi muodostua sitä suojaava magnetiittikalvo. Puhdistus voidaan suorittaa ennen kattilan käyttöönottoa, tai tarpeen tullen käytössä olleen kattilan hapettumakerroksien ja epäpuhtauksien poistamiseksi, jolloin sen käyttövarmuus ja voimalan hyötysuhde paranevat. Käytettävä peittaushappo valitaan aina metallin mukaan, koska tarkoituksena on puhdistaa epäpuhtaudet syövyttämättä perusmetallia. Metallin syöpymisen estämiseksi peittausliuokseen lisätään usein inhibiittoreita. [Huhtinen ym. 2000: 309; Kunnossapitoyhdistys ry 2008: 572.]

Peittausprosessi voidaan jakaa esikäsitteilyyn, happokäsittelyyn, neutralointiin ja passiivointiin sekä suojakerroksen muodostumiseen. Kattiloille suoritetaan usein myös rasvanpoistokäsittely. Ensimmäisessä vaiheessa suoritetaan peittauspiirin esikäsitteily, kun irtoliat huuhdellaan vedellä. Tämän jälkeen peittauspiiri täytetään vedellä ja siihen lisätään rasvanpoistonkäsittelyn kemikaalit, happokäsittelyn kemikaalit ja inhibiittorit. Seos lämmitetään ja kierrätetään peittauspiirissä usean tunnin ajan epäpuhtauksien poistamiseksi, ja syntyvät jätevedet kerätään talteen. Kattila huuhdellaan happopeittauksen jälkeen ja peittauspiiri täytetään uudestaan vedellä ja sen joukkoon lisätään neutralointi- ja passiivointikäsitteilyn kemikaalit, usein ammoniakivesi ja sitruunahappoa ($C_6H_8O_7$). Lisäksi lisätään natriumnitriittiä ($NaNO_2$) tai vetyperoksidia (H_2O_2), jotka muodostavat passiivisen suojakalvon metallin pinnalle. [Huhtinen ym. 2000; Hirvonen 2012.]

Peittauksessa käytettävät kemikaalit valitaan aina peitattavan metallipinnan mukaan. Euroopassa ja Suomessa on tyypillisesti käytetty kolmea erilaista peittaushappoa, jotka ovat suolahappo (HCl), fluorivetyhappo (HF) ja sitruunahappo (CA) [Kyrölä 2018:7]. Peittauskemikaaleihin lisätään inhibiittoreita ja usein myös pH-arvoa säädellään. pH:n säätelyyn voidaan käyttää esimerkiksi kalsiumhydroksidia ($Ca(OH)_2$) tai natriumhydroksidia (NaOH). Kuparin tai kupariyhdisteiden poiston tehostamiseksi peittausliuokseen lisätään usein tioureaa. [Shields 2004; Korroosiokäsikirja 2008: 572.]

Peittausprosessiin lisättävät inhibiittorit muodostavat metallipinnalle ohuen kalvon, joka ehkäisee metallin syöpymistä. Ne eivät kuitenkaan estä kokonaan metallin liukenemistä,

ja niiden teho heikkenee, mitä voimakkaampaa happoa käsittelyssä käytetään. Peittauksessa käytetyn hapon mukaan tulee valita sille sopiva inhibiittori. Sitruunahapon kanssa peittauksissa käytetään usein Stannine LTP -inhibiittoria ja fluorivetyhapon kanssa Bonderite S-AD 31 A -inhibiittoria. [Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa 1 1996: 119; Kyrölä 2018.]



Kuva 5. Esimerkkikaavio peittauksen etenemisestä, käytetyistä aineista ja syntyvistä jätevesistä [Karlström 2019].

Peittauksesta muodostuu kolme eri jätevesijaetta, joista kaksi jälkimmäistä vaatii mahdollisesti erityistä käsittelyä (kuva 5). Syntyvät jätevedet voivat sisältää kromia, nikkeliä, rautaa ja fluoridia. Jätevedet käsitellään hydroksidisaostuksella metallien poistamiseksi, ja polymeeriä voidaan lisätä saostuksen tehostamiseksi. Happokäsittelyn vesien puhdistamista voidaan tehostaa myös aktiivihiihkäsittelyllä, joka alentaa haitta-aineiden pitoisuuksia. Jätevesistä mitataan muun muassa pH, kiintoainepitoisuus ja raskasmetallien pitoisuus. Käsittelyiden jälkeen jätevedet voidaan mahdollisesti vesilaitoksen hyväksyessä johtaa viemäriverkkoon. Syntyneiden jätevesien määrä riippuu kulloinkin peitattavan kattilan tilavuudesta. [Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016: 67; Kyrölä 2018.]

7 Inhibiitotestauksen suoritus ja käytetyt menetelmät

7.1 Inhibition testausmenetelmät

Nitrifikaatiota inhiboivan aineen tai yhdisteiden vaikutusta voidaan selvittää laboratorio-kokeilla standardien SFS-EN ISO 9509:2006 tai SFS-EN ISO 8192:2007 avulla [Suomen Vesilaitosyhdistys ry 2016]. Useita muita testimenetelmiä on havaittu käytännössä sopiviksi, mutta näitä ei ole standardisoitu.

7.1.1 Standardi SFS-EN ISO 9509

Standardi SFS-EN ISO 9509 Water quality — Toxicity test for assessing the inhibition of nitrification of activated sludge microorganisms määrittelee näytteen, kuten veden, jäteveden tai testinäytteen, inhiboivia vaikutuksia aktiivilietteen nitrifioiville bakteereille lyhyellä aikavälillä. Vaikutus arvioidaan 3–4 tunnin altistumisajalla. Inhiboiva vaikutus testataan spesifisen inhibiittorin läsnä ja poissa ollessa. Inhiboiva vaikutus voidaan selvittää inkuboinnin jälkeen mittaamalla näytteiden ammoniumtyppipitoisuus tai nitriitti- ja nitraattipitoisuus. [SFS-EN ISO 9509 2006.]

Testausta varten valmistetaan standardissa annetut ammoniumtyypen kantaliuos (standardissa full medium) ja referenssinäyte allyyliotiourealla (ATU:lla). Inhibiitotestauksen suoritusta varten tarvittavaa aktiivilietettä voidaan kerätä jätevedenpuhdistamolta tai se voidaan valmistaa laboratorio-olosuhteissa. Kerätty aktiiviliete tulee käyttää mahdollisimman nopeasti, kuitenkin viimeistään 24 tunnin kuluessa. Lietteelle on annettu suositeltu nitrifikaationopeus, joka on 2–6,5 mg·N/ g·h. Aktiivilietteelle voidaan suorittaa pesu laskeutuksen tai sentrifugoinnin avulla mahdollisten inhibiittoreiden tai nitraatin poistamiseksi. Suositeltu kiintoainepitoisuus aktiivilietteessä on 3 g/l. [SFS-EN ISO 9509 2006.]

Standardissa on annettu testauksessa käytettävät tilavuudet ammoniumtyypen kantaliuokselle, lietteelle ja referenssinäytteen ATU:lle. Ammoniumtyypen kantaliuosta lisätään 1/10 osaa (jos näyte ei sisällä ammoniumia), lietettä ½ osaa ja ATU:a 1/100:aa lopullisesta näytetilavuudesta. Näytteitä inkuboidaan pimeässä neljä tuntia, 22 asteessa ja niitä tulee sekoittaa inkuboinnin ajan. Jos nitrifikaationopeus on pienempi

kuin 2 mg-N/ g-h, voidaan inkubointiaikaa pidentää. Inkuboinnin päätteeksi näytteet suodatetaan ja niistä määritetään ammoniumtyppipitoisuus tai nitriitti- ja nitraattipitoisuus. Prosentuaalinen inhibitio saadaan standardissa annetun laskukaavan avulla. [SFS-EN ISO 9509 2006.]

7.1.2 Standardi SFS-EN ISO 8192

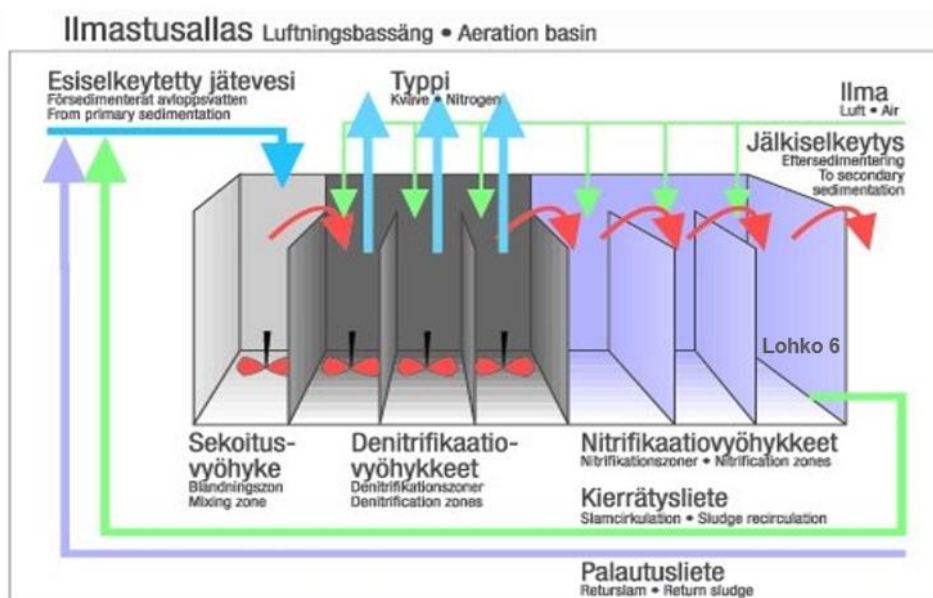
Standardin SFS-EN ISO 8192 Water quality — Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge for carbonaceous and ammonium oxidation avulla voidaan selvittää aineiden, seosten ja jätevesien mahdollinen toksisuus aktiivilietteen mikrobeille. Myrkyllisten aineiden vaikutus heikentää biokemiallista aktiivisuutta, joten hapenkulutuksen hidastumista voidaan pitää merkinä myrkyllisyydestä. Hapenkulutuksen nopeuden (OUR, Oxygen Uptake Rate) mittaamiseen käytetään happielektrodia. Koe kertoo lyhyen altistumisajan (30–180 min) jälkeen testattavan aineen inhiboivista vaikutuksista aktiivilietteen mikrobeissa. Menetelmää voidaan soveltaa vesille, jätevesille, puhtaille kemikaaleille tai kemiallisille seoksille. Näytteistä mitataan 30 minuutin välein liukoisen hapen määrää aina 5–10 minuutin ajan tai kunnes hapen määrä on 1 mg/l. Eri pitoisuuksille saadaan laskettua prosentuaalinen hapenkulutuksen inhibitio vertaamalla näytteitä kontrollinäytteeseen ja EC_{50} -arvo eli pitoisuus, joka aiheuttaa puolet inhibition maksimivaikutuksesta. [SFS-EN ISO 8192 2007.]

7.2 Valitun menetelmän kuvaus

Nitrifikaation inhibitiotestaukseen valikoitui standardi SFS-EN ISO 9509. Tämä valittiin, koska se vaikutti sopivammalta ja helpommin toteutettavammalta kuin ISO 8192. Lisäksi Viikinmäen puhdistamolta löytyi helposti suoritukseen sopivat välineet. Standardin ISO 9509 kanssa voidaan hyödyntää ammoniumtyypin mittauksessa kittitestejä, joiden oletettiin aiheuttavat vähemmän virhelähteitä, kuin ISO 8192 -standardilla tehtävät hapenkulutuksen nopeuden mittaukset. Valitun standardin pohjalta laadittiin työohjeet kokeiden suoritukselle (liite 4).

Inhibitiotestauksen suoritusta varten kerätään tarvittavat työvälineet ja valmistetaan standardissa annetut ammoniumtyypen kantaliuos ja referenssi-inhibiittori allyyliotiourella eli ATU:lla. Ammoniumtyypen kantaliuosta varten punnitaan 5,04 g natriumvetykarbonaattia (NaHCO_3) ja 2,65 g ammoniumsulfaattia ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), jotka liuotetaan litraan tislattua vettä. Liuoksen on tarkoitus nostaa ammoniumtyypipitoisuus riittävän korkealle, jotta bakteereilla on tarpeeksi nitrifioitavaa. Referenssinäytettä varten punnitaan 1,16 g N-allyyliotioureaa, joka liuotetaan litraan tislattua vettä.

Aktiivilietettä kerätään jokaisen testauksen alussa Viikinmäen ilmastusaltaan lohkoista kuusi, joka on viimeinen ilmastuslohko (kuva 6). Online-mittauksista tarkistetaan aktiivilietteen kiintoainepitoisuus ajalta, jolloin se on kerätty. Testauksissa aktiivilietelle ei suoriteta pesua, joka mainittiin standardissa vapaaehtoisena työvaiheena, koska menetelmä haluttiin pitää yksinkertaisena ja laskeuttamalla liete olisi menetetty osa sen kiintoaineesta. Lietettä jaetaan mittalaseihin $\frac{1}{2}$ osaa lopullisesta näytetilavuudesta. Jakamisten välissä kerättyä lietettä tulee sekoittaa huolellisesti, jotta kiintoainetta on vedessä tasaisesti ja sitä ei pääse laskeutumaan keräysastian pohjaan. Standardissa annettuja inkuboinnin olosuhteita (lämpötila 22 °C ja pimeä tila) ei säädetty erikseen, jotta testauksien suoritus pysyy mahdollisimman yksinkertaisena.



Kuva 6. Havainnekuva Viikinmäen puhdistamon ilmastusaltaasta [Viikinmäki typenpoisto 2019].

Jokaisessa testauksessa on mukana kontrollinäyte ja referenssinäyte. Näiden lisäksi testattavasta näytteestä tehdään kullekin näytteelle sopiva laimennossarja. Kontrollinäytteessä ei ole mukana itse testattavaa näytettä, jolloin nähdään, että nitrifikaatio toimii normaalisti kontrollinäytteessä. Kontrollinäytteestä otetaan aina ennen inkubointia näyte, joka suodatetaan alkutilanteen ammoniumpitoisuuden määrittämiseksi. Referenssinäyte ei myöskään sisällä testattavaa näytettä, vaan siihen lisätään valmistettua ATU-liuosta, jonka tiedetään inhiboivan nitrifikaatiota. Inkubointi käynnistetään neljän tunnin ajaksi, ja tämän jälkeen jokaisesta mittalasisista otetaan näytteet, jotka suodatetaan ja ammoniumpitoisuudet analysoidaan kittitestillä. Tuloksien perusteella näytteille lasketaan inhibitioprosentit vertaamalla testattuja näytteitä kontrollinäytteeseen.

Standardissa on annettu referenssinäytteelle ohjeeksi, että tehtyä ATU-liuosta tulee lisätä 1/100:aa näytetilavuudesta (500 ml / 100 = 5 ml). Suoritettuihin inhibiittoreiden ja jätevesinäytteiden inhibiitotesteihin lisättiin standardin antaman referenssinäytteen lisäksi referenssin laimennos, jossa ATU-liuosta on lisätty 0,25 ml.

7.3 Testatut näytteet

Standardin menetelmää testattiin ensin tunnetun inhibiittorin allyyliitioureaan eli ATU:n laimennossarjalla ja sen jälkeen saaduilla näytteillä peittauksen inhibiittoreista ja jätevesinäytteillä. Lopuksi testattiin talteen otettu jätevesinäyte kesältä 2018, kun Viikimäellä havaittiin nitrifikaation prosessihäiriö.

Pagga ym. [2006] suorittivat nitrifikaation inhibiitotestejä käyttäen standardien ISO 9509 ja ISO 8192 testien menetelmiä. ATU:lle saadut EC₅₀-arvot (pitoisuus, joka aiheuttaa 50 %:n vaikutuksen maksimaalisesta vaikutuksesta) vaihtelivat 0,5–0,7 mg/l välillä. Näiden saatujen tulosten perusteella voidaan olettaa, että seuraavissa suoritetuissa inhibiitotesteissä referenssinäyte, johon on lisätty 5 ml ATU-liuosta, inhiboi nitrifikaatiota lähes 100-prosenttisesti. Mikäli referenssinäytteellä saatu inhibiitio ei ole 100 %, otetaan se huomioon tuloksia tarkasteltaessa ja tuloksiin tehdään korjaus referenssinäytteen avulla. Jos taas referenssinäytteellä saadaan poikkeuksellisen alhainen inhibitioprosentti, tulee testi suorittaa uudestaan.

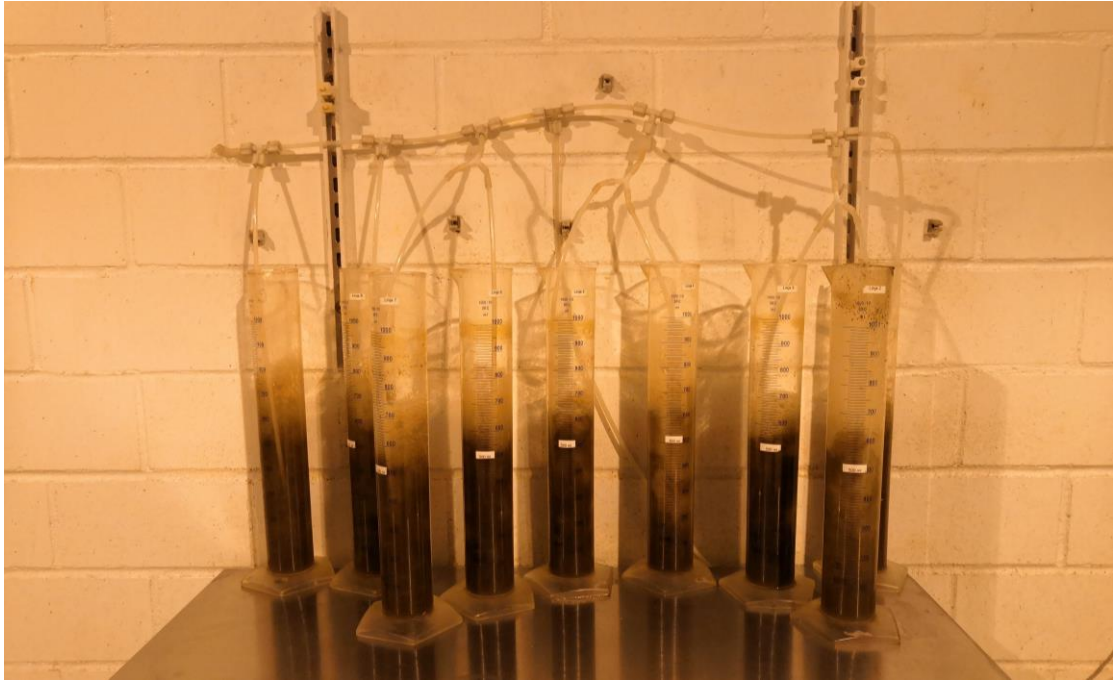
7.3.1 Allyyliurea – tunnettu inhibiittori

Ensimmäinen inhibiitotesti suoritettiin tunnetulla inhibiittorilla ATU:lla, josta tehtiin laimennossarja taulukon 5 mukaisesti. Viikinmäen puhdistamolla on käytettävissä yhdeksän mittalasin ilmastuslinjasto, jota käytettiin inhibiitotestauksien suoritukseen (kuva 7). Kontrollinäyte täytetään ensimmäisenä ja siitä otetaan näyte aina ennen ilmastusta. Näyte suodatetaan (suodatin 0,45 µm) ja siitä analysoidaan ammoniumpitoisuus kittitestillä. Loput mittalasin täytetään ja ilmastuslinja käynnistetään neljän tunnin inkuboinnin ajaksi.

Taulukko 5. ATU-testauksen suoritus ja koejärjestely.

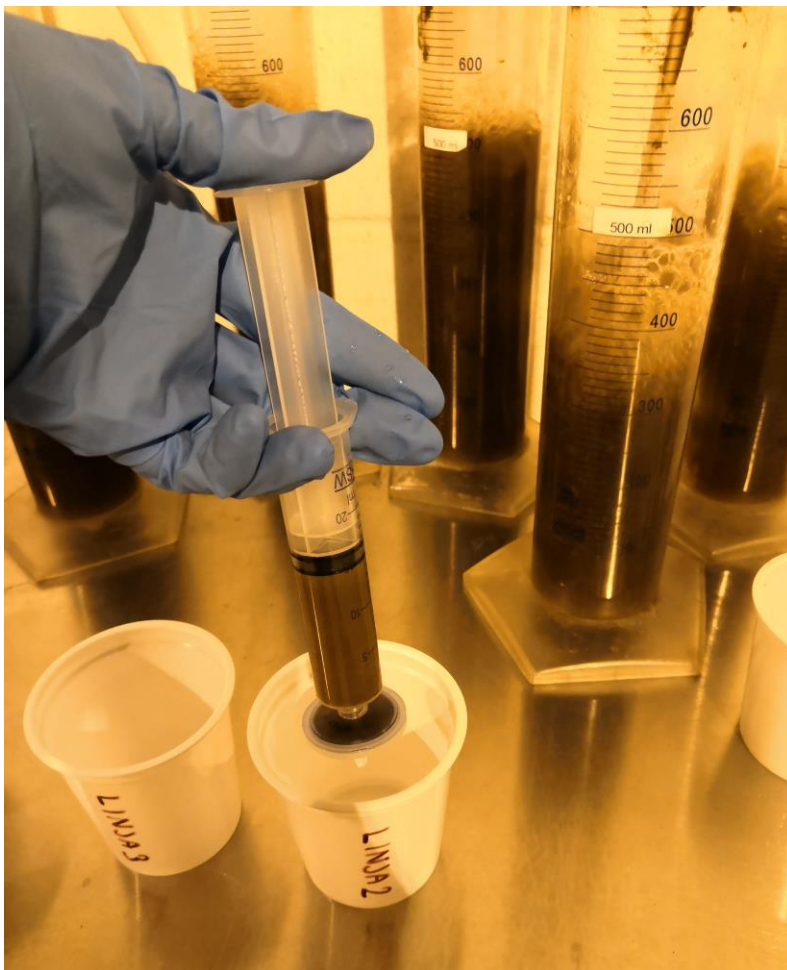
Mittalasi	1	2	3	4	5	6	7
	Kontrolli						Referenssi
Ammonium-tyypen kantaliuos (ml)	50	50	50	50	50	50	50
Aktiiviliete (ml)	250	250	250	250	250	250	250
ATU-liuos (ml)	0	0,1	0,25	0,5	0,8	1	5
Testinäytteen kantaliuos (ml)	0	0	0	0	0	0	0
Tislattu vesi (ml)	200	199,9	199,75	199,5	199,2	199	195
Yhteensä (ml)	500	500	500	500	500	500	500

Mittalasin täyttämässä on huomioitava, että mahdollinen inhibiitioita aiheuttava näyte ei pääse suoraan kosketuksiin pelkän lietteen kanssa. Suoritetuissa testauksissa ei käytetty erillistä sekoitusta, koska katsottiin ilmastuksen sekoittavan näytteitä tarpeeksi.



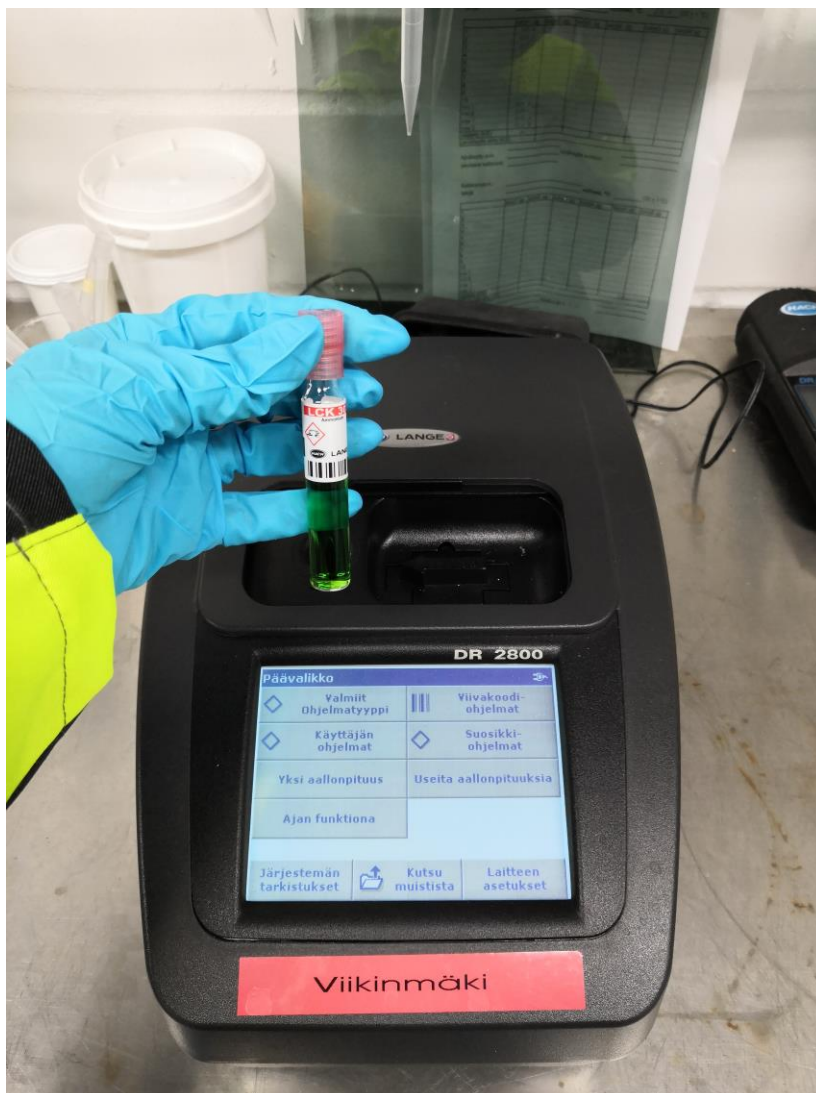
Kuva 7. Inhibitiokokeiden mittausjärjestelyssä on käytävissä yhdeksän mittalasia ja jokaiseen niistä tulee ilmastusputki [Karlström 2018].

Neljän tunnin inkuboinnin päätteeksi jokaisesta linjasta otetaan näyte ja se suodatetaan ruiskusuodattimella (kuva 8). Suodatetuista näytteistä voidaan määrittää ammoniumtypipitoisuus tai nitriitti- ja nitraattipitoisuus.



Kuva 8. Näytteet suodatettiin ruiskusuodattimella (0,45 μm) ammoniumpitoisuuden analysointia varten [Karlström 2018].

Testauksissa käytettiin ammoniumtypen määrittystä, koska siihen löytyi Viikinmäestä sopivat kittitestit (kuva 9). Ammoniumin kittitestejä löytyi kahdelle määrittämisalueelle: 2–47 mg/l tai 47–130 mg/l. ATU-testauksen suodatettujen näytteiden analysoinnissa käytettiin molempia kittejä, koska ammoniumpitoisuuksia oli molemmilla määrittämisalueilla.



Kuva 9. Näytteiden ammoniumpitoisuus määritettiin kittitestien avulla [Karlström 2018].

Seuraavissa suoritetuissa inhibitiotesteissä on käytetty vain pienemmän määritysalueen kittitestiä niin, että testiin pipetoitava näyte (0,2 ml) puolitettiin. Pipetoitiin siis 0,1 ml näytettä ja 0,1 ml tislattua vettä, jolloin saatiin puolet lopullisesta ammoniumpitoisuudesta. Tähän päädyttiin, koska arveltiin kahden kittitestin käytön aiheuttavan enemmän virhelähteitä, kuin näytemäärän puolittamisen.

7.3.2 Peittausinhibiittorit

Seuraavat kokeet suoritettiin saaduilla näytteillä, jotka ovat peräisin voimalaitoksella suoritetusta peittausprosessista. Näytteinä oli kaksi peittausinhibiittoria ja viisi peittauksen jätevesinäytettä:

1. peittausinhibiittori Bonderite S-AD 31A
2. peittausinhibiittori Stannine LTP
3. käsittelemätön happopeittausvesi
4. aktiivihiihliuodatettu happopeittausvesi
5. happopeittauksen huuhteluvesi
6. käsittelemätön neutralointi- ja passivointikäsittelyn jätevesi
7. käsitelty neutralointi- ja passivointikäsittelyn jätevesi.

Peittausinhibiittorina käytettävä Bonderite S-AD 31A sisältää 10–< 20 % 1,3-dietyyli-2-tioureaa. Koska tarkkaa prosentuaalista osuutta ei ole tiedossa, oletettiin prosentuaalisen osuuden olevan näiden keskiarvo 15 %. Toinen peittausinhibiittori Stannine LTP sisältää dibutyylitioureaa, ja sille on käyttöturvallisuustiedotteessa ilmoitettu pitoisuus 5–<10 %. Tästä oletettiin myös dibutyylitioureapitoisuuden olevan näiden keskiarvo 7,5 %. Stanninen ja Bonderiten tarkemmat tiedot ja koostumukset löytyvät liitteestä 3. Bonderitesta ja Stanninesta valmistettiin stokkiliuokset, jotka vastaisivat pitoisuuksiltaan ATU-testauksessa käytetyn allyylitiourean pitoisuutta. Bonderitea liuotettiin tislattuun veteen 0,5 ml, niin että lopullinen tilavuus oli 100 ml. Stanninea liuotettiin 1 ml tislattuun veteen, myös niin että lopullinen tilavuus oli 100 ml. Näin tulokset olisivat vertailukelpoisia ATU:n kanssa. Bonderite- ja Stannine-testauksien laimennossarjat ovat näkyvillä taulukossa 6. [BONDERITE S-AD 31 A 2015; STANNINE LTP 2013.]

Taulukko 6. Näytteiden 1 ja 2 koejärjestely, peittausinhibiittorit Bonderite S-AD 31A ja Stannine LTP.

Mittalasi	1	2	3	4	5	6	7	8
	Kontrolli						Referenssi	Referenssi laimennos
Ammoniumty- pen kantaliuos (ml)	50	50	50	50	50	50	50	50
Liete (ml)	250	250	250	250	250	250	250	250
ATU-liuos (ml)	0	0	0	0	0	0	5	0,25
Testinäytteen stokkiliuos, Bon- derite tai Stan- nine (ml)	0	0,15	0,4	0,8	1,2	1,5	0	0
Tislattu vesi (ml)	200	199,85	199,2	199,2	198,8	198,5	195	199,75
Yhteensä (ml)	500	500	500	500	500	500	500	500

Huomattavaa on, että molemmat Bonderite ja Stannine, ovat viskoosisia nesteitä ja niiden pipetoiminen voi olla normaalia haastavampaa. Bonderite liukeni hyvin veteen, mutta Stannine muodosti veden kanssa pieniä hiutaleita (kuva 10). Stanninen käyttöturvallisuustiedotteessa kerrotaan, että se on veteen lähes liukenematon, mikä selittää hiutaleiden muodostumisen, ja voi vaikuttaa olennaisesti testin tulokseen [STANNINE LTP 2013]. Molemmat inhibiittorit muodostivat ilmastuksen aikana vaahtoa, ja Stanninella vaahtoa oli havaittavissa reilusti linjoilla 4–6.



Kuva 10. Vasemmalla Stannine liuotettuna tislattuun veteen ja oikealla 10-prosenttiseen suolahappoon. Molempien kanssa Stannine muodostaa valkoisia hiutaleita [Karlstrom 2018.]

Stanninen tutkimuksia jatkettiin, ja sitä yritettiin saada liukenemaan 10-prosenttiseen suolahappoon (HCl). Liuos tehtiin samalla periaatteella kuin aikaisemmin eli 1 ml Stanninea liuotetaan 100 millilitraksi. Ensin liuokseen yritettiin lisätä puolet suolahappoa ja loput vettä, mutta Stannine muodosti edelleen hiutaleita. Seuraavaksi yritettiin sekoittaa Stanninea ja pelkkää suolahappoa, mutta hiutaleita muodostui edelleen (kuva 10). Stanninen ja suolahapon liuosta ei päätetty testata, koska hiutaleisuus ja liuoksen epätasainen pitoisuus voi vaikuttaa testituloksien luotettavuuteen.

Edellisten yritysten jälkeen otettiin yhteyttä kemiallisiin puhdistuksiin erikoistuneeseen Enerkem Oy:n ja sen toimitusjohtajaan Tim Nylundiin. Nylund kertoi, että Stanninea käytetään peittauksissa vain sitruunahapon kanssa. Tämän tiedon pohjalta Stanninen testauksia jatkettiin sitruunahapon kanssa samalla periaatteella kuin aikaisemminkin,

eli 1 ml Stanninea liuotettiin 100 millilitraksi sitruunahapon kanssa. Sitruunahappoa punnittiin testausta varten 10 grammaa. Liuokseen muodostui kuitenkin edelleen hiutaleita. Stanninea yritettiin saada liukenemaan lämmittämällä liuosta kuuman vesihannan alla, mutta tuloksetta. Sitruunahapon ja Stanninen kanssa tehtyjen peittauksien minimilämpötila on 60 astetta, joten Stannine liukenee mahdollisesti vasta korkeammissa lämpötiloissa. Sitruunahapon ja Stanninen testauksia ei jatkettu, mutta mahdollista tulevaa testiä varten sitruunahappo tulisi lämmittää ensin vähintään 60 asteeseen ja lisätä Stannine liuokseen tämän jälkeen. [Nylund 2019.]

7.3.3 Peittauksen jätevesinäytteet

Seuraavat tutkittavat näytteet olivat toteutuneesta peittauksesta saatuja jätevesinäytteitä. Samalla ilmastuslinjastolla testattiin kerralla käsittelemätön happopeittausvesi, aktiivihiihliuodatettu happopeittausvesi ja happopeittauksen huuhteluvesi. Peittauksen happokäsittelyssä oli käytetty Berol DGR 81 -rasvanpoistoainetta, 70-prosenttista fluorivetyhappoa (HF), Bonderite S-AD 31A -peittausinhibiittoria ja vettä. Berol DGR 81 sisältää alkyyliglukosidia ja C9-11 alkoholietoksilaattia [BEROL DGR 81 2016]. Lisäksi oli käytetty natriumhydroksidia eli lipeää ja kalsiumhydroksidia jäteveden pH:n säätöön. Testaukset happopeittauksen jätevesinäytteille suoritettiin taulukon 7 mukaan.

Taulukko 7. Happopeittauksen jätevesinäytteet, missä näyte 3 on käsittelemätön happopeittausvesi, näyte 4 on aktiivihilisuodatettu happopeittausvesi ja näyte 5 on happopeittauksen huuhteluvesi.

Mittalasi	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Kontrolli	Näyte 3	Näyte 3 10x	Näyte 4	Näyte 4 10x	Näyte 5	Näyte 5 10x	Referenssi	Referenssi laimennos
Ammoniumtyypen kantaliuos (ml)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Liete (ml)	250	250	250	250	250	250	250	250	250
ATU-liuos (ml)	0	0	0	0	0	0	0	5	0,25
Lisätty jätevesinäyte (ml)	0	1	10	1	10	1	10	0	0
Tislattu vesi (ml)	200	199	190	199	190	199	190	195	199,75
Yhteensä (ml)	500	500	500	500	500	500	500	500	500

Peittauksen jätevesinäytteiden tutkimista jatkettiin vielä peittauksen neutralointi- ja passivointikäsitteilyn jätevesillä. Testattavana oli käsitelty ja käsittelemätön näyte. Nämä jätevedet sisälsivät ammoniakkivettä (24,5-prosenttista), sitruunahappoa ja vetyperoksidia. Käsitellylle näytteelle oli suoritettu pH:n säätö, saostus ja aktiivihilikäsitely. Testaus suoritettiin Taulukon 8 mukaan.

Taulukko 8. Neutralointi- ja passivointikäsitellyn jätevesinäytteet, missä näyte 6 on käsittelemättömän jätevesinäyte ja näyte 7 on käsitelty jätevesinäyte.

Mittalasi	1	2	3	4	5	6	7
	Kontrolli	Näyte 6	Näyte 6 10x	Näyte 7	Näyte 7 10x	Referenssi	Referenssi laimennos
Ammoniumty- pen kanta- liuos (ml)	50	50	50	50	50	50	50
Liete (ml)	250	250	250	250	250	250	250
ATU-liuos (ml)	0	0	0	0	0	5	0,25
Lisätty jä- tevesinäyte (ml)	0	1	10	1	10	0	0
Tislattu vesi (ml)	200	199	190	199	190	195	199,75
Yhteensä (ml)	500	500	500	500	500	500	500

Jätevesinäytteitä (näyte 3–7) päädyttiin pipetoimaan 1 ml:n ja 10 ml:n laimennoksilla. Tähän päädyttiin, kun ajateltiin puhdistamolle toimitettavien peittausjätevesien olevan noin 500 m³ ja puhdistamon tulovirtaaman olevan 250 000 m³ päivässä. Kun näytetilavuus on 500 ml, saadaan $(500 \text{ m}^3 / 250\,000 \text{ m}^3) * 500 \text{ ml} = 1 \text{ ml}$. Tästä tehtiin vielä kymmenkertainen annos, jotta nähdään inhibitio vertailuksi suuremmalla annoksella.

7.3.4 Nitrifikaation prosessihäiriön jätevesinäyte

Viikinmäellä heinäkuussa 2018 tapahtuneen nitrifikaation prosessihäiriön yhteydessä tulevasta jätevedestä otettiin talteen jätevesinäytteitä. Näytteistä analysoitiin häiriön hetkellä joitain haitta-aineita, mutta testeistä ei selvinnyt inhibition aiheuttajaa. Jätevesinäytteitä pakastettiin mahdollisia tulevaisuuden testauksia varten, ja pakastettu näyte päätettiin testata inhibitiotestillä. Näyte sulatettiin jääkaapissa ja se testattiin taulukon 9 mukaisesti. Jätevesinäyte on otettu Viikinmäen puhdistamon tulevasta jätevedestä häiriön alkamispäivänä 23.7.2018. Kerätty näyte on 24 tunnin kokoomanäyte, joka kerättiin, kun ammoniumtyppipitoisuuden huomattiin kääntyneen nousuun nitrifikaatiossa.

Taulukko 9. Koejärjestely kesän 2018 nitrifikaation häiriötilanteen jätevesinäytteelle.

Mittalasi	1	2	3	4	5	6	7
	Kontrolli					Referenssi	Referenssi laimennos
Ammoniumty- pen kanta- liuos (ml)	50	50	50	50	50	50	50
Liete (ml)	250	250	250	250	250	250	250
ATU-liuos (ml)	0	0	0	0	0	5	0,25
Lisätty jä- tevesinäyte (ml)	0	50	100	150	250	0	0
Tislattu vesi (ml)	200	150	100	50	0	195	199,75
Yhteensä (ml)	500	500	500	500	500	500	500
Ammonium- typpipitoisuus ennen inkubointia (mg/l)	48,4	49,8	52,8	51	58,4	40,2	43,8

Häiriön havaitsemishetkellä jäteveden ammoniumpitoisuus on ollut noin 36,3 mg/l. Koska testattava jätevesinäyte sisältää ammoniumia, on tärkeää mitata ammoniumpitoisuus kaikissa näytteissä aloitushetkellä ennen inkubointia. Näin saadaan laskettua todelliset inhibitioprosentit inkuboinnin jälkeen.

8 Tulokset

Tuloksia varten jokaisesta näytteestä analysoitiin ammoniumpitoisuudet inkuboinnin jälkeen kittitestillä. Reakzioille lasketaan inhibitioprosentti (kaava 1) kontrollinäytteen ammoniumpitoisuuden avulla, joka mitattiin ennen ja jälkeen inkuboinnin.

$$I_{NH_3} = \frac{P_I - P_e}{P_0 - P_e} * 100 \quad (1)$$

P_I on ammoniumin konsentraatio testatussa näytteessä inkuboinnin jälkeen (mg/l)

P_e on ammoniumin konsentraatio kontrollinäytteessä inkuboinnin jälkeen (mg/l)

P_0 on ammoniumin konsentraatio kontrollinäytteessä ennen inkubointia (mg/l).

Aiemmin todetun tiedon mukaan ATU:n referenssinäytteen tulisi inhiboida nitrifikaation bakteerien toimintaa lähes 100-prosenttisesti. Mikäli tuloksissa ATU:n referenssin tulos ei ole 100 % tämä on huomioitu tuloksia tarkasteltaessa. Tuloksiin on laskettu korjatut inhibitioprosentit, jolloin on oletettu ATU:n vaikutuksen olleen 100 %. Korjatut inhibitioprosentit laskettiin verrannon avulla (liite 4).

$$R_N = \left(\frac{P_0 - P_I}{MLSS/2} \right) / 4 \quad (2)$$

P_0 on ammoniumin konsentraatio kontrollinäytteessä ennen inkubointia (mg/l)

P_I on ammoniumin konsentraatio näytteessä inkuboinnin jälkeen (mg/l)

MLSS on aktiivilietteen kiintoainepitoisuus (mg/l).

Jokaiselle näytteelle lasketaan myös nitrifikaationopeus kaavalla 2 inkuboinnin jälkeen. Nitrifikaationopeuden laskemista varten tarvitaan aktiivilietteen kiintoainepitoisuus, joka saatiin Viikinmäen online-mittauksista ajalta, jolloin kyseisen testin aktiiviliete on kerätty. Nitrifikaationopeus kertoo, kuinka paljon ammoniumtyyppiä hapettuu aikayksikköä kohden.

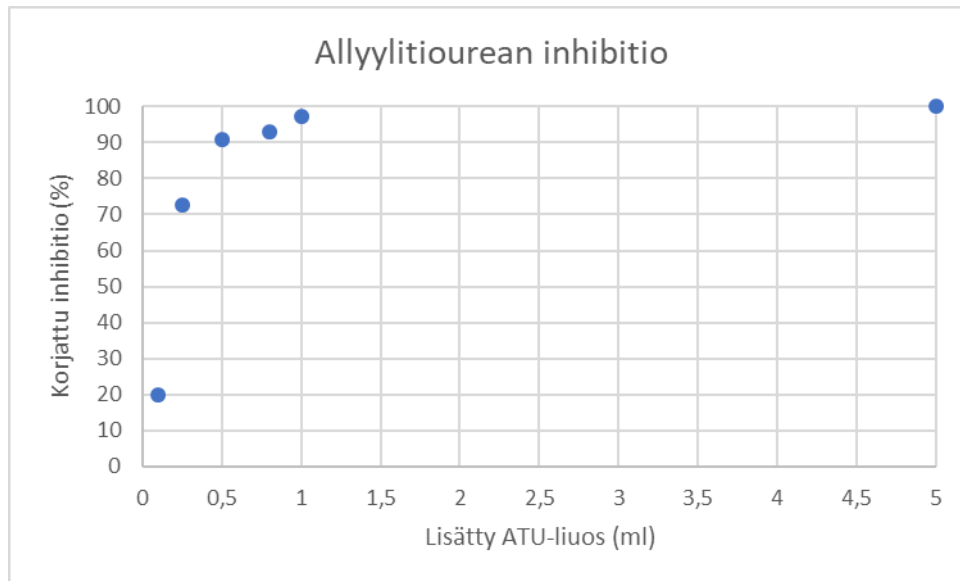
8.1 Allyylitiourea – tunnettu inhibiittori

Taulukossa 10 on nähtävillä ATU-liuoksella suoritettujen testien ammoniumpitoisuudet inkuboinnin jälkeen ja niistä lasketut inhibitioprosentit sekä nitrifikaationopeus. Kontrollinäytteessä ei tapahdu inhibitiota, joten sille ei voida laskea inhibitioprosenttia. Lisäksi laskettiin korjatut inhibitioprosentit referenssinäytteen avulla.

Taulukko 10. ATU-testauksen mitatut ammoniumpitoisuudet inkuboinnin jälkeen ja näistä lasketut inhibitioprosentit sekä nitrifikaationopeudet. Inhibitioprosenteista on laskettu korjattu inhibitioprosentti referenssinäytteen avulla.

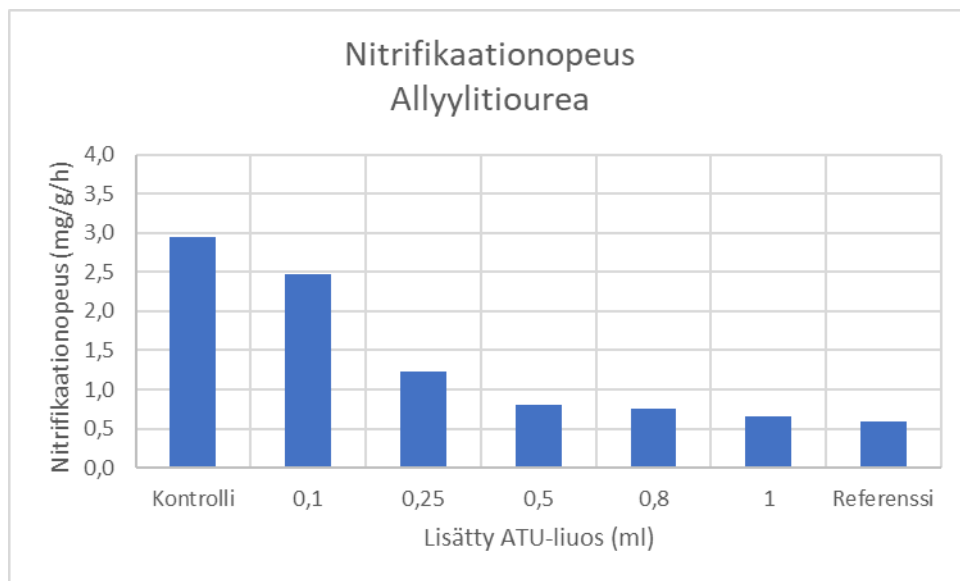
Mittalasi	1	2	3	4	5	6	7
	Kontrolli						Referenssi
Lisätty ATU-liuos (ml)	0	0,1	0,25	0,5	0,8	1	5
Ammoniumtyyppipitoisuus (mg/l)	33,8	36,9	45,1	47,9	48,2	48,9	49,3
Inhibitio (%)	-	16,0	58,2	72,7	74,2	77,8	79,9
Nitrifikaationopeus (mg/g/h)	2,9	2,5	1,2	0,8	0,8	0,7	0,6
Korjattu inhibitio (%)	-	20,0	72,8	91	92,9	97,4	100

Kuvassa 11 on esitettyä ATU:n inhibioiva vaikutus lisätyillä näytemäärillä. Kuvassa on käytetty korjattuja inhibitioprosentteja.



Kuva 11. Allyylitioureaan inhibitio suhteessa lisättyyn ATU-liuokseen. Suoritetun testin kokonaisnäytetilavuus oli 500 ml.

Kuvassa 12 on esitettyä allyylitioureaan ja kontrollinäytteen nitrifikaationopeudet.



Kuva 12. Allyylitioureaan ja kontrollinäytteen nitrifikaationopeudet.

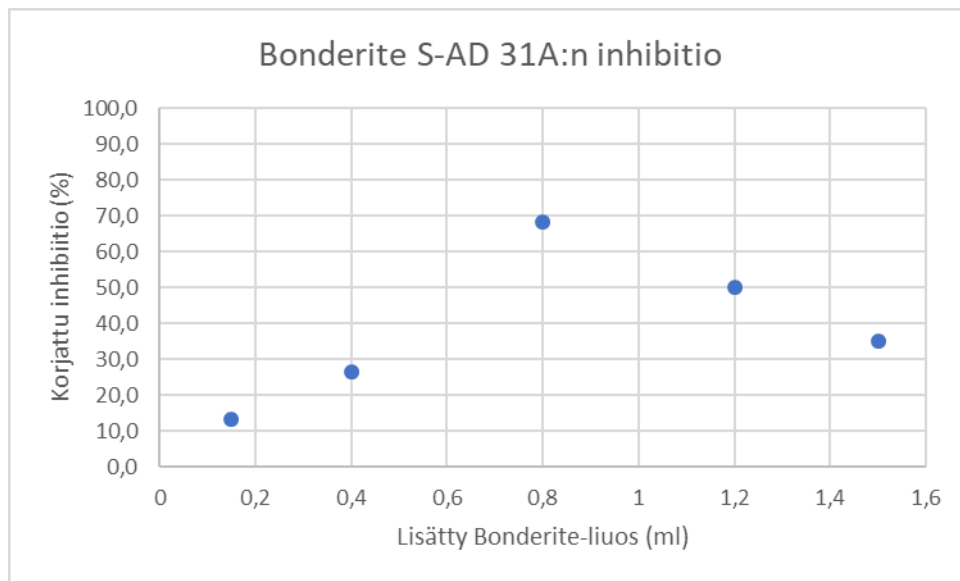
8.2 Peittausinhibiittorit

Taulukossa 11 on esitettyä peittausinhibiittori Bonderite S-AD 31A:n testauksen tulokset. Ammoniumpitoisuudet on mitattu neljän tunnin inkuboinnin jälkeen ja niistä on laskettu inhibitioprosentti ja nitrifikaationopeus. Lisäksi laskettiin korjatut inhibitioprosentit referenssinäytteen avulla.

Taulukko 11. Bonderite-testauksen mitatut ammoniumtyypipitoisuudet inkuboinnin jälkeen ja näistä lasketut inhibitioprosentit ja nitrifikaationopeudet. Inhibitioprosenteista on laskettu korjattu inhibitioprosentti referenssinäytteen avulla.

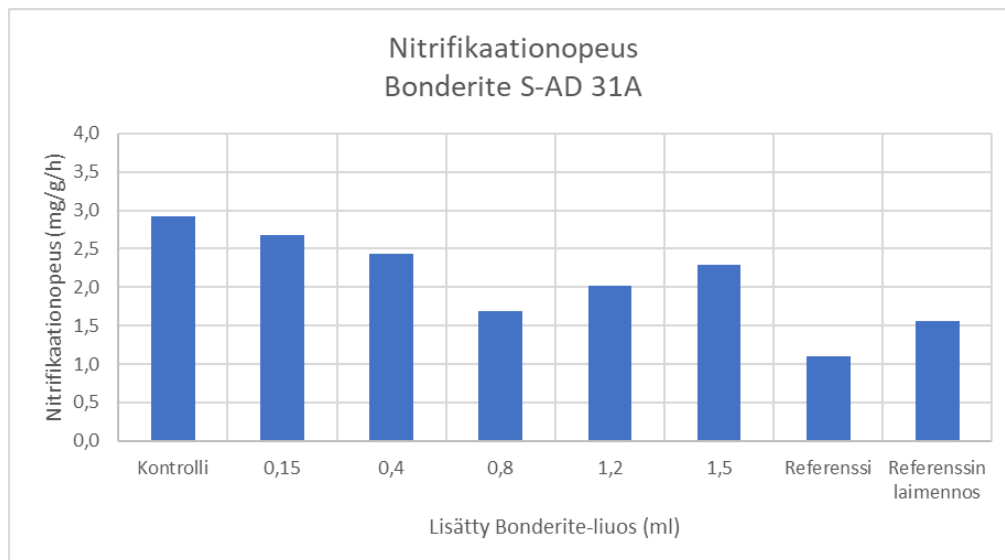
Mittalasi	1	2	3	4	5	6	7	8
	Kontrolli						Referenssi	Referenssi laimennos
Lisätty Bonderite-liuos (ml)	0	0,15	0,4	0,8	1,2	1,5	0	0
Ammoniumtyypipitoisuus (mg/l)	34,6	36,2	37,8	42,8	40,6	38,8	46,6	43,6
Inhibitio (%)	-	8,3	16,6	42,5	31,1	21,8	62,2	46,6
Nitrifikaationopeus (mg/g/h)	2,9	2,7	2,4	1,7	2,0	2,3	1,1	1,6
Korjattu inhibitio (%)	-	13,3	26,7	68,3	50,0	35,0	100	74,9

Kuvassa 13 on esitettyä Bonderiten inhiboiva vaikutus lisätyillä näytemäärillä. Kuvassa on käytetty korjattuja inhibitioprosentteja.



Kuva 13. Bonderiten inhibitio suhteessa lisättyyn Bonderite-liuokseen. Suoritetun testin kokonaisnäytetilavuus oli 500 ml.

Kuvassa 14 on esitettyä Bonderiten, kontrollinäytteen, referenssinäytteet ja referenssin laimennoksen nitrifikaationopeudet.



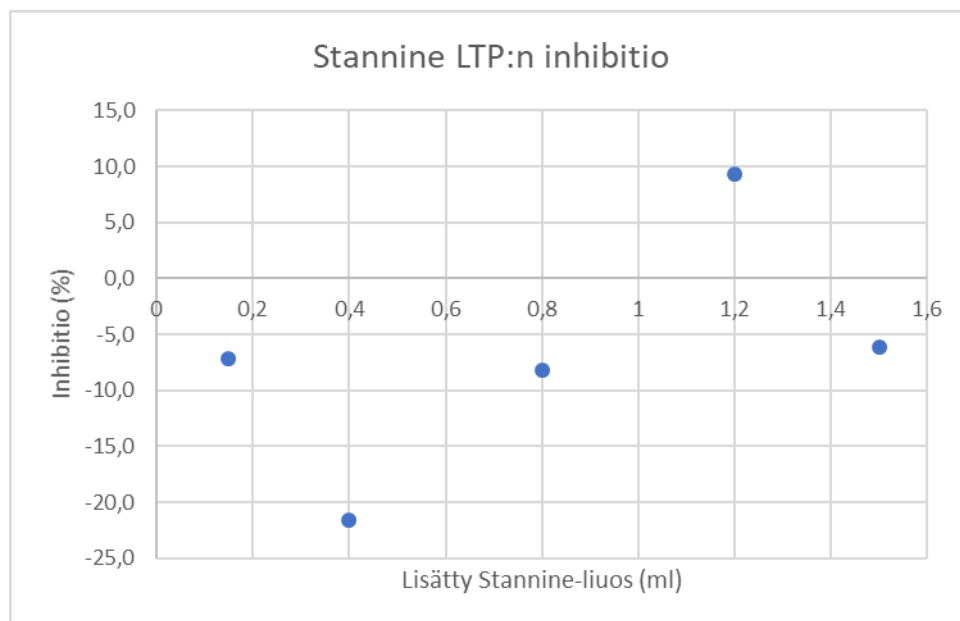
Kuva 14. Bonderite-testauksen nitrifikaationopeudet.

Taulukossa 13 on nähtävillä peittausinhibiittori Stannine LTP:n testauksen tulokset. Ammoniumpitoisuudet on mitattu neljän tunnin inkuboinnin jälkeen ja niistä on laskettu inhibitioprosentti ja nitrifikaationopeus. Stannine-testaus tehtiin veden kanssa, johon se ei kuitenkaan liennut vaan muodosti runsaasti hiutaleita. Tulosten perusteella hiutaloituminen on estänyt onnistuneen testauksen, joten korjattuja inhibitioprosentteja ei laskettu.

Taulukko 12. Stannine-testauksen mitatut ammoniumtyyppipitoisuudet inkuboinnin jälkeen ja näistä lasketut inhibitioprosentit ja nitrifikaationopeudet.

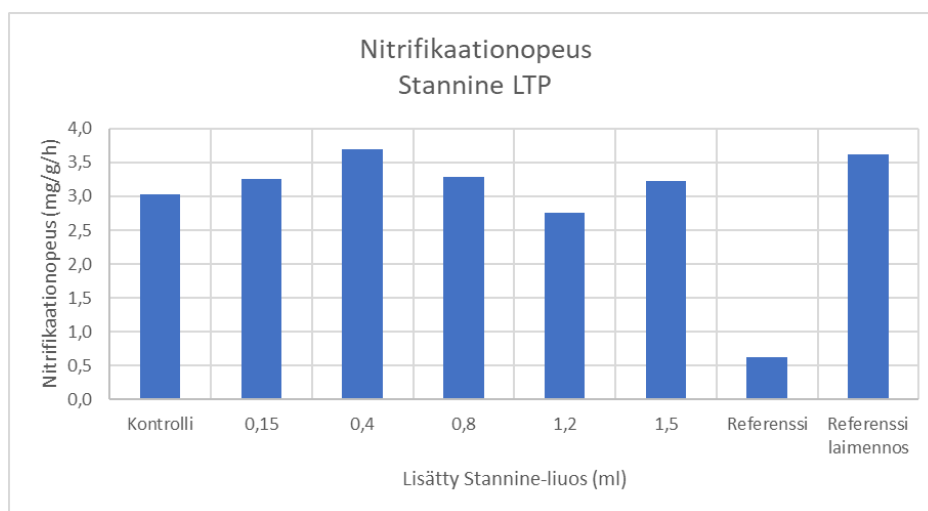
Mittalasi	1	2	3	4	5	6	7	8
	Kontrolli						Referenssi	Referenssi laimennos
Lisätty Stannine-liuos (ml)	0	0,15	0,4	0,8	1,2	1,5	0	0
Ammoniumtyyppipitoisuus (mg/l)	32,4	31,0	28,2	30,8	34,2	31,2	47,8	28,6
Inhibitio (%)	-	-7,2	-21,6	-8,2	9,3	-6,2	79,4	-19,6
Nitrifikaationopeus (mg/g/h)	3,0	3,3	3,7	3,3	2,8	3,2	0,6	3,6

Kuvassa 15 on esitettyä Stanininen inhibitio lisätyillä näytemäärillä.



Kuva 15. Stanninen inhibitio suhteessa lisättyyn Stannine-liuokseen. Suoritetun testin kokonaisnäytetilavuus oli 500 ml.

Kuvassa 16 on esitettyä Stanninen, kontrollinäytteen, referenssinäytteen ja referenssin laimennoksen nitrifikaationopeudet.



Kuva 16. Stannine-testauksen nitrifikaationopeudet.

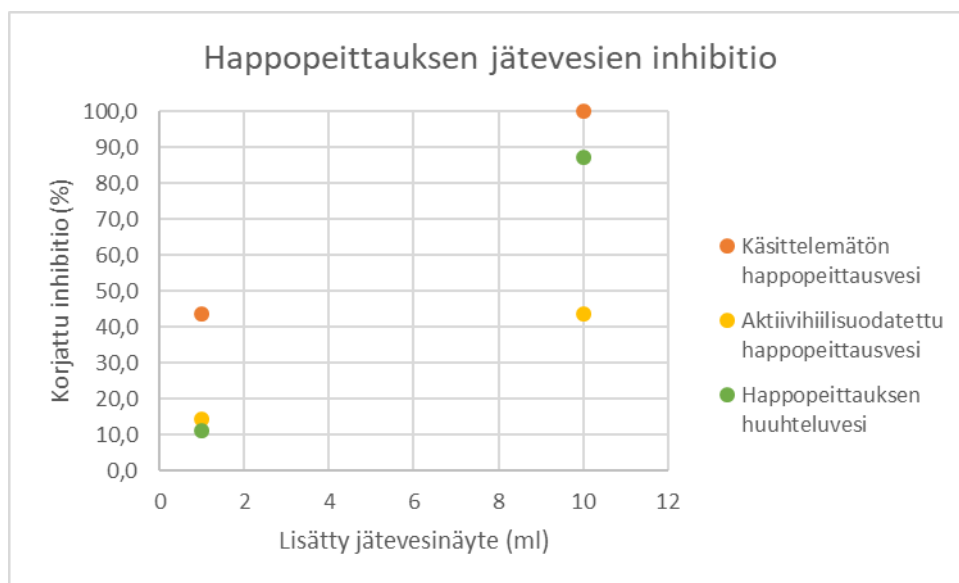
8.3 Peittauksen jätevesinäytteet

Taulukossa 13 on esitettyä happopeittauksen jätevesinäytteiden tulokset. Samalla linjalla oli testattavana käsittelemätön happopeittausvesi (näyte 3), aktiivihiilisuodatettu happopeittausvesi (näyte 4) ja happopeittauksen huuhteluvesi (näyte 5). Taulukosta on nähtävillä mitatut ammoniumtyyppipitoisuudet neljän tunnin inkuboinnin päätteeksi ja niistä lasketut inhibitioprosentit ja nitrifikaationopeudet. Lisäksi laskettiin korjatut inhibitioprosentit referenssinäytteen avulla.

Taulukko 13. Happopeittauksen jätevesinäytteiden tulokset, jossa näyte 3 on käsittelemätön happopeittausvesi, näyte 4 on aktiivihiiisuodatettu happopeittausvesi ja näyte 5 on happopeittauksen huuhteluvesi.

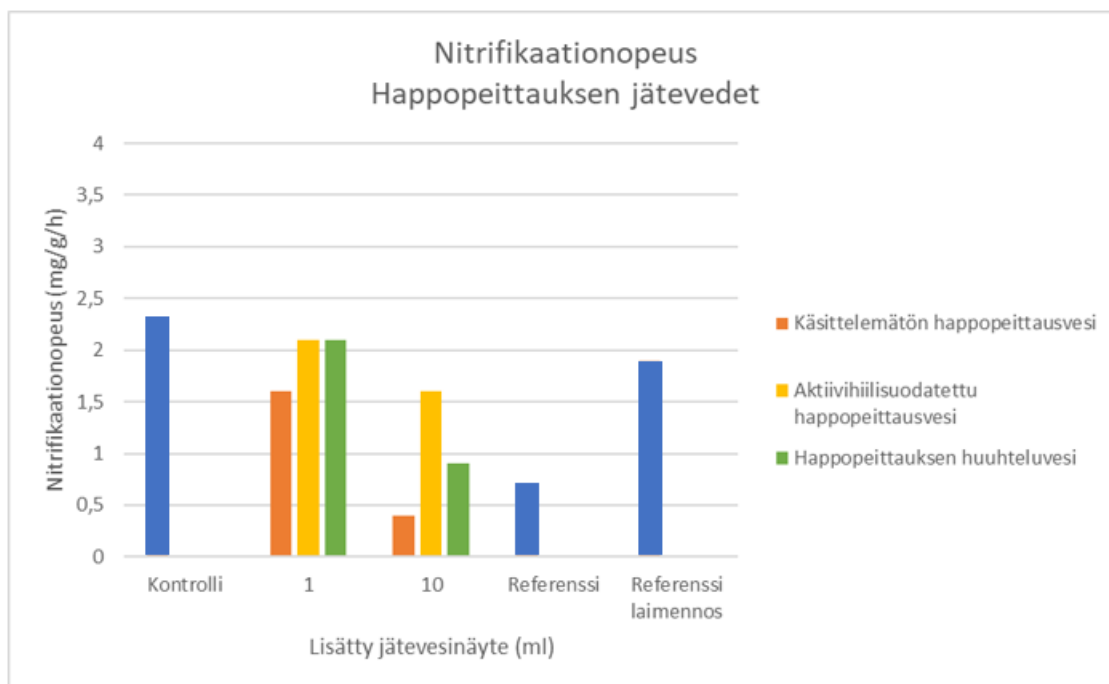
Mittalasi	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Kontrolli	Näyte 3	Näyte 3 10x	Näyte 4	Näyte 4 10x	Näyte 5	Näyte 5 10x	Referenssi	Referenssi laimennos
Lisätty jätevesinäyte (ml)	0	1	10	1	10	1	10	0	0
Ammoniumtyyppipitoisuus (mg/l)	37,4	42,8	52,0	39,2	42,8	38,8	48,2	49,8	40,6
Inhibitio (%)	-	30,9	83,4	10,3	30,9	8,0	61,7	70,9	18,3
Nitrifikaationopeus (mg/g/h)	2,3	1,6	0,4	2,1	1,6	2,1	0,9	0,7	1,9
Korjattu inhibitio (%)	-	43,6	yli 100	14,5	43,6	11,3	87,0	100	25,8

Kuvassa 17 on esitettyä testattujen happopeittauksen jätevesinäytteiden inhibitio lisätyille näytemäärille. Kuvassa on käytetty korjattuja inhibitioprosentteja.



Kuva 17. Happopeittauksen jätevesien inhibitio suhteessa lisättyihin jätevesinäytteisiin. Suoritetun testin kokonaisnäytetilavuus oli 500 ml.

Kuvassa 18 on esitettyä happopeittauksen jätevesien, kontrollinäytteen, referenssinäytteen ja referenssin laimennoksen nitrifikaationopeudet.



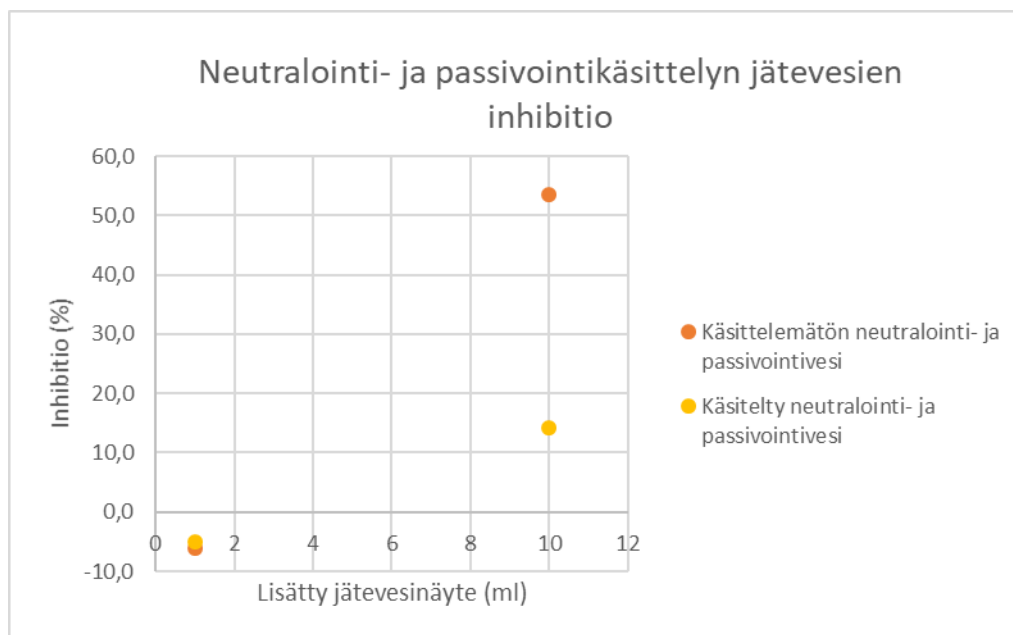
Kuva 18. Happopeittauksen jätevesinäytteiden testauksien nitrifikaationopeudet.

Peittauksien jätevesinäytteiden tutkimista jatkettiin vielä neutralointi- ja passivointikäsitely jätevesillä, joiden tulokset ovat nähtävillä taulukossa 14. Samalla mittauskerralla oli testattavana käsittelemätön ja käsitelty neutralointi- ja passivointikäsitely jätevesi. Taulukosta on nähtävillä mitatut ammoniumtyypipitoisuudet neljän tunnin inkuboinnin päätteeksi ja niistä lasketut inhibitioprosentit ja nitrifikaationopeudet. Neutralointi- ja passivointikäsitely jätevesille ei laskettu korjattuja inhibitioprosentteja, koska referenssinäytteen inhibitioprosentti oli poikkeuksellisen alhainen.

Taulukko 14. Neutralointi- ja passivointikäsittelyn jätevesinäytteiden tulokset, missä näyte 6 on käsittelemätön neutralointi- ja passivointikäsittelyn jätevesi ja näyte 7 on käsitelty neutralointi- ja passivointikäsittelyn jätevesi.

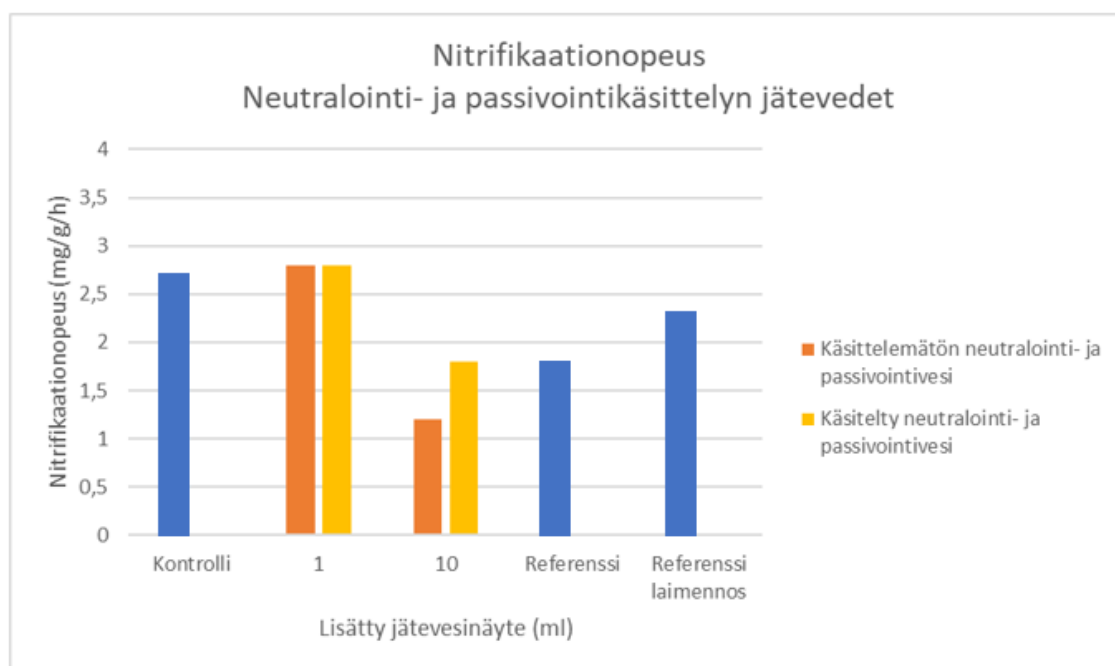
Mittalasi	1	2	3	4	5	6	7
	Kontrolli	Näyte 6	Näyte 6 10x	Näyte 7	Näyte 7 10x	Referenssi	Referenssi laimennos
Lisätty jätevesinäyte (ml)	0	1	10	1	10	0	0
Ammoniumtyppipitoisuus (mg/l)	35,0	33,8	45,6	34,0	37,8	41,6	37,4
Inhibitio (%)	-	-6,1	53,5	-5,1	14,1	33,3	12,1
Nitrifikaationopeus (mg/g/h)	2,7	2,8	1,2	2,8	2,3	1,8	2,3

Kuvassa 19 on nähtävillä neutralointi- ja passivointikäsittelyn jätevesinäytteiden inhibitio lisätyille näytemäärille.



Kuva 19. Neutralointi- ja passivointikäsittelyn jätevesien inhibitio suhteessa lisättyihin jätevesinäytteisiin. Suoritetun testin kokonaisnäytetilavuus oli 500 ml.

Kuvassa 20 on esitettyä neutralointi- ja passivointikäsitellyn jätevesien, kontrollinäytteen, referenssinäytteen ja referenssin laimennoksen nitrifikaationopeudet.



Kuva 20. Neutralointi- ja passivointikäsitellyn jätevesinäytteiden testauksen nitrifikaationopeudet.

8.4 Nitrifikaation prosessihäiriön jätevesinäyte

Taulukossa 15 on nähtävillä testatun nitrifikaation prosessihäiriön aikaisen jätevesinäytteen tulokset. Jätevesinäyte on kerätty 23.7.2018 Viikinmäen jätevedenpuhdistamon tulevasta jätevedestä, kun puhdistamolla havaittiin prosessihäiriö nitrifikaatiossa. Taulukosta 15 on nähtävillä myös lisätyn jätevesinäytteen määrä sekä mitatut ammoniumtyppipitoisuudet ennen ja jälkeen inkubointia.

Ennen inkubointia mitatuissa ammoniumtyppipitoisuuksissa huomataan, että näytteissä on suuremmat pitoisuudet kuin kontrollinäytteessä. Jos testattavalla näytteellä on suurempi alkupitoisuus kuin kontrollinäytteellä, voi loppupitoisuus testissä olla myös suurempi kuin kontrollinäytteessä, jonka perusteella kaava osoittaa laskettaessa inhibitiota. Jotta inhibitioprosentti saadaan laskettua oikein, ensin laskettiin korjattu loppupitoisuus testissä.

Korjattu loppupitoisuus laskettiin: pitoisuus kontrollissa ennen inkubointia (mg/l) - (pitoisuus testissä ennen inkubointia (mg/l) - pitoisuus testissä inkuboinnin jälkeen (mg/l)). Korjattujen loppupitoisuuksien avulla laskettiin inhibitioprosentti kaavalla 3.

$$I_{NH_3} = \frac{P_k - P_e}{P_m} * 100 \quad (3)$$

P_k on korjattu loppupitoisuus testissä (mg/l)

P_e on ammoniumin konsentraatio kontrollinäytteessä inkuboinnin jälkeen (mg/l)

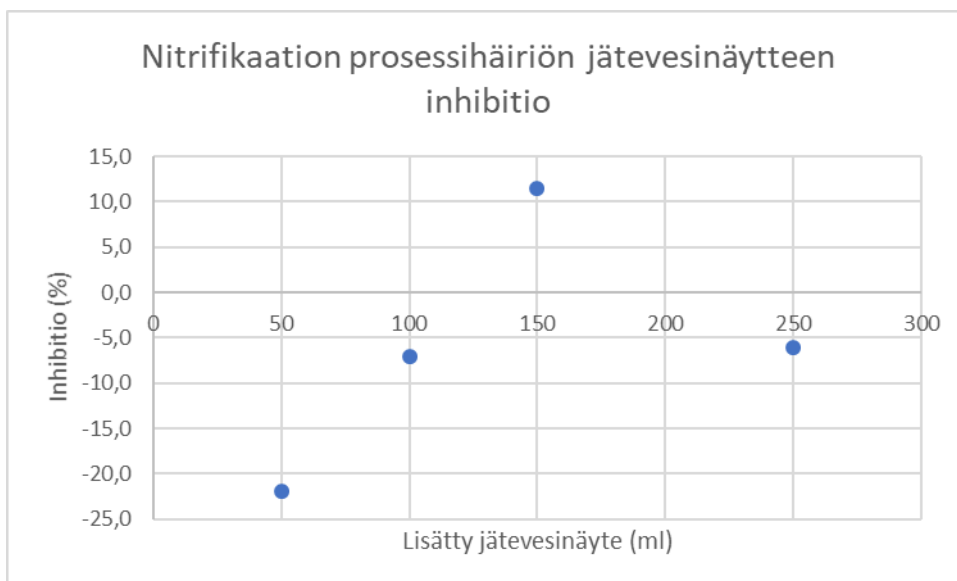
P_m on ammoniumin muutos kontrollinäytteessä ennen ja jälkeen inkubointia (mg/l).

Korjatut loppupitoisuudet ja näiden avulla lasketut inhibitioprosentit, sekä nitrifikaationopeus ovat nähtävillä taulukossa 15.

Taulukko 15. Nitrifikaation prosessihäiriön jätevesinäytteen mitatut ammoniumpitoisuudet ennen inkubointia ja sen jälkeen. Näiden avulla on laskettu testin korjattu loppupitoisuus, inhibitioprosentti ja nitrifikaationopeus.

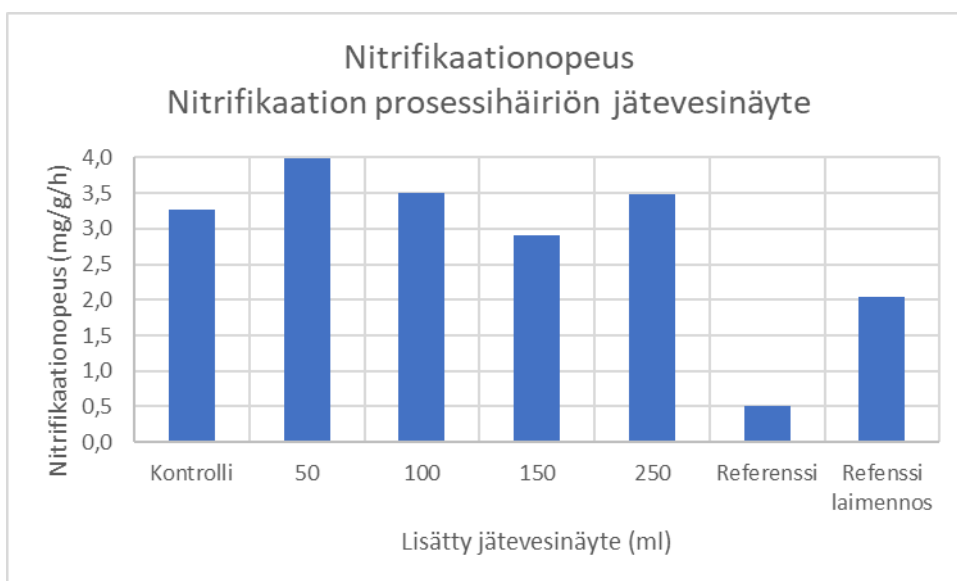
Mittalasi	1	2	3	4	5	6	7
	Kontrolli					Referenssi	Referenssi laimennos
Lisätty jätevesinäyte (ml)	0	50	100	150	250	0	0
Ammoniumtyypipitoisuus ennen inkubointia (mg/l)	48,4	49,8	52,8	51	58,4	40,2	43,8
Ammoniumtyypipitoisuus inkuboinnin jälkeen (mg/l)	25,6	22,0	28,4	30,8	34,2	36,6	29,6
Korjattu loppupitoisuus testissä (mg/l)	-	20,6	24	28,2	24,2	44,8	34,2
Inhibitio (%)	-	-21,9	-7,0	11,4	-6,1	84,2	37,7
Nitrifikaationopeus (mg/g/h)	3,3	4,0	3,5	2,9	3,5	0,5	2,0

Kuvassa 21 on esitettyä nitrifikaation prosessihäiriön jätevesinäytteen inhibitio testatuilla näytemäärillä. Inhibitioprosentti on laskettu testin korjattujen loppupitoisuuksien avulla.



Kuva 21. Nitrifikaation prosessihäiriön jätevesinäytteen inhibitio suhteessa lisättyihin näytemääriin. Suoritetun testin kokonaisnäytetilavuus oli 500 ml.

Kuvassa 22 on esitettyä nitrifikaation prosessihäiriön jätevesinäytteiden, kontrollinäytteen, referenssinäytteen ja referenssin laimennoksen nitrifikaationopeudet.



Kuva 22. Nitrifikaation prosessihäiriön jätevesinäytteen testauksen nitrifikaationopeudet.

9 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset

Tulosten tarkastelussa on käytetty korjattuja inhibitioprosentteja. Poikkeuksena on neutralointi- ja passivointikäsitellyn jätevesien testaus, joille ei voitu laskea korjattuja inhibitioprosentteja matalan referenssinäytteen inhibition vuoksi.

9.1 Allyylitiourea – tunnettu inhibiittori

ATU-testauksen tulokset osoittavat hyvin allyylitioureaan inhihoivan vaikutuksen jäteveden nitrifioiville bakteereille. Pienimmällä lisätyllä ATU-näytteellä (0,1 ml) havaittiin 20 %:n inhibitio, joka suurella jätevedenpuhdistamolla aiheuttaisi jo merkittävän häiriön typpenpoistossa. ATU:n inhibitio kasvoi jyrkästi, sillä seuraavalla lisätyllä näytemäärällä (0,25 ml) inhibitioprosentti oli jo 72,8 % ja yhden millilitran lisäyksellä ATU inhihoi nitrifioivien bakteerien toimintaa jo lähes 100-prosenttisesti. Testin perusteella allyylitiourea vaikuttaa merkittävästi nitrifikaation toimintaan, eikä sitä saa johtaa viemäriin. Myös muihin tioureaa sisältäviin yhdisteisiin tulee suhtautua varauksella.

Paggan ym. [2006] mukaan 0,4–0,7 mg/l pitoisuus allyylitioureaa aiheuttaa 50 %:n inhibition. Suoritetussa testissä 0,25 millilitran lisäyksellä allyylitioureaan konsentraatio oli 0,58 mg/l, mikä aiheutti 72,8 %:n inhibition. Tulos on hieman suurempi kuin kirjallisuuden antama arvo, mutta osoittaa yhdenmukaisuutta tuloksien välillä ja tarkkuuden katsotaan olevan riittävä arvioimaan inhihoivia vaikutuksia. Samassa Paggan ym. [2006] suorittamassa testissä myös tioureaalle saatiin 50-prosenttisesti inhihoiva vaikutus jo pitoisuudella 0,1–0,2 mg/l, mikä osoittaa tioureaan ja mahdollisesti tioureaa sisältävien yhdisteiden haitallisuuden nitrifikaatiolle.

9.2 Peittausinhiittorit

Seuraava inhibitiotesti suoritettiin peittauksen inhiittoreille, Bonderite S-AD 31A:lle ja Stannine LTP:lle. Inhiittoreista tehtiin stokkiliuokset, joista tehtiin sopiva laimennos-sarja testaukselle. Ensimmäinen testi suoritettiin peittauksissa käytettävällä inhiittorilla Bonderitella. Pienimmällä lisätyllä näytemäärällä (0,15 ml) saatiin 13,3 %:n inhibitio. Suurin inhibitio (68,3 %) saatiin, kun Bonderite-liuosta oli lisätty 0,8 ml. Tämän jälkeen

lisätyillä 1,2 millilitralla ja 1,5 millilitralla Bonderiten inhibitio laski 50,0 %:iin ja 35,0 %:iin, jotka ovat kuitenkin puhdistamolla merkittäviä inhibitioita. Bonderite-testauksessa oli havaittavissa vaahdon muodostumista mittalaseissa 4–6 (lisätyt näytemäärät 0,8 ml, 1,2 ml ja 1,5 ml), joten vaahtoamisella on voinut mahdollisesti olla vaikutusta tuloksiin.

Inhibiittori Stanninen testauksissa vaikeuksia tuotti sen liukenemattomuus. Stanninea yritettiin ensin liuottaa veteen, mutta se muodosti runsaasti hiutaleita. Myöhemmin selvisi Stanninen käyttöturvallisuustiedotteesta, että se on veteen lähes liukenematon. Stanninea yritettiin liuottaa myöhemmin suolahappoon ja sitruunahappoon, mutta tämä ei tuottanut tulosta. Stanninen inhibiititestaus suoritettiin kuitenkin storkiliuoksella, jossa Stanninea oli lisätty veden sekaan. Stanninen hiutaleisuus ja liuoksen epätasainen pitoisuus ovat vaikuttaneet testin tulokseen, jonka osoittavat taulukon 12 ja kuvan 15 epätasaiset tulokset. Tämän suoritettujen testauksien perusteella ei voida antaa luotettavaa tietoa inhibiittori Stanninen vaikutuksista nitrifikaatiolle. Stanninen inhibition vaikutuksen testauksia tulee jatkaa niin, että inhibiittori liuotetaan vähintään 60 asteiseen sitruunahappoon, jolloin Stannine saadaan todennäköisesti liukenemaan ja testaukset voidaan suorittaa. Tähän testaukseen tulee lisätä myös sitruunahappokontrolli, jotta saadaan tietää kuinka paljon itse sitruunahappo vaikuttaa inhibitioon.

9.3 Peittauksen jätevesinäytteet

Peittauksen jätevesinäytteillä suoritettiin kaksi testikertaa, joista ensimmäisellä oli testattavana happopeittauksen jätevedet. Testattavana oli käsittelemätön happopeittausvesi, aktiivihiihluodatettu happopeittausvesi ja happopeittauksen huuhteluvesi. Lisätty näytemäärä kullekin näytteelle oli 1 ml ja 10 ml.

Käsittelemätön happopeittausvesi antoi suurimman inhibitioprosentin kummallakin näytemäärällä. Pienemmällä lisätyllä näytemäärällä, jonka oletettiin parhaiten vastaavan puhdistamolle todellisuudessa saapuvaa jätevesimäärää, happopeittausveden inhibitio oli 43,6 %. 10-kertaisella annoksella inhibitio oli suurempi kuin referenssinäytteessä, jonka takia inhibitio on yli 100 %. Aktiivihiihluodatettu happopeittausvesi antoi odotetusti matalammat inhibitioprosentit kuin käsittelemätön happopeittausvesi. Yhden millilitran lisäys aktiivihiihluodatettua happopeittausvettä antoi 14,5 %:n inhibition, joka on huomattava.

tavasti matalampi kuin käsittelemättömän happopeittausveden tulos, joten voidaan todeta aktiivihillisuodatuksen alentavan hyvin inhiboivaa vaikutusta. Happopeittauksen huuhteluvesi antoi yhden millilitran lisäyksellä 11,3 %:n inhibition, mutta 10 millilitran lisäyksellä jopa 87,0 %:n inhibition. Näytelisäyksien inhibitioiden ero on suurempi kuin muilla näytteillä.

Seuraavalla testikerralla testattiin käsittelemätön ja käsitelty neutralointi- ja passivointikäsittelyn jätevesinäyte. Kummallekin näytteelle saatiin yhden millilitran lisätyllä näytemäärällä negatiivinen inhibitioprosentti, mikä kertoo, että näyte ei mahdollisesti aiheuttaisi inhibitiota. Kuitenkin 10-kertaisella näytemäärällä inhibitio oli käsittelemättömällä näytteellä 53,5 % ja käsitellyllä näytteellä 14,1 %. Huomattavaa kuitenkin on, että testauksessa referenssinäytteellä on ollut merkillisen alhainen inhibitioprosentti (33,3 %). Kaikissa muissa suoritetuissa testauksissa referenssinäytteen inhibitio on ollut usein yli 70 %, joten tämän testauksen tuloksiin tulee suhtautua varauksella, eikä luotettavia tuloksia voida todeta. Neutralointi- ja passivointikäsittelyn näytteille ei myöskään voitu laskea korjattuja inhibitioprosentteja alhaisen referenssinäytteen tuloksen perusteella. Mikäli inhibitiotestauksissa ilmenee poikkeuksellisen alhainen inhibitioprosentti referenssinäytteessä, tulisi testauksen uudelleensuoritusta harkita.

9.4 Nitrifikaation prosessihäiriön jätevesinäyte

Viimeiseksi testattiin jätevesinäyte heinäkuulta 2018, kun Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla oli havaittu vakava prosessihäiriö nitrifikaatiossa, joka pysäytti nitrifikaation toiminnan kokonaan. Näytettä säilytettiin pakastimessa, ja se otettiin jääkaappiin sulamaan kaksi päivää ennen inhibitiotestauksen suoritusta.

Ennen inkubointia mitatuista ammoniumtyppipitoisuuksista huomataan, että pitoisuudet eivät ole linjassa lisättyjen jätevesinäytteiden kanssa. Tämän voi huomata näytteestä, johon lisättiin 100 ml jätevettä mutta siitä mitattiin suurempi ammoniumtyppipitoisuus kuin näytteestä, johon lisättiin 150 ml jätevettä. Lisäksi referenssinäytteistä on mitattu matalammat ammoniumtyppipitoisuudet kuin kontrollinäytteestä, vaikka näiden pitäisi oletetusti olla saman suuruiset. Mittausten perusteella voidaan olettaa testissä tapahtuneen virhe näytteiden annostelussa tai alkupitoisuuksien mittauksessa, joka vaikuttaa tämän testin tuloksiin.

Tuloksien perusteella jätevesinäyte ei osoita inhibitiota. Tuloksiin voi vaikuttaa se, että jätevesinäyte kerättiin tulevasta jätevedestä silloin, kuin huomattiin ammoniumtyppipitoisuuden nousseen puhdistusprosessin loppupäässä, jonne on useamman tunnin viive. Näytteen keruu on voinut olla tässä tapauksessa myöhässä, ja kerätyssä näytteessä ei välttämättä ole ollut inhiboivaa ainetta enää jäljellä. Tässä tapauksessa voidaan olettaa inhiboivan aineen tulleen lyhyen ajan sisällä ja olleen kertaluontoinen päästö. Lisäksi ei voida tietää kuinka pakastus ja sen sulatus on vaikuttanut jätevesinäytteeseen.

9.5 Valitun inhibitiotestin soveltuvuus

Tämän työn yhtenä päätavoitteena oli selvittää, kuinka standardoitu inhibitiotesti voitaisiin Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla suorittaa ja saadaanko sillä tuloksia testattujen näytteiden inhiboivasta vaikutuksesta. Valittu inhibition testausmenetelmä, standardi ISO 9509, osoittautui soveltuvaksi jätevedenpuhdistamolla toteutettavaan inhibitiotestauksen suoritukseen. Menetelmä oli mahdollista toteuttaa valmiiksi Viikinmäestä löytyvillä välineillä, eikä koejärjestely vaatinut erillisiä hankintoja.

Testimenetelmän onnistumisesta kertoo allyyliurealla tehdyn testin tulokset, koska kirjallisuuden perusteella tiedettiin ATU:n aiheuttavan huomattavaa inhibitiota ja tämä näkyi suoritettujen testauksien tuloksissa. Suoritettavien testauksien onnistumista voidaan arvioida referenssinäytteen antaman inhibition perusteella. Jos inhibitio on ollut testauksessa matala, tulee tuloksiin suhtautua kriittisesti ja mahdollisuuksien mukaan suorittaa testi uudelleen. Jos taas testattavien näytteiden laimennoksien tulosten välillä on suuria eriävyyksiä, tulisi testin suorittamista harkita myös uudelleen.

Viimeisenä suoritettussa prosessihäiriön jätevesinäytteen testauksessa huomattiin ammoniumtyppipitoisuuksien välillä eroa kontrollinäytteessä ja referenssinäytteessä, joiden pitoisuuksien pitäisi oletuksien mukaan olla samaa luokkaa. Koska muissa suoritetuissa testauksissa mitattiin vain kontrollinäytteen pitoisuus ennen inkubointia, ei voida tietää mikä ammoniumtyppipitoisuus on todellisuudessa ollut referenssinäytteessä. Alkupitoisuuksien erot voivat todellisuudessa vaikuttaa nitrifikaationopeuteen, mitä ei ole nyt voitu ottaa huomioon.

Kirjallisuuden ja suoritettujen testien tulokset osoittivat kuitenkin riittävää tarkkuutta, jonka perusteella saadaan tärkeää tietoa siitä, aiheuttaako yhdiste inhibitiota vai ei. Testauksien perusteella voidaan katsoa menetelmän soveltuvan Viikinmäen jätevedenpuhdistamon käyttöön ja sitä aiotaan jatkossa hyödyntää inhiboivien näytteiden tutkimiseen.

10 Yhteenveto

Tämän insinööriyön tavoitteena oli kartoittaa eri aineiden ja yhdisteiden vaikutusta jätevedenpuhdistuksen nitrifikaatioprosessin inhibitioon. Tutkittavina yhdisteinä oli etenkin voimalaitosten peittauksessa käytettävät tioureaa sisältävät yhdisteet, koska niiden on aikaisemmin todettu aiheuttavan nitrifikaation häiriöitä. Kokeellisessa osassa haluttiin selvittää, kuinka standardoituihin menetelmiin perustuvan inhibitiotestauksen suoritus jätevedenpuhdistamolla onnistuu.

Työn kirjallisessa osuudessa käsiteltiin nitrifikaatiota, sekä HSY:lla aikaisemmin tapahtuneiden nitrifikaation prosessihäiriöiden syitä ja seurauksia. Lisäksi kartoitettiin nitrifikaation inhibition menetelmiä, inhibitiota aiheuttavia yhdisteitä ja peittauksen perusteita. Kokeellinen inhibitiotesti suoritettiin standardin ISO 9509 pohjalta. Inhibitiotestillä testattiin allyylitioureaa, peittauksen inhibiittoreiden, peittauksen jätevesinäytteiden ja aikaisemman nitrifikaation prosessihäiriön jätevesinäytteen vaikutuksia nitrifioiville bakteereille.

Nitrifikaatio on jätevedenpuhdistuksen herkimpiä osa-alueita, jonka bakteerien toimintaan voi vaikuttaa epäsuotuisat kasvuolosuhteet tai lukuisat myrkylliset yhdisteet. Nitrifikaation inhibition ilmetessä sen aiheuttanutta tekijää voi olla vaikeaa tunnistaa, mutta yleensä inhiboivat yhdisteet ovat peräisin teollisuuden jätevesistä. Inhiboivien yhdisteiden vaikutukseen vaikuttaa muun muassa yhdisteen konsentraatio jätevedessä ja sen biohajoavuus. Inhiboiva vaikutus voi ilmetä lyhytaikaisena nitrifikaatiokapasiteetin heikkenemisenä, tai nitrifioivat bakteerit voivat kuolla kokonaan, jolloin vaikutus on pitkäaikaisempi ja huomattavasti vakavampi häiriö jätevedenpuhdistamolla.

Standardin pohjalta suoritettu inhibitiotesti voitiin todeta soveltuvaksi, koska allyylitioureaalla tehdyn testauksen tulokset vastasivat kirjallisuudessa raportoituja tuloksia. Menetelmän käytössä havaittiin kuitenkin muutama virhelähde, kuten liuoksen liukenemattomuus tai näytteiden voimakas vaahtoaminen testin aikana, joka voi vaikuttaa tulosten luotettavuuteen. Inhibitiotestien tuloksia tarkasteltaessa havaittiin myös matalaa inhibitiota referenssinäytteessä ja tutkittavan näytteen laimennoksien välistä epävarmuutta. Edellä mainittuja virhelähteitä ja epävarmuuksia havaittaessa testin tuloksiin tulee suh-

tautua kriittisesti ja mahdollisuuksien mukaan toistaa testi uudelleen. Viimeisenä suoritettussa jätevesinäytteen testauksessa havaittiin myös ammoniumtyypen pitoisuseroja näytteiden välillä mitä aikaisemmissa testeissä ei mitattu. Erot voivat todellisuudessa vaikuttaa nitrifikaationopeuteen, mitä tässä testissä ei otettu huomioon.

Jotta nitrifikaation häiriöiltä voitaisiin tulevaisuudessa välttyä, on tärkeää, että puhdistamolla olisi olemassa keino jätevesinäytteiden inhibition tutkimiseen ennen jätevesien johtamista viemäriverkoston. Standardin menetelmä soveltui hyvin näytteiden inhibitiivikutuksien testaamiseen, ja sen suoritus pystyttiin helposti toteuttamaan Viikinmäen jätevedenpuhdistamolla. Menetelmää tullaan jatkossa hyödyntämään inhiboivien näytteiden testaukseen ja tuloksien perusteella voidaan tehdä päätöksiä siitä, voidaanko jätevesiä laskea viemäriverkkoon ilman, että ne aiheuttavat haittaa nitrifikaatiolle.

Lähteet

Aspelin, Vidar & Ekholm, Jennifer. 2017. Inhibition of Nitrification in Industrial Wastewater - Identification of Sources. Master Thesis. Lund University. <<http://lup.lub.lu.se/luur/download?func=downloadFile&recordId=8919869&fileId=8919875>>. Luettu 21.11.2018.

BEROL DGR 81. 2016. Käyttöturvallisuustiedote. Akzo Nobel Surface Chemistry AB. Versio 3. Luettu 20.12.2018.

BONDERITE S-AD 31 A. 2015. Käyttöturvallisuustiedote. KTT-no: 48529. Henkel. Luettu 20.12.2018.

Castrén, Johanna; Korhonen, Riikka; Kuokkanen, Anna; Lallukka, Samppa; Lehtinen, Eija & Urho, Aninka. 2016. Jätevedenpuhdistus pääkaupunkiseudulla 2015 – Viikkinmäen ja Suomenojan puhdistamot. Helsinki: Edita Prima Oy. s. 4–69. <https://www.hsy.fi/sites/Esitteet/EsitteetKatalogi/Julkaisusarja/4_2016_jatevedenpuhdistus.pdf>. Luettu 5.11.2018.

Delgado Vela, Jeseth; Dick, Gregory J. & Love, Nancy G. 2018. Sulfide inhibition of nitrite oxidation in activated sludge depends on microbial community composition. *Water Research* 138. s. 241-249. <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29604576>>. Luettu 4.2.2019.

Dong-Jin, Kim; Dong-Ig, Lee; Gi-Cheol, Cha & Jurg, Keller. 2008. Analysis of Free Ammonia Inhibition of Nitrite Oxidizing Bacteria Using a Dissolved Oxygen Respirometer. *Environmental Engineering Research* Vol. 13, No.3. s. 125-130. <<http://www.eeer.org/upload/eeer-13-3-125-.pdf>>. Luettu 3.12.2018.

Graan, Marina; Kuokkanen, Anna; Lallukka, Samppa; Lehtinen, Eija; Rossi, Laura & Urho, Aninka. 2018. Jätevedenpuhdistus pääkaupunkiseudulla 2017 – Viikkinmäen ja Suomenojan puhdistamot. Helsinki: Edita Prima Oy. s. 4–72. <https://www.hsy.fi/sites/Esitteet/EsitteetKatalogi/Julkaisusarja/1_2018-jatevedenpuhdistus-paakaupunkiseudulla-2017.pdf>. Luettu 6.11.2018.

Hirvonen, Jouni. 2012. Kaasujäähdyttimen ja kaasukattilan peittäus. Opinnäytetyö. Kymenlaakson ammattikorkeakoulu. <http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/45026/Hirvonen_Jouni.pdf?sequence=3&isAllowed=y>. Luettu 7.11.2018.

Hooper, Alan B. & Terry, Kathleen R. 1973. Specific Inhibitors of Ammonia Oxidation in Nitrosomonas. *Journal of Bacteriology*. s. 480. <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC246273/?page=1>>. Luettu 3.12.2018.

Huhtinen, Markku; Kettunen, Arto; Nurminen, Pasi & Pakkanen, Heikki. 2000. Höyrykattilatekniikka. Helsinki: Oy Edita Ab.

Jönsson, Karin. 2001. Inhibition of Nitrification in Municipal Wastewater – Sources, Effects, Evaluation and Remedies. Sweden, Lund: Bloms I Lund Tryckeri AB.

Kapoor, Vikram; Elk, Michael; Li, Xuan; Impellitteri, Christopher A. & Santo Doming, Jorge W. 2016. Effects of Cr(III) and Cr(VI) on nitrification inhibition as determined by SOUR, function-specific gene expression and 16S rRNA sequence analysis of wastewater nitrifying enrichments. *Chemosphere* 147. s. 362.
<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26774300>>. Luettu 4.2.2019.

Karlström, Linda. 2018. Viikinmäen jätevedenpuhdistamo. Inhibitotestauksien suoritus. Kuvattu ajalla 10.12.2018 – 20.12.2018.

Karttunen, Erkki. 2004. RIL 124-2 Vesihuolto II. Suomen Rakennusinsinöörien Liitto RIL ry. Vammalan Kirjapaino Oy.

Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa 1. 1996. Suomen Galvanotekninen yhdistys. Saarijärvi: Gummerus Kirjapaino Oy.

Korroosiokäsikirja. 2008. Kunnossapitoyhdistys ry. Helsinki: KP-Media Oy.

Kyrölä, Sonja. 2018. Waste Water Treatment Costs Caused by Boiler Pre-operational Chemical Cleaning. Master of Science Thesis. Tampere University of Technology.
<<https://dspace.cc.tut.fi/dpub/bitstream/handle/123456789/26539/Kyrola.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Luettu 22.1.2019.

Laitinen, Jyrki; Nieminen, Jenni; Saarinen, Risto & Toivikko, Saijariina. 2014. Yhdyskuntien jätevedenpuhdistamot. Ympäristöministeriö 3/2014. Helsinki: Edita Prima Oy.
<https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/43199/SY_3_2014.pdf?sequence=1>. Luettu 21.11.2018.

Metcalf & Eddy. 2003. Wastewater Engineering, Treatment and Reuse. 4th edition. McGraw-Hill Companies, Inc.

Nitrification in Wastewater Treatment Plants. Bioscience, Inc. Verkkodokumentti.
<<https://www.bioscienceinc.com/wp-content/uploads/2016/03/Nitrification-Ammonia-Oxidation-in-Wastewater-Treatment-Plants-1.pdf>>. Luettu 28.11.2018.

Nylund, Tim. Toimitusjohtaja. Enerkem Oy. Helsinki. Keskustelut 3.11.2018 ja 16.1.2019.

Online-mittaukset. 2018. Viikinmäen jätevedenpuhdistamon sisäiset mittaukset. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY.

Pagga, Udo; Bachner, Jurgen & Strotmann, Uwe. 2006. Inhibition of nitrification in laboratory tests and model wastewater treatment plants. *Chemosphere* 65, Issue 1. s. 1-

8. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565350600316X>>. Luettu 30.11.2018.

Petlane, Mapaseka. 2005. Nitrification Inhibition Assessment of Industrial Effluents and Influent to Amanzimtoti Wastewater Treatment Plant. Master of Science Thesis. University of KwaZulu Natal. <<https://core.ac.uk/download/pdf/70399428.pdf>>. Luettu 22.11.2018.

Puhdistamme jätevedet tehokkaasti. 2018. Verkkodokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY. <<https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/jatevedenpuhdistus/Sivut/default.aspx>>. Luettu 8.11.2018.

SFS-EN ISO 8192. 2007. Water quality - Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge for carbonaceous and ammonium oxidation. 2. painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. s. 1-21. Luettu 27.11.2018.

SFS-EN ISO 9509. 2006. Water quality - Toxicity test for assessing the inhibition of nitrification of activated sludge microorganisms. 2. painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. s. 1-12. Luettu 27.11.2018.

Shields, Kevin J. 2004. Chemical Cleaning of Fossil Power Station Steam Generators; Past, Present and Future. Verkkodokumentti. <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=14BAE53DFF24CED22EEE1B6027EFE6A5?doi=10.1.1.556.879&rep=rep1&type=pdf>>. Luettu 9.11.2018.

STANNINE LTP. 2013. Käyttöturvallisuustiedote. Rhodia UK Ltd. Luettu 20.12.2018.

Sukru, Aslan & Onur, Sozudogru. 2017. Individual and combined effects of nickel and copper on nitrification organisms. Ecological Engineering Volume 99. s. 126-133. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925857416306413>>. Luettu 4.2.2019.

Suomenojan jätevedenpuhdistamo. 2018. Verkkodokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY. <<https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/jatevedenpuhdistus/suomenoja/Sivut/default.aspx>>. Luettu 13.11.2018.

Suomen Vesilaitosyhdistys ry. 2016. Teollisuusjätevesiöpoas - Asumajätevesistä poikkeavien jätevesin johtaminen viemäriin. Vesilaitosyhdistyksen julkaisusarja nro 50. 4. painos. Helsinki: Copy-Set Oy.

Svenskt Vatten. 2009. Råd vid mottagande av avloppsvatten från industry och annan verksamhet. Publikation P95. <<http://www.svensktvatten.se/globalassets/avlopp-och-miljo/uppstomsarbete-och-kretslopp/p95-rad-vid-mottagande-av-avloppsvatten.pdf>>. Luettu 22.1.2019.

Tatari, K; Gulay, A; Thamdrup, B; Albrechtsen, H.-J. & Smets, B.F. 2017. Challenges in using allylthiourea and chlorate as specific nitrification inhibitors. *Chemosphere* 182. s. 301-305. <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28505572>>. Luettu 1.2.2019.

Typenpoiston häiriö ja vesistökuorma. 2018. PowerPoint-esitys. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY. Luettu 6.11.2018.

U.S. Environmental Protection Agency. 2002. Nitrification. Washington DC: AWWA with assistance from Economic and Engineering Services, Inc. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/nitrification_1.pdf>. Luettu 3.2.2019.

Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 1022/2006. Annettu Helsingissä 23.11.2006. <<https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2006/20061022>>. Luettu 6.2.2019.

Viikinmäen ja Suomenojan jätevedenpuhdistamoille johdettavien jätevesien raja-arvot. 2017. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY. <https://www.hsy.fi/fi/yhteisollejyryykselle/vesihuolto/Documents/jateveden_raja-arvot.pdf>. Luettu 10.1.2019.

Viikinmäen jätevedenpuhdistamo. 2017. Verkkodokumentti. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY. <<https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/jatevedenpuhdistus/Viikinmaki/Sivut/default.aspx>>. Luettu 5.11.2018.

Viikinmäen jätevedenpuhdistamon ympäristöluvan lupamääräysten tarkistaminen, Helsinki. 2015. Päätös Nro 240/2015/2. Aluehallintavirasto. Verkkodokumentti. <<https://www.hsy.fi/fi/asiantuntijalle/vesihuolto/jatevedenpuhdistus/Viikinmaki/Documents/avilupa240-2015.viikinmaki.pdf>>. Luettu 14.11.2018.

Viikinmäki typenpoisto. 2019. PowerPoint -esitys. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY. Luettu 5.2.2019.

World Health Organization. 2003. Thiourea. Concise international chemical assessment document; 49. Geneva. <<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad49.pdf>>. Luettu 3.12.2018.

Xianping, Luo; Qun, Yan; Chunying, Wang; Caigui, Luo; Nana, Zhou & Chensheng, Jian. 2015. Treatment of Ammonia Nitrogen Wastewater in Low Concentration by Two-Stage Ozonation. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4586718/>>. Luettu 3.12.2018.

Xu, Guangjing; Xu, Xiaochen; Yang, Fenglin & Liu, Sitong. 2011. Selective inhibition of nitrite oxidation by chlorate dosing in aerobic granules. *Journal of Hazardous Materials* 185. s. 249-254. <<https://www.sciencedirect.com.ezproxy.metropolia.fi/science/article/pii/S0304389410011842>>. Luettu 3.2.2019

Nitrifikaatiota häiritsevät aineet

Lyhenne	Selitys
IA	ammoniakkioksidaatiota (nitrifikaatiota) häiritsevä/inhiboiva
IN	nitriitin hapettumista häiritsevä/inhiboiva
RA	raja-arvo
AL	aktiiviliete
BR	biuroottori
PV	puhdasviljelmä
VSS	volatile suspended solids, lietteen orgaaninen aines

LISTA NITRIFIKAATIOTA INHIBOIVISTA AINEISTA				
AINE	KEMIALLINEN KAAVA	Inhibio (%)	C (mg/l)	LÄHDE
Allyylialkoholi	CH ₂ :CH.CH ₂ OH	IA=75	19,7	Barnes & Bliss 1983
		75	19,5	Stensel, McDowell & Ritter
Allyyli-isotiosyanaatti	CH ₂ :CHCH ₂ NCS	IA=75	1,9	Tomlinson et al. 1966
Allyylikloridi(3-kloropreeni)	C ₃ H ₅ Cl	IA=75	180	Tomlinson et al. 1966
		IA=0	120	Wood et al.1981
Allyyliurea	C ₄ H ₈ N ₂ S	IA=100	2	Abendt 1983, Young 1973
		IA=100	5	Raff 1981
		IA=100	3-5	Reimann 1973
		IA=38	1,16	Wood 1981
p-Aminopropiofenoli		IA=75-100	100	Hockenbury 1977
Aniliini	C ₆ H ₅ NH ₂	IA=75	7,7	Barnes & Bliss 1983
		IA=89	5	Hockenbury & Grady 1977
		IA=88	11,6	Hockenbury & Grady 1977
		IA=76	2,5	Hockenbury & Grady 1977
		IA=75	7,7	Tomlinson et al. 1966
		IA=54	2,3	Hockenbury & Grady 1977
		IA=50	<1	Hockenbury & Grady 1977
		75	7,7	Stensel, McDowell & Ritter
Arsenikki	As ³⁺	IA=50	292	Beg 1980
		IA=10	32	Beg 1980
Asetamidi	C ₂ H ₅ NO	IA=0	100	Hockenbury & Grady 1977
Asetoni	C ₃ H ₆ O	IA=75	2 000	Tomlinson et al. 1966
		IA=50	8 100	Hooper 1973
		Häiritsee nitrifikaatiota	804	Oslislo et al.1985
Asetonitrili	C ₂ H ₃ N	IA=0	100	
Atyyliurea		IA=82	0,12	Hooper 1973

AINE	KEMIALLINEN KAAVA	Inhibio (%)	C (mg/l)	LÄHDE
Bentsaldehydi	C7H6O	Häiritsee BOD-analyysiä	400	Verschuieren 1977
Bentseeni	C6H6	IA=0	500	Zhdanova 1962
		IA=RA	500	Zhdanova 1962
Bentsidiinidihydrokloridi	C12H12Nx2HCl	IA=84	100	Hockenbury & Grady 1977
		IA=56	50	Hockenbury & Grady 1977
		IA=50	45	Hockenbury & Grady 1977
		IA=12	10	Hockenbury & Grady 1977
Bentsokaiini	C9H11O2	IA=50	>100	Hockenbury & Grady 1977
		IA=30	100	Hockenbury & Grady 1977
		IA=27	50	Hockenbury & Grady 1977
		IA=0	10	Hockenbury & Grady 1977
Bentsyylamiini	C7H9N	IA=50	>100	Hockenbury & Grady 1977
		IA=26	100	Hockenbury & Grady 1977
		IA=10	50	Hockenbury & Grady 1977
		IA=0	10	Hockenbury & Grady 1977
2,2'-Bipyridiini	C10H8N2	IA=91	100	Hockenbury & Grady 1977
		IA=81	50	Hockenbury & Grady 1977
		IA=50	23	Hockenbury & Grady 1977
		IA=23	10	Hockenbury & Grady 1977
Dietanoliamiini	C4H11NO2	IA=RA	100	Hockenbury & Grady 1977
Dietyleeniglykoli	C4H10O3	IA=RA	200	Zhdanova 1962
Dietyyliamiini	C4H11N	IA=0	100	Hockenbury & Grady 1977
Dietyyiditiokarbonaatti		IA=100	2,25	Hooper 1973
1,2-dikloorietaani	C2H4C12	IA=RA	125	Blok 1981
Dimetyyliamiini	C2H7N	IA=0	100	Hockenbury 1977
Dimetyylihydratsiini	C2H8N2	IA=50	19,2	Kane 1983
		IN=50	1160	Kane 1983
Dimetyyli-p-nitrosoaniiliini	(CH3)2NC6H4NO	IA=75	19,5	Barnes & Bliss 1983
2,4-dinitrofenoli	C6H4(NO2)2	IA=75	460	Tomlinson et al. 1966
		IN=75	405	Tomlinson et al. 1966
1,4-dioksaani	C4H8O2	IA=RA	825	Blok 1981

AINE	KEMIALLINEN KAAVA	Inhibio (%)	C (mg/l)	LÄHDE
Ditio-oksamidi	NH ₂ CSCSNH ₂	IA=100	6	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	42	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	1,8	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	1,1	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	1,1	Barnes & Bliss 1983
		IA=35	1,2	Tomlinson et al. 1966
Dodekyyliamiini	C ₁₂ H ₂₇ N	IA=96	100	Hockenbury & Grady 1977
		IA=95	50	Hockenbury & Grady 1977
		IA=66	1	Hockenbury & Grady 1977
Elohopea	Hg ₂ ⁺	IA=RA	1	Knoetze 1979
		Myrkyllistä	2	Stensel, McDowell & Ritter
Etyleenidiamiini	C ₂ H ₈ N ₂	IA=73	100	Hockenbury & Grady 1977
		IA=61	30	Hockenbury & Grady 1977
		IA=50	17	Hockenbury & Grady 1977
		IA=41	10	Hockenbury & Grady 1977
Etyyliuretaani	NH ₂ COOC ₂ H ₅	IA=75	1782	Barnes & Bliss 1983
Fenantroliini	C ₁₂ H ₈ N ₂	IA=100	9,91	Hooper 1973
Fenoli	C ₆ H ₅ OH	IA=99	23,5	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	5,6	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	5,6	Barnes & Bliss 1983
		IA=40	4,7	Tomlinson et al. 1966
		75	5,6	Stensel, McDowell & Ritter
Formaldehydi	CH ₂ O	IA=RA	160	Blok 1981
Guanidiini	CH ₅ N ₃	IA=75	4,7	Greenfield 1981
		IA=75	11,8	Barnes & Bliss 1983
Guanidikarbonaatti	((NH ₂) ₂ CNH)H ₂ CO ₃	75	16,5	Stensel, McDowell & Ritter
Heksametyleenidiamiini	C ₆ H ₁₆ N ₂	IA=52	100	Hockenbury & Grady 1977
		IA=50	85	Hockenbury & Grady 1977
		IA=45	50	Hockenbury & Grady 1977
		IA=27	10	Hockenbury & Grady 1977
Hopea	Ag	Myrkyllistä	0,25	Stensel, McDowell & Ritter
Hydratsiini	NH ₂ NH ₂	IA=75	58	Tomlinson et al. 1966
Hydratsiinisulfaatti	H ₂ N ₂ SO ₄	IA=75	252	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	189	Tomlinson et al. 1966

AINE	KEMIALLINEN KAAVA	Inhibio (%)	C (mg/l)	LÄHDE
Kadmium	Cd ²⁺	IA=RA	0,5	Martin 1982
		IA=RA	20	Knoetze 1979
Kaliumkloraaatti	KClO ₃	IA=75	2400	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	240	Tomlinson et al. 1966
Kaliumkromaatti	K ₂ CrO ₄	IA=75	680	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	5400	Tomlinson et al. 1966
Kaliumsyanaatti	KCN	IA=78	0,32	Hooper 1973
Kaliumtiosyanaatti	KCNS	IA=75	>300	Tomlinson et al. 1966
Klooribentseeni	C ₆ H ₅ Cl	IA=0	100	Hockenbury & Grady 1977
Kloorietikkahappo	C ₂ H ₃ ClO ₂	IA=75	100	Arenshtein 1962
Kloroformi	CHCl ₃	IA=75	18	Tomlinson et al. 1966
Koboltti	Co	Myrkyllistä	59	Stensel, McDowell & Ritter
m-kresoli	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	IA=75	11,4	Tomlinson et al. 1966
o-kresoli	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	IA=75	12,8	Tomlinson et al. 1966
p-kresoli	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	IA=75	16,5	Tomlinson et al. 1966
Kromi	Cr ⁶⁺	IA=RA	1	Martin 1982
		IA=75	150	Beg et al. 1980
		IA=50	50	Beg et al. 1980
		IA=25	17	Beg et al. 1980
		IA=10	6	Knoetze 1979
		Myrkyllistä	0,25	Stensel, McDowell & Ritter
Kupari	Cu	Myrkyllistä	4,2	Stensel, McDowell & Ritter
		Myrkyllistä	20	Stensel, McDowell & Ritter
		IA=76	17mg/g VSS	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	4 PV	Tomlinson et al. 1966
		IA=50	0,8 PV	Tomlinson et al. 1966
		IA=50	75 AL	Tomlinson et al. 1966
Lyijy	Pb	IA=RA	0,5	Martin 1982
		IA=RA	20	Knoetze 1979
Magnesium	Mg	IA=RA	50	Vismara 1982
Merkaptobentsotiatsoli	C ₆ H ₄ SC(SH):N	IA=75	3	Tomlinson et al. 1966
		75	3	Stensel, McDowell & Ritter
Metanoli	CH ₄ O	IA=100	160,2	Hooper 1973
Metyleenikloridi	CH ₂ Cl ₂	IA=RA	130	Blok 1981
Metyleenisininen	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ CIS	IA=100	35,59	Hooper 1973
Metyyliamiinihydrokloridi	CH ₃ NH ₂ HCl	IA=75	1550	Tomlinson et al. 1966
		IN=50	3400	Tomlinson et al. 1966

AINE	KEMIALLINEN KAAVA	Inhibio (%)	C (mg/l)	LÄHDE
n-metyylianiiliini	C7H9N	IA=90	100	Hockenbury & Grady 1977
		IA=83	50	Hockenbury & Grady 1977
		IA=71	10	Hockenbury & Grady 1977
		IA=50	<1	Hockenbury & Grady 1977
n - metyylianiiliini	C7H9N	IN=58	100	Hockenbury 1977
Metyyli-isotiosyanaatti	CH3NCS	IA=75	0,8	Tomlinson et al.
		75	0,8	Stensel, McDowell & Ritter
Metyylitiurea	CH3NHCSNH2	IA=100	0,9	Wood 1981
Metyyliuroniiumsulfaatti	(NH2C(:NH)SCH)2H2 SO4	IA=75	6,4	Barnes & Bliss 1983
Monoetanoliamiini	C2H7NO	IA=50	>200	Hockenbury & Grady 1977
		IA=20	200	Hockenbury & Grady 1977
		IA=16	100	Hockenbury & Grady 1977
l-naftyyliamiini	C10H9N	IA=81	100	Hockenbury & Grady 1977
		IA=81	50	Hockenbury & Grady 1977
		IA=50	15	Hockenbury & Grady 1977
		IA=45	10	Hockenbury & Grady 1977
Natriumatsidi	NaN3	IA=100	117,02	Bhandari 1979
		IA=75	23	Tomlinson et al. 1966
		IN=75	14	Tomlinson et al. 1966
Natrium-metyyliditiokarbamaatti	CH3NHCSNa	IA=99,5	12,9	Tomlinson et al. 1966
		IA=91	2,6	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	0,9	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	0,9	Barnes & Bliss 1983
Natriumsyanaatti	NaCNO	IA=40	160	Tomlinson et al. 1966
Natriumcyanidi	NaCN	75	0,65	Stensel, McDowell & Ritter
		IA=80	3,43	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	1,18	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	1,72	Tomlinson et al. 1966
		IN=75	2,79	Tomlinson et al. 1966
		IA=45	1,47	Tomlinson et al. 1966
Nikkeli	Ni2+	IA=RA	1	Knoetze 1979
		IA=RA	0,1	Martin 1982
		IA=100	5	Sherrard 1981
		IA=100	3	Beckmann 1972

AINE	KEMIALLINEN KAAVA	Inhibio (%)	C (mg/l)	LÄHDE
		IA=88	12	Martin 1982
		Myrkyllistä	11,7	Stensel, McDowell & Ritter
Nikkelisulfaatti	NiSO ₄ x6H ₂ O	IA=75	105	Tomlinson et al. 1966
		IN=75	1315	Tomlinson et al. 1966
Ninhydiini	C ₉ H ₆ O ₄	IA=50	>100	Hockenbury & Grady
		IA=31	10	Hockenbury & Grady
		IA=30	100	Hockenbury & Grady
		IA=26	50	Hockenbury & Grady
p-nitroaniiliini	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	IA=67	100	Hockenbury & Grady
		IA=52	50	Hockenbury & Grady
		IA=50	31	Hockenbury & Grady
		IA=46	10	Hockenbury & Grady
		IA=37	100	Hockenbury 1977
p-nitrobentsaldehydi	C ₇ H ₅ NO ₃	IA=76	100	Hockenbury & Grady
		IA=50	87	Hockenbury & Grady
		IA=32	50	Hockenbury & Grady
		IA=29	10	Hockenbury & Grady
		IN=26	100	Hockenbury 1977
				Hockenbury & Grady 1977
Parkkihappo	C ₇ H ₆ S ₂ O ₄	IA=50	>150	Hockenbury & Grady 1977
		IA=22	150	Hockenbury & Grady 1977
		IA=20	100	Hockenbury & Grady 1977
		IA=7	50	Hockenbury & Grady 1977
Piperidiinisyklopentametyyliditiokarbamaatti	C ₅ H ₉ NHCSSNH ₂ C ₅ H ₁₀	IA=75	57	Tomlinson et al. 1966
Propyyliamiini	C ₃ H ₉ N	IA=0	100	
Pyridiini	C ₅ H ₅ N	IA=RA	15	Blok 1981 (agar test)
		IA=75	50	Blok 1981
		IA=50	100	Stafford 1974
		IA=38	10	Beccari 1980
Sinkki	Zn	IA=100	3	Beckmann 1972
		Myrkyllistä	3	Stensel, McDowell & Ritter
Strykniini	C ₂₁ H ₂₂ O ₂ N ₂	IA=75	267	Barnes & Bliss 1983
Sulfamiinihappo	H ₃ NO ₃ S	IA=0	100	Hockenbury 1977
Sulfidi	S ₂ -	IA=100	3,2	Hooper 1973
		IA=76	5	Beccari 1980
		IA=28	1	Beccari 1980
Syanidi	CN	IA=97	2,7	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	0,65	Tomlinson et al. 1966

AINE	KEMIALLINEN KAAVA	Inhibio (%)	C (mg/l)	LÄHDE
		IA=75	1,3	Barnes & Bliss 1983
		IA=42	0,54	Tomlinson et al. 1966
Sykloheksaani		C6H12	IA=RA	40
TCMP		IA=100	50*	Raff 1985
* (TCMP valmistajalta FA HACH Chemical Co.)		IA=100	10	Young 1973
		IA=100	2,31	Salvas 1984
		IA=100	1	Campbell 1965
		IA=100	0,2	Campbell 1965
		IA=86	11,55	Hooper 1973
Tioasetamidi	CH3CSNH2	IA=100	7,5	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	0,53	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	0,52	Barnes & Bliss 1983
		75	0,53	Stensel, McDowell & Ritter
Tiosemikarbatsidi (aminotiourea)	NH(NH2)CSNH2	IA=75	0,18	Tomlinson et al. 1966
		IA=79	0,91	Wood 1981
Tiosyanaatti	CNS	IA=27	500	
		IA=12	100	
Tiourea	(NH2)2CS	IA=100	0,67	Bhandari 1979
		IA=96	0,76	Tomlinson et al. 1966
		IA=77	0,152	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	0,076	Tomlinson et al. 1966
		IA=75	0,076	Barnes & Bliss 1983
		75	0,076	Stensel, McDowell & Ritter
Tolueeni	C7H8 C6H15N	IA=RA	350	Blok 1981 (agartesti)
		IA=63	150	Hockenbury & Grady
		IA=50	127	Hockenbury & Grady
		IA=35	100	Hockenbury & Grady
Trimetyyliamiini	N(CH3)3	IA=75	118	Tomlinson et al. 1966
		IN=75	254	Tomlinson et al. 1966

Lähde: Svenskt Vatten, publikation P95 "Råd vid mottagande av avloppsvatten från industri och annan verksamhet". Mars 2009.

Lähde: [Suomen vesilaitosyhdistys ry 2006].

Alkuperäinen lähde: [Svenskt Vatten 2009].

Viikinmäen ja Suomenojan jätevedenpuhdistamoille johdettavien jätevesien raja-arvot



13.10.2017

VIIKINMÄEN JA SUOMENOJAN JÄTEVEDENPUHDISTAMOILLE JOHDETTAVIEN JÄTEVESIEN RAJA-ARVOT

METALLIEN RAJA-ARVOT

Metalli		Enimmäis- pitoisuus mg/l
Arseeni	(As)	0,1
Elohopea	(Hg)	0,01
Hopea	(Ag)	0,2
Kadmium	(Cd)	0,01
Kokonaiskromi	(Cr)	1,0
Kromi VI	(Cr ⁶⁺)	0,1
Kupari	(Cu)	2,0
Lyijy	(Pb)	0,5
Nikkeli	(Ni)	0,5
Sinkki	(Zn)	3,0
Tina	(Sn)	2,0

MUUT AINEKOHTAISET RAJA-ARVOT

pH-luku	6,0 - 11,0
Lämpötila	40 °C
Sulfaatti,	400 mg/l
Kokonaissyaniidi CN	0,5 mg/l

TAPAUSKOHTAISET RAJA-ARVOT

Tapauskohtaisia raja- ja kuormitusarvoja voidaan asettaa mikäli se osoittautuu tarpeelliseksi viemäriverkon tai puhdistamoiden toiminnan kannalta esim.

pH-luku
 Kiintoaine
 Metallit
 Rasva (elintarviketeollisuus)
 BHK₇ (biologinen hapenkulutus)
 Typenpoistoa häiritsevät aineet



13.10.2017

VOC-YHDISTEITÄ (LIUOTINAINEN) KOSKEVAT OHJEET

1. Erittäin helposti syttyvät, helposti syttyvät ja veteen liukenemattomat VOC-yhdisteet (esim. dietyylieetteri, petroolieetteri, sykloheksaani)
 - Ei saa johtaa viemäriin.
2. Klooratut VOC-yhdisteet (esim. trikloorietyleeni, tetrakloorietyleeni, kloroformi ja hiilitetrakloridi).
 - Ei saa johtaa viemäriin.
3. Kloorivapaat VOC-yhdisteet (esim. tolueni ja ksyleeni).
 - Viemäriverkkoon johdettava jätevesi saa sisältää ko. yhdisteitä yhteensä enintään 3 mg/l.
4. Viemäriverkkoon johdettavan jäteveden kokonaishiilivetyttöisyys ($C_{10}-C_{40}$) saa olla enintään 100 mg/l (Valtioneuvoston asetus 444/2010 nestemäisten polttoaineiden jakeluasemien ympäristönsuojeluvuorokäytöksistä).

LISÄKSI ON HUOMIOITAVA

1. Mikäli muodostunut jätevesi ei sellaisenaan täytä edellä mainittuja vaatimuksia, sitä ei saa laimentaa raja-arvon saavuttamiseksi. Raja-arvot koskevat myös viemäriin johdettavia yksittäisiä jätevesieriä. Em. raja-arvojen soveltamiskohta määritetään tehtävissä sopimuksissa.
2. Normaalisti asumajätevedestä poikkeavien jätevesien johtamisessa viemäriin on otettava huomioon myös valtioneuvoston asetukset:
 - Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 1022/2006 muutoksineen
 - Ympäristönsuojeluasetus 713/2014 (41§), liite 1
3. Huoltoasemilla ja autopesuloissa saa samanaikaisesti olla käytössä ainoastaan yhteen pesuaineyhdistelmään kuuluvia pesukemikaaleja. Hyväksymisnumero tulee ohjeiden mukaan olla merkittynä pesuainepakkaukseen. HSY:n ohjeiden mukaan huoltamoiden ja korjaamoiden pesuaineyhdistelmien tulee olla Öljy&Bio polttoainealan hyväksymiä pesuaineyhdistelmiä: (SFS 3352/17.2.2014: Palavien nesteiden jakeluasema, pesuaineluettelo: http://www.oil.fi/sites/default/files/hyvaksytyt_pesuaineyhdistelmat.pdf).

Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY
PL 100, 00066 HSY, Oksanenkatu 6 A, 00520 Helsinki
Puh. 09 156 11, Fax 09 1561 2011, Y-2274241-9, www.hsy.fi

Sannikkomunen Helsingforsregionens miljöönsöndrar HSM
PB 100, 00066 HSY, Sannikkomunen 6 A, 00520 Helsingfors
Tfn. 09 156 11, Fax 09 1561 2011, FO-2274241-9, www.hsy.fi

[Viikinmäen ja Suomenojan jätevedenpuhdistamoille johdettavien jätevesien raja-arvot 2017].

Peittauksessa käytettävien inhibiittoreiden koostumukset

Taulukossa 1 on listattuna peittauksen inhibiittorin Bonderite S-AD 31A:n käyttöturvallisuustiedotteessa ilmoitettu koostumus.

Taulukko 1. Peittauksen inhibiittorin Bonderite S-AD 31 A koostumus [BONDERITE S-AD 31 A 2015].

Vaaralliset sisältöaineet CAS-numero	EY numero REACH Rek.No	Pitoisuus (%)
1,3-Dietyyli-2-tiourea 105-55-5	203-308-5	10–20 %
Rasva-alkoholi- etoksylaatti, C12–18 68213-23-0	500-201-8	5–<10 %
Rikkihappo 7664-93-9	231-639-5 01-2119458838-20	1–<5 %
Isopropyylialkoholi 67-63-0	200-661-7 01-2119457558-25	1–<5 %

Taulukossa 2 on listattuna peittauksen inhibiittorin Stannine LTP:n käyttöturvallisuustiedotteessa ilmoitettu koostumus.

Taulukko 2. Peittauksen inhibiittorin Stannine LTP:n koostumus [STANNINE LTP 2013].

Kemiallinen nimi	Tuotenumero	Luokitus ASETUS (EY) N:o 1272/2008	Pitoisuus (%)
Ethoxylated 2-naphthol	CAS-Nro: 35545-57-4	Välitön myrkyllisyys, Luokka 4 ; H302	>= 20–<25 %
Dibutyylitiourea	CAS-Nro: 109-46-6 EINECS-Nro : 203-674-6	Välitön myrkyllisyys, Luokka 4 ; H302, Krooninen myrkyllisyys vesieliöille, Luokka 3 ; H412	>= 5–<10 %

Työsuunnitelma inhibiitotestauksen suoritukseen

SFS-EN ISO 9509

Viikinmäen jätevedenpuhdistamo

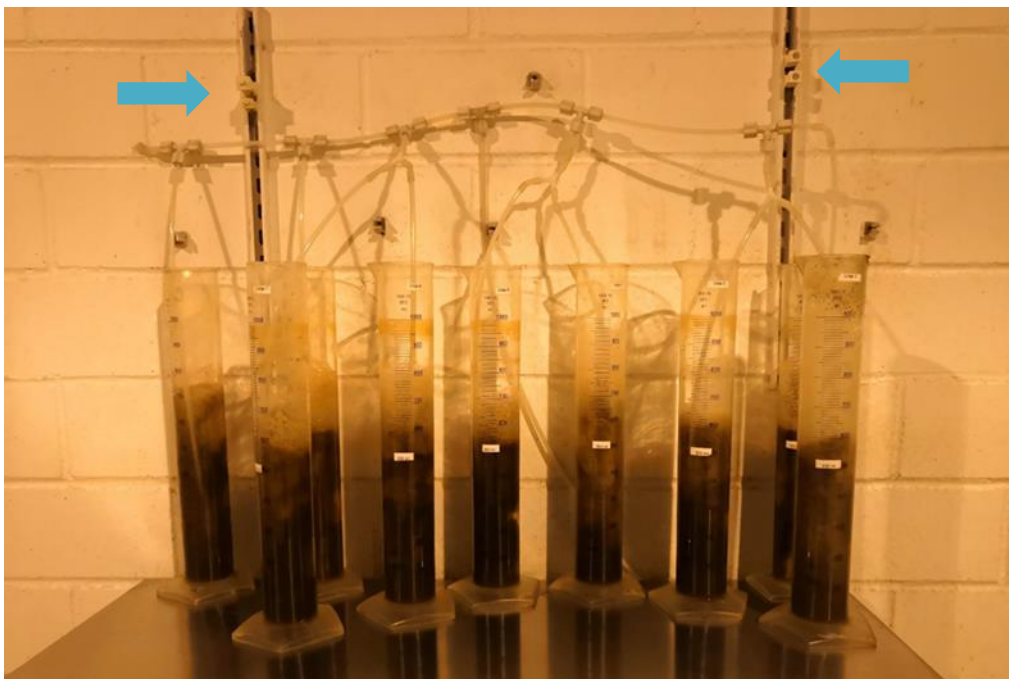
1. Tarvittavat välineet
 - Näytteenotin, ämpäri ja sekoituskeppi
 - Mittalasi (1000 ml) ja ilmastusvälineistö
 - 2 x 1000 ml mittapullo (kohdat 2 a ja 2 b)
 - Pipetti (0,1–5 ml)
 - Mittalasi 50 ml
 - Dekantterilaseja
 - Ruiskuja ja suodattimia (0,45 µm)
 - Muovisia näytekuppeja
 - Ammonium-kittitestejä (määritysalue 2–47 mg/l).
2. Valmista seuraavat liuokset
 - a. Ammoniumtyypen kantaliuos
Liuota 5,04 g natriumvetykarbonaattia (NaHCO_3) ja 2,65 g ammoniumsulfaattia ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) litraan tislattua vettä.
 - b. Referenssi-inhibiittori
Liuota 1,16 g N-allyyliureaa (ATU) litraan tislattua vettä.
3. Lietteen kerääminen
 - Liete kerätään viimeisestä ilmastuslohkosta (lohko 6) lietteenkeruun välineistön avulla.
 - Liete käytettävä mahdollisimman nopeasti, kuitenkin viimeistään 24 tunnin kuluessa.
 - Ota ylös kellonaika, jolloin liete on kerätty, ja tarkista myöhemmin lietteen kiintoainepitoisuus online-mittauksista.



Kuva 1. Lietteenkeruun välineistöä [Karlström 2018].

4. Työn suoritus

- Jaa liete mittalaseihin. Sekoita lietettä huolellisesti jakojen välissä, jotta lietettä ei ehdi laskeutumaan ja kiintoainepitoisuus pysyy tasaisena.
- Täytä kontrollinäytteen mittalasi. Ota näyte ja suodata se (näyte kittitestiin 0,1 ml).
- Täytä muut mittalaset ja varmista että mahdollinen inhiboiva näyte ei pääse suoraan kosketuksiin pelkän lietteen kanssa.
- Käynnistä ilmastus ja inkuboi näytteitä 4 tuntia. Huomioi, että ilmastusputki ylettyy mittalasin pohjalle, muuten lietettä pääsee laskeutumaan. Ilmastuslinja kannattaa ottaa pois kannattimilta, jotta ilmastusputket ylettyvät mahdollisimman alas (kuva 2).
- Reipas ilmastus voi liikuttaa mittalaseja pöydällä ja reunimmaisilla mittalaseilla on putoamisvaara. Harkitse mittalasiensa teippaamista pöytään, jotta ne pysyvät tukevasti paikallaan.
- Analysoi ammoniumpitoisuus kontrollinäytteestä otetusta näytteestä kittitestillä (kittitestin määritysalue 2–47 mg/l) niin, että pipetoidaan 0,1 ml näytettä ja 0,1 ml tislattua vettä kittitestiin. Saatu ammoniumpitoisuus kerrotaan kahdella, koska kittitestin näytemäärä puolitettiin.



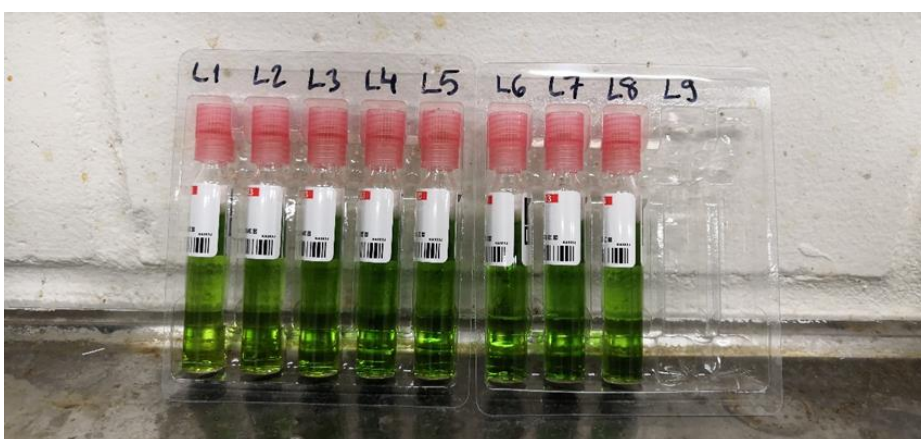
Kuva 2. Katso että ilmastus ylettyy mittalasiensa pohjaan asti, muuten lietettä pääsee laskeutumaan [Karlström 2018].



Kuva 3. Näytteiden suodatus [Karlström 2018].

5. Inkuboinnin jälkeen

- Inkuboinnin jälkeen ota näyte jokaisesta linjasta (näyte kittitestiin 0,1 ml) ja suodata näytteet (kuva 3).
- Analysoi ammoniumpitoisuus määritysalueen 2–47 mg/l kittitestillä (kuva 4) niin, että pipetoidaan 0,1 ml näytettä ja 0,1 ml tislattua vettä. Saatu ammoniumpitoisuus kerrotaan kahdella, koska kittitestin näytemäärä puolitettiin.



Kuva 4. Näytteiden analysointi kittitestillä [Karlström 2018].

6. Tulosten analysointi

- Laske näytteiden aiheuttama inhibitioprosentti kaavalla 1:

$$I_{NH_3} = \frac{P_I - P_e}{P_0 - P_e} * 100 \quad (1)$$

P_I on ammoniumin konsentraatio testatussa näytteessä inkuboinnin jälkeen (mg/l)

P_e on ammoniumin konsentraatio kontrollinäytteessä inkuboinnin jälkeen (mg/l)

P_0 on ammoniumin konsentraatio kontrollinäytteessä ennen inkubointia (mg/l).

- Laske näytteiden nitrifikaationopeus kaavalla 2:

$$R_N = \left(\frac{P_0 - P_I}{MLSS/2} \right) / 4 \quad (2)$$

P_0 on ammoniumin konsentraatio kontrollinäytteessä ennen inkubointia (mg/l)

P_I on ammoniumin konsentraatio näytteessä inkuboinnin jälkeen (mg/l)

MLSS on aktiivilietteen kiintoainepitoisuus (mg/l).

- Laske korjattu inhibitioprosentti kaavalla 3:

$$\frac{I_N}{x} = \frac{I_R}{100} \quad (3)$$

I_N on laskettu inhibitioprosentti näytteessä (%)

I_R on laskettu inhibitioprosentti referenssinäytteessä (%)

[SFS-EN ISO 95909 2006].