

Lassi Pirttinen

# IKÄÄNTYVÄN KAATOPAIKKABIIOREAKTORIN ENTSYUMAATTINEN KÄSITTELY

Diplomityö  
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Toukokuu 2021

# TIIVISTELMÄ

Lassi Pirttinen: Ikääntyvän kaatopaikkabioreaktorin entsyymaattinen käsittely  
Diplomityö  
Tampereen yliopisto  
Ympäristö- ja energiatekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma  
Toukokuu 2021

---

Entisten jätehuollon käytäntöjen seurauksena kaatopaikoille on kertynyt suuria määriä jätettä vuosien saatossa. Tästä jätteestä suuri osa on orgaanista ainesta, joka hajoaa anaerobisissa oloissa biologisesti muodostaen metaania sisältävää kaatopaikkakaasua. Kaatopaikkakaasun kerääminen mahdollistaa metaanin sisältämän energian hyötykäyttämisen, jolloin myös jätteen sisältämä energia saadaan osittain hyödynnettyä. Metaanin muodostamisen tehostamiseksi kaatopaikoista on rakennettu bioreaktoreita, joissa orgaanisen aineksen biologiselle hajoamiselle pyritään muodostamaan mahdollisimman suotuisat olosuhteet. Kaikki orgaaninen aines ei kuitenkaan hajoa anaerobisissa oloissa. Yksi tällainen materiaali on ligniini, joka esiintyy kaatopaikoilla osana lignoselluloosaa. On arvioitu, että ligniini muodostaisi jopa 10–35 % ikääntyvien kaatopaikkabioreaktoreiden jätemateriaalista.

Tässä työssä arvioitiin ikääntyvään kaatopaikkabioreaktoriin kertyvän ligniinin hajottamista entsyymien avulla. Ligniinin depolymerisaatiota katalysoivia entsyymeitä ovat peroksidaasit ja lakkaasi. Peroksidaasien soveltumista arvioitiin kirjallisuuden perusteella ja lakkaasin soveltumista laboratorioskokeella. Lisäksi arvioitiin ikääntyvän kaatopaikan soveltumista entsyymaattiseen käsittelyyn sen olosuhteiden osalta yleisesti sekä erityisesti Ämmässuon vanhan kaatopaikan osalta.

Laboratorioskokeen perusteella lakkaasi nopeutti kaatopaikkakaasun ja metaanin muodostumista jätetäyttöön tehdyn ilmastuksen ja entsyymilisäyksen jälkeen verrattuna pelkkään ilmastukseen. Anaerobiseen hajoamiseen verrattuna lakkaasikäsittely tuotti saman verran metaania, mutta lyhyemmässä ajassa. Ilmastaminen kasvatti orgaanisen aineksen hajoamisnopeutta anaerobiseen hajoamiseen verrattuna.

Ämmässuon vanhan kaatopaikan arvioitiin elinkaarensa puolesta olevan niin sanotussa ilman tunkeutumisvaiheessa, jossa biologisesti saatavilla olevan hiilen puutteen vuoksi anaerobinen hajoaminen ja tätä kautta kaatopaikkakaasun muodostus heikentyy voimakkaasti. Elinkaaren vaiheen perusteella kaatopaikka soveltuisi entsyymaattiseen käsittelyyn, mutta epävarmuudet kaatopaikan sisältämän jätteen koostumuksen sekä erityisesti suotoveden kulkeutumisen osalta aiheuttavat merkittävän riskin entsyymaattisen käsittelyn onnistumiselle.

Vanha kaatopaikan mahdolliseen entsyymaattiseen käsittelyyn on tämän tutkimuksen perusteella kaksi vaihtoehtoista ratkaisua, käsittely ilmastamalla ja lakkaasilisäyksellä tai käsittely peroksidaasilisäyksellä. Ilmastamalla ja lakkaasilisäyksellä jätetäytön olosuhteiden on oltava aerobiset, muuten lakkaasi ei katalysoi ligniinin hajoamista. Metaania ei muodostu käsittelyn aikana vaan hajoamisen lopputuotteena syntyy hiilidioksidia. Onnistuneella käsittelyllä saavutetaan jätteen tehokkaampi hajoaminen ja täten nopeampi stabiloituminen. Mikäli käsittelyn jälkeen täyttöön muodostetaan anaerobiset olosuhteet, on mahdollista, että metaanin muodostuminen jatkuu tehokkaammin ja osa lignoselluloosasta, joka ei jatkuvissa anaerobisissa olosuhteissa hajoaisi, saataisiin näin hyödynnettyä energiana. Peroksidaasilisäyksessä olosuhteet voidaan puolestaan pitää anaerobisina, kun peroksidaasin mukana lisätään vetyperoksidia. Anaerobisten olosuhteiden säilyttäminen mahdollistaa metaanin muodostumisen jatkumisen käsittelyn ajan. Onnistuneen käsittelyn seurauksena jätteen hajoaminen tehostuu peroksidaasin mahdollistaessa ligniinin hajoamisen, täten nopeuttaen jätteen stabiloitumista.

Avainsanat: kaatopaikka, lakkaasi, peroksidaasi, ligniini, metaani

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

# ABSTRACT

Lassi Pirttinen: Enzymatic Treatment of Aging Landfill Bioreactor  
Master of Science Thesis  
Tampere University  
Master's Degree Programme Environmental and Energy Engineering  
May 2021

---

As a result of past waste management practices, large amounts of waste have accumulated in landfills over the years. Much of this waste is organic matter that biodegrades under anaerobic conditions to form methane-containing landfillgas. The collection of the landfillgas makes it possible to utilize the energy potential of the methane, and thus the energy potential of the waste. In order to increase the formation of the methane in landfills, landfill bioreactors have been constructed to optimize the conditions for the biodegradation of the organic matter. However, not all organic matter degrades under anaerobic conditions. One such material is lignin, which is present in landfills as part of lignocellulose. It has been estimated that lignin would make up to 10-35% of the waste material in an aging landfill bioreactor.

In this study, the degradation of lignin, accumulating in the aging landfill bioreactor, using enzymes was evaluated. Enzymes that catalyse the depolymerization of lignin include peroxidases and laccase. The suitability of peroxidases was evaluated based on the literature and the suitability of laccase in a flow-through reactor experiment. In addition, the suitability of the aging landfill for enzymatic treatment was assessed in terms of its conditions. Based on the gathered information the enzymatic treatment of the old landfill in Ämmässuo was evaluated.

The laboratory experiment indicates that laccase enhanced the formation of landfillgas and methane after aeration and enzyme addition compared to aeration alone. When compared to anaerobic degradation, the laccase treatment produced the same amount of methane, but in a shorter time frame. Aeration increased the rate of decomposition of organic matter compared to anaerobic decomposition.

Regarding to the life cycle, the old landfill in Ämmässuo was estimated to be in the so-called air intrusion phase, where due to the lack of bioavailable carbon, anaerobic degradation and thus landfillgas formation is severely impaired. Based on the assessment of the life cycle, the landfill would be suitable for enzymatic treatment, but uncertainties regarding the composition of the waste and in particular the leachate flow inside the landfill, pose a significant risk to the success of the treatment.

Based on this study, there are two alternative solutions for possible enzyme treatment of the old landfill in Ämmässuo. Treatment by aeration with laccase addition or treatment with peroxidase addition. Treatment by aeration with laccase addition requires aerobic conditions inside the landfill, otherwise the laccase will not catalyze the degradation of lignin. Methane is not formed during the treatment and carbon dioxide is produced as a final product. Successful treatment would achieve more efficient degradation of the waste and thus faster stabilization. If, after the treatment, anaerobic conditions are formed, it is possible that the formation of methane could continue and part of the lignocellulose which would have not degraded under continuous anaerobic conditions could thus be utilized as energy. In the case of peroxidase addition, the conditions can remain anaerobic when hydrogen peroxide is added with the peroxidase. Maintaining anaerobic conditions allows methane formation to continue during the treatment. As a result of the successful treatment, the degradation of the waste is enhanced due the peroxidase allowing the degradation of the lignin, thus improving the methane generation and accelerating the stabilization of the waste.

Keywords: landfill, laccase, peroxidase, lignin, methane

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

# ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty HSY:n ja Tampereen yliopiston yhteistyönä ja haluan kiittää molempia tahoja mahdollisuudesta työskennellä mielenkiintoisen aiheen parissa. HSY:n puolelta haluan kiittää ohjaajaani Aino Kainulaista sekä muita, jotka tarjosivat vastauksia moniin kysymyksiini. Tampereen yliopiston puolelta haluan kiittää ohjaajiani professori Jukka Rintalaa ja apulaisprofessori Marika Kokkoa kaikista neuvoista ja kokonaisvaltaiseen ajatteluun haastavista kommentteista. Lisäksi haluan kiittää kaikkia bio- ja kiertotaloustutkimusryhmän jäseniä avusta laboratoriossa. Kiitokset haluan osoittaa myös Savonlinnan Seudun Jätehuollon henkilöstölle kokeissa käyttämieni näytteiden ottamisesta.

Haluan kiittää myös opiskelutovereitani ja erityisesti teitä, joista on tämän vauhdikkaan matka-aikana muodostunut läheisimpiä ystäviäni. Koko opiskeluaika on teidän kanssanne ollut mahtavaa, ja etenkin nyt korona-aikana, ilman yhteisiä mökkireissuja, aamudippopalavereita ja lounaita tästä työstä ei olisi tullut valmista.

Tampereella, 17.5.2021

Lassi Pirttinen

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. KAATOPAIKKABIOREAKTORIN OLOSUHTEET JA LIGNIININ HAJOAMISEN ENTSYMAATTINEN TEHOSTAMINEN .....	3
2.1 Kaatopaikkabioreaktorin toimintaperiaate .....	3
2.1.1 Anaerobinen hajoaminen .....	4
2.1.2 Lignoselluloosa ja ligniini kaatopaikalla .....	7
2.1.3 Kaatopaikkabioreaktorin elinkaari .....	9
2.1.4 Kaatopaikan ilmastaminen .....	11
2.2 Entsyymit kaatopaikan ligniinin hajoamisen tehostamisessa .....	12
2.2.1 Peroksidaasit .....	13
2.2.2 Lakkaasi .....	16
2.2.3 Mikro-organismit .....	17
2.3 Kaatopaikan olosuhteet ja vaikutus entsyymikäsittelyyn .....	18
2.3.1 Lämpötila, pH ja happipitoisuus .....	18
2.3.2 Jätteen ominaisuudet ja koostumus .....	19
2.3.3 Jätetäytön painuminen ja veden kulkeutuminen .....	20
2.3.4 Suotoveden ominaisuudet .....	21
3. AINEISTOT JA MENETELMÄT .....	23
3.1 Ämmässuon vanhan kaatopaikan yleiskuvaus .....	23
3.2 Laboratoriokoe .....	25
3.2.1 Jättemateriaali ja näytteenotto .....	25
3.2.2 Entsyymi ja entsyymiannos .....	26
3.2.3 Koejärjestelyt .....	27
3.2.4 Analyysimenetelmät .....	29
4. TULOKSET .....	31
4.1 Muodostuneen kaasun määrä ja koostumus .....	31
4.2 Suotoveden ominaisuudet .....	34
4.3 Jätteen ominaisuudet ja niiden muutokset .....	38
5. ÄMMÄSSUON VANHAN KAATOPAIKAN OLOSUHTEET JA SOVELTUVUUS ENTSYMAATTISEEN KÄSITTELYYN .....	40
5.1 Elinkaarenvaiheen määrittely .....	40
5.1.1 Kaatopaikkakaasun määrä ja koostumus .....	40
5.1.2 Suotoveden ominaisuudet .....	41
5.1.3 Soveltuvuus entsyymikäsittelyyn elinkaaren vaiheen perusteella .....	45
5.2 Läjitetyn jätteen koostumus .....	46
5.3 Jätetäytön painuma ja veden kulkeutuminen .....	47
5.4 Entsymaattisen käsittelyn vaikutuksen mittaaminen .....	48
5.5 Entsymaattisen käsittelyn toteuttaminen .....	49
6. JOHTOPÄÄTÖKSET .....	52
LÄHTEET .....	54

# LYHENTEET JA MERKINNÄT

AE	Laboratoriokokeen entsyymikäsitelty reaktori
AERO	Laboratoriokokeen aerobinen reaktori
ANA	Laboratoriokokeen anaerobinen reaktori
ABTS	2,2'-atsino-bis(3-etyyli-bentsitiatsoliini-6-sulfonihappo)
BIT	betzisothiazolinone
BOD <sub>7</sub>	Biochemical oxygen demenad, biologinen hapenkulutus
CH <sub>4</sub>	Metaani
CO <sub>2</sub>	Hiilidioksidi
DOC	Dissolved organic carbon, liuennut orgaaninen hiili
H <sub>2</sub>	Vetykaasu
HrP	Piparjuuriperoksidaasi
HSY	Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä
LCU	Laccase unit, lakkaasin aktiivisuutta kuvaava yksikkö
MCU	Multicopper oxidase, monikuparinen oksidaasi
MnP	Mangaaniperoksidaasi
N <sub>2</sub>	Typpikaasu
NH <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> -N	Ammonium ja ammoniumtyppi
SbP	Soijaperoksidaasi
SCOD	Soluble chemical oxygen demand, liukoinen kemiallinen hapenkulutus
TAV5	Termite-Associated Verrucomicrobium
TS	Total solids, kiintoaines
VFA	Volatile fatty acids, anaerobiseen hajoamiseen liittyvät orgaaniset hapot
VP	Versatiiliperoksidaasi
VS	Volatile solids, orgaaninen aines

# 1. JOHDANTO

Loppusijoitus kaatopaikalle on ollut pääasiallinen käytäntö yhdyskuntajätteenkäsittelyssä 2010-luvulle asti, jolloin energiahyötykäyttö jätteenpolttolaitoksilla korvasi lajittelemattoman yhdyskuntajätteen loppusijoittamisen. Ilmastonmuutoksen ja raaka-aineiden saatavuuden heikentymisen seurauksena voimistunut kierrättämisen ja kiertotalouden teemojen nousu ovat olleet voimakkaat ajurit jätehuollon käytäntöjen muutoksessa. (Kukkamäki et al. 2008, Laaksonen et al. 2017) Nykyisistä käytännöistä huolimatta, loppusijoituksen aikaisempi asema jätehuollon pääasiallisena ratkaisuna on johtanut siihen, että kaatopaikoille on loppusijoitettu suuria määriä orgaanisia ja epäorgaanisia jättejä (Tuhkanen 2002). Näitä suuria materiaalmääriä ja niiden ympäristövaikutuksia pyritään hallitsemaan ja hyödyntämään nykypäivän käytäntöjen mukaan (Tuhkanen 2002, Kukkamäki et al. 2008).

Kaatopaikoille sijoitetun jätteen orgaaninen osa hajoaa anaerobisissa olosuhteissa biologisesti. Hajotessaan orgaanisen hiilen sitoma energia varastoituu hajoamisessa syntyvään metaaniin. Metaani keräämällä saadaan jätteen energiasisältö hyödynnettyä. (Christensen 2010, Kymäläinen & Pakarinen 2015) Orgaanisen jätteen biologista hajoamista ja metaanin tuotantoa on tehostettu rakentamalla kaatopaikoista bioreaktoreita, joissa jätteen hajoamiselle pyritään luomaan suotuisat olosuhteet (Christensen 2010, Kumar et al 2010). Kaatopaikkojen orgaanisessa aineksessa on mukana yhdisteitä, jotka hajoavat anaerobisissa olosuhteissa huonosti tai eivät olleenkaan (Christensen 2010, Kymäläinen & Pakarinen 2015). Yksi tällaisista on ligniini, joka esiintyy osana lignoselluloosaa (Sanchez 2009). Koska muu orgaaninen aines hajoaa kaatopaikkobioreaktorissa, on todennäköistä, että ikääntyvien kaatopaikkojen jätteestä merkittävä osa on lignoselluloosaa, arvioiden mukaan 10-35% koko jätetäytön materiaalista (De la Cruz et al. 2014)

Ligniinin ja lignoselluloosan hajoaminen kasvattaisi jätteestä saatavan kaatopaikkakaasun määrään sekä nopeuttaisi kaatopaikoille sijoitetun jätteen stabiloitumista (Jayasinghe et al. 2011). Samalla suurempi osa jätteen energiapotentialista saataisiin hyödynnettyä metaanina sekä kaatopaikan jälkihoidon tarpeen kesto vähenisi jätteen nopeamman stabiloitumisen seurauksena. Yhtenä ratkaisuna ligniinin ja lignoselluloosan hajoamisen tehostamiseen on esitetty entsyymien lisäämistä jätetäyttöön (Jayasinghe et al. 2011). Ligniinin hajoamista katalysoivia entsyymeitä ovat peroksidaasit ja lakkaasi (Higuchi 2006).

Tämän tutkimuksen tavoite on tarkastella ikääntyvän kaatopaikkabioreaktorin soveltuvuutta entsyymaattiseen käsittelyyn. Työn kohteena oli Ämmässuon vanhan kaatopaikka. Entsyymaattisen käsittelyn tarkoituksena on tehostaa ligniinin ja lignoselluloosan biologista hajoamista, täten kasvattaen muodostuvan metaanin määrää ja samalla nopeuttaen jätteen stabiloitumista. Soveltuvuutta arvioitiin seuraavien tutkimuskysymysten perusteella:

- Millaiset olosuhteet ikääntyvässä kaatopaikkaympäristössä vallitsevat?
- Mitä entsyymeitä ligniinin hajoamisen tehostamisessa voidaan hyödyntää?
- Miten ikääntyvän kaatopaikan olosuhteet vaikuttavat entsyymaattiseen käsittelyyn ja millaisia vaikutuksia käsittelyllä on kaatopaikalle?
- Miten Ämmässuon vanha kaatopaikka soveltuisi entsyymaattiseen käsittelyyn olosuhteidensa puolesta ja millainen käsittely kaatopaikalle soveltuisi?

Työ on jaettu kolmeen osaan, teoriaa ja aikaisempia tutkimuksia tarkastelevaan kirjallisuuskatsaukseen luvussa 2, laboratoriokokeeseen ja sen tulosten tarkasteluun luvussa 4 sekä Ämmässuon vanhan kaatopaikan olemassa olevien tulosten tarkasteluun luvussa 5. Luvussa 2 käydään läpi kaatopaikkabioreaktorin toimintaa liittyvät periaatteet, sen elinkaaren vaiheet, miten ligniini ja lignoselluloosa kertyvät kaatopaikoille ja millä entsyymeillä käsittely voitaisiin toteuttaa. Lopuksi perehdytään ikääntyvän kaatopaikkabioreaktorin olosuhteisiin ja siihen, miten olosuhteet soveltuvat entsyymaattiseen käsittelyyn. Luvussa 4 kerrotaan lakkaasilla tehdyn laboratoriokokeen tuloksia ja luvussa 3.2 kokeen järjestelyt. Luvussa 5 tarkastellaan olemassa olleen tiedon perusteella Ämmässuon vanhan kaatopaikan elinkaaren vaihetta kirjallisuuskatsaukseen peilaten sekä arvioidaan entsyymaattisen käsittelyn soveltuvuutta elinkaaren vaiheen, läjitetyn jätteen ja veden kulkeutumisen osalta. Ämmässuon vanhan kaatopaikan yleiskuvaus on esitetty luvussa 3.1. Kaikkien kolmen osan tulokset on koottu yhteen luvussa 6.

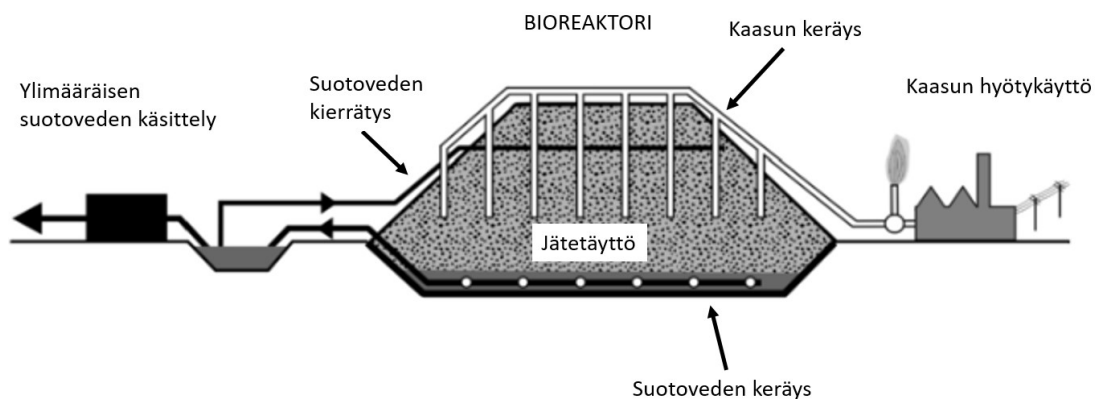


## 2. KAATOPAIKKABIOREAKTORIN OLOSUHTEET JA LIGNIININ HAJOAMISEN ENTSYMAATTINEN TEHOSTAMINEN

Tässä luvussa esitellään ensin kaatopaikkabioreaktorin toiminta, anaerobinen hajoaminen, lignoselluloosan rakenne ja kaatopaikkabioreaktorin elinkaari. Tämän jälkeen esitellään ligniinin hajottamiseen soveltuvat entsyymit, jonka jälkeen esitellään kaatopaikkabioreaktoreiden olosuhteita ja olosuhteiden vaikutusta entsyymaattiseen käsittelyyn.

### 2.1 Kaatopaikkabioreaktorin toimintaperiaate

Kaatopaikkabioreaktori (kuva 1) on jätteen ympäristöstä eristävä systeemi, jossa samalla tehostetaan sinne sijoitettavan orgaanisen jätteen hajoamista mikro-organismien avulla. Orgaanisen aineksen hajotessa anaerobisesti, kaatopaikkabioreaktorissa syntyy kaatopaikkakaasuksi kutsuttua metaanipitoista biokaasua. Orgaanisen aineksen hajoamisen tehostaminen kaatopaikkabioreaktorissa perustuu orgaanisen materiaalin anaerobisen hajoamisen tehostamiseen lisäämällä reaktoriin kosteutta, usein kierrättämällä kaatopaikan suotovettä. Tämän avulla pyritään saavuttamaan jätteen nopeampi hajoaminen sekä maksimaalinen kaatopaikkakaasun muodostuminen. (Christensen 2010, s. 782) Lisäksi pidemmällä aikavälillä saavutetaan jätteen mineralisoituminen ja stabiloituminen. (Kumar et al. 2010)



**Kuva 1.** Kaatopaikkabioreaktorin periaatekuva (mukaillen Christensen 2010)

Kaatopaikkakaasun kerääminen ja käsittely on osa kaatopaikan ympäristövaikutusten hallintaa, sillä kaasun sisältämä metaani on merkittävä kasvihuonekaasu. Kaatopaikkakaasun keräämisellä ja käytöllä on merkittävä rooli jätteen sisältämän energian talteenotossa. (Christensen 2010, s. 687) Tästä syystä kaatopaikkabioreaktorin suunnittelussa

ja operoinnissa painottuukin orgaanisen materiaalin biologisen hajoamisen tehostaminen ja kaatopaikkakaasun hyötykäytön mahdollistaminen (Kumar et al. 2010, Christensen 2010, s. 772).

Kaatopaikkabioreaktoreiden suotovesi, joka on jätetäytön läpi kulkevaa vettä, kerätään sen ympäristöön pääsemisen estämiseksi. Osa suotovedestä kierrätetään kaatopaikkabioreaktorissa takaisin täyttöön, mutta osa johdetaan käsittelyyn. Suotovesi sisältää mineraaleja, suoloja ja hydrolysoitunutta orgaanista ainesta, jotka esiintyvät suotovedessä pääasiassa liukoisessa muodossa. (Christensen 2010, s. 687) Kaatopaikkabioreaktorissa suotovettä kierrättämällä palautetaan orgaanista ainesta takaisin täyttöön, jossa se jatkaa hajoamista (Hettiaratchi et al. 2014).

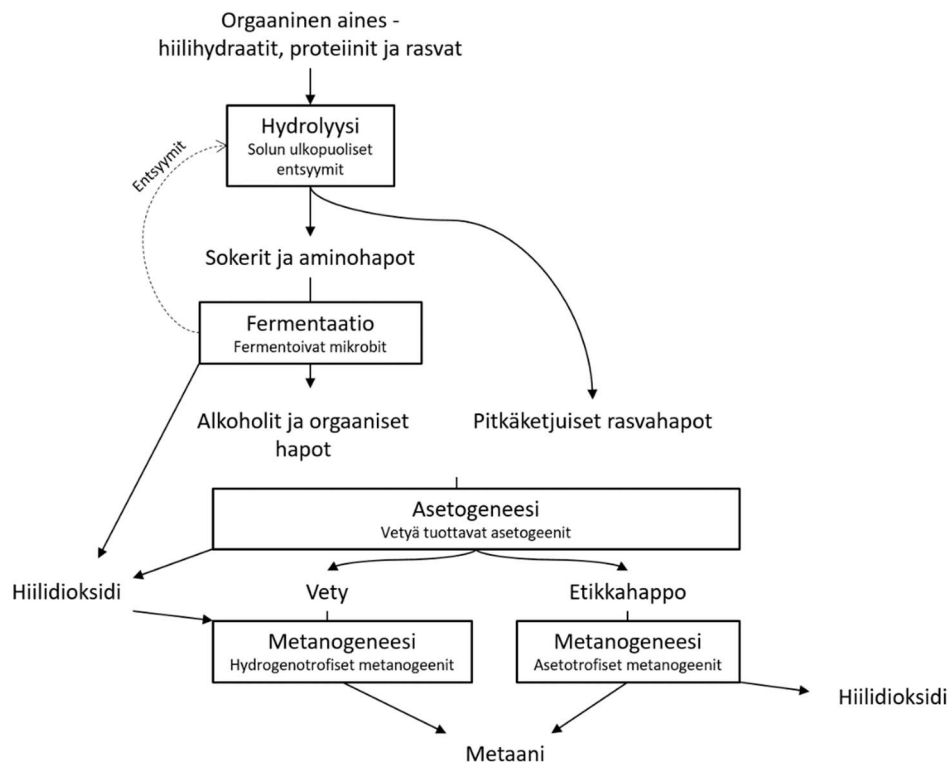
### 2.1.1 Anaerobinen hajoaminen

Orgaanisen aineksen hajoaminen kaatopaikalla tapahtuu pääasiassa anaerobisissa eli hapettomissa olosuhteissa (Christensen 2010, s. 774-775). Anaerobinen hajoaminen on luonnossa spontaanisti tapahtuva biologinen reaktiosarja, jossa mikrobit käyttävät orgaanista ainesta hiilenlähteenä aineenvaihduntaansa tuottaen samalla pääosin hiilidioksidista (CO<sub>2</sub>) ja metaanista (CH<sub>4</sub>) koostuvaa biokaasua (Kymäläinen & Pakarinen 2015, Christensen 2010, s. 583-585).

Anaerobinen hajoaminen toimii ilman ulkoista elektronin vastaanottajaa, kuten happea, nitraattia tai sulfaattia, minkä johdosta sen lopputuotteet säilyttävät hajoavan aineksen hapettumistilan, jolloin suuri osa energiasta säilyy lopputuotteissa eikä vapaudu lämmöksi. Hajoamisprosessi koostuu neljästä päävaiheesta (kuva 2), joiden lisäksi tapahtuu rinnakkaisia vaiheita yksittäisten yhdisteiden hajottamiseksi (Kymäläinen & Pakarinen 2015). Lisäksi olosuhteista riippuen vaiheet voivat tapahtua käänteisesti. Vaikka eri päävaiheiden lopputuotteet ovat toistensa lähtöaineita, kaikki vaiheet ovat normaalisti käynnissä samanaikaisesti. (Kymäläinen & Pakarinen 2015) Tällöin olosuhteiden on mahdollistettava jokaisen vaiheen toiminta samanaikaisesti, vaikka eri vaiheiden mikrobipopulaatioilla onkin erilaiset optimaaliset olosuhteet. (Christensen 2010, s. 583-585)

Hajoaminen alkaa hydrolyysillä, jossa mikrobien soluseinän ulkopuolelle tuottamat hydrolyyttiset entsyymit pilkkovat suuret orgaaniset molekyylit pienemmiksi paremmin veteen liukeneviksi molekyyleiksi. Entsyymit hajottavat proteiineja, polysakkarideja sekä lipidejä pienemmiksi liukoisiksi molekyyleiksi, joita mikrobisolut käyttävät ravintona soluseinän sisäpuolella. Pienempiä molekyylejä ovat esimerkiksi proteiineista peräisin olevat aminohapot, yksinkertaiset hiilihydraatit eli monosakkaridit sekä lipidien hajoamistuot-

teet, rasvahapot ja glyseroli. (Kymäläinen & Pakarinen 2015) Kaatopaikolla esiintyy helposti hydrolysoituvien yhdisteiden lisäksi runsaasti heikommin hydrolysoituvia orgaanisia yhdisteitä kuten ligniiniä, keratiinia, muoveja ja vahoja. Koska erityisesti ikääntyvillä kaatopaikoilla esiintyvät yhdisteet ovat pääsääntöisesti vaikeammin hydrolysoituvia yhdisteitä, hajoaminen riippuu niillä pääasiassa hydrolyysin tehokkuudesta (Kjeldsen et al. 2002). (Christensen 2010, s. 586-591)



**Kuva 2.** Anaerobisen hajoamisen vaiheet sekä lähtö-, väli- ja lopputuotteet (mukailte Christensen 2010, s. 583-585)

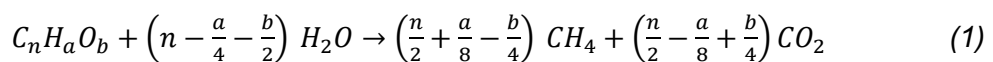
Hydrolyysin jälkeen anaerobinen hajoaminen jatkuu fermentaatiolla eli happokäymisellä. Fermentaatiossa mikrobit käyttävät veteen liuenneita hajoamistuotteita aineenvaihduntaansa muodostaen niistä erilaisia orgaanisia happoja, joista käytetään yhteisnimitystä haihtuvat rasvahapot (engl. volatile fatty acids, VFA), ja alkoholeja. Lisäksi reaktioissa muodostuu ammoniakkia, hiilidioksidia ja vetyä. Haihtuvat rasvahapot esiintyvät anioneina, jolloin ne muodostavat ympäristössä olevien metallien kanssa suoloja. (Kymäläinen & Pakarinen 2015) Hydrolyysistä ja fermentaatiosta johtuva haihtuvien rasvahapojen kertyminen aiheuttaa pH:n alenemista. (Christensen 2010, s. 586-591)

Anaerobinen hapettuminen eli asetogeneesi jatkaa orgaanisten yhdisteiden hajottamista. Mikrobit hapettavat fermentaatiossa muodostuneita haihtuvia rasvahappoja pelkistämällä hapettuneita yhdisteitä kuten nitraatteja, sulfaatteja ja karbonaatteja, tuottaen asetaattia, vetyä ja hiilidioksidia. Vetypitoisuus on asetogeneenin toiminnalle kriittinen

tekijä ja se ei saa kasvaa liian suureksi. Toisaalta vetyä käyttävät metanogeenit tarvitsevat vetyä metaanin tuottamiseen. Tämä muodostaa tasapainotilan, jossa optimaalisen vety pitoisuuden alue on pieni. Liian suuri pitoisuus inhiboi asetogeneesiä ja liian pieni pitoisuus ei mahdollista metaanin tuottoa vedyn avulla. (Christensen 2010, s. 586-591, Kymäläinen & Pakarinen 2015)

Metanogeneesi on viimeinen ja metaania tuottava anaerobisen hajoamisen vaihe, jossa metanogeenit eli metaania tuottavat mikrobit tuottavat aineenvaihduntansa sivutuotteena metaania ja hiilidioksidia. Metanogeenit jaetaan kahteen luokkaan sen perusteella mitä lähtöaineita ne käyttävät. Asetotrofiset metanogeenit hajottavat asetaattia metaaniksi ja hiilidioksidiksi ja hydrogenotrofiset metanogeenit käyttävät vetyä ja hiilidioksidia muodostaakseen metaania ja vettä. Suurin osa, noin 60-70%, metaanin tuotannosta on peräisin asetotrofien käyttäessä asetaattia energian lähteenään. (Christensen 2010, s. 586-591, Kymäläinen & Pakarinen 2015)

Anaerobisen hajoamisen lopputuotteena syntyy siis pääasiassa metaanista ja hiilidioksidista koostuvaa biokaasua. Substraatin eli raaka-aineen koostumus määrää teoreettisen maksimin metaanin ja hiilidioksidin määrille biokaasussa sekä samalla myös näiden välisen suhteen stoikiometrian mukaisesti. Tämä maksimi pystytään teoreettisesti määrittämään Bushwellin yhtälöllä:



Yhtälössä tasapainotetaan orgaanisen aineksen hajoaminen metaaniksi ja hiilidioksidiksi olettamalla, että reaktioon osallistuu vain vettä, toisin sanottuna hajoaminen tapahtuu hapettomissa olosuhteissa. (Christensen 2010, s. 586-591, Kymäläinen & Pakarinen 2015) Kaatopaikkabioreaktoreiden substraatti eli sinne sijoitettu jäte on kuitenkin niin heterogeenistä, ettei Bushwellin yhtälöä pystytä hyödyntämään kaasun koostumuksen arvioinnissa. Se kuitenkin osoittaa, että substraatin koostumus eli käytännössä sen hapetustila määrittää metaanipitoisuuden maksimin ja tätä maksimia ei voida bioreaktorin operoinnilla ylittää. Operoinnin tehostamisella voidaan vain parantaa maksimin saavuttamista.

Substraatin hapetustilan lisäksi syntyvän biokaasun määrään vaikuttaa olennaisesti materiaalien hajoavuus. Bushwellin yhtälössä oletetaan, että kaikki orgaaninen aines kyetään hajottamaan, mutta käytännössä tämä ei ole totta, vaan hajoamatta jää aina myös orgaanista ainesta. (Christensen 2010, s. 586-591, Kymäläinen & Pakarinen 2015)

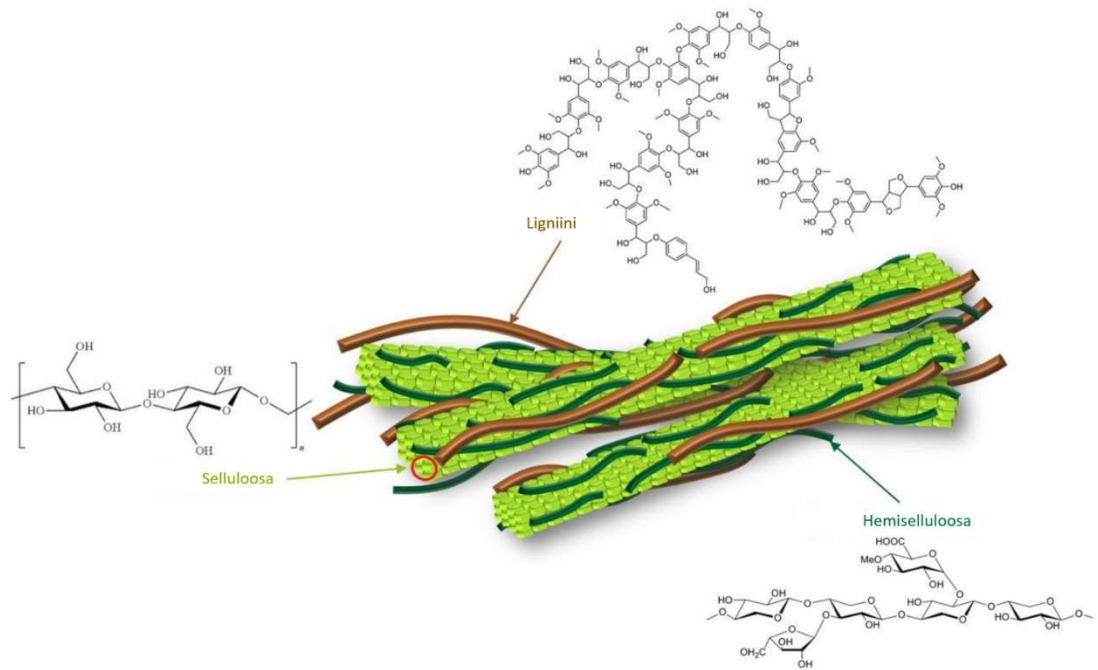
Edellä mainittiin heikosti hydrolysoituvia orgaanisia materiaaleja, jotka eivät hajoa anaerobisissa olosuhteissa tai niiden hajoaminen on hidasta. Hitaan hajoamisen johdosta näiden materiaalien biokaasun muodostus jakaantuu pitkälle aikavälille, jolloin se on kannattamatonta hyödyntää, tai biokaasua ei muodostu lainkaan, jolloin jätteen sisältämää energiaa ei saada hyödynnettyä ollenkaan. Heikosti hydrolysoituvista materiaaleista ligniini on merkityksellinen, sillä se esiintyy osana luonnon yleisintä raaka-ainetta, lignoselluloosaa, jossa se suojaa rakenteen helpommin hajoavia osia, selluloosaa ja hemiselluloosaa hydrolysoitumiselta (Sanchez 2009). Lignoselluloosaa esiintyy merkittävässä määrin kaatopaikoille sijoitetussa jätteessä ja sen hajoamisen tehostaminen saattaisi merkittävästi kasvattaa kaatopaikkakaasun tuotantoa. (Jayasinghe et al. 2013, Sanchez 2009, Rahimi et al. 2020).

### **2.1.2 Lignoselluloosa ja ligniini kaatopaikalla**

Lignoselluloosa on luonnossa esiintyvä monimutkainen yhdiste, joka on puu- ja kasvi-biomassan soluseinien pääasiallinen rakennuskomponentti. Se koostuu pääasiassa selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä (kuva 3) (Higuchi 2006). Lignoselluloosarakenteen perusta on selluloosa, jossa glukoosimolekyylit kiinnittyvät toisiinsa  $\beta$ -1, 4-glykoosidoksilla, muodostaen selluloosakuituja. Selluloosaketjut muodostavat keskenään kiteisen selluloosarakenteen, jossa ne kiinnittyvät toisiinsa vetysidoksin sekä Van der Waal voimilla. Muodostunutta rakennetta kutsutaan mikrofibrilliksi, jota kaksi muuta rakennuskomponenttia hemiselluloosa ja ligniini suojaavat. (Bajpai 2016)

Hemiselluloosassa koostuu monosakkarideista, tarkemmin pentooseista ja heksooseista, mistä johtuen se on haaroittunut ja amorfinen polymeeri. Haaroittuneisuus ja amorfisuus auttavat hemiselluloosaa sitoutumaan sekä selluloosaan että ligniiniin, sitoen lignoselluloosarakenteen joustavasti yhteen. (Bajpai 2016)

Ligniini on monimutkainen ja suuri molekulaarinen rakenne, jonka tarkoitus on suojata mikrofibrillirakennetta mikrobitoiminnalta sekä oksidatiiviselta rasitukselta. Lisäksi ligniini vahvistaa soluseinän rakennetta ja lisää vedenpidättyvyyttä. Rakenteeltaan ligniini on yksinkertaisesti esitettyä kolmiulotteinen polymeeri, joka koostuu useista ristiliittyneistä polymeereistä. Polymeerit muodostuvat kolmenlaisista fenolisista monomeereistä; koniferyyli-, kumaryyli- ja sinapyylialkoholeista, jotka liittyvät toisiinsa joko alkyyli-aryyli-, alkyyli-alkyyli- tai aryyl-aryylieetterisidoksilla, mutta myös hiilisidoksia esiintyy. Ligniinillä on heterogeeninen polymeeri ilman säännöllistä rakennetta ja sen tarkempi rakenne on huomattavasti monimutkaisempi. (Higuchi 2006, Bajpai 2016, Ralph et al. 2019)



**Kuva 3.** Lignoselluloosan periaatteellinen rakenne (mukailien Jensen et al. 2017)

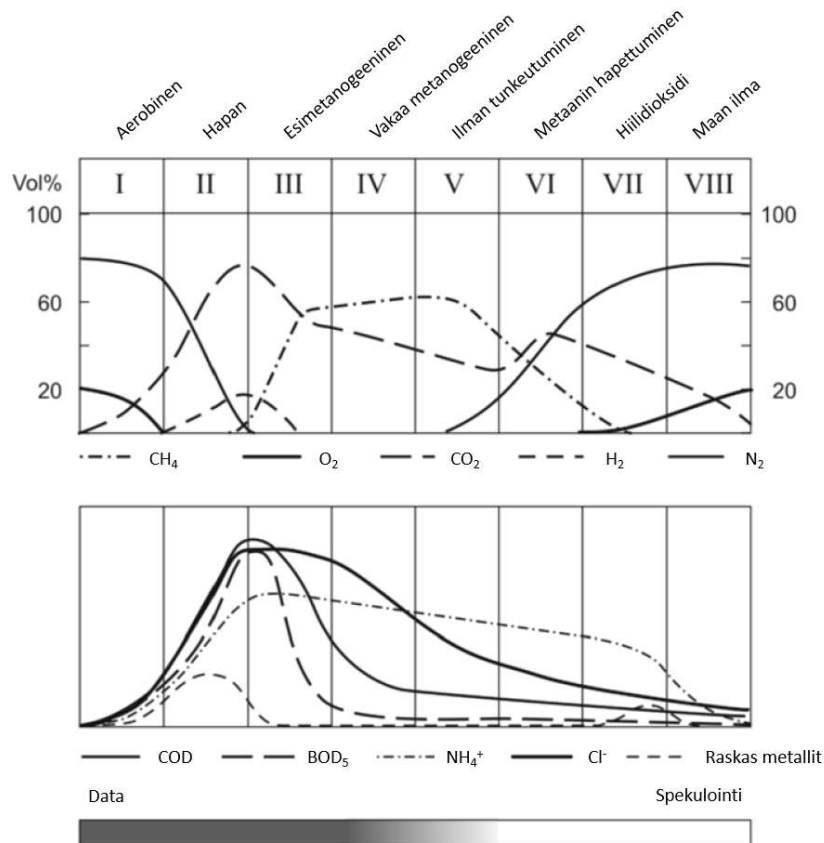
Ligniinin on todettu olevan pääasiallinen este lignoselluloosan entsyymaattiselle ja mikrobioottiselle hydrolyysille, jolloin lignoselluloosan hajoavuus paranee merkittävästä, kun ligniini poistetaan. Ligniinin lingoselluloottista rakennetta suojaavat ominaisuudet perustuvat fyysisenä esteenä toimimiseen, ligniinin kykyyn adsoroida hydrolyyttisiä entsyymejä, häiritä sellulolyttisten entsyymien toimintaa sitomalla ne lingoselluloosaan ja ligniinijohdannaisten yhdisteiden myrkyllisyyteen. (Bajpai 2016, Yoo et al. 2020) Lisäksi ligniini hajoaa monomeereiksi vain osittain hydrolyyttisesti ja pääasiassa hajoaminen tapahtuu hapettumalla toisin kuin selluloosa ja hemiselluloosa, jotka hajoavat monomeereiksi lähes täysin hydrolyyttisesti (Higuchi 2006). Ligniinin osittainen hajoaminen saattaa muuttaa sen kemiallisia ominaisuuksia ja mahdollistaa tehokkaamman hajoamisen tai mahdollistaa sen suojaaman selluloosan ja hemiselluloosan hajoamisen (Bajpai 2016).

Osa kaatopaikoille sijoitetusta yhdyskuntajätteestä on lignoselluloottista materiaalia, kuten paperia ja puuta. (Quaghebeur et al. 2013, Sormunen et al. 2008). Lignoselluloosaa sisältävän jätteen sisältämä selluloosa ja hemiselluloosa hajoavat anaerobisissa olosuhteissa suhteellisen helposti, sillä niitä pilkkovia entsyymejä tuotetaan anaerobisissa olosuhteissa, joissa ne myös toimivat (Beguin & Aubert 1993, Leschine 1995, Sun & Chen 2002). Näin ollen selluloosa ja hemiselluloosa hajoavat kaatopaikkabioreaktorin elinkaarren alkuvaiheessa niiltä osin kuin lignoselluloosarakenne ei niitä suojaa (Rahimi et al. 2020), kun taas ligniini ei, sillä sen tehokkaaseen hajoamiseen tarvitaan aerobiset olosuhteet. On todennäköistä, että ikääntyvän kaatopaikkabioreaktorin jätteen koostumus

on ligniinipitoinen (Jayasinghe et al. 2011) ja arviolta 10–35% jätteen hajoamispotentiaalista jää käyttämättä (De la Cruz et al. 2014). Ikääntyvän kaatopaikkabioreaktorin kaatopaikkakaasun tuotanto laskee voimakkaasti, mikä on seurausta saatavilla olevan orgaanisen hiilen määrän merkittävä vähenemisestä. Ligniinin hajoamisen tehostamisella voitaisiin paitsi mahdollistaa ligniinin hiilen mahdollinen käyttö kaasuntuotannon raaka-aineena, myös ligniinin edelleen suojaaman selluloosan ja hemiselluloosan vapautuminen mikrobien käyttöön (Jayasinghe et al. 2013).

### 2.1.3 Kaatopaikkabioreaktorin elinkaari

Perinteisen kaatopaikan elinkaari voidaan jakaa kahdeksaan vaiheeseen (kuva 4) (Christensen 2010, s. 774-775). Koska kaatopaikkabioreaktori eroaa perinteisestä kaatopaikasta siten, että suotoveden kierrätyksellä nopeutetaan jätteen hajoamista, voidaan samat vaiheet tunnistaa myös kaatopaikkabioreaktorissa. On kuitenkin huomioitava mahdolliset erot näiden kahden välillä ja kaatopaikkabioreaktorin tavoitteen mukaisesti varsinkin eri vaiheiden pituudet eroavat toisistaan.



**Kuva 4.** Kaatopaikan elinkaaren vaiheet ja kaatopaikan huokosilman koostumus sekä suotoveden laadullisia ominaisuuksia elinkaaren funktiona. Mitä pidemmälle elinkaareissa edetään, sitä spekulatiivisemmaksi arviot muuttuvat. Vaiheiden kestot eivät ole oikeassa suhteessa (mukailen Christensen 2010)

Kaatopaikkabioreaktorin toiminta alkaa, kun jäte läjitetään kaatopaikalle. Jätteen läjityksen jälkeen jätetäyttöön jää happea, jolloin kaatopaikkabioreaktorissa vallitsee ensimmäisten päivien ajan aerobiset olosuhteet. Aerobinen vaihe kestää usein muutamia päiviä, eikä sillä ole jätteen hajoamisen kannalta suurta merkitystä varsinkaan, jos jätetäytön syvyys ylittää 2–3 metriä. (Christensen 2010, s. 774-775)

Hapen kuluessa kaatopaikkabioreaktorissa loppuun aerobinen hajoaminen päättyy ja anaerobinen hajoaminen alkaa, jolloin kaatopaikka siirtyy happovaiheeseen. Tässä vaiheessa anaerobisen hajoamisen ensimmäiset vaiheet, hydrolyysi ja fermentaatio ovat dominoivia reaktiota, koska niille on saatavilla runsaasti materiaalia. Anaerobisen hajoamisketjun jälkimmäiset vaiheet, asetogeneesi ja metanogeneesi eivät pysty vielä käynnistymään, mikä johtaa välituotteiden, erityisesti haihtuvien rasvahappojen kertymiseen kaatopaikkabioreaktoriin, laskien kaatopaikkabioreaktorin vallitsevaa pH:ta happamaksi ( $< 6$ ). Myöskään metaania ei muodostu merkittävästi vaan kaatopaikkakaasu koostuu vähäisiltä osin vetykaasusta ( $H_2$ ) ja pääasiassa hiilidioksidista, joka alkaa syrjäyttää typpeä ( $N_2$ ) huokostilasta. Happovaihe kestää useista kuukausista jopa vuosiin. (Christensen 2010, s. 774-775)

Jätetäytön kohdissa, joissa pH on lähellä neutraalia, metanogeenien ja asidogeenien välille alkaa muodostua tasapaino, jolloin haihtuvien rasvahappojen konvertoituminen yksinkertaisemmiksi hapoiksi voimistuu. Metanogeenien käyttäessä rasvahappoja (VFA) aineenvaihduntaansa sekä niiden tuottaman metaanin laskiessa kaatopaikkakaasun hiilidioksidipitoisuutta, jätetäytön pH nousee. Tämä esimetanogeeninen vaihe kestää muutamista kuukausista kahteen vuoteen. (Christensen 2010, s. 774-775)

Esimetanogeenisen vaiheen vahvistaessa metanogeenisille suotuisia olosuhteita, ajan myötä syntyy tasapaino anaerobisen hajoamisketjun välille. Metanogeeninen vaihe on pääasiallinen vaihe, jossa orgaanisen aineksen hajoaminen tapahtuu ja olosuhteiksi vakiintuu metanogeenisille suotuisat olosuhteet. Vaihe kestää 10–30 vuotta ja sen kuluessa muodostuu pääosa metaanipitoisesta kaatopaikkakaasusta. Kaatopaikkakaasun koostumus vaihtelee ja metaanin ja hiilidioksidin välinen suhde määräytyy teoreettisesti luvussa 2.1.1 esitetyn Bushwellin yhtälö mukaisesti heijastaen hajoavan jätteen kemiallista koostumusta. (Christensen 2010, s. 774-775)

Mikrobeille saatavilla olevan hiilen vähentyessä kaatopaikkakaasun muodostus pienee ja vähentää aiemmin sen muodostumisesta johtunutta ylipainetta jätetäytön sisällä. Tämä johtaa siihen, että ilmaa alkaa tunkeutua jätetäyttöön sen reunoilla ja typpeä havaitaan kaatopaikkakaasussa. Mikrobit kuluttavat ilmassa olevan hapen metaanin tai



osittain hajonneessa jätteessä olevan hiilen hapettamiseen. (Christensen 2010, s. 774-775)

Kaatopaikkakaasun muodostumisen vähentyessä, hapen tunkeutuminen alkaa vaikuttaa täyttöalueen ulkoreunojen olosuhteisiin, hapettaen metaania näillä alueilla tehokkaammin. Myös täyttöalueen sisäosista peräisin oleva metaani hapettuu siirtyessään täytön ulompiin osiin. Metaanin hapettuminen lisää massavuota täytön ulko-osista sisäänpäin, sillä hapettumisreaktio kuluttaa kaasua 3 moolia, mutta tuottaa vain 1 moolin. Metaanin pitoisuus kaatopaikkakaasussa laskee hapettumisen seurauksena, samalla kun typen ja hiilidioksidin pitoisuudet kasvavat. (Christensen 2010, s. 774-775)

Lopulta metanogeneesi loppuu, jonka seurauksena jätetäyttöön tunkeutuva happi ei kulu enää metaanin hapettamiseen vaan se jatkaa kiinteän orgaanisen hiilen hapettamista. Tämän seurauksena hiilidioksidia muodostuu edelleen vaikkakin pienempiä määriä kuin aikaisemmin. (Christensen 2010, s. 774-775) Vähentynyt hiilidioksidin määrä selittyy saatavilla olevan hiilen rajallisuudella, sillä suurin osa hiilestä on tässä vaiheessa jo hajonnut. Lisäksi kaatopaikkakaasun koostumus alkaa yhä enenevässä määrin muistuttaa ilman koostumusta ja typpi on dominoiva komponentti kaasussa (Christensen 2010, s. 774-775).

Vuosikymmenten tai mahdollisesti vuosisatojen jälkeen orgaaninen materiaali on stabiloitunut. Hapettumisen kannalta sen tila on lähellä maaperän orgaanista ainesta samalla kun myös kaatopaikkakaasun koostumus eroaa vain vähän huokosilman koostumuksesta (Christensen 2010, s. 774-775).

#### **2.1.4 Kaatopaikan ilmastaminen**

Kaatopaikan elinkaaren lopussa kaatopaikka alkaa hitaasti siirtyä aerobisiin olosuhteisiin ja orgaanisen materiaalin lopulliseen stabiloitumiseen kuluu vuosikymmeniä, ellei vuosisatoja. Kaatopaikan ilmastuksen tarkoituksena on nopeuttaa tätä stabiloitumista lisäämällä jätetäyttöön ilmaa, jonka sisältämää happea mikrobit voivat käyttää anaerobisesti heikosti hajoavien yhdisteiden, kuten ligniinin, hajottamiseen. (Ritzkowski et al. 2006). Ilmastuksen hyötynä on lyhyempi kaatopaikan jälkihoito kaasun- ja vesipäästöjen osalta sekä mahdollinen alueen vapautuminen muuhun käyttöön nopeamman stabiloitumisen seurauksena (Ritzkowski & Stegmann 2012).

Aerobisen hajoamisen seurauksena ligniinin ja tätä kautta lignoselluloosan hajoaminen tehostuu, mikä vapauttaa hiiltä biologisesti saataville. Ongelmana on, ettei aerobisen hajoamisen pääasiallisesta lopputuotteesta hiilidioksidista saada hyötyä, jolloin ligniinin

osalta sen hajoamistuotteet ja lignoselluloosan ligniinin suojaamat osat kannattaisi hyödyntää metaanintuotannossa, jolloin niiden energiasisältö saataisiin hyödynnettyä. Ilmastusta käytetään usein vasta kun metaanin tuotanto alkaa merkittävästi vähentyä ja kaatopaikkakaasun hyötykäyttö ei ole enää mahdollista (Ritzkowski & Stegmann 2012).

Anaerobiset mikrobit kestävät kuitenkin suhteellisen suuriakin happipitoisuuksia oikeanlaisissa olosuhteissa (Botheju & Bakke 2011), mutta tehokas aerobinen hajoaminen tarvitsee suuria määriä happea, jolloin ilmaa täytyy syöttää paljon (Ma et al. 2021). Tämä johtaa siihen, että ilma alkaa syrjäyttää muodostunutta kaasua, vaikeuttaen sen keräämistä. Tämä voidaan teoriassa ratkaista kolmella tavalla: (1) syöttämällä niin vähän ilmaa, että metaanintuotanto ei häiriinny, mutta aerobista hajoamista tapahtuu; (2) muodostamalla aerobiset olosuhteet vain osaan kaatopaikkabioreaktoria tai (3) vuorottelemalla aerobisia ja anaerobisia olosuhteita.

## **2.2 Entsyymit kaatopaikan ligniinin hajoamisen tehostamisessa**

Kaatopaikkojen ligniinipitoinen jae hajoaa siis aerobisesti joko vuosikymmenten aikana tai nopeutetusti ilmastamalla kaatopaikkaa. Sen energiasisältöä ei kuitenkaan saada hyödynnettyä, mikä on nostanut kiinnostusta hajottaa ligniini jätetäytön anaerobisissa olosuhteissa metaanin tuottamiseksi. Ligniinin hajottaminen fysikaalisilla tai kemiallisilla menetelmillä on kallista energia- ja kemikaalitarpeiden vuoksi, jonka lisäksi menetelmät voivat tuottaa mikrobeille toksisia yhdisteitä (Rahimi et al. 2020). Kemiallisia menetelmiä on muun muassa alkali- ja happokäsittelyt sekä metallikatalysoitukäsittely, joita käytetään pääasiassa kemianteollisuuden hallituissa reaktoriolosuhteissa (Wang et al. 2013). Biologisia menetelmiä ovat sekä mikro-organismien että entsyymien käyttö (Zabed et al. 2019). Entsyymien käyttöä kaatopaikkabioreaktorissa ja varsinaista ligniinin hajottamista on tutkittu muutamissa tutkimuksissa (Jayasinghe et al. 2011, Jayasinghe et al. 2013, Jayasinghe et al. 2014, Hettiaratchi et al. 2014, Muaaz-U-Salam et al. 2021). Myös kaatopaikkabioreaktorin entsyymikäsittelyä selluloosan hajoamisen tehostamisessa on tutkittu (Frank et al. 2016, Saffira & Kristanto 2018). Lähiaikoina kiinnostus on siirtynyt entsyymeitä tuottavien mikrobeiden käyttöön (Ramiri et al. 2020, Muaaz-U-Salam et al. 2021)

Ligniinin hyödyntäminen mikrobien hiililähteenä anaerobisissa oloissa lisää biologisesti saatavilla olevan hiilen määrää, mikä lisää metaanintuotantoa ja lisäksi ligniinin hajoamisen tehostaminen nopeuttaa kaatopaikan jätteen stabiloitumista vähentäen kaatopaikan bioreaktorin aika- ja tilavaatimuksia samalla tavoin kuin ilmastaminen. (Jayasinghe et al.

2013) Käytännössä kaatopaikan tehokasta anaerobista hajoamista voitaisiin jatkaa tällöin pidempään. Ligniinin hajoaa pääasiassa hapettamalla eikä hydrolyyttisesti, mikä tarkoittaa, että ligniini ei sovellu anaerobisen hajoamisen ensimmäisen vaiheen, hydrolyysin, raaka-aineeksi vaan se on pilkottava osiin ennen tätä (Jayasinghe et al. 2011). Entsyymikäsittelyä voidaan toisaalta myös hyödyntää aerobisissa olosuhteissa, jolloin ligniinin hajoaminen edelleen nopeuttaa jätteen stabiloitumista, mutta biokaasua ei jatkuvissa täysin aerobisissa olosuhteissa muodostu (Hettiaratchi et al. 2014).

Luonnossa ligniini hajoaa valkolahottajasienten tuottamien entsyymien avulla, jotka kykenevät hajottamaan ligniiniä sen hiilidoksideksi hapettamalla (Higuchi 2006, Sanchez 2009). Valkolahottajasienten tuottamia ligniiniä hajottavia entsyymejä ovat peroksidaasit sekä lakkaasi, joista peroksidaasit soveltuvat sekä anaerobisiin että aerobisiin olosuhteisiin, mutta lakkaasi vain aerobisiin (Higuchi 2006). Seuraavaksi tarkastellaan näitä entsyymejä tarkemmin.

### 2.2.1 Peroksidaasit

Peroksidaasit ovat joukko peroksiedeja elektronin vastaanottajina käytäviä ja useissa eliökunnan eri pääryhmissä tuotettuja oksidoreduktiivisiä entsyymejä. Ligniinin biosynteesiin ja sen rakenteen muokkaamiseen liittyvät peroksidaasit kuuluvat hemiperoksidaasien ei-eläinperäiseen suuryhmään, jossa varsinaiset ligniinin hajoamista katalysoivat peroksidaasit muodostavat oman luokan (luokka II). (Pandey et al. 2016) Luokkaan II kuuluvia kaupallisia peroksidaaseja ovat ligniiniperoksidaasi (LiP), mangaaniperoksidaasi (MnP) ja versatiiliperoksidaasi (VP). (Wong 2008, Passardi et al. 2007) Muiden luokkien (I ja III) ligniinin hajoamista mahdollisesti tehostavia peroksidaaseja ovat esimerkiksi soijaperoksidaasi (SbP) ja piparjuuriperoksidaasi (HRP) (Pandey et al. 2016). Ligniinin hajoamisen tehostamisessa mielenkiinto kohdentuu luokan II peroksidaaseihin, joita valkolahottajasienet tuottavat hyödyntäessään ligniinin hiiltä ravinnon lähteenään, toisin kuin muiden luokkien peroksidaasit, joita tuotetaan lähinnä ligniinin biosynteesiä varten. Näitä luokan II peroksidaaseja luonnehditaan myös todellisiksi ligniinin hajottajiksi tai lignolyttisiksi entsyymeiksi niiden korkean redox-potentiaalin vuoksi (Martinez et al. 2005). Redox-potentiaalilla tarkoitetaan aineen pelkistymisenergiaa eli sähköistä potentiaalia, joka tarvitaan elektronin siirtämiseen hapettimesta pelkistimeen.

Rakenteeltaan peroksidaasit ovat hemiproteiineja sisältäen rauta(III)protoporfyrini IX:n prosteettisena ryhmänään ja ne käyttäytyvät samalla tavoin kuin muutkin rautapohjaiset entsyymit. Reagoidessaan vetyperoksidin kanssa peroksidaasi hapettuu muodostaen

epästabiilin hemirakenteen ( $\text{Fe}^{4+}$ -O-porfyyriini) sisältävän välituotteen samalla kun vetyperoksidi pelkistyy vedeksi. Muodostunut välituote reagoi kahdesti pelkistävän substraatin kanssa, vapauttaen kummallakin kerralla vapaan radikaalin ja regeneroiden rauta(III)-tilan viimeisessä reaktiossa. (Pandey et al. 2016) Herkästi reagoivat vapaat radikaalit kykenevät hajottamaan edelleen osittain hajonnutta ligniiniä yhä pienemmiksi molekyyleiksi, jotka voidaan edelleen hajottaa hydrolyyttisten entsyymien avulla (Barr & Aust 1994).

Kun peroksidaaseja käytetään kaatopaikkabioreaktorissa ligniinin hajoamisen tehostamiseen, on käytetyllä entsyymillä vaikutus hajoamiseen (taulukko 1). Jayasinghe et al. (2011) totesivat verratessaan ligniini-, mangaani- ja soijaperoksidaasien käyttöä metaanin tuotannon tehostamiseen kaatopaikkabioreaktorissa, että mangaaniperoksidaasi tehosti tuotantoa eniten, ligniiniperoksidaasi toiseksi eniten ja soijaperoksidaasi vähiten. Myös Hettiaratchi et al. (2014) totesivat mangaaniperoksidaasi olevan ligniiniperoksidaasia tehokkaampi. Ligniiniperoksidaasi hapettaa ei-fenolisia ligniiniyksiköitä yhden elektronin siirtomekanismilla tuottaen kationiradikaaleja. (Jayasinghe et al. 2011) Mangaaniperoksidaasi tuottaa mangaanikationeja ( $\text{Mg}^{3+}$ ), jotka hapettavat sekä fenolisia että ei-fenolisia ligniiniyksiköitä (Jayasinghe et al. 2011).

Käytetyn peroksidaasin lisäksi entsyymilisäyksen suuruus vaikuttaa hajoamisen tehokkuuteen (Hettiaratchi et al. 2014). Metaanisaanto kasvaa entsyymiannosta lisätessä saavuttaen maksimin, mutta saanto alkaa laskea entsyymiannosta kasvatettaessa entsyymien inhiboidessa anaerobista hajoamista. (Jayasinghe et al. 2011) Ylimääräinen entsyymi inhiboi mikrobeja, se muuttaa entsyymikatalyyttisten reaktioketjujen suuntaa sekä vähentää elektronivälittäjien määrää (Barr & Aust, 1994). Kokeellisesti optimaaliseksi entsyymi määräksi kaatopaikkajätteelle on todettu 0,15 mg/g kuiva-ainetta (Jayasinghe et al. 2011). Optimaaliseen annoskokoon vaikuttaa merkittävästi jätteen koostumus. Jayasinghe et al. (2011) eivät myöskään ilmoita käytetyn entsyymin aktiivisuutta.

**Taulukko 1.** Kaatopaikkajätteen metaanin tuotannon tehostaminen peroksidaaseilla laboratorionkokeessa. Taulukossa on esitetty suurin kokeessa todettu metaanin tuotannon kasvu.

Entsyymi	Muutos metaanin tuotannossa	Entsyymi-annos	Kokeen mitta-kaava	Viite
<b>Mangaani-peroksidaasi</b>	+3200% (kaato- paikkajäte)	0,15 mg/gTS	Panoskoe	Jayasinghe et al. 2011
<b>Ligniini-peroksidaasi</b>	+2100% (kaato- paikkajäte)	0,15 mg/gTS	Panoskoe	Jayasinghe et al. 2011
<b>Soijaperoksidaasi</b>	+860% (kaatopaik- kajäte)	0,15 mg/gTS	Panoskoe	Jayasinghe et al. 2011
<b>Mangaani-peroksidaasi</b>	+400% (kaatopaik- kajäte)	0,001 mg/gTS, ve- denkierrätys	Läpivirtausre- aktorikoe	Jayasinghe et al. 2013
<b>Mangaani-peroksidaasi</b>	n. +1900% (kaato- paikkajäte)	0,15 mg/gTS	Panoskoe	Hettiaratchi et al. 2014
<b>Ligniini-peroksidaasi</b>	n. +1200% (kaato- paikkajäte)	0,15 mg/gTS	Panoskoe	Hettiaratchi et al. 2014
<b>Ligniini-peroksidaasi</b>	+41 % (paperijäte), -11% (puujäte)	0,56 mg/gTS	Panoskoe	Muaaz-U-Salam et al. 2021

Peroksidaasit aktivoidaan anaerobisissa olosuhteissa vetyperoksidilla sekoittamalla sitä näytteeseen. Vetyperoksidin määrä suhteessa lisätyn entsyymin määrään vaikuttaa hajoamiseen. Kun vetyperoksidin määrää kasvatetaan entsyymimäärän pysyessä samana, kasvaa metaanisaanto saavuttaen maksimin. (Hettiaratchi et al. 2014) Tämän jälkeen ylimääräinen vetyperoksidi alkaa inaktivoitua peroksidaaseja muodostamalla entsyymillisesti inaktiivisia yhdisteitä (Saunders et al. 1964). Tarvittavan vetyperoksidin määrä riippuu käytetystä entsyymistä. Kokeellisesti ligniini-, mangaani- ja soijaperoksidoille on todettu optimaaliset suhteet, jotka ovat järjestyksessä 0,0046, 0,0034 ja 0,0027 g vetyperoksidia/g entsyymiä. (Jayasinghe et al. 2011) Vaikka vetyperoksidi on vahva hapettaja, se ei yksinään riitä tehokkaasti nopeuttamaan ligniinin hajoamista (Hettiaratchi et al. 2014). Myöskään pelkkä lisätty peroksidaasi ei vaikuta ligniinin hajoamiseen (Het-

tiaratchi et al. 2014). Aerobisissa olosuhteissa peroksidaasin aktivointiin ei tarvitse käyttää vetyperoksidia, vaan happi kykenee muodostamaan  $R_1OOR_2$  superoksidin, joka kykenee tehokkaasti aktivoimaan eri entsyymejä, myös peroksidaaseja (Hofrichter 2002). Tällöin vetyperoksidi lisäyksellä ei ole merkitystä käsittelyn tehokkuuteen (Hettiaratchi et al. 2014).

### 2.2.2 Lakkaasi

Lakkaasi on toinen valkolahottajasienten tuottamista entsyymeistä, joka osallistuu ligniinin hajoamiseen. Lakkaasi, kuten peroksidaasikin, on oksidoreduktiivinen entsyymi, mutta toisin kuin peroksidaasit, se ei käytä peroksiedeja elektroninvastaanottajana vaan ainoana vastaanottajana toimii molekulaarinen happi (Padley et al. 2016, Singh & Gupta 2020). Lakkaasin ominaisuudet ligniinin hajottamisessa perustuvat sen kykyyn hapettaa fenolisia yhdisteitä fenolisiksi radikaaleiksi, minkä seurauksena yhdisteen rengasrakenne hajoaa (Chan et al. 2019).

Rakenteeltaan lakkaasi on monikuparinen oksidaasi (MCU), jonka ominaisuudet perustuvat neljän kupariatomin muodostamiin keskuksiin. T1-kupariatomi aiheuttaa lakkaasin sinisen värin sekä vastaa käsiteltävän substraatin hapettamisesta, T2-kupariatomi toimii katalyyttisenä ja redox-aktiivisena keskuksena ja kaksi T3-kupariatomia vastaavat molekulaarisen hapen aktivoinnista ja siirrosta. Lakkaasin katalyysireaktio alkaa T1-kupariatomin hapettaessa substraatin ja siirtäessä vastaan otetut elektronit elektroninvastaanottajina toimiville T2- ja T3-kupariatomeille. Molekulaarinen happi kiinnittyy tämän jälkeen T2- ja T3-kupariatomien muodostamaan keskukseen, jossa happi vastaanottaa elektronit ja pelkistyy vedeksi. (Singh & Gupta 2020, Padley et al. 2016). Koska lakkaasin kupariatomeista suurin redox-potentiaali on T1-kupariatomilla (max 790 mV), se ei kykene hapettamaan ei-fenolisia yhdisteitä (vaadittu redox-potentiaali 1200 mV), mikä vähentää lakkaasin tehokkuutta ligniinin hajoamisen tehostamisessa (Chan et al. 2019). Lakkaasi kykenee kuitenkin ei-fenolistenkin yhdisteiden hapettamiseen sopivan välittäjäaineen ollessa läsnä, esimerkiksi 2,2'-atsino-bis(3-etyyllibentsitiatsoliini-6-sulfoni-happo) (ABTS) (Chan et al. 2019). Välittäjäaine toimii kuljettajana lakkaasin ja substraatin välillä, laskien näin vaadittavaa redox-potentiaalia (Chan et al. 2019).

Lakkaasin käyttöä kaatopaikkabioreaktorin hajoamisen tehostamisessa ei ole tutkittu, luultavasti siksi, että lakkaasi käyttää molekulaarista happea elektroninvastaanottajana, mikä tarkoittaa aerobisia olosuhteita. Lakkaasia hyödynnetään laajasti eri teollisuuden aloilla kuten sellu- ja paperiteollisuudessa, tekstiiliteollisuudessa ja elintarviketeollisuudessa, joissa sen ominaisuutta ligniinin hajottamisessa hyödynnetään (Kudanga & Le

Roes-Hill 2014). Näillä aloilla eri tutkimuksissa on saatu hyviä tuloksia ligniinirakenteen hajoamisesta ja mikrobiologisesti saatavilla olevan hiilen määrän kasvusta (Kudanga & Le Roes-Hill 2014). Runsas käyttö teollisuudessa tekee lakkaasista helposti saatavamman ja halvemmän peroksidaaseihin verrattuna.

Lakkaasin ja osittain myös peroksidaasien tehtävät luonnossa liittyvät ligniinin depolymerisaation lisäksi ligniinin polymerisaatioon, mikä vaikeuttaa niiden teollista käyttöä pelkästään ligniinin depolymerisaatiossa (Chan et al. 2019). Entsyymien hajotettua ligniinirakenne radikaalien avulla ne saattavat alkaa korjaamaan tätä rakennetta, minkä seurauksena entsyymien läsnä ollessa tapahtuu sekä ligniinin depolymerisaatiota että polymerisaatiota (Chan et al. 2019). Tältä osin entsyymien väliset erot riippuvat entsyymiä tuottavasti eliöstä siten, että kasvipohjaiset peroksidaasit ja lakkaasi ovat tehokkaita myös ligniinin polymeroinnissa, kun taas sienten ja bakteerien tuottamat entsyymit keskittyvät depolymerisaatioon (Chan et al. 2019).

### 2.2.3 Mikro-organismit

Entsyymien toimiessa katalyytteinä niiden aktiivisuus ei vähene katalysoitujen reaktioiden määrän vaikutuksesta, mutta niiden aktiivisuus vähenee ajan kuluessa, mikä heikentää niiden vaikutusta. Lisäksi kaatopaikkaympäristössä osa entsyymeistä kulkeutuu suotoveden mukana pois jätetäytöstä. Ligniinin depolymerisaatio on monimutkainen ilmiö, ja on todennäköistä, että yksittäinen entsyymi ei ole tehokas ratkaisu ligniinin depolymerisaatioon vaan depolymerisaatio tehostuu eri entsyymien toimiessa yhdessä (Higuchi 2006). Tästä syystä myös ligniinin hajoamista tehostavia entsyymejä tuottavia mikro-organismeja ja niiden lisäämistä kaatopaikkabioreaktoriin on tutkittu (Ramiri et al. 2020, Muaaz-U-Salam et al. 2021).

Suurin osa mikro-organismeista, jotka kykenevät hajottamaan ligniiniä, toimii aerobisissa olosuhteissa (Xu et al. 2018, Zabed et al. 2019). Koska kaatopaikkabioreaktoreiden happipitoisuus on maanpinnan alla noin 1-2 %, ei aerobisia mikro-organismeja kyetä hyödyntämään jätetäytöissä ligniinin hajottamiseen (Chun 2013, Eklund et al. 1998). Muutamia mikrobeja on kuitenkin löydetty, jotka kykenevät hajottamaan ligniiniä anaerobisissa olosuhteissa. Termiitistä löydetyn TAV5-kannan (Termite-Associated Verrucomicrobium) on kykenevän hajottamaan ligniiniä anaerobisissa olosuhteissa tuottamiensa entsyymien avulla. TAV5 kykenee hajottamaan ligniiniä paperi-, puutarha- ja puujätteestä, lisäen metaanin tuotantoa jopa 3 kertaiseksi puujätteen kanssa. (Ramiri et al. 2020)

## 2.3 Kaatopaikan olosuhteet ja vaikutus entsyymikäsittelyyn

Kaatopaikan olosuhteet vaikuttavat entsyymikäsittelyn vaikutuksiin kaatopaikkabioreaktorissa. Seuraavaksi esitellään kaatopaikan olosuhteita lämpötilan, pH:n ja happipitoisuuden sekä käsitellään kaatopaikan jätetäytön koostumusta, vesien kulkeutumista ja suotoveden laatua.

### 2.3.1 Lämpötila, pH ja happipitoisuus

Anaerobinen hajoaminen on optimaalisinta välillä 34–38°C (Kumar et al. 2010) ja esimerkiksi lämpötilan nousu välillä 20–30°C kasvattaa metanogeneesin nopeutta karkeasti kaksinkertaiseksi (Christensen 2010, s. 777). Koska anaerobisessa hajoamisessa energia varastoituu metaaniin, pysyy lämpötila kaatopaikoilla suhteellisen matalana, tosin suurilla kaatopaikoilla lämpötila ylittää 40°C (Christensen 2010, s. 777). Lämpötilaan vaikuttaa hajoamisen lisäksi ilman lämpötila sekä täytön eristävyys (Christensen 2010, s. 777). Entsyymien aktiivisuus kasvaa lämpötilan kasvaessa ja esimerkiksi lakkaasi saavuttaa huippuaktiivisuutensa lämpötilavälillä 30–50°C, mutta menettää aktiivisuutensa lämpötilan ylittäessä 60°C (Singh & Gupta 2020). Myös peroksidaasit noudattavat samankaltaisia optimeja kuin lakkaasi, esimerkiksi mangaaniperoksidaasin optimilämpötila on 45°C (Infinite Enzymes 2019). Tämän perusteella kaatopaikkabioreaktoreissa ei muodostu entsyymeille liian korkeita lämpötiloja, mutta entsyymien kannalta optimaalisten lämpötilojen saavuttaminen anaerobisessa jätetäytössä saattaa olla ongelmallista. Matalissa lämpötiloissa entsyymien aktiivisuus heikkenee, mutta ne säilyvät tehokkaammin.

Alhainen pH (5–6) on tyypillinen alkuvaiheessa olevalle kaatopaikkabioreaktorille. Tähän vaikuttavia tekijöitä ovat haihtuvien rasvahappojen (VFA) ja hiilidioksidin kertyminen kaatopaikkabioreaktoriin (Jayasinghe et al. 2013). Alhainen pH vaikuttaa muun muassa raskasmetallien liukoisuuteen, mutta erityisesti se inhiboi metanogeneesiä (Jayasinghe et al. 2013). Ikääntyvän kaatopaikkabioreaktorin pH on tyypillisesti hieman neutraalia korkeampi metanogeneesille optimaalisten olosuhteiden vakiinnuttua (Jayasinghe et al. 2013). (Christensen 2010, s. 776) Entsyymikäsittely toteutettaisiin ikääntyvälle kaatopaikkabioreaktorille, jolloin vallitseva pH olisi siis karkeasti välillä 7-8. Tämä soveltuu entsyymeille, vaikkakin esimerkiksi lakkaasin ja mangaaniperoksidaasin optimaaliset pH:t ovat jopa lähellä viittä. Entsyymien käytöstä saattaa seurata pH:n alenemista mikrobeille saatavilla olevan hiilen määrän kasvaessa ja tätä kautta anaerobisen hajoamisen ensimmäisten vaiheiden voimistuessa.

Kaatopaikkabioreaktorit pyritään pitämään hapettomina, sillä happi inhiboi metanogeneesiä (Botheju & Bakke 2011, Christensen 2010, s. 777). Toisaalta osittain hapellisten



olosuhteiden on myös todettu tehostavan anaerobista hajoamista ja metaanin tuotantoa (Botheju & Bakke 2011). Myös vaihtelemalla aerobisia ja anaerobisia olosuhteita on saatu tehostettua metaanin tuotantoa (Campanaro et al. 2020). Tällaisessa vuorotte- lussa metaanituotanto näyttäisi lisääntyvän aerobisen käsittelyn jälkeen muutamassa vii- kossa (Campanaro et al. 2020) Kaatopaikkojen happipitoisuus jää jätetäytössä yleensä noin 1–2% prosenttiin vakaan metanogeenisen vaiheen aikana (Chun 2014, Eklund et al. 1998). Täytön ylemmissä kerroksissa aerobiset mikrobit käyttävät saatavilla olevan hapen, joten syvemmillä täytössä happipitoisuus on pienempi kuin ylemmissä kerrok- sissa (Christensen 2010, s.777). Happea kulkeutuu täyttöön sen ylä- ja reunakerrok- sista, mutta hapen määrää voidaan hallita kaatopaikkakaasun keräyksellä (Christensen 2010, s.777). Peroksidaasit eivät tarvitse molekulaarista happea reaktioihinsa, mikäli saatavilla on vetyperoksidia ja hapellisissa oloissa ne kykenevät hyödyntämään muo- dostuvaa  $R_1OOR_2$  superoksidia. Lakkaasi tarvitsee molekulaarista happea ja jokaista lakkaasin katalysoimaa reaktiota kohden tarvitaan yksi happimolekyylä (Kirsch et al. 2015).

### 2.3.2 Jätteen ominaisuudet ja koostumus

Entsymaattisen käsittelyn kannalta merkittäviä parametreja ovat kuiva-ainepitoisuus (TS), orgaanisen aineksen pitoisuus (VS) ja ligniinipitoisuus (Jayasinghe et al. 2011). TS kertoo jätetäytön veden määrästä. Veden määrän kasvattaminen jätetäytössä on yksi tärkeimmistä keinoista tehostaa orgaanisen aineksen hajoamista (Kumar et al. 2010, Christensen et al. 2010). Kosteuspitoisuuden vaikutus perustuu veden tehtävään toimia välittäjäfaasina ja vesipitoisuus lähellä jätteen vedenpidättävyys maksimia on osoittau- tunut optimaaliseksi hajoamisen kannalta (Kumar et al. 2010, Christensen et al. 2010). Teollisuuden prosesseissa entsyymikäsittelyn TS:n yläraja-arvona pidetään karkeasti noin 15 %:a, sillä tätä suuremmilla pitoisuuksilla entsyymin ja substraatin sekoittuminen alkaa vaikeutua, mikä laskee entsyymin vaikutusta. Korkea VS on entsyymikäsittelyn kannalta matalaa parempi, sillä orgaanista ainesta tarvitaan mahdollistamaan biokaasun tuotanto. Ligniini muodostaa osan orgaanisesta aineksesta ja suuri ligniinipitoisuus ker- too korkeasta potentiaalista entsyymikäsittelyä ajatellen, sillä tämä osa orgaani- sesta materiaalista ei hajoa anaerobisissa olosuhteissa normaalisti (Jayasinghe et al. 2011).

Kaatopaikkajätteen koostumukseen vaikuttaa jätteen alkuperä, läjitysajankohta ja jät- teen maantieteellinen synty- ja läjityspaikka (Quaghebeur et al. 2013). Vanhat kaatopai- kat sisältävät epäorgaanisia jakeita kuten lasia, keramiikkaa, metalleja sekä kiviainesta.

Helposti hajoava orgaaninen aines on hajonnut ja hajoamisjäännös muodostaa yhdessä mineraalisen hienoaineksen kanssa oman jakeen. Loput jätteestä on hajoamatonta orgaanista ainesta kuten muovia, paperi/kartonkia, puuta ja tekstiileitä. (Quaghebeur et al. 2013) Ligniinin hajoamiseen tähtäävän entsyymattisen käsittelyn kannalta tärkeimmän jakeet ovat paperi/kartonki ja puu, joiden koostumuksesta suuri osa on lignoselluloosaa sekä hajoamisjäännös, joka koostuu osin hajoamattomasta ligniinistä. Paperi/kartonki- ja puumateriaalien osuus kaatopaikan jätteestä on noin 10–20 % ja hienoaineksen osuus noin 40 %, mutta orgaanisen aineksen määrää hienoaineksesta ei ole eritelty (Quaghebeur et al. 2013).

Yhtä suuri, ellei jopa suurempi merkitys kaatopaikkajätteen koostumukselle on sijoitusajankohta. Helposti hajoavaan orgaaniseen ainekseen sijoitusajankohta vaikuttaa siten, että suurempi määrä aineksesta on kerennyt hajoamaan, mitä kauemmin jäte on kerennyt olla kaatopaikalla (Quaghebeur et al. 2013). Merkittävämpää läjitysajankohtaa tarkastellessa on kuitenkin muutokset jätehuollon käytännöissä, lainsäädännössä sekä kunakin ajanjaksona valmistetuissa ja käytetyissä tuotteissa (Quaghebeur et al. 2013). Yleisesti kierrättämisen ja kiertotalouden teemojen nousu 2000-luvulla on vähentänyt jätteen loppusijoittamista kaatopaikoille, jonka lisäksi myös sijoitettavan jätteen laatu on muuttunut mineraalipitoisemmaksi, kun orgaanisia jakeita on alettu erilliskerätä enenevässä määrin.

Jätteen maantieteellinen synty- ja läjityspaikka vaikuttaa läjitetyn jätteen koostumukseen osittain samojen syiden seurauksena kuin sijoitusajankohta. Eri alueille on erilaiset käytännöt, sääntely sekä kulutustottumukset. Entsyymattisen käsittelyn osalta tästä on esimerkkinä Jayasinghe et al. (2011, 2013) tekemä tutkimussarja, jossa arvioitiin peroksi- daasien soveltumista entsyymattiseen käsittelyyn. Kokeiden tulokset ovat erinomaiset, mutta niiden soveltaminen Suomen ikääntyviin kaatopaikkoihin on haastavaa. Kokeet on tehty Kanadassa osana konseptia, jossa biojätteen käsittely on täysin erilaista kuin Suomessa. Biojäte läjitetään biokennoihin (engl. biocell) osana yhdyskuntajätettä, joissa se hajoaa anaerobisesti (Hettiaratchi et al. 2010). Tällaisessa tilanteessa entsyymikäsittely on tehokas, sillä orgaanista ainesta on runsaasti ja sen osuus koko jätemäärästä on merkittävä, jolloin jätteen ja entsyymien kontakti on todennäköisempää.

### **2.3.3 Jätetäytön painuminen ja veden kulkeutuminen**

Kaatopaikkabioreaktorissa tapahtuu tiivistymistä ja painumista, joka vaikuttaa esimerkiksi veden ja kaasun kulkeutumisiin. Veden kulkeutumiseen vaikuttaa erityisesti jätteen

hydraulinen johtavuus. Täytössä on alueita, jotka ovat vedellä kyllästyneitä sekä kyllästymättömiä alueita. Kyllästyneiden alueiden hydraulinen johtavuus on suurempaa kuin kyllästymättömien, jolloin virtaus on eri suuruista alueiden välillä. Jätteen osalta hydraulinen johtavuus vaihtelee erilaisten jätteiden kesken, jonka lisäksi tiivistyminen ja jätteen hajoaminen muuttavat johtavuutta. Hydraulisten johtavuuksien välisillä eroilla ei usein ole vaikutusta vesien kulkeutumiseen vuositason tasolla. Vaikutus näkyy hetkellisissä suotautumistapahtumissa, jollainen myös entsyymaattinen käsittely olisi. (Christensen 2010, s. 719-725)

Jätteen ominaisuuksien lisäksi kaatopaikkabioreaktorin sisäisiin hydraulisen johtavuuden eroihin vaikuttaa kaatopaikan rakenteet. Kaatopaikkabioreaktorin pinta- ja pohjarakenteiden tehtävä on eristää kaatopaikka ympäristöstään ympäristöhaittojen minimoimiseksi ja hallinnan helpottamiseksi. Pintarakenteilla johdetaan sadannan tuoma vesi pois ja pohjarakenteilla kerätään jätetäytössä muodostuvat vedet käsiteltäväksi. Näiden rakenteiden vaikutus rajautuu jätetäytön rajoille ja niiden ei ole tarkoitus vaikuttaa jätetäytön sisäiseen vesien kulkeutumiseen. (Leppänen 2002) Jätetäyttöön on jätteen lisäksi saatettu lisätä esimerkiksi louherakenteita, minkä seurauksena täytössä on suuria eroja hydraulisessa johtavuudessa.

Koska kierrätettävä suotovesi toimii välittäjäfaasina entsyymaattisessa käsittelyssä, vaikuttaa suotoveden kulkeutuminen täytössä myös sen toteutettavuuteen. Jo laboratoriossa eri mittakaavan kokeissa (panos vs. läpivirtaus) voidaan havaita eroja käsittelyn tehokkuudessa siten, että pienemmän tason kokeissa metaanisaanto on paljon suurempi kuin suuremman tason kokeissa (Jayasinghe et al. 2013). Yksi ensisijaisista syistä on entsyymin ja jätteen välisen kontaktin väheneminen kanavoitumisen myötä (Jayasinghe et al. 2013).

### **2.3.4 Suotoveden ominaisuudet**

Suotoveden laatu kertoo jätetäytön sisäisistä olosuhteista ja sen laatuun vaikuttaa esimerkiksi kaatopaikan ikä, sademäärä, kausittainen sään vaihtelu, jätteen tyyppi ja koostumus (Renou et al. 2008). Entsyymaattisen käsittelyn kannalta tärkeimpiä suotoveden ominaisuuksia ovat liuennut orgaaninen hiili (DOC), kemiallinen hapentarve (COD) ja VFA-pitoisuudet.

Oksidoreduktiiviset entsyymit mahdollistavat hydrolyyttisesti hajoamattomien yhdisteiden hajoamisen hydrolyyttisesti hajoaviksi yhdisteiksi. Hydrolysoitumisen seurauksena hajonneet yhdisteet liukenevat veteen, mikä havaitaan kohonneena DOC-pitoisuutena suotovedessä. DOCn mikrobit kykenevät hyödyntämään nostaen metaanintuotantoa,

varsinkin, jos suotovesi kierrätetään. Suotoveden DOC-pitoisuus ennakoi metaanituotantoa, mikä viittaa hiilen saatavuuden ja tätä kautta hydrolyysin olevan metanogeneesiä rajoittava tekijä. COD-pitoisuus seuraa DOC-pitoisuutta entsyymaattisen käsittelyn aikana. COD-pitoisuutta tarkkailemalla voidaan havaita suotoveteen liukeneva aines ja mikrobeiden siitä hyödyntämä osa. COD-pitoisuudesta ei kuitenkaan voida arvioida orgaanisen aineksen määrää, sillä COD-pitoisuuteen vaikuttaa sekä orgaaniset että epäorgaaniset yhdisteet. VFA-pitoisuuksien avulla voidaan puolestaan arvioida anaerobisen hajoamisen eri vaiheiden sekä koko reaktio ketjun toimivuutta tunnistamalla eri reaktioiden välituotteita ja niiden pitoisuuksia. (Jayasinghe et al. 2013)

Suotovedestä voidaan analysoida myös typen, fosforin ja raskasmetallien pitoisuuksia. Näillä ei ole vaikutusta erityisesti entsyymaattiselle käsittelylle, vaikka ne ovatkin tärkeitä anaerobisen hajoamisen kannalta. (Jayasinghe et al. 2013) Tehokas hajoaminen entsyymaattisen käsittelyn seurauksena voisi vapauttaa suotoveteen ammoniumia, mikä suurina pitoisuuksilla saattaisi inhiboida metanogeneesiä. Fosforin osalta ongelmaksi voisi muodostua sen puute, joka voisi rajoittaa mikrobitoimintaa. Tällaista ei kuitenkaan ko-keissa ole havaittu (Jayasinghe et al. 2013).

## 3. AINEISTOT JA MENETELMÄT

Entsyyntä käsittelevän soveltavuuden arviointi Ämmässuon vanhalla kaatopaikalla aloitettiin Ramboll Finland Oy:n HSY:lle aiheesta tekemän kirjallisuusselvityksen ja alustavan koesuunnitelman perusteella. Tarkastelu tehtiin peroksidaasien ja lakkaasin osalta. Peroksidaasien soveltavuutta arvioitiin kirjallisuuden perusteella ja lakkaasin osalta kirjallisuuden lisäksi myös laboratoriokokeella. Vanhan kaatopaikan tilaa arvioitiin sekä kirjallisuudesta haetuilla tiedoilla että HSY:n toimittamilla tiedoilla.

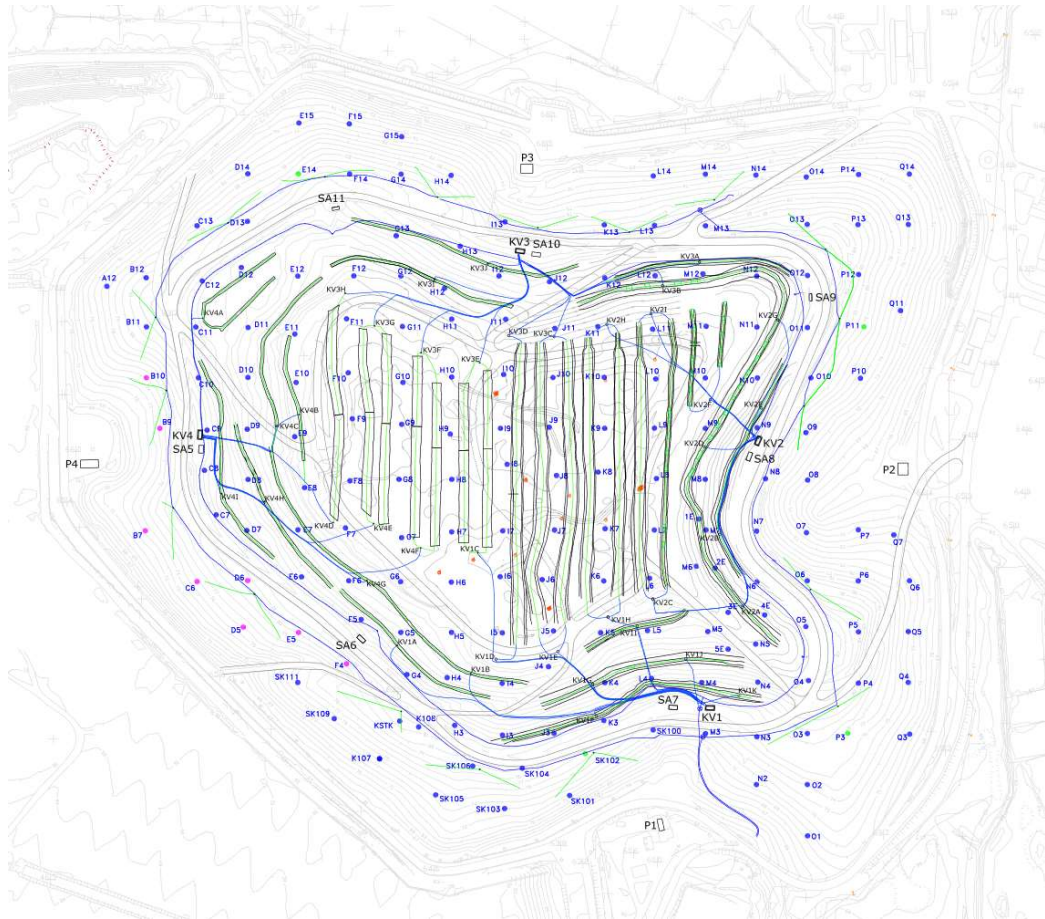
### 3.1 Ämmässuon vanhan kaatopaikan yleiskuvaus

Ämmässuon vanha kaatopaikka sijaitsee HSY:n Ämmässuon jätteenkäsittelykeskuksen alueella Espoossa (kuva 5). Kaatopaikka aloitti toimintansa vuonna 1987 yhdyskuntajätteen loppusijoituspaikkana ja 90-luvun alussa siitä tuli pääkaupunkiseudun ainoa käytössä oleva kaatopaikka, jolle loppusijoitettiin yhdyskuntajätettä. Yhdyskuntajätteen sijoittaminen kaatopaikalle loppui vuonna 2007. Vanhan kaatopaikan kokonaispinta-ala on 52 hehtaaria ja vuonna 2019 pintarakenteetonta aluetta oli täytön lakialueella enää noin 6 % täyttöalueen pinta-alasta. (HSY 2019)



**Kuva 5.** Ämmässuon jätteenkäsittelykeskuksen ilmakuva vuodelta 2019 (kartta.hsy.fi). Keskellä osittain maisemoitu vanha kaatopaikka, huipun maisemointi kesken.

Kaatopaikalla muodostuva kaatopaikkakaasu kerätään 181:n kaasunkeräyskaivon (kuva 6) ja kolmen pumppaamon avulla hyödynnettäväksi kaasuvoimalassa. Kaatopaikkakaasun hyödyntäminen aloitettiin jo 2004, mutta nykyinen kaasuvoimala valmistui vuonna 2010. Uuden voimalan maksimi teho on 15 MW ja se kykenee hyödyntämään kaiken Ämmäsuolla tuotetun kaatopaikkakaasun, mukaan lukien myös vanhan kaatopaikan vieressä sijaitsevalla aktiivisessa käytössä olevalla uudella kaatopaikalla muodostuvan kaasun. (HSY 2019)



**Kuva 6.** Vanhan kaatopaikan kierrätysvesijärjestelmä ja kaasunkeräyskaivot. Kierto-veden jakolinjat esitetty sinisellä viivalla, imeytys linjat vihreällä viivalla ja imeytys kaivannot mustalla viivalla. Lisäksi kaasunkeräyskaivot on esitetty sinisillä pisteillä.

Vanhalla kaatopaikalla muodostuvat suotovedet johdetaan yhdessä uuden kaatopaikan suotovesien ja muiden käsiteltävien vesien kanssa tasausaltaiden kautta Suomenojan jätevedenpuhdistamolle. Vanhan kaatopaikan suotovedet kerätään aluekohtaisesti kolmelta alueelta (T1-T3). Näistä alueista T1 ja T2 on suljettu kokonaan sekä pinta- että pohjarakenteilla. Kaatopaikalla on kattava kierrätysvesijärjestelmä, joka kattaa koko kaatopaikan (kuva 6). (HSY 2019)

## 3.2 Laboratoriokoe

Aiempien raporttien (Ramboll 2019, Ramboll 2018) ja kirjallisuuden perusteella valittiin tarkasteltaviksi entsyymeiksi peroksidaasit ja lakkaasi. Peroksidaaseja on kirjallisuudessa tutkittu metaanituotannon tehostamiseen kaatopaikkabioreaktoreissa (luku 2.2.1). Lakkaasin osalta kokeellista tutkimusta ei ole tehty, mutta se on huomattavasti käyte-tympää ja helpommin saatavilla Suomessa kuin peroksidaasit. Tästä syystä kokeissa tarkasteltiin entsyymattista käsittelyä lakkaasilla ja peroksidaasien osalta tarkastelu tehtiin aiemman tutkimuksen perusteella.

Kokeessa toteutettiin kaksi vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa testattiin jatkuvan kierätettävän suotoveden ilmastuksen ja entsyymilisäyksen vaikutusta jätteen hajoamiseen ja metaanin tuotantoon. Toisessa vaiheessa testattiin kertaluonteisen entsyymattisen käsittelyn vaikutuksia, jossa ilmastus kohdennettiin suoraan jätetäyttöön.

### 3.2.1 Jättemateriaali ja näytteenotto

Koska Ämmässuon vanhan kaatopaikan pintarakenteita ei haluttu näytteenotolla rikkoa, jättemateriaalina kokeessa käytettiin Savonlinnan Seudun Jätehuolto Oy:n hallinnoimalta suljetulta kaatopaikalta sen osamaisemoinnin yhteydessä kaivettua jättemateriaalia (kuva 7). Kaatopaikalle sijoitettiin ennen sen sulkemista vuonna 2013 pääasiassa yhdyskuntasekajätettä, mutta myös muita jätteitä esimerkiksi pilaantuneita maita. Jättemateriaalia otettiin noin 40 l kahdesta kaivannosta 4–5 metrin syvyydeltä. Näytteenoton yhteydessä valikoitiin hienojakoista ainesta ja poistettiin isommat kivet ja jättekappaleet. Samalla vältettiin ottamasta pelkästään maa-ainesta. Jättemateriaali varastoitiin kylmässä (4°C) kahden viikon ajan.





**Kuva 7.** Kaatopaikalta kaivettua jätemateriaalia (a). Reaktoreihin kasatun jätteen palakkoa pienennettiin manuaalisesti (b).

Laboratoriossa kaivantojen jätemateriaalit yhdistettiin ja yhdistetystä jätemateriaalista koottiin kolme näytettä reaktoreihin sekä yksi näyte analyysiin, joka pakastettiin. Näytteet valmistettiin ottamalla otos yhdistetystä jätemateriaalista ja jakamalla se tasan reaktoreiden ja pakastetun näytteen kesken. Isompia jätekappaleita pienennettiin käsin vastaamaan partikkelikooltaan maksimissaan noin muutamaa senttiä. Jätemateriaalien analysoituja ominaisuuksia on esitetty luvussa 4.3.

### 3.2.2 Entsyymi ja entsyymiannos

Entsyyminä kokeessa käytettiin Ab Enzymes Oy:n toimittamaa lakkaasia. Lakkaasi toimitettiin nestemäisenä liuoksena, joka sisälsi entsyymin lisäksi myös sen säilyvyyttä parantavaa betzisothiazolinonea (BIT). Entsyymiä säilytettiin noin kuukausi kylmässä (4°C) ennen kokeen aloittamista.

Ab Enzymes Oy:n ilmoittamien tietojen mukaan lakkaasin optimaalinen pH on välillä 5–7, lämmönkestävyys (puoliintumisaika) 5 tuntia lämpötilassa 60°C, aktiivisuus noin 30 000 LCU/g, tiheys 1,05 g/cm<sup>3</sup> ja liuoksen pH 4,1. Alkuperäisenä entsyymiannoksena kokeessa käytettiin 60 LCU/gTS (Bruni et al. 2010) ja se lisättiin jätteeseen kierrätetyn



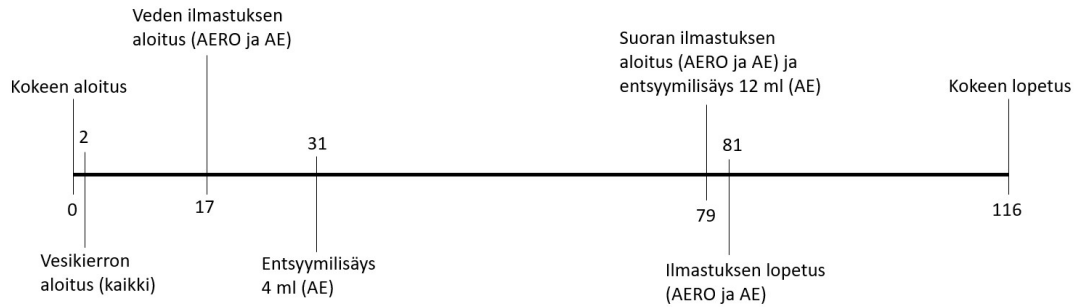
suotoveden mukana kertalisäyksenä. Kokeen lopussa tehtiin toinen entsyymilisäys kertalisäyksenä kolminkertaisella entsyymiannoksella alkuperäiseen annokseen verrattuna (180 LCU/gTS).

### 3.2.3 Koejärjestelyt

Kokeen reaktoreina käytettiin kolmea sylinterin mallista akryylilysimetriä huoneenlämmössä. Reaktoreiden ilmatiiveys testattiin veden syrjäytys -metodilla ennen kokeen aloittamista. Jokaiseen reaktorin pohjalle tehtiin sorasta noin 3 cm kerros, jotta jätemateriaali ei kulkeutuisi suotovesikiertoon. Lisäksi samanlainen kerros rakennettiin jätetäytön puoliväliin sekä sen pinnalle. Kuhunkin reaktoriin lisättiin noin 3,5 kg jätettä (märkäpaino).

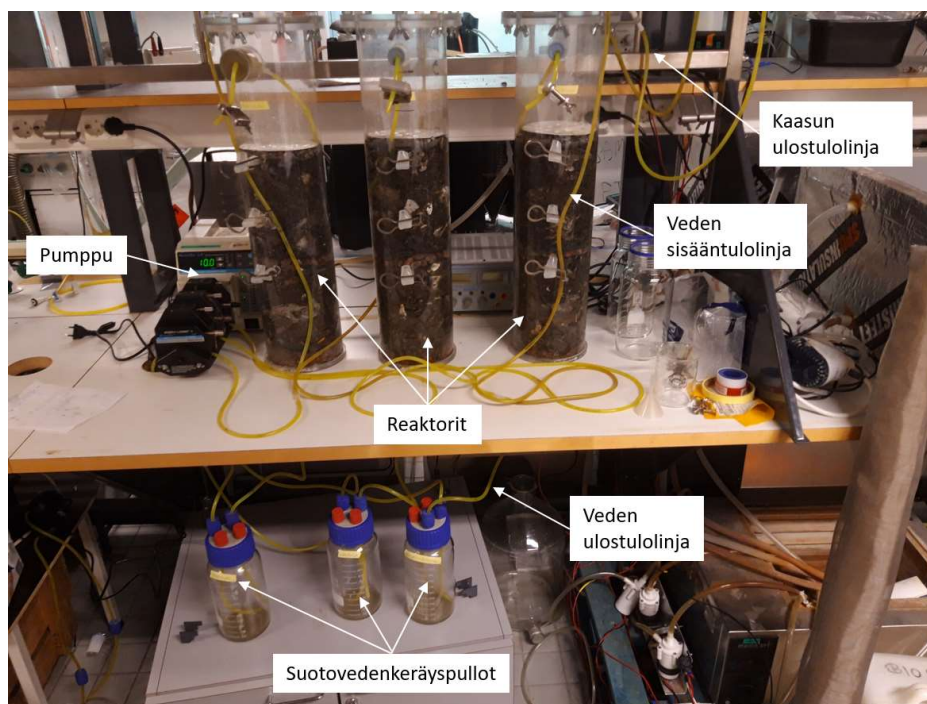
Kaikista reaktoreista kerättiin suotovesi pohjalla olevasta läpiviennistä, josta vesi kulkeutui 1 litran suljettuihin suotovedenkeräyspulloihin. Suotovedenkeräyspulloista vesi pumpattiin (Cole-Parmer MasterFlex L/S) reaktoreiden päällä olevien läpivientien kautta takaisin jätetäyttöön kierrätysnopeudella 10 ml/min (Jayasinghe et al. 2013). Kierrätysnopeus on suhteellisen suuri, mutta koska letkun halkaisija (3,1 mm) jouduttiin pitämään suurena tukkeutumisen estämiseksi, ei tätä pienempää kierrätysnopeutta voitu käyttää. Suotovesi johdettiin jätetäytön päälle, mutta lisäksi rakennettiin toinen vedensyöttölinja jätetäytön puoliväliin tehtyyn sorakerrokseen, jotta vettä voitaisiin tarpeen mukaan syöttää myös täytön keskiosiin. Kaasunkeräys suoritettiin reaktorien kanteen tehdyistä läpivienneistä, joiden avulla kaasu johdettiin 5 litran keräyspusseihin, joiden tiiveys testattiin ennen koetta veden syrjäytys -metodilla.

Yksi reaktori (myöhemmin anaerobinen reaktori, ANA) toimi koko ajan anaerobisissa olosuhteissa. Kaksi muuta reaktoria (myöhemmin aerobinen reaktori, AERO ja entsyymikäsitelty reaktori, AE) toimivat päivät 17–78 osittain aerobisissa olosuhteissa ja päivät 79–81 täysin aerobisissa olosuhteissa. Entsyymikäsiteltyyn reaktoriin lisättiin lakkaasia. Kokeen aikajana on esitetty kuvassa 8, koejärjestelyt kuvassa 9 ja kokeen kaavakuva kuvassa 10.



**Kuva 8.** Aikajana kokeen tärkeimmistä tapahtumista. Reaktoreiden nimet; ANA = anaerobinen, AERO = aerobinen ja AE = aerobinen + entsyymilisäys.

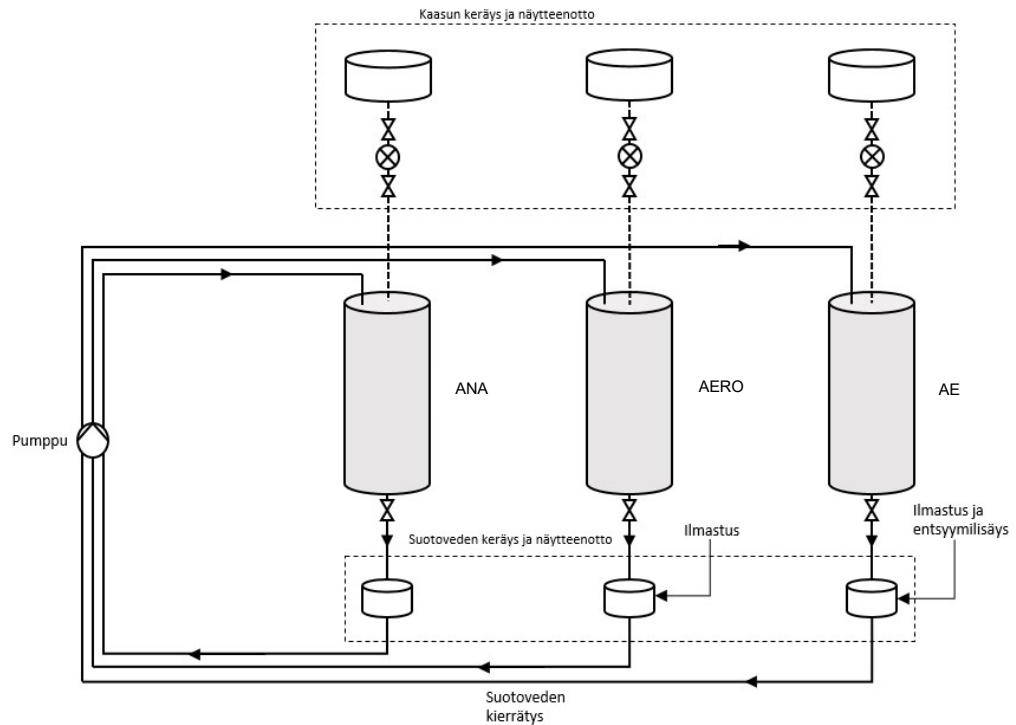
Koe aloitettiin sulkemalla kaikki reaktorit ja jätteen sisältämän veden annettiin valua suotovedenkeräyspulloihin. Tämän jälkeen aloitettiin vedenkierrätys ja jokaiseen suotovedenkeräyspulloon lisättiin vaiheittain yhteensä 1,2 l vettä. Ilmastus aloitettiin reaktoreissa AERO ja AE päivänä 17.



**Kuva 9.** Koejärjestely ennen ilmastuksen aloittamista.

Ilmastus toteutettiin reaktoreiden suotovedenkeräyspulloissa. Pulloissa veteen syötettiin ilmaa 40 l/h ilmastuskiven läpi. Tavoitteena oli saada ilman sisältämä happi liukenemaan suotoveteen, jonka mukana se kulkeutuu reaktoriin. Henryn lain mukaisesti lämpötilassa 25 °C veteen liukenevan hapen määrä on noin 8,2 mg/l, mikä tarkoittaa vedenkierrätysnopeuden kanssa, että reaktoriin pumpattiin happea veteen liunneena noin 0,007 l/h.

Ilmastusta jatkettiin kaksi viikkoa ennen kuin entsyymilisäys tehtiin reaktoriin AE. Lisäys toteutettiin kertalisäyksenä (4 ml) suotovedenkeräyspulloon.



**Kuva 10.** Koejärjestelyn kaaviokuva. Reaktoreiden nimet; ANA = anaerobinen, AERO = aerobinen ja AE = aerobinen + entsyymilisäys.

Entsyymilisäyksen annettiin vaikuttaa veden ilmastamisen kanssa 48 päivää. Tämän jälkeen toteutettiin kokeen toinen vaihe, jossa ilmastettujen reaktoreiden (AERO ja AE) ilmastus siirrettiin jätetäytön sisään, veden syöttämiseen tarkoitetun linjan avulla. Samalla entsyymikäsiteltyyn reaktoriin lisättiin entsyymiä (12 ml). Ilmastusta jatkettiin neljä päivää, jonka aikana ilmastettujen reaktoreiden kaasua ei kerätty. Ilmastuksen jälkeen kaikki reaktorit asetettiin anaerobisiin olosuhteisiin ja kaasunkeräystä jatkettiin.

### 3.2.4 Analyysimenetelmät

Ennen koetta jätemateriaalista määritettiin kuiva-ainepitoisuus (SFS-EN 15934) sekä orgaanisen aineksen pitoisuus (SFS-EN 15169). Kokeen jälkeen samat analyysit tehtiin jokaisesta reaktorista kahdessa kerroksessa.

Kokeen aikana reaktoreiden olosuhteita seurattiin eri parametrien avulla. Reaktoreiden suotovedestä mitattiin pH sekä liennut kemiallinen hapentarve (SCOD). Mittaukset tehtiin reaktoriin menevästä vedestä ja ilmastuksen aikana (päivät 17-81) pH mitattiin myös ilmastettavista reaktoreista tulevasta vedestä. pH mitattiin kaksi kertaa viikossa standardin SFS 3021 mukaisesti. Mittaamiseen käytettiin ProfiLine pH 3110 -mittaria ja Hamilton SlimTrode elektrodi. SCOD mitattiin kerran viikossa ja pitoisuus määritettiin standardin SFS 5504 mukaisesti.

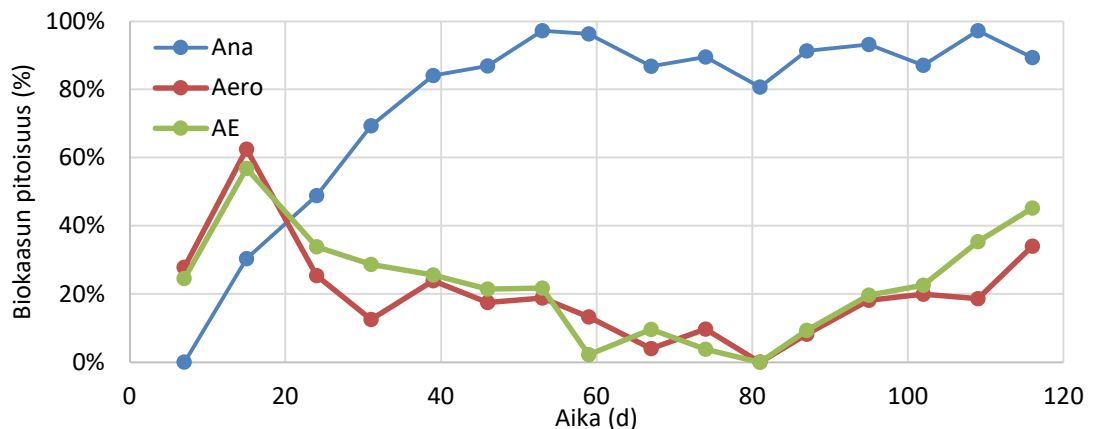
Reaktorien tuottama kaasu analysoitiin kerran viikossa. Näytteistä analysoitiin metaanin ja hiilidioksidin määrät sekä tunnistettiin sisälsikö näyte vetyä. Analysointi suoritettiin Shimadzu GC-2014 kaasukromatografilla, jossa käytettiin Porapak N kolonnia (80/100), termisen johtavuuden detektoria (TCD) ja kantajakaasuna typpeä (20 ml/min). Uunin, injektorin ja detektorin lämpötilat olivat järjestyksessä 80°C, 110°C ja 110°C. Kerätyn kaasun määrä mitattiin veden syrjäytys -metodilla kaasun koostumuksen analysoinnin jälkeen.

## 4. TULOKSET

Laboratoriokokeessa tutkittiin lakkaasin soveltuvuutta kaatopaikkabioreaktorin jätteen hajoamisen tehostamiseen ja metaanintuotannon kasvattamiseen. Kokeessa seurattiin kaasun määrää ja koostumusta sekä suotoveden laatua. Jätteen koostumus analysoitiin ennen ja jälkeen kokeen. Seuraavaksi käsitellään tuloksia näissä kolmessa kategoriassa.

### 4.1 Muodostuneen kaasun määrä ja koostumus

Muodostuvan kaasun koostumusta ja määrä tarkkailemalla voidaan tulkita reaktorissa tapahtuvaa hajoamista. Tavoitteena oli selvittää, voidaanko biokaasun ja metaanin muodostumista tehostaa entsyymaattisella käsittelyllä. Tuotetun biokaasun ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ) pitoisuus on esitetty kuvassa 11, metaanipitoisuus kuvassa 12 ja kumulatiivinen metaanituotto ( $\text{l/kgVS}$ ) kuvassa 13.

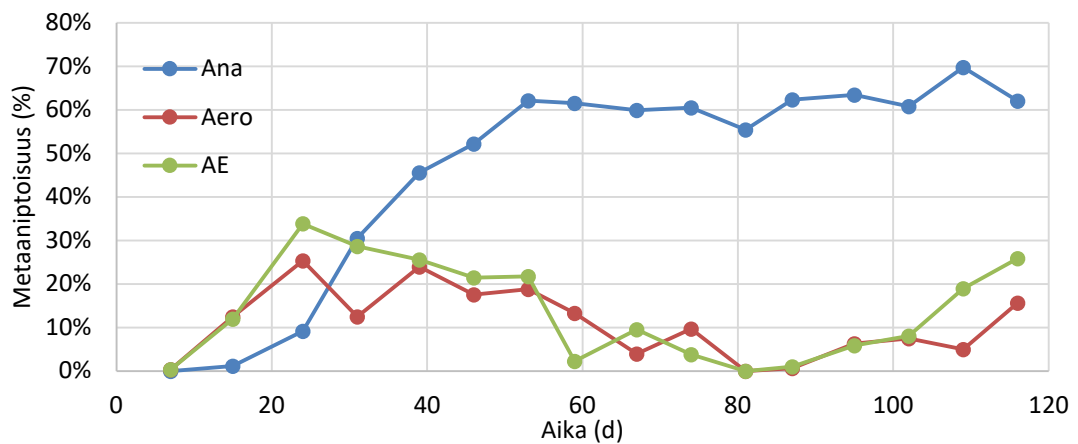


**Kuva 11.** Biokaasun ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ) pitoisuus ajan funktiona.

Biokaasun pitoisuus kasvoi kokeen alussa kaikissa reaktoreissa, joskin anaerobisessa reaktorissa kasvu oli ensin hidasta (kuva 11). Ero kasvun nopeudessa on todennäköisesti seurausta erilaisesta jätteen koostumuksesta, sillä olosuhteet kaikissa reaktoreissa olivat samanlaiset ensimmäiset 17 päivää. Reaktoreihin pyrittiin lisäämään mahdollisimman samankaltaista materiaalia, mutta kaatopaikkajäte on hyvin heterogeenista, mikä selittää eroa pitoisuuksien kasvussa. Kierrätettävän suotoveden ilmastuksen aloittamisen jälkeen (päivä 17) ilmastettujen reaktoreiden (AERO ja AE) biokaasupitoisuus laski ja niiden kehitys eriytyi anaerobisesta. Anaerobisen reaktorin biokaasupitoisuus jatkoi kasvua välille 80–100 %, jossa biokaasupitoisuus pysyi kokeen loppuun asti. Tämän tason reaktori saavutti hieman alle 40 päivässä.

Ilmastettujen reaktoreiden biokaasupitoisuuden laskeva trendi jatkui ilmastamisen lopettamiseen saakka (päivä 81). Ilmastuksen lopettamisen jälkeen ilmastettujen reaktoreiden biokaasupitoisuus nousi kokeen loppuun asti. Entsyymikäsitellyn reaktorin biokaasupitoisuus nousi ilmastuksen jälkeen hieman aerobista reaktoria nopeammin, mikä kertoo mahdollisesti siitä, että entsyymikäsitellyssä reaktorissa biologisesti saatavilla olevaa hiiltä oli enemmän. Tämä ero pitoisuuksien kasvussa voi johtua lakkaasin vaikutuksesta hajoamisen tehostumiseen. Ero on pieni ja se saattaa selittyä myös jätemateriaalin heterogeenisyydellä.

Kaikki reaktorit noudattivat biokaasupitoisuuden kaltaista trendiä metaanipitoisuuden osalta (kuva 12). Anaerobisen reaktorin metaanipitoisuus ylitti 60 % noin koepäivänä 50 ja pysyi hieman sen yläpuolella kokeen loppuun asti, pois lukien yksi mittauspiste (päivä 81). Ilmastettujen reaktoreiden metaanipitoisuus alkoi laskea veden ilmastamisen aloittamisen (päivä 17) jälkeen ja lasku jatkui ilmastuksen lopetukseen (päivä 81) saakka.



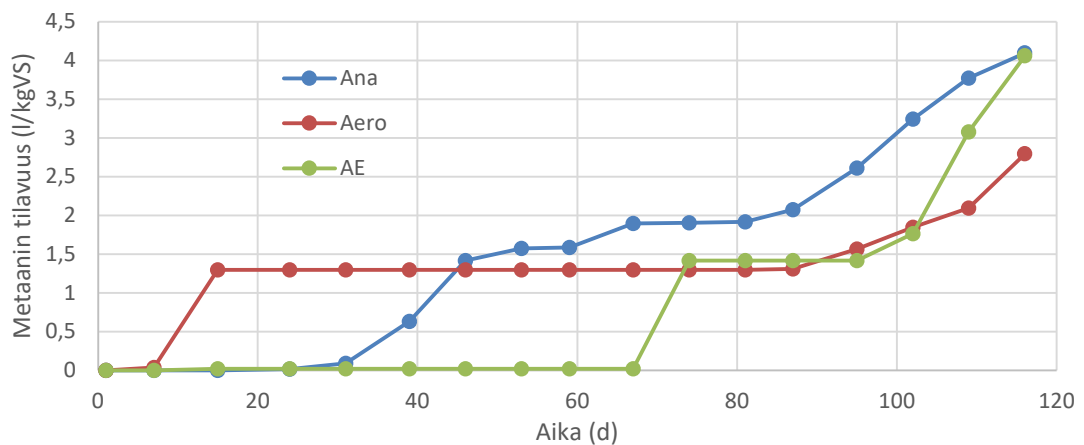
**Kuva 12.** Metaanin pitoisuus ajan funktiona.

Ilmastuksen aikana ilmastettujen reaktoreiden metaanipitoisuus laski aerobisten olojen ja kaasuvirtauksen vaikutuksesta nolnaan, mutta kasvoi sen jälkeen samalla tavoin kuin biokaasupitoisuuskin. Myös metaanipitoisuuden osalta entsyymikäsitellyn reaktorin pitoisuus nousi aerobista reaktorista nopeammin, viitaten lakkaasin tehostamaan hajoamiseen ja täten biologisesti saatavilla olevan hiilen suurempaan määrään. Ero voi kuitenkin selittyä myös jätemateriaalin heterogeenisyydellä.

Metaanin tuottoa arvioitiin kumulatiivisella metaanin tuotolla orgaanista-ainesta kohden (kuva 13). Anaerobinen reaktori tuotti kokeen aikana metaania yhteensä 4,1 l/kgVS. Metaanin tuotto alkoi päivänä 31 ja jatkui kokeen loppuun saakka. Ilmastetuissa reaktoreissa metaanin tuotto käynnistyi ilmastuksen lopettamisen (päivä 81) jälkeen ja jatkui sitten kokeen loppuun saakka. Ilmastuksen lopettamisen jälkeen entsyymikäsitellyssä

reaktorissa metaania muodostui aerobista reaktoria enemmän, mikä viittaa lakkaasin tehostaneen orgaanisen aineen hajoamista. Ilmastettujen reaktoreiden tuottaman metaanin lopulliset määrät olivat 2,8 l/kgVS (aerobinen) ja 4,1 l/kgVS (entsyymikäsitelty). Kokeen lopussa entsyymikäsitelty reaktori oli tuottanut yhtä paljon metaania kuin anaerobisenkin reaktori, vaikka entsyymikäsitellyssä reaktorissa oli anaerobiseen hajoamiseen soveltuvat olosuhteet lyhyemmän aikaa.

Kumulatiivinen metaanin määrä on suurempi verrattuna Jayasinghe et al. (2013) saamiin samankaltaisen kokeen tuloksiin. Kyseisessä kokeessa ilman entsyymilisäystä kumulatiivinen metaanin tuotto oli 0,3 l/kgVS ja mangaaniperoksidaasilla käsitellyn reaktorin 1,5 l/kgVS. Kyseinen koe oli kestoltaan 130 päivää ja jätteen määrä kokeessa oli 9 kg.



**Kuva 13.** Kumulatiivinen metaanin tuotto (l/kgVS) ajan funktiona.

Molemmassa ilmastetuissa reaktoreissa muodostui metaania hieman alle 1,5 l/kgVS ennen päivää 79. Aerobisessa reaktorissa metaani muodostui ennen veden ilmastamisen aloittamista päivien 7–15 aikana ja entsyymikäsitellyssä reaktorissa veden ilmastamisen aikana päivinä 67–74. Aerobisen reaktorin alun metaanin tuotanto voisi selittyä alun (päivät 0–17) anaerobisissa oloissa tapahtuneella helposti hajoavan orgaanisen aineksen hajoamisena. Koska aerobisen ja entsyymikäsiteltyjen reaktoreiden kaasun koostumukset ovat hyvin samankaltaisia (kuvat 11 ja 12), on mahdollista, että myös entsyymikäsitellyn reaktorin kyseinen metaanin tuotanto on tapahtunut jo alun anaerobisissa olosuhteissa. Esimerkiksi kaasuletkun tukos on mahdollisesti estänyt kaasun pääsyn keräyssiin.

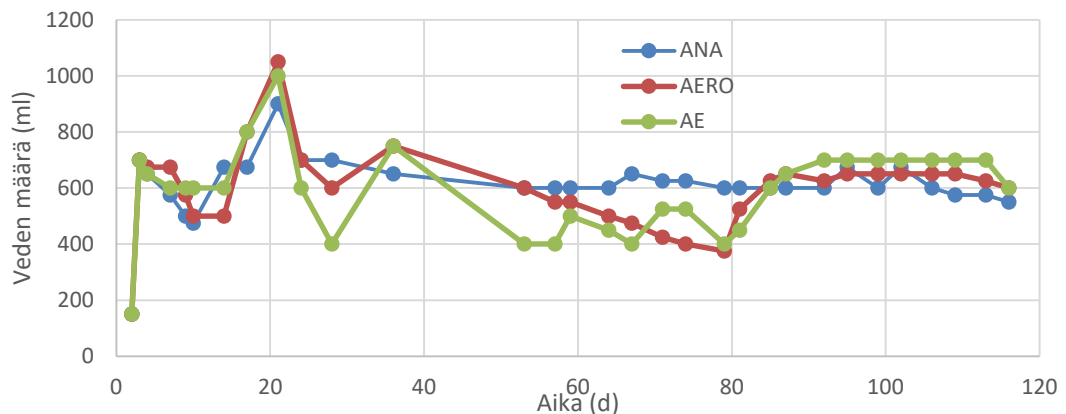
Kokeen yhtenä tavoitteena oli tutkia voisiko vettä ilmastamalla saada syötettyä jätetäyttyön happea lakkaasin tarpeeseen, kuitenkin häiritsemättä anaerobista hajoamista. Tulosten perusteella syötetty ilmamäärä inhiboi metanogeneesiä niin, ettei metaania muodostunut veden ilmastamisen aikana. On todennäköistä, että aerobista hajoamista

tapautui veden ilmastamisen aikana. Metaanipitoisuuden lasku veden ilmastamisen aikana (päivät 17–79) oli hitaampaa kuin biokaasupitoisuuden, vaikka biokaasun pitoisuuden sisältävää hiilidioksidia syntyy myös aerobisen hajoamisen aikana. Hiilidioksidista poistui ilmastetuista reaktoreista osin suotovedeen liuenneena, ja vapautui veden ilmastamisen yhteydessä suotovedenkeräyspullossa. Myös metaani liukenee veteen. Metaanin vesiliukoisuus lämpötilassa 20°C on 25 kertaa pienempi kuin hiilidioksidin, mistä johtuen ilmastuksen aikana ilmastetuissa reaktoreissa biokaasu koostui lähes pelkästään metaanista.

Koska syötetty ilmamäärä oli pieni (0,007 l/h) ja veteen liuenneena sekä reaktorit mahdollisesti osittain kanavoituneita, on mahdollista, että joissain osissa ilmastettuja reaktoreita oli anaerobiset olosuhteet. Metaania ei kuitenkaan tulosten perusteella muodostunut. Ilmastettujen reaktoreiden osissa, joissa anaerobiset olosuhteet mahdollisesti säilyivät, hiilidioksidin puute mahdollisesti rajoitti metaanin muodostumista, sillä hydrogenotrofiset metanogeenit tarvitsevat hiilidioksidia metaani tuottamiseen. Kaasussa havaittiin vetyä veden ilmastamisen aikana. Vetyä saattoi kertyä ilmastettuihin reaktoreihin, sillä hydrogenotrofiset metanogeenit eivät pystyneet hiilidioksidin puutteen vuoksi hyödyntämään asetogeneesissä muodostuvaa vetyä. Samalla vedyn kertyminen saattoi inhiboida asetogeneesiä, jolloin anaerobinen hajoamisketju häiriintyi. Anaerobisessa reaktorissa vetyä ei havaittu.

## 4.2 Suotoveden ominaisuudet

Suotoveden ominaisuuksia tarkasteltiin liukoisen kemiallisen hapenkulutuksen (SCOD) (kuva 15) ja pH:n (kuvat 16 ja 17) osalta ja tällä pyrittiin muodostamaan kuva reaktorissa tapahtuvasta hajoamisprosessista. Lisäksi tarkkailtiin suotovedenkeräyspulloihin kerääntyvän veden määrää (kuva 14).

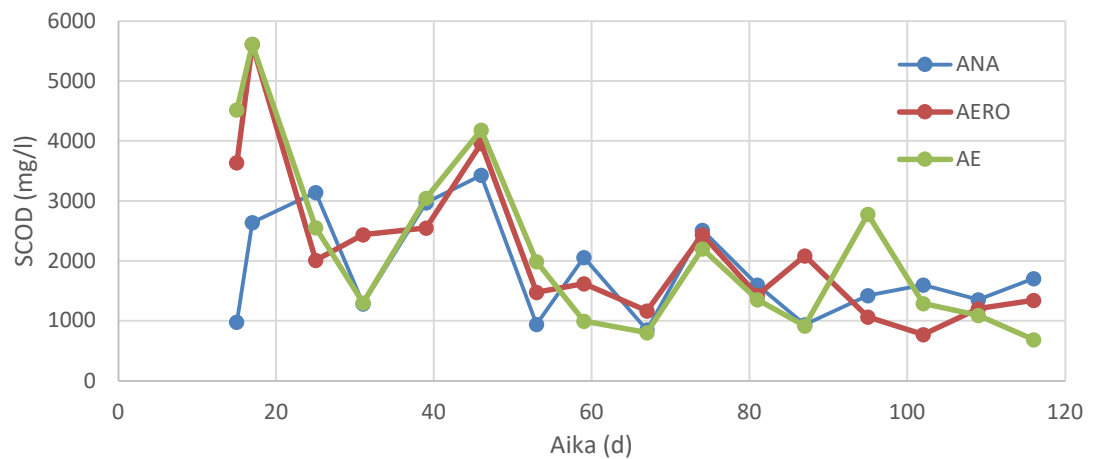


**Kuva 14.** Reaktoreiden suotovedenkeräyspullon veden taso ajan funktiona.



Veden määrä pyrittiin pitämään suhteellisen vakiona (0,6 l) suotovedenkeräyspulloissa. Anaerobisen reaktorin veden taso pysyi suljetun kierron ansiosta suhteellisen vakaana koko kokeen ajan. Anaerobiseen reaktoriin vettä lisättiin (päivät 11 ja 21) yhteensä 0,4 l. Ilmastettuihin reaktoreihin vettä lisättiin enemmän, aerobiseen neljä kertaa (päivät 21, 36, 79 ja 81) yhteensä 0,9 l ja entsyymikäsiteltyyn kuusi kertaa (päivät 21, 36, 57, 67, 79 ja 81) yhteensä 1,5 l. Suurempi veden lisäämisen tarve johtui ilmastuksen aiheuttamasta veden haihtumisesta.

Suotoveden SCOD:lla analysoitiin liuennun orgaanisen aineksen määrää suotovedessä ja kasvavien pitoisuuksien tulkittiin olevan merkki orgaanisen aineksen hajoamisesta ja liukenemisestä veteen, jolloin orgaaninen aines olisi mikrobien käytettävissä. SCOD mittaa myös epäorgaanista hapenkulutusta, joten sitä ei voida pitää täydellisenä parametrina orgaanisen aineksen arviointiin. Orgaaninen aines muodostaa osan koko SCOD:sta.



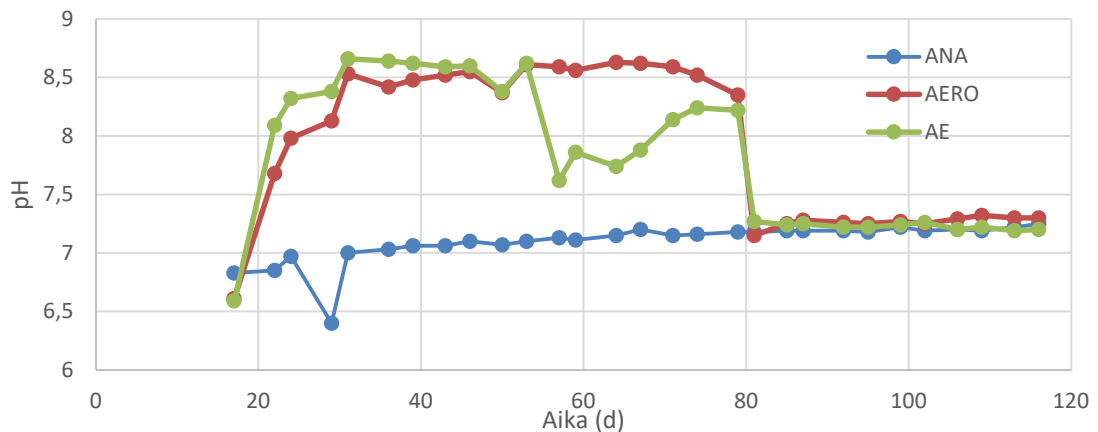
**Kuva 15.** Reaktoreiden suotoveden SCOD-arvot ajan funktiona.

Kaikissa reaktoreissa SCOD nousi alussa. Erot alun pitoisuuksissa selittyvät mahdollisesti jätemateriaalin heterogeenisyydellä, mikä todettiin myös kaasun määrässä ja koostumuksessa. Ilmastetuissa reaktoreissa SCOD laski ilmastuksen aloittamisen jälkeen. Laskua selittää ilmastuksen aloitus, sillä se edistää biologista hapettumista. Kaikkien reaktoreiden SCOD:n vaihtelu tasaantui kokeen loppua.

Suotovesien SCOD:t ovat reaktoreiden välillä yhtenevät huolimatta reaktoreiden eriävistä olosuhteista sekä eroista muodostuneen kaasun määrässä ja koostumuksessa. Veden ilmastamisella eikä suoralla ilmastuksella näytä olleen merkittävää vaikutusta SCOD-arvoihin. On mahdollista, että ilmastuksen ja entsyymilisyksen toimesta veteen liuennut orgaaninen aines hajosi ilmastetuissa suotovedenkeräyspulloissa, jolloin vapautunutta orgaanista ainesta ei kertynyt veteen ja tällöin se ei myöskään näkynyt SCOD-

analyysissä. Ilmastetut reaktorit saavuttavat korkeammat pitoisuudet sekä päätyvät matalampiin pitoisuuksiin kuin anaerobinen reaktori, ja entsyymikäsitelty reaktori omaa kaikkein matalimman loppupitoisuuden. Erot ovat kuitenkin pieniä.

Suotoveden pH-arvoa pidettiin anaerobista hajoamista kuvaavana parametrinä ja sitä mitattiin kaksi kertaa useammin kuin muita parametrejä. pH-arvoa mitattiin pääasiassa reaktoriin syötettävästä vedestä, mutta ilmastuksen aikana myös reaktorista poistuvasta vedestä, jotta nähtiin millainen vaikutus ilmastuksella on suotoveteen.



**Kuva 16.** Reaktoreihin syötetyn suotoveden pH-arvot ajan funktiona.

Kaikkien reaktoreiden suotovesien alkutilanne oli samantapainen, mutta heti veden ilmastuksen aloittamisen jälkeen (päivä 17) ilmastettujen reaktoreiden pH nousi kohti pH-arvoa 8,5. Aerobisen reaktorin pH pysyi tällä tasolla suoran ilmastuksen aloitukseen saakka (päivä 79). Entsyymikäsitellyn reaktorin pH laski 57 päivän kohdalla noin tasolle 7,5, josta se lähti nousemaan takaisin kohti edeltänyttä tasoa. Tämä johtui siitä, että kyseisen reaktorin suotovedenkeräyspullon vesitaso laski hetkellisesti alle 0,4 litran, jolloin vesikierto pumppasi reaktoriin veden sijaan ilmaa. Tämän voi havaita myös metaanin ja täten biokaasun pitoisuuksissa (kuvat 11 ja 12) niiden laskiessa lähes nolnaan. Ilmastuksen päätyttyä (päivä 81) olosuhteiden muuttuessa anaerobisiksi ilmastettujen reaktoreiden pH:t laskivat hieman yli 7.

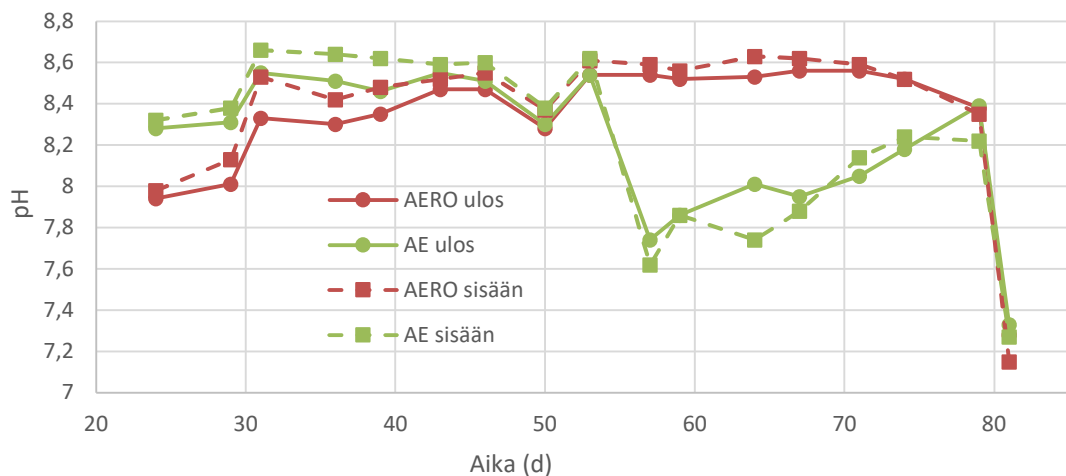
Anaerobisen reaktorin pH nousi kokeen aikana tasaisesti hieman alle seitsemästä hieman yli seitsemään. Ainoa poikkeus oli päivän 29 kohdalla tapahtunut lasku ennen anaerobisen reaktorin kaasunmuodostuksen alkua, jolloin lasku saattaa kertoa hetkellisestä orgaanisten happojen kertymisestä reaktoriin. Tätä arviota tukee anaerobisen reaktorin metaanin tuotannon käynnistyminen tämän jälkeen (päivä 31).

Ilmastettujen reaktoreiden korkea pH johtuu veteen liuenneen hiilidioksidin puutteesta, sillä veteen liuenneena hiilidioksidi happamoittaa vettä (Karttunen 2004). Ilmastuksen

seurauksena suotovedenkeräyspulloissa tapahtui strippausta, jossa syötettävän ilman ja suotoveden pitoisuusgradienttien vaikutuksesta hiilidioksidi siirtyy suotovedestä ilmaan.

Metaanin tuotannon tehostuessa kokeen lopussa pH vakiintui kaikissa reaktoreissa noin pH-tasolle 7. Vakiintuminen on seurausta ilmastuksen loppumisesta ja täten hiilidioksidipitoisuuden normalisoitumisesta. Hieman yli 7 on metanogeenisille optimaalinen pH-taso, mutta lakkaasi vaatii optimitilanteessa alhaisemman pH:n (5–7).

Ilmastettujen reaktoreiden syötetyn ja ulostulevan veden vertaaminen (kuva 17) tukee ajatusta hiilidioksidin poistumisesta reaktorista suotoveden mukana, sillä molempien reaktoreiden reaktorista poistuvan veden pH on happamampi kuin syötetyn ilmastetun veden. Entsyymikäsitellyn reaktorin pH:n pudotus päivän 57 kohdalla johtuu vesitason laskemisesta hetkellisesti alle 0,4 litran. Suoran ilmastuksen aloituksen jälkeen molemmista reaktoreista poistuvan veden pH muuttui emäksisemmäksi kuin reaktoreihin syötettävä vesi, sillä hiilidioksidia ei liuennut enää samalla tavoin veteen ja reaktorissa tapahtuva ilmastus poisti strippauksen seurauksena sitä vedestä.



**Kuva 17.** Reaktoreihin syötettävän ja niistä poistuvan suotoveden pH-arvot ilmastuksen aikana ajan funktiona.

Ilmastettujen reaktoreiden korkea pH saattaa johtua reaktoreiden paikoittaisten anaerobisten ja suotovedenkeräyspulloissa vallitsevien aerobisten olosuhteiden vaihtelun mahdollistamasta nitrifikaatio-denitrifikaatio -reaktioketjusta. Orgaanisen aineksen hajotessa sen sisältämä orgaaninen typpi hajoaa ammoniumiksi ( $\text{NH}_4^+$ ), joka laskee veden pH:ta happamammaksi. Suotovedenkeräyspullojen aerobisissa olosuhteissa ammonium mahdollisesti hapettui nitraatiksi ( $\text{NO}_3^-$ ) nitrifikaatiossa. Tämän jälkeen nitraatti pumpattiin suotoveden mukana takaisin anaerobisiin olosuhteisiin reaktoriin, jossa nitraatti pelkistyi typpikaasuksi ( $\text{N}_2$ ). Lasketut ammonium-pitoisuus näkyy tällöin kohonneena suotoveden pH:na ilmastuksen aikana. (Karttunen 2004) Tätä tukee tulokset siitä, että pH on

happamampi reaktorista poistuvassa vedessä, koska ammonium hapettuu vasta suoto-vedenkeräyspullossa. Toisaalta myös hiilidioksidin liukeneminen veteen havaitaan pH:n laskuna reaktorista poistuvassa vedessä ja pH:n nousuna ilmastuksen jälkeen. Nitrifikaatio-denitrifikaatio -reaktioketjua tukee myös se, että pH ero kahden mittauspisteen välillä laskee ilmastuksen aikana, mitä voisi selittää ammoniumin muodostumisen vähentyminen, kun yhä suurempi ja suurempi osa tuestä on kerennyt hajota ensin ammoniumiksi ja sitten hapettua nitraatiksi.

### 4.3 Jätteen ominaisuudet ja niiden muutokset

Jätteen ominaisuuksien, pääasiassa orgaanisen aineksen pitoisuuden ja sen määrän muutoksen avulla, pyrittiin arvioimaan orgaanisen aineksen hajoamista ja hajoamisen tehostamista. Jättemateriaalin kuiva-ainepitoisuus (TS) oli ennen koetta ka. 62 m-% (vaihteluväli 60–65 m-%, 5 rinnakkaista näytettä) ja orgaanisen aineksen osuus kuiva-aineesta (VS/TS) ka. 28 m-% (vaihteluväli 23–32 m-%, 5 rinnakkaista näytettä). Taulukossa 2 on esitetty kokeen jälkeen reaktoreiden jättemateriaaleista tehtyjen analyysien tulokset. Näytteet otettiin kahdesta kerroksesta, toinen täytön yläosasta ja toinen alaosasta. Tuloksia tulkittaessa on huomioitava jättemateriaalin heterogeenisuuden muodostama epävarmuus ja vaikutukset tuloksiin edustavan näytteenoton vaikeuden takia.

**Taulukko 2.** Kokeen jälkeinen jättemateriaalin koostumus reaktoreittain kahdessa kerroksessa. Suluissa analyysin vaihteluväli, rinnakkaisia näytteitä 5.

	TS (m-%)	VS/TS (m-%)	VS/TS muutos (%)
ANA pinta	47 (43–50)	26 (26–27)	-7
ANA pohja	49 (44–51)	26 (23–28)	-8
AERO pinta	53 (49–55)	19 (16–23)	-33
AERO pohja	43 (38–49)	29 (20–35)	3
AE pinta	46 (46–47)	22 (22–23)	-20
AE pohja	49 (44–53)	30 (25–34)	8

Anaerobisen reaktorin VS/TS laski hieman verrattuna jättemateriaalin alkuperäiseen VS/TS keskiarvoon. Ilmastettujen reaktoreiden pintakerroksissa VS/TS laski enemmän kuin anaerobisen. Tämä oli myös kokeessa oletuksena, sillä aerobiset olot tehostavat orgaanisen aineen hajoamista. Sitä ei kuitenkaan voida tulosten perusteella sanoa oliko jompikumpi ilmastustavoista (veden ilmastus vs. suora ilmastus) toista tehokkaampi, kun

tarkastellaan jätteen hajoamista. Ilmastettuja reaktoreita verratessa nähdään, että entsyymikäsittely ei ole VS/TS-suhteen muutoksen perusteella tehostanut orgaanisen aineksen hajoamista.

Osaltaan pintakerrosten VS/TS muutosta selittää mahdollisesti aineksen siirtyminen pohjakerrokseen. Pohjakerroksista vain anaerobisen reaktorin orgaanisen aineksen osuus väheni ja ilmastetuissa reaktoreissa orgaanisen aineksen osuus reaktoreiden pohjakerroksissa kasvoi. Orgaanisen aineksen osuuden kasvu voisi selittyä orgaanisen hienoaineksen kulkeutumisella läpivirtaavan veden mukana reaktoreiden alempiin kerroksiin. Se miksi näin on tapahtunut vain ilmastetuissa reaktoreissa, on epäselvää. Suuri muutos orgaanisen aineksen osuudessa ilmastettujen reaktoreiden pintakerroksissa kertoo käsittelyn vaikutusten painottumisesta pintakerrokseen. Tämä selittyy suotoveden ilmastuksen osalta siten, että vedessä ollut ilma kului pintakerroksissa eikä sitä riittänyt pohjalle ja samalla tavoin suurin osa entsyymistä jäi mahdollisesti reaktorin pintakerrokseen, sillä entsyymi syötettiin veden mukana. Suorassa ilmastuksessa syötetty ilma johdettiin täytön keskiosaan ja ulosmeno ilmalle sijaitti reaktorin kannessa, jolloin ilmapirta kulki ylöspäin ja suuri osa hapestä oli saatavilla vain pintakerroksessa.

Orgaanisen aineksen osuuden muutos ei tue kaasun määrän ja koostumuksen tuloksia, sillä orgaanisen aineen osuuden muutos on suurempi ilmastetuissa reaktoreissa, mutta ne eivät tuottaneet enempää metaania kuin anaerobinen reaktori. Tämä kuitenkin johtuu siitä, että ilmastuksen aikana orgaanisen aineksen hajoaminen oli aerobista ja muodostunut hiilidioksidi liukeni veden ilmastuksen aikana veteen ja kulkeutui suotovedenkeräyspullojen kautta ulos systeemistä tai orgaaninen aines hajosi suotovedenkeräyspulloissa aerobisesti ja poistui ulos systeemistä. Lisäksi jätetäytön suoran ilmastuksen aikana aerobisissa olosuhteissa muodostunutta hiilidioksidia ei kerätty. Myös pieniä määriä metaania saattoi poistua veteen liukenemisen seurauksena.

## 5. ÄMMÄSSUON VANHAN KAATOPAIKAN OLOSUHTEET JA SOVELTUVUUS ENTSYMAATTISEEN KÄSITTELYYN

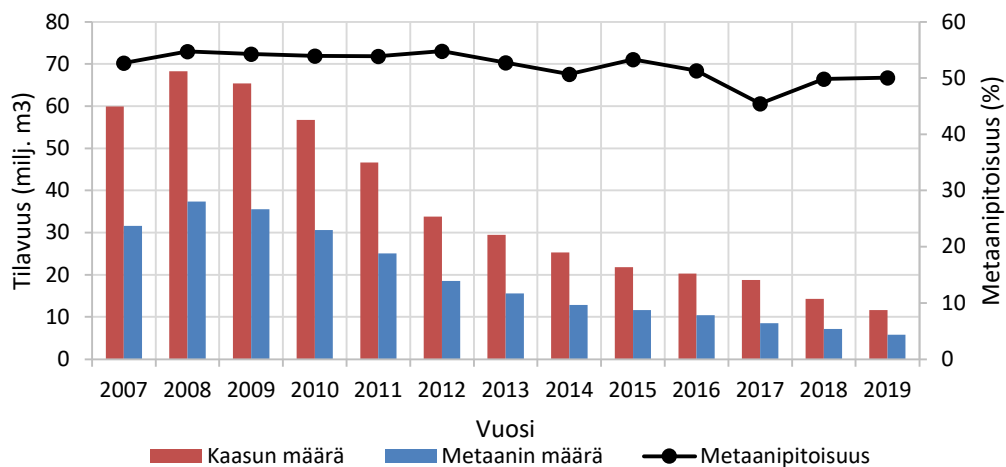
Ämmässuon vanhan kaatopaikan soveltuvuutta entsyymattiseen käsittelyyn selvitettiin arvioimalla kaatopaikan elinkaaren vaihetta, läjitetyn jätteen koostumusta sekä kaatopaikan painumista ja veden kulkeutumista. Lisäksi pohdittiin entsyymilisäyksen vaikutusten arviointia, mikäli entsyymattinen käsittely toteutettaisiin.

### 5.1 Elinkaarenvaiheen määrittely

Kaatopaikkabioreaktorin elinkaaresta on kerrottu luvussa 2.1.3. Ämmässuon vanhan kaatopaikan elinkaarta on arvioitu kyseissä luvussa esitettyjen tietojen perusteella vertaamalla niitä vanhan kaatopaikan kaatopaikkakaasun määrään ja koostumukseen sekä suotoveden ominaisuuksiin.

#### 5.1.1 Kaatopaikkakaasun määrä ja koostumus

Kerätyn kaatopaikkakaasun määrällä ja koostumuksella saadaan kuvan kaatopaikan elinkaaren vaiheesta. Ämmässuon vanhalla kaatopaikalla kerätyn metaanin huippuvuosi oli vuonna 2008 ja heikoin vuosi puolestaan viimeisimpänä eli vuonna 2019 (kuva 18). Kaatopaikkakaasun määrän ja koostumuksen perusteella vaikuttaisi, että vanha kaatopaikka on siirtynyt ilman tunkeutumisvaiheeseen (Christensen 2010, s. 774-775).



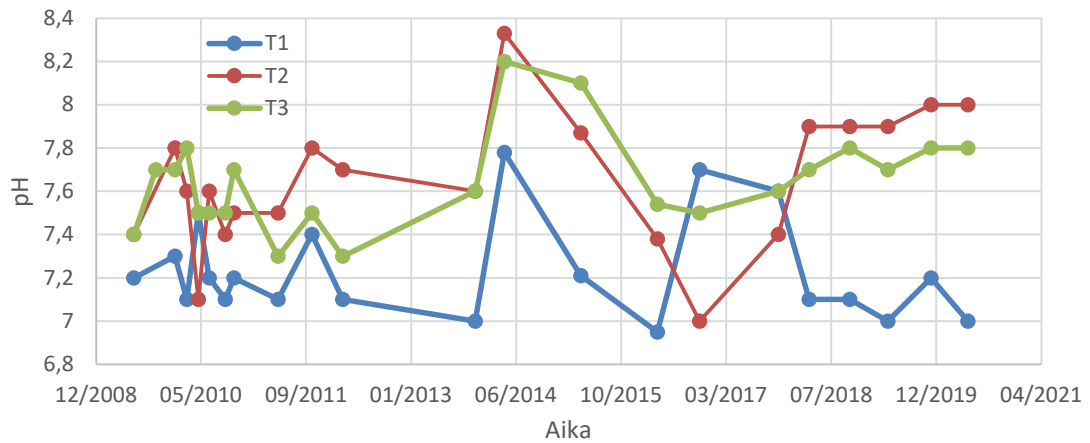
**Kuva 18.** Ämmässuon vanhalta kaatopaikalta kerätyn kaatopaikkakaasun määrä, kerätyn metaanin määrä sekä kaasun metaanipitoisuus vuosittain ajalta 2007–2019.

Ilman tunkeutumisvaiheelle tyypillisesti kaatopaikkakaasun ja metaanin muodostuminen alkaa laskea (kuva 18). Tämä on seurausta biologisesti hajoavan materiaalin ja täten biologisesti saatavilla olevan hiilen määrän vähentymisestä, jolloin anaerobinen hajoaminen vähenee (Christensen 2010, s. 774-775, Jayasinghe et al. 2013). Heikentynyt kaatopaikkakaasun tuotto mahdollistaa ilman tunkeutumisen kaatopaikan reunaosissa jätetäyttöön (Christensen 2010, s. 774-775). Metaanipitoisuutta voidaan kuitenkin aluksi hallinta aktiivisessa kaasunkeräysjärjestelmässä laskemalla imua, täten vähentäen kaasuvoita täytön ulkoa sen sisälle (Kukkamäki 2008). Aktiivisella hallinnalla ei kuitenkaan ole suurta merkitystä metaanin kokonaismäärään, mutta se mahdollistaa anaerobisten olosuhteiden ylläpitämistä ja metaanin hyötykäytön pitoisuuden pysyessä yli 50 %. Käänteisessä tapauksessa liian suurella imulla tehostettaisiin ilman siirtymistä jätetäyttöön (Kukkamäki 2008).

Ilman sisältämä happi kuluu jätetäytössä jäljellä olevan orgaanisen aineksen hapettumiseen eikä sitä havaita vielä kerätyssä kaatopaikkakaasussa. Tyypillisesti tässä vaiheessa metaanipitoisuus kaatopaikkakaasussa alkaa laskea, mutta pitoisuuden ja metaanin määrän lasku johtuu anaerobisen hajoamisen heikentymisestä. Myöhemmin, kun happea ei enää kulu jätteen hapettumiseen, täytössä käynnistyy biologinen metaanin hapettuminen, joka edelleen nopeuttaa metaanipitoisuuden laskua. (Christensen 2010)

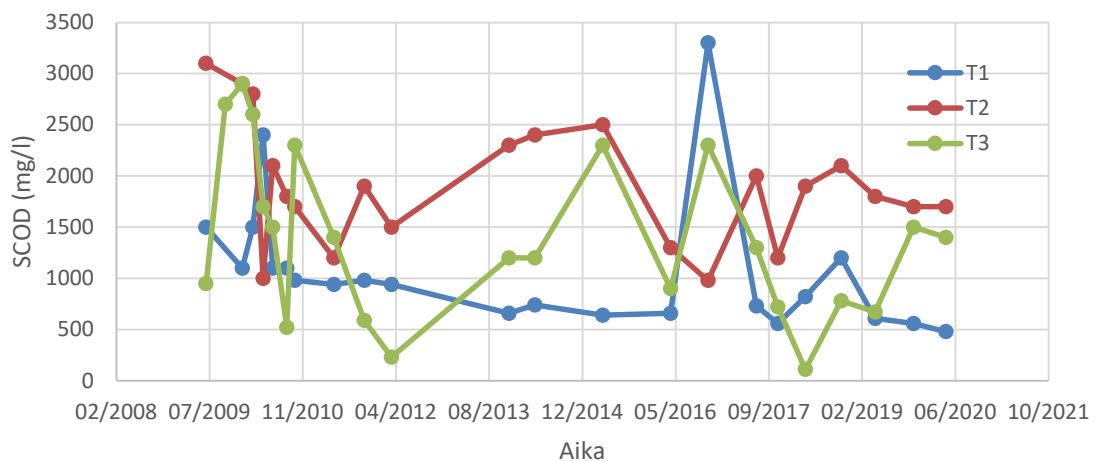
### **5.1.2 Suotoveden ominaisuudet**

Kaatopaikkakaasun lisäksi myös suotoveden ominaisuudet kuvaavat kaatopaikkabioreaktorin elinkaaren vaihetta. Suotoveden ominaisuuksista on esitetty pH (kuva 19), SCOD (kuva 20), BOD<sub>7</sub> (kuva 21), ammonium (kuva 22) ja kloridi (kuva 23). Kaatopaikkakaasun koostumuksen ja määrän perusteella tehdyn arvion mukaan esiteltävien suotoveden ominaisuuksien tulisi olla pH:ta lukuun ottamatta loivassa laskussa, jotta ne tukisivat tehtyä arviota elinkaaren vaiheesta (Christensen 2010, s. 774-775). Suotovesien pitoisuuksien osalta arvoihin liittyy usein epävarmuuksia, sillä ne ovat alttiita suurillekin muutoksille, riippuen esimerkiksi kierrätetyn veden määrästä, sää olosuhteista ja näytteenotosta (Christensen 2010).



**Kuva 19.** Ämmässuon vanhan kaatopaikan suotoveden pH eri alueittain vuosilta 2009–2020.

Kaikkien alueiden suotovesien pH-arvojen muutokset seuraavat pääosin samoja trendejä ja pysyvät yhtä pistettä lukuun ottamatta yli seitsemässä. Alueiden T2 ja T3 pH-arvot noudattavat pääasiassa samaa kehitystä ja niiden suotovesi muuttuu tarkastelu jaksolla yhä emäksisemmäksi päätyen noin kahdeksaan. T1-alueen pH on jatkuvasti näitä happamampi sen alku pH:n ollessa hieman matalampi muihin alueisiin verrattuna ja tarkastelujakson lopussa pH ero on selvä. Emäksinen (>7,5) suotovesi on tyypillinen ikääntyville kaatopaikkabioreaktoreille ja esitety arvot eivät ole ristiriidassa vanhan kaatopaikan elinkaaren vaiheesta tehdyn arvion perusteella, vaikka T1-alueen pH onkin kohtalaisen alhainen.

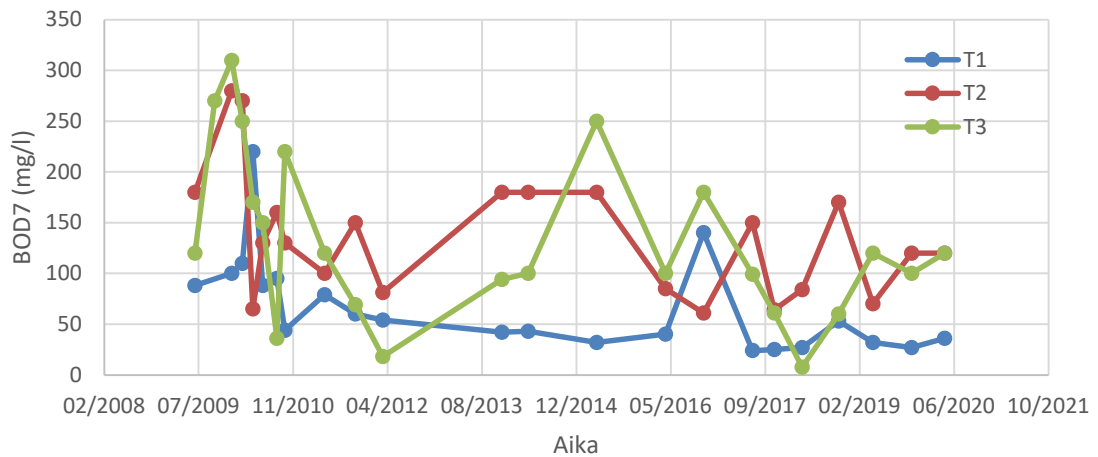


**Kuva 20.** Ämmässuon vanhankaatopaikan suotoveden SCOD eri alueittain vuosilta 2009–2020.

SCOD:n osalta kaikkien alueiden arvot pysyttelevät välillä 100–3 500 mg/l ja pitoisuudet vaihtelevat tarkastelujaksolla. Vakaassa metanogeenisessä vaiheessa olevan kaato-

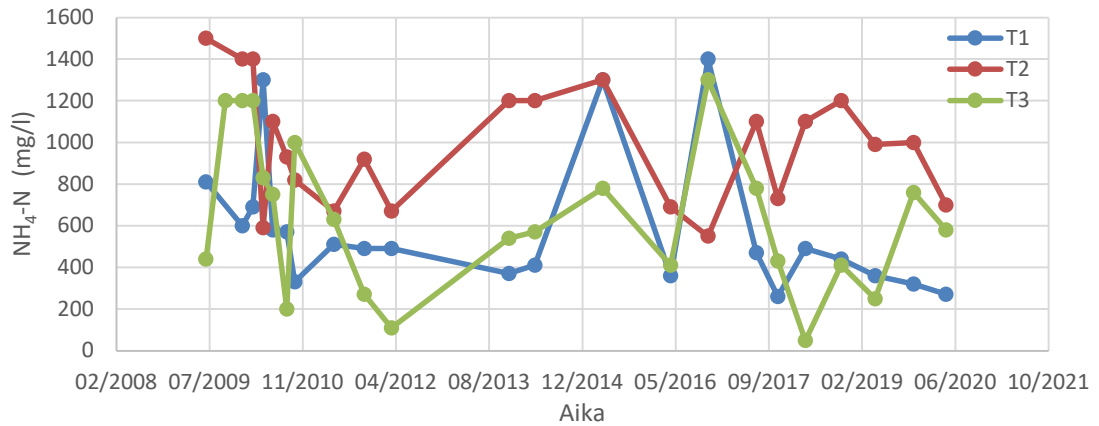


paikkabioreaktorin SCOD pysyttelee usein välillä 1 000–10 000 mg/l ja ikääntyvän kaatopaikkabioreaktorin osalta väli on 100–1 000 mg/l (Christensen 2011, s.781). Pitoisuudet tukevat arviota elinkaaren vaiheesta, vaikka kaikkien alueiden SCOD:t eivät olekaan laskeneet alle 1000 mg/l rajan. Pitoisuudet vaihtelevat vakaan metanogeenisen vaiheen pitoisuusvälin matalien ja ikääntyvälle kaatopaikkabioreaktorille tyypillisten pitoisuuden välillä. Osittain alle 1000 mg/l on alitettu.



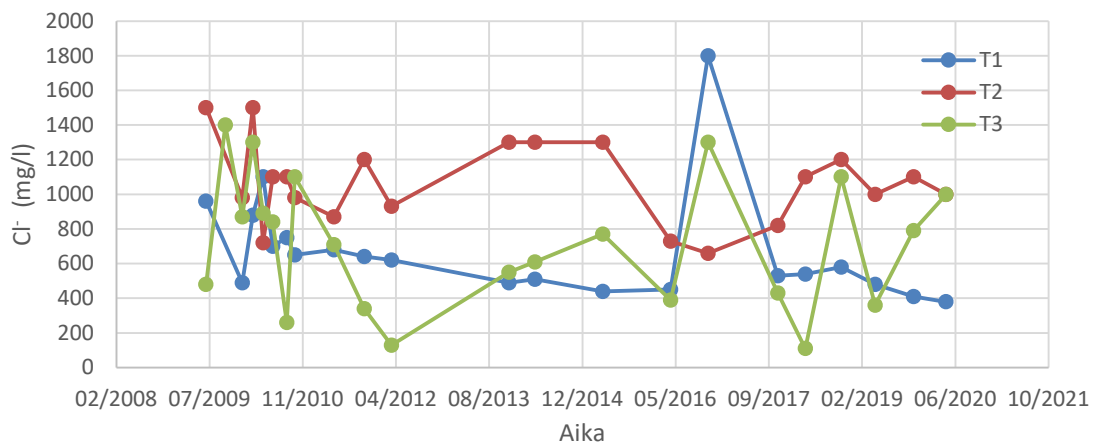
**Kuva 21.** Ämmässuon vanhan kaatopaikan suotoveden BOD<sub>7</sub> eri alueittain vuosilta 2009–2020.

BOD<sub>7</sub> on summaparametri, joka kuvaa biologisen hapenkulutuksen määrää. BOD<sub>7</sub> osalta vakaassa metanogeenisessä vaiheessa olevan kaatopaikkabioreaktorin arvot ovat SCOD:n tasolla välillä 1 000–10 000 mg/l, mutta aina alhaisempi kuin SCOD, koska BOD<sub>7</sub> muodostaa osan SCOD:sta. Metanogeenisessä vaiheessa olevan kaatopaikkabioreaktorin BOD<sub>7</sub> saattaa jäädä joissain tapauksissa em. väliä pienemmäksi, välille 100–1 000 mg/l. Ikääntyvän kaatopaikkabioreaktorin suotoveden BOD<sub>7</sub> laskee yleensä välille 10–100 mg/l. (Christensen 2010, s.781) Tämä tukee edelleen arviota vanhan kaatopaikan elinkaaren vaiheesta, sillä tarkasteluvälillä BOD<sub>7</sub> vaihtelee välillä 5–300 mg/l, kuitenkin niin, että T2- ja T3-alueiden pitoisuudet tasaantuvat tarkastelujakson lopussa tason 100 mg/l ympärille ja T1-alueen pitoisuus tason 50 mg/l alle.



**Kuva 22.** Ämmässuon vanhan kaatopaikan suotoveden  $\text{NH}_4\text{-N}$ -pitoisuus eri alueittain vuosilta 2009–2020.

Kaatopaikkabioreaktorin siirtyessä vakaasta metanogeenistä vaiheesta eteenpäin kohti ikääntyvää kaatopaikkabioreaktoria sen  $\text{NH}_4\text{-N}$ -pitoisuus pysyy yleensä suhteellisen vakaana välillä 100–1 000 mg/l. (Christensen 2010, s.781) Tarkasteluvälillä kaikkien alueiden pitoisuudet ylittävät paikoin tämän välin, mutta pääsääntöisesti ne pysyvät tällä välillä. T1-alueen pitoisuus laskee tarkastelujakson aikana lukuun ottamatta muutamaa yksittäistä mittapistettä. Muiden alueiden pitoisuudet eivät muodosta tarkastelujaksolla selvästi laskevaa tai nousevaa trendiä.



**Kuva 23.** Ämmässuon vanhan kaatopaikan suotoveden  $\text{Cl}^-$ -pitoisuus eri alueittain vuosilta 2009–2020.

Kloridien osalta niiden pitoisuuden vaihteluväli siirtyy vakaasta metanogeenisestä vaiheesta eteenpäin siirryttäessä vaihteluväliltä 1 000–10 000 mg/l kohti vaihteluväliä 100–1 000 mg/l (Christensen 2010, s.781). Kloridipitoisuudet tarkastelujaksolla tukevat edelleen arviota vanhan kaatopaikan elinkaaren vaiheesta pitoisuuksien vaihteluvälin ollessa noin 200–1500 mg/l. Pitoisuudet vaihtelevat vakaan metanogeenisen vaiheen pitoisuusvälin matalien ja ikääntyvälle kaatopaikkabioreaktorille tyypillisten pitoisuuden välillä. T1-

alueen kehityksessä on havaittavissa laskeva trendi muutamaa yksittäistä mittauspistettä lukuun ottamatta. Alueiden T2 ja T3 osalta selvästi laskevaa tai nousevaa trendiä ei ole havaittavissa.

### **5.1.3 Soveltuvuus entsyymikäsittelyyn elinkaaren vaiheen perusteella**

Ilman tunkeutumisvaiheessa biologisesti saatavilla olevan hiilin määrä vähenee merkittävästi, kun suuri osa biologisesti hajoavasta materiaalista on jo hajonnut, mikä saa aikaan vaikeasti hajoavien yhdisteiden, kuten ligniinin kertymisen kaatopaikkabioreaktoriin (Christensen 2010, Jayasinghe et al. 2013). Tämän perusteella elinkaaren vaihe olisi soveltuva entsyymikäsittelyyn. Myös elinkaaren vaiheelle ominaista voimakkaasti heikentyvää metaani muodostumista voitaisiin paikata ligniinistä ja sen suojaamista rakenteista muodostuvalla metaanilla (Jayasinghe et al. 2011, Jayasinghe et al. 2013). Bushwellin yhtälön (kaava 1) avulla ligniinistä (arvioitu koostumuksella  $C_{31}H_{34}O_{16}$ ) muodostuvan biokaasun metaanipitoisuuden teoreettiseksi maksimiarvoksi saadaan 55 %, joka kuitenkin laskee muutamia prosentteja ligniinin hajotessa. Tämä johtuu alkuaikanekoostumuksen muutoksesta, esimerkiksi lakkaasin katalysoidessa hajoamista osa ligniinin vedystä reagoi hapen kanssa muodostaen vettä ja täten nostaa hapen suhteellista osuutta rakenteessa (Padley et al. 2016, Singh & Gupta 2020). Prosenttia laskee myös käytännössä se, että ligniini ei todennäköisesti depolymeroituisi täysin (Chan et al. 2019) ja osa sen hajoamistuotteista ei hajoaisi anaerobisesti, vaikka ligniinin makrorakenne itsessään hajoaisikin (Bajpai 2016, Yoo et al. 2020).

Mitä kauemmin kaatopaikkabioreaktorin annetaan jatkaa kehitystään, sitä voimakkaammaksi ulkoa tuleva kaasuvuo kasvaa ja aerobiset olosuhteet voimistuvat (Christensen 2010). Tämä heikentää entsyymikäsittelyn mahdollisuuksia parantaa metaanisaantoa, sillä mahdollisuus anaerobisten olosuhteiden jatkumiselle pienenee jatkuvasti. Toisaalta, mikäli tarkoitus on tehostaa jätteen hajoamista, tällöin aerobisten olosuhteiden voimistuminen helpottaa käsittelyä, sillä peroksidaasit eivät tarvitse peroksidia (Jayasinghe et al. 2011) ja lakkaasia varten ilmaa ei tarvitse syöttää yhtä paljon (Padley et al. 2016, Singh & Gupta 2020). Aerobisista olosuhteista jätteen potentiaalia energiana ei saada hyödynnettyä.

Vanhan kaatopaikan elinkaaren vaiheen arvion perusteella pH:n ja lämpötilan kehitykset eivät ole entsyymikäsittelyn kannalta optimaaliset. Entsyymien optimaaliset pH:t ovat välillä 5-6, kun taas vanhan kaatopaikan pH on tällä hetkellä suotoveden pH:n perusteella välillä 7-8. Samalla tavoin myös vanhan kaatopaikan lämpötila on matalampi

kuin entsyymeiden optimaaliset lämpötilat (30-50 °C) (Singh & Gupta 2020). Vanhan kaatopaikan kaatopaikkakaasun lämpötila vaihtelee kaatopaikkakaasusta mitattuna vuoden aikojen mukaan karkeasti 5–30 °C välillä. Lämpötila jätetäytössä saattaa olla korkeampi, sillä kaatopaikkakaasu jäähtyy pintarakenteissa kulkevissa keräyslinjoissa ennen lämpötilan mittausta. On oletettavaa, että orgaanisen aineksen hajoamisen heiketessä, myös lämmön muodostus heikkenee ja täytön lämpötila laskee (Christensen 2010, Kumar et al. 2010). Tämä on entsyymaattisen käsittelyn kannalta huono kehityssuunta, sillä entsyymien aktiivisuus laskee matalammissa lämpötiloissa (Singh & Gupta 2020). Toisaalta, aerobisten olosuhteiden voimistuessa lämmön muodostus voi hetkellisesti nousta, sillä aerobisessa hajoamisessa lämpöä vapautuu anaerobista hajoamista enemmän (Christensen 2010). Kokonaisuudessaan lämpötilan ja pH:n osalta entsyymit soveltuisivat hajoamisen tehostamiseen, mutta optimaalisia olosuhteita ei saavutettaisi.

Suotoveden edellä tarkastellut pitoisuudet eivät tule vanhan kaatopaikan elinkaaren vaiheen perusteella muuttumaan lähiaikoina (Christensen 2010). Suotoveden pitoisuuksilla ei ole suurta vaikutusta erityisesti entsyymaattisen käsittelyn soveltuvuuteen vaan suurin vaikutus on jätteen koostumuksella ja veden kulkeutumisella. Entsyymilisäys todennäköisesti tehostaisi kuitenkin suotovedessä olevan orgaanisen aineksen hajoamista ja täten laskisi COD- ja BOD<sub>7</sub>-arvoja.

## 5.2 Läjitetyn jätteen koostumus

Ämmässuon vanhalle kaatopaikalle sijoitetun jätteen koostumus on muuttunut vuosien aikana merkittävästi erityisesti jätehuoltokäytäntöjen seurauksena. Alun perin vanhalle kaatopaikalle on sijoitettu silloisten käytäntöjen mukaisesti pääasiassa lajittelematon yhdyskuntajätettä vuosina 1987–1992 (Sormunen et al. 2008). 1990-luvulla syntypaikkalajittelu alkoi yleistyä ja yhdyskuntajätteestä lajiteltiin biojätettä (1995, yli 10 huoneiston asuinrakennukset), paperi/pahvi (90-luvulla, yli 20 huoneiston asuinrakennukset), lasi (90-luvulla, aluekeräys) ja metallit (90-luvulla, aluekeräys) (Sormunen et al. 2008). Edelleen 2000-luvulle tultaessa syntypaikkalajittelun tehostuminen vähensi edellä mainittujen jakeiden loppusijoittamista, joka vaikutti läjitetyn jätteen koostumukseen (Sormunen et al. 2008). Yhdyskuntajätteen sijoittaminen vanhalle kaatopaikalle loppui vuonna 2007 (HSY 2019).

Kuten jätehuollon käytännöistä huomataan, jätteen syntypaikkalajittelu on pyrkinyt tehokkaasti poistamaan nimenomaan orgaanisia jakeita, kuten biojätettä, paperia ja kartonkia, loppusijoitetun yhdyskuntajätteen seasta. Vaikka tämä on yleisesti resurssitehokkuutta ja kestävästä kehitystä tukeva kehityssuunta, kaatopaikan entsyymaattista käsittelyä tukeva se ei ole, sillä erilliskeräyksen seurauksena ligniinin ja lignoselluloosan osuus ja

kokonaismäärä vanhalle kaatopaikalle läjitetystä jätteestä vähentyy. Toisaalta myös esimerkiksi lasin ja metallin erilliskeräys vähentää niiden osuutta jätteestä, mutta niiden kokonaismäärä on suhteellisen pieni orgaanisiin jakeisiin verrattuna, jolloin vaikutus ei merkittävässä määrin kumoa orgaanisten jakeiden poistoa (Sormunen et al. 2008).

Laboratorioanalyysissä edellä esitetty kuvaus näkyy jätteen orgaanisen aineksen (VS) vähentymisellä suhteessa kuiva-ainekseen (TS). Sormunen et al. (2008) tutkivat Ämmäsuon vanhan kaatopaikan jätetäytön koostumusta jakaen jätetäytön vertikaalisesti kolmeen ajan jaksoon läjitysvuoden perusteella. Kerrokset ovat alhaalta ylöspäin vuodet 1987–1992, 1993–1996 ja 1998–2003. Jätetäytön orgaanisen aineksen osuus kuiva-aineksesta on selvästi suurempi kahdessa ylemmissä eli tuoreemmissä kerroksissa (64 ja 65 %) kuin pohjakerroksessa (55 %) (Sormunen et al. 2008). Tämä selittyy sillä, että alin kerros on vanhin ja täten orgaanista ainesta on hajonnut, vaikka alin kerros on todennäköisesti sisältänyt alun perin eniten orgaanista ainesta kuiva-aineesta. Kun tarkastellaan eri kerrosten koostumuksia, huomataan, että puu- ja paperi/kartonkijätteen osuus on kaikissa kerroksissa noin 10–20 %:n välillä (Sormunen et al. 2008). Mineraalisen hienoaineksen ja hajoamisjäännöksen muodostama jae (tunnistamaton hienojakoinen jae) muodostaa puolestaan noin 15 %:a jätteestä (Sormunen et al. 2008). Luvut vertautuvat hyvin luvussa 2.3.2 esitettyihin arvoihin, vaikkakin tunnistamattoman jakeen osuus onkin merkittävästi pienempi. Ero saattaa kuitenkin johtua tunnistamattoman jakeen määrittelyn ja rajaamisen vaikeudesta, johtaen eroihin tutkimusten välillä. Jätteen koostumuksen osalta vanha kaatopaikka soveltuisi entsyymaattiseen käsittelyyn, sillä suuri osa sen jätetäytöstä koostuu lignoselluloosapitoisesta materiaalista, jonka hajoamista voitaisiin tehostaa entsyymaattisesti.

### 5.3 Jätetäytön painuma ja veden kulkeutuminen

Ämmäsuon vanha kaatopaikka on vuosien saatossa painunut orgaanisen aineksen hajoessa sekä täytön tiivistyessä ja siirtyessä. Vuosien 2003–2009 aikana keskimääräinen painumanopeus on ollut noin 3,1 cm/kk, mutta painumat vaihtelevat kaatopaikan eri osissa. (Virtanen 2011) Tiivistymisellä on merkittävä vaikutus veden kulkeutumiseen jätetäytön sisällä ja jätteen tiivistyessä sen vedenläpäisevyys laskee (Christensen 2010, s. 719-725). Koska vesi toimii entsyymaattisessa käsittelyssä välittäjäfaasina, johtaa tämä siihen, että mahdollisuus jätteen ja entsyymien kontaktille jätetäytössä pienenee. Vanhan kaatopaikan tapauksessa tätä ilmiötä voimistaa täytössä olevat louherakenteet, jotka johtavat veden tehokkaasti pois täytöstä. Suotovettä kierrätettäessä veden on havaittu poistuvan vanhan kaatopaikan täytöstä jopa vuorokauden sisällä, mikä viittaa vahvasti

jätetäytön kanavoitumiseen. Entsymaattinen käsittelyn kannalta kanavoituminen aiheuttaa riskin käsittelyn onnistumiselle, sillä mikäli entsyymi ei pääse kontaktiin jätemateriaalin kanssa käsittelyn vaikutus heikkenee merkittävästi.

Tiivistymisen lisäksi myös täytön siirtymät vaikuttavat veden kulkeutumiseen. Vanhan kaatopaikan siirtymät ovat huomattavasti painumaa vähäisempiä, koko kaatopaikalla 0,3 cm/kk vuosien 2003–2009 (Virtanen 2011). Suotoveden kierrättämistä varten vanhaan kaatopaikkaan on rakennettu laaja veden kierrätysjärjestelmä (HSY 2019). Siirtymien johdosta jäte, ja myös muut rakenteiden maa-ainekset, ovat liikkuneet kaatopaikan sisällä usein huipulta kohti lieve alueita ja samalla vedenkierrätysjärjestelmän sijainti jäteeseen nähden muuttuu (Virtanen 2011). Tämä saattaa pitkällä aikavälillä johtaa siihen, että kiertovesijärjestelmä ei toimita vettä kaikkialle täyttöön.

## 5.4 Entsymaattisen käsittelyn vaikutuksen mittaaminen

Entsymaattisen käsittelyn vaikutusten mittaaminen on haaste kaatopaikkaympäristössä. Laboratoriokokeissa, ja tässä työssä, vaikutusta on mitattu ulostulevia materiaalivirtoja analysoimalla. Ulostulevia materiaalivirtoja seuraamalla voidaan arvioida reaktorissa tapahtuvia muutoksia. Kaatopaikkaympäristössä ulostuleviin materiaalivirtoihin liittyy kuitenkin ympäristön sekä jätetäytön tuomia epävarmuuksia. Epävarmuutta aiheuttaa myös vertailukohteen puuttuminen, jolloin ei varmuutta siitä, mistä tekijästä havaittu muutos johtuu.

Muutokset kaatopaikkakaasun koostumuksessa ja määrässä sekä erityisesti näiden trendien muutokset kertovat myös muutoksista hajoamisessa (Christensen 2010). Entsymaattisen käsittelyn vaikutuksen mittaamisen osalta mittaamalla metaanin ja hiilidioksidin osuuksia kaatopaikkakaasussa ja näiden trendien muutoksia tarkkailemalla saadaan kuva erityisesti vaikutuksista anaerobiseen hajoamiseen (Jayasinghe et al. 2011, Jayasinghe et al. 2013). Metaanin tuotannon tehostaminen on myös yksi käsittelyn tarkoituksista, joten onnistumista voidaan mitata tuotannon tehostumisella (Jayasinghe et al. 2011, Jayasinghe et al. 2013).

Suotoveden ominaisuuksista SCOD- ja BOD<sub>7</sub>-arvoja seuraamalla saadaan kuva suotoveteen liuenneesta aineksesta. Tämän lisäksi myös DOC-pitoisuutta (liuennut orgaaninen aines) seuraamalla voidaan havaita hydrolysoituneen aineksen pitoisuuden muutokset. Näiden arvojen kasvaneet pitoisuudet kertovat tehostuneesta hydrolyysistä, mikä ikääntyvän kaatopaikkabioreaktorin tapauksessa olisi suurella todennäköisyydellä seurausta esimerkiksi lignoselluloosan hajoamisesta ja hajoamistuotteiden hydrolyysistä.

Näiden arvojen avulla voidaan arvioida käsittelyn toista tavoitetta eli jätteen stabiloitumisen nopeuttamista. (Jayasinghe et al. 2011, Jayasinghe et al. 2013)

Orgaanisen aineksen määrää kuvaavien parametrien lisäksi suotovedestä voitaisiin mitata myös entsyymien aktiivisuutta. Tällä tavoin voitaisiin verrata aktiivisuuden muutosta syötettävän ja poistuvan veden välillä. Entsyymien aktiivisuus laskee olosuhteista riippuen ajan kuluessa. Mikäli aktiivisuuden väheneminen syötetyn ja poistuvan veden välillä olisi kuitenkin hyvin pieni voitaisiin tästä päätellä, että suuri osa entsyymistä kulkeutuisi täytön läpi eikä jäisi täyttöön, ja toisaalta mikäli aktiivisuutta ei havaittaisi ollenkaan, voitaisiin entsyymien päätellä jääneen täyttöön. Tätä varten täytyisi muodostaa myös kontrollinäyte samoissa olosuhteissa, johon tulosta verrattaisiin, jotta voitaisiin eritellä juuri jätetäytöstä johtuva aktiivisuuden lasku.

Laboratoriokokeissa jätteen hajoamista arvioidaan usein myös jätteestä tehdyillä analyysillä, kuten orgaanisen aineksen sekä ligniinin pitoisuuksilla ja erityisesti näiden muutoksilla (Jayasinghe et al. 2011, Jayasinghe et al. 2013). Näitä kumpaakin voidaan käyttää mittareina myös kaatopaikkaympäristössä, tosin tällöin niihin liittyy haasteita erityisesti näytteenoton osalta. Näytteenotto täytyy tällöin suorittaa kairaamalla, mikä rikkoo kaatopaikan eristäviä pintarakenteita ja vaikuttaa täten kaasun kulkeutumiseen täytössä. Näytteenottoon liittyy myös riski näytteen edustavuudesta, sillä veden ja täten entsyymien kulkeutumista täytössä on haastava ennustaa, jolloin näytteen ottamisesta juuri entsyymien kanssa kontaktissa olleesta jätteestä ei ole varmuutta. Lisäksi luotettavan vertailunäytteen puuttuminen lisää epävarmuutta pitoisuuksien muutoksia tarkasteltaessa.

## 5.5 Entsyymaattisen käsittelyn toteuttaminen

Vanhan kaatopaikan mahdolliseen entsyymaattiseen käsittelyyn on tämän tutkimuksen perusteella kaksi vaihtoehtoista ratkaisua, käsittely ilmastamalla ja lakkaasilisäyksellä tai käsittely peroksidaasi- ja vetyperoksidilisäyksellä. Lakkaasilisäyksessä vanhan kaatopaikan olosuhteiden on oltava aerobiset, muuten lakkaasi ei katalysoi ligniinin hajoamista. Metaania ei muodostu käsittelyn aikana vaan hajoamisen lopputuotteena syntyy hiilidioksidia. Onnistuneella käsittelyllä saavutetaan jätteen tehokkaampi hajoaminen ja täten nopeampi stabiloituminen. Mikäli käsittelyn jälkeen täyttöön muodostetaan anaerobiset olosuhteet, on mahdollista, että metaanin muodostuminen jatkuu tehokkaammin ja osa lignoselluloosasta, joka ei jatkuissa anaerobisissa olosuhteissa hajoaisi, saataisiin näin hyödynnettyä energiana. Peroksidaasilisäyksessä vanhan kaatopaikan olosuhteet voidaan pitää anaerobisina, kun peroksidaasin mukana lisätään vetyperoksidia. Anaerobisten olosuhteiden säilyttäminen mahdollistaa metaanin tuottamisen käsittelyn ajan. Onnistuneen käsittelyn seurauksena jätteen hajoaminen tehostuu peroksidaasin

mahdollistaessa ligniinin hajoamisen, täten nopeuttaen jätteen stabiloitumista. Ligniinin hajotessa, biologisesti saatavilla olevan hiilen määrä lisääntyy ja metaanin tuotanto kasvaa.

Lakkaasin ja peroksidaasien saatavuudessa ja hinnoissa on eroja. Lakkaasin kustannukset on ovat noin 1–10 % peroksidaasin kustannuksista pienissä erissä ostettuna (Sigma-Aldrich 2021). Hintaerot riippuvat esimerkiksi entsyymivalmisteen muodosta (esim. liuos vs. pulveri), entsyymin aktiivisuudesta ja entsyymin alkuperästä/tuotantovasta. Eri peroksidaasien välillä on myös selviä eroja, esimerkiksi MnP (n. 7000 €/g) vs. HrP (n. 2000 €/g) (Sigma-Aldrich 2021). Esitetyt hinnat ovat pienille erille, mutta niistä nähdään hintaero. Hintoja verratessa ei voida keskittyä tarkastelemaan hintaa painoa kohden, koska entsyymivalmisteiden aktiivisuus vaihtelee ja eri entsyymeitä tarvitaan käsittelyyn eri määrät. Peroksidaaseja (MnP, 0,15 mg/gTS, Jayasinghe et al. 2011) tarvitaan lakkaasia (2 mg/gTS, perustuu 60 U/gTS Bruni et al. 2010) vähemmän. Itse entsyymien kustannuksen lisäksi entsyymaattiseen käsittelyyn liittyisi myös muita kustannuksia. Lakkaasilisäyksen osalta näitä ovat kaatopaikkabioreaktorin ilmastaminen, lakkaasin vaatiman välittäjäaineen hankinta ja käsittelyn ajalta menetetty metaanituotanto. Peroksidaasilisäykselle kustannuksia aiheuttaisi vetyperoksidin tarve.

Vanhan kaatopaikan jätteen koostumukseen liittyvä epävarmuus aiheuttaa epävarmuutta entsyymaattiseen käsittelyyn. Jätteen läjitysajankohdan ja Sormunen et al. (2008) tekemien tutkimusten perusteella näyttäisi kuitenkin siltä, että täytössä olisi vielä entsyymaattiseen käsittelyyn soveltuvaa orgaanista ainesta erityisesti puu- ja paperi/kartonkijätteen muodossa. Suurin riski käsittelylle muodostuu kaatopaikan sisäisten vesien kulkeutumisesta. Kierrätettävä suotovesi toimii käsittelyssä välittäjäfaasina entsyymin ja jätemateriaalin välillä, jolloin mikäli vesi ei jakaudu jätetäyttöön tehokkaasti entsyymin ja jätemateriaalin kontakti vähenee merkittävästi. Veden jakautumiseen vaikuttaa täytön tiivistyminen ja siirtyminen sekä erilaiset vettä hyvin johtavat rakenteet. Nämä kummatkin epävarmuudet liittyvät entsyymikäsittelyn onnistumiseen riippumatta käytetystä entsyymistä.

Jotta päätös käsittelyn toteuttamisesta voitaisiin tehdä, tarvitaan lisätietoa kaatopaikan jätteestä sekä erityisesti veden kulkeutumisesta jätetäytön sisällä. Kaatopaikan jätteen koostumusta voidaan arvioida Sormunen et al. (2008) tekemän tutkimuksen kaltaisella tutkimuksella, jossa jätetäytöstä otetaan kairalla näytteitä. Veden kulkeutumista on erityisen haastava selvittää, mutta esimerkiksi värjäämällä suotovesi ennen sen syöttämistä täyttöön voitaisiin havaita, kuinka nopeasti ja kuinka pitkään veteen liuennut aines pysyy jätetäytössä. Vanhan kaatopaikan entsyymaattiseen käsittelyyn liittyy myös käsittelyn ainutlaatuisuus, sillä orgaanista jätettä sisältäviä kaatopaikkoja ei Suomessa enää



muodostu ja tarvetta tämän kaltaiselle käsittelylle tuskin ilmenee tulevaisuudessa. Tämän seurauksena vanhan kaatopaikan entsymaattinen käsittely jäisi todennäköisesti aihnutkertaiseksi eikä osaamista ja tekniikkaa voitaisi hyödyntää tulevaisuudessa.

## 6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä tutkimuksessa tutkittiin ikääntyvän kaatopaikkabioreaktorin entsyymaattista käsittelyä ja sen vaikutuksia kaatopaikkakaasun muodostumiseen ja jätteen hajoamiseen sekä Ämmässuon vanhan kaatopaikan soveltuvuutta entsyymaattiseen käsittelyyn. Lähtökohtana tutkimukselle oli aiemmat HSY:lle tehdyt alustavat selvitykset sekä kirjallisuus aiheesta. Tutkimuksessa suoritettiin laboratoriokoe, jossa jätteen hajoamista pyrittiin tehostamaan lakkaasin avulla.

Laboratoriokokeen perusteella lakkaasi tehosti biokaasun ja metaanin muodostumista jätteeseen tehdyn ilmastuksen ja entsyymilisäyksen jälkeen verrattuna pelkkään ilmastukseen. Anaerobiseen hajoamiseen verrattuna lakkaasilisäys tuotti saman verran metaania, mutta lyhyemmässä ajassa. Ilmastaminen tehosti orgaanisen aineksen hajoamista anaerobiseen hajoamiseen verrattuna. Kokeessa testatulla kierrätettävän suotoiveden ilmastamisella ei saatu muodostettua osittain aerobisia olosuhteita, joissa lakkaasi olisi kyennyt katalysoimaan ligniinin depolymeriasaatiota siten, että anaerobinen hajoaminen olisi ollut saman aikaisesti mahdollista. Sen sijaan tulosten perusteella vaikuttaa siltä, että kertaluonteinen aerobinen lakkaasilisäys ja tämän jälkeen anaerobiset olot palauttamalla voitaisiin tehostaa metaanisaantoa jätteestä. Tämä kuitenkin edellyttää aerobisten olojen luomista kaatopaikkareaktoriin lakkaasilisäyksen ajaksi, jolloin osa jätteen orgaanisesta aineesta hajoaisi aerobisesti.

Ämmässuon vanha kaatopaikka arvioitiin elinkaarensa puolesta olevan niin sanotussa ilman tunkeutumisvaiheessa, jossa biologisesti saatavilla olevan hiilen puutteen vuoksi anaerobinen hajoaminen ja tätä kautta kaatopaikkakaasun muodostus heikentyy voimakkaasti. Elinkaaren vaiheen perusteella vanha kaatopaikka soveltuisi entsyymaattiseen käsittelyyn, mutta mikäli käsittelyllä tavoitellaan metaanituotannon kasvua, täytyisi käsittely toteuttaa ennen kuin täytön olosuhteet muuttuvat aerobisiksi. Aerobisten olosuhteiden vakiinnuttua entsyymaattinen käsittely saattaisi kuitenkin olla helpompi toteuttaa. Tällöin entsyymaattisen käsittelyn seurauksena jätteen hajoaminen tehostuisi, mutta jätteen energiapotentialiaalia ei saataisi hyödynnettyä metaanina.

Ämmässuon vanhan kaatopaikan mahdolliseen entsyymaattiseen käsittelyyn on tämän tutkimuksen perusteella kaksi vaihtoehtoista ratkaisua, käsittely ilmastamalla ja lakkaasilisäyksellä tai käsittely peroksidaasi- ja vetyperoksidilisäyksellä. Peroksidaasilisäyksen selvänä etuna lakkaasilisäykseen verrattuna on, että se voitaisiin toteuttaa anaerobisissa

olosuhteissa, kun peroksidaasin kanssa lisätään vetyperoksidia. Edellä esitettyjen kahden vaihtoehtoisen käsittelyn välillä olisi tehtävä taloudellinen arviointi, sillä lakkaasin ja peroksidaasien hinta ero on huomattava. Lisäksi on arvioitava vaihtoehtoihin liittyvät muut kustannukset, lakkaasikäsittelyn osalta ilmastaminen, välittäjäaine ja menetetty metaani käsittelyn ajalta, ja peroksidaasikäsittelyn osalta vetyperoksidi.

## LÄHTEET

- Bajpai, P. (2016). *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production* (SpringerBriefs in Molecular Science) (1st ed. 2016 ed.). Springer.
- Barr, D. P., & Aust, S. D. (1994). Mechanisms white rot fungi use to degrade pollutants. *Environmental Science & Technology*, 28, 78A-87A. <https://doi.org/10.1021/es00051a724>
- Beguín, P., & Aubert, J.-P. (1994). The biological degradation of cellulose. *FEMS Microbiology Reviews*, 13, 25–58. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1994.tb00033.x>
- Botheju, D., & Bakke, R. (2011). Oxygen effects in anaerobic digestion – a review. *The Open Waste Management Journal*, 4, 1–19. <https://doi.org/10.2174/1876400201104010001>
- Bruni, E., Jensen, A. P., & Angelidaki, I. (2010). Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production. *Bioresource Technology*, 101, 8713–8717. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.108>
- Campanaro, S., Raga, R., & Squartini, A. (2020). Intermittent aeration of landfill simulation bioreactors: Effects on emissions and microbial community. *Waste Management*, 117, 146–156. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.010>
- Chan, J. C., Paice, M., & Zhang, X. (2019). Enzymatic oxidation of lignin: Challenges and barriers toward practical applications. *ChemCatChem*, 12, 401–425. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901480>
- Christensen, T. (Ed.) (2010). *Solid Waste Technology and Management*. Wiley. 1001 p. <https://doi.org/10.1002/9780470666883>
- Chun, S.-K. (2013). The influence of air inflow on CH<sub>4</sub> composition ratio in landfill gas. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 16, 172–177. <https://doi.org/10.1007/s10163-013-0163-4>
- De la Cruz, F. B., Yelle, D. J., Gracz, H. S., & Barlaz, M. A. (2014). Chemical changes during anaerobic decomposition of hardwood, softwood, and old newsprint under mesophilic and thermophilic conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(27), 6362–6374. <https://doi.org/10.1021/jf501653h>
- Eklund, B., Anderson, E. P., Walker, B. L., & Burrows, D. B. (1998). Characterization of landfill gas composition at the fresh kills municipal solid-waste landfill. *Environmental Science & Technology*, 32, 2233–2237. <https://doi.org/10.1021/es980004s>
- Frank, R. R., Davies, S., Wagland, S. T., Villa, R., Trois, C., & Coulon, F. (2016). Evaluating leachate recirculation with cellulase addition to enhance waste biostabilisation and landfill gas production. *Waste Management*, 55, 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.038>
- Hettiaratchi, J. P. A., Jayasinghe, P. A., Bartholameuz, E. M., & Kumar, S. (2014). Waste degradation and gas production with enzymatic enhancement in anaerobic and

aerobic landfill bioreactors. *Bioresource Technology*, 159, 433–436. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.026>

Hettiaratchi, J. P. A., Meegoda, J. N., Hsieh, H. N., & Hunte, C. A. (2010). Sustainable management of household solid waste. *International Journal of Environment and Waste Management*, 6, 96. <https://doi.org/10.1504/ijewm.2010.033986>

Higuchi, T. (2006). Look back over the studies of lignin biochemistry. *Journal of Wood Science*, 52, 2–8. <https://doi.org/10.1007/s10086-005-0790-z>

Hofrichter, M. (2002). Review: lignin conversion by manganese peroxidase (MnP). *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 454–466. [https://doi.org/10.1016/s0141-0229\(01\)00528-2](https://doi.org/10.1016/s0141-0229(01)00528-2)

HSY (2019). Ämmäsuon jätteenkäsittelykeskuksen toiminta vuonna 2019. Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä.

Infinite Enzymes (2019). Manganese peroxidase enzyme | MnP2 | lignin degradation. Infinite Enzymes. <https://infiniteenzymes.com/manganese-peroxidase-2/>

Jayasinghe, P. A., Hettiaratchi, J. P. A., Mehrotra, A. K., & Kumar, S. (2011). Effect of enzyme additions on methane production and lignin degradation of landfilled sample of municipal solid waste. *Bioresource Technology*, 102, 4633–4637. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.013>

Jayasinghe, P. A., Hettiaratchi, J. P. A., Mehrotra, A. K., & Kumar, S. (2014). Reaction mechanisms and rate constants of waste degradation in landfill bioreactor systems with enzymatic-enhancement. *Bioresource Technology*, 162, 279–282. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.147>

Jayasinghe, P. A., Hettiaratchi, J. P. A., Mehrotra, A. K., & Steele, M. A. (2013). Enhancing gas production in landfill bioreactors: Flow-through column study on leachate augmentation with enzyme. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 17, 253–258. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)hz.2153-5515.0000166](https://doi.org/10.1061/(asce)hz.2153-5515.0000166)

Jensen, C. U., Rodriguez Guerrero, J. K., Karatzos, S., Olofsson, G., & Iversen, S. B. (2017). Fundamentals of hydrofaction<sup>TM</sup>: Renewable crude oil from woody biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 7, 495–509. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0248-8>

Karttunen, E. (2004). RIL 124-2 Vesihuolto II. Helsinki: Suomen Rakennusinsinöörien Liitto RIL ry.

Kirsch, A., Euring, M., & Ostendorf, K. (2015). Oxygen consumption of laccase-mediator-systems (LMS). *Journal of Materials Science Research*, 4, <https://doi.org/10.5539/jmsr.v4n3p49>

Kjeldsen, P., Barlaz, M. A., Rooker, A. P., Baun, A., Ledin, A., & Christensen, T. H. (2002). Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32, 297–336. <https://doi.org/10.1080/10643380290813462>

Kudanga, T., & Le Roes-Hill, M. (2014). Laccase applications in biofuels production: Current status and future prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98, 6525–6542. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-5810-8>

- Kukkamäki, M. (2008) Kaatopaikkojen käytöstä poistaminen ja jälkihoito. Ympäristöhallinnon ohjeita 1/2008. Suomen ympäristökeskus SYKE. s. 155
- Kumar, S., Chiemchaisri, C., & Mudhoo, A. (2010). Bioreactor landfill technology in municipal solid waste treatment: An overview. *Critical Reviews in Biotechnology*, 31, 77–97. <https://doi.org/10.3109/07388551.2010.492206>
- Kymäläinen, M. & Pakarinen, O. (2015) BIOKAASUTEKNOLOGIA Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen. HAMKin julkaisuja 17/2015. Hämeen ammattikorkeakoulu. s.203
- Laaksonen, J., Merilehto, M., Pietarinen, A. & Salmenperä, H. (2017) Valtakunnallinen jätesuunnitelma vuoteen 2023; Taustaraportti. Suomen ympäristö 3/2017. Ympäristöministeriö. s. 99
- Leppänen, M. (ed.) (2002) Kaatopaikan tiivistysrakenteet. Ympäristöopas 36. Suomen ympäristökeskus. s. 142
- Leschine, S. B. (1995). Cellulose degradation in anaerobic environments. *Annual Review of Microbiology*, 49, 399–426. <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.49.100195.002151>
- Ma, J., Liu, L., Xue, Q., Yang, Y., Zhang, Y., & Fei, X. (2021). A systematic assessment of aeration rate effect on aerobic degradation of municipal solid waste based on leachate chemical oxygen demand removal. *Chemosphere*, 263, 128218. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128218>
- Martinez, A., Speranza, M., Ruiz-Duenas, F. J., Ferreira, P., Camarero, S., Guillen, F. S., Martinez, M. J., Gutierrez, A. & del Rio, J. C. (2005). Biodegradation of lignocelluloses: Microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin. *International Microbiology*, 8, 195-204.
- Muaaz-Us-Salam, S., Cleall, P. J., & Harbottle, M. J. (2020). Application of enzymatic and bacterial biodelignification systems for enhanced breakdown of model lignocellulosic wastes. *Science of The Total Environment*, 728, 138741. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138741>
- Pandey, A., Negi, S., & Soccol, C. R. (2016). *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. Elsevier Gezondheidszorg.
- Passardi, F., Theiler, G., Zamocky, M., Cosio, C., Rouhier, N., Teixera, F., Margis-Pinheiro, M., Ioannidis, V., Penel, C., Falquet, L., & Dunand, C. (2007). PeroxiBase: The peroxidase database. *Phytochemistry*, 68, 1605–1611. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2007.04.005>
- Quaghebeur, M., Laenen, B., Geysen, D., Nielsen, P., Pontikes, Y., Van Gerven, T., & Spooren, J. (2013). Characterization of landfilled materials: Screening of the enhanced landfill mining potential. *Journal of Cleaner Production*, 55, 72–83. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.06.012>
- Rahimi, H., Sattler, M. L., Hossain, M. D. S., & Rodrigues, J. L. M. (2020). Boosting landfill gas production from lignin-containing wastes via termite hindgut microorganism. *Waste Management*, 105, 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.02.007>

- Ralph, J., Lapierre, C., & Boerjan, W. (2019). Lignin structure and its engineering. *Current Opinion in Biotechnology*, 56, 240–249. <https://doi.org/10.1016/j.cop-bio.2019.02.019>
- Ramboll Oy. (2019) Koesuunnitelma jätetäytön stabiloimiseksi entsyymilisäyksen avulla. HSY:lle tehty selvitys. s. 3
- Ramboll Oy. (2018) Kaatopaikkakaasun tehostaminen. HSY:lle tehty selvitys. s. 8
- Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., & Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 468–493. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>
- Ritzkowski, M., & Stegmann, R. (2012). Landfill aeration worldwide: Concepts, indications and findings. *Waste Management*, 32, 1411–1419. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.02.020>
- Ritzkowski, M., Heyer, K.-U., & Stegmann, R. (2006). Fundamental processes and implications during in situ aeration of old landfills. *Waste Management*, 26, 356–372. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.11.009>
- Saffira, N., & Kristanto, G. A. (2018). The effect of leachate recirculation with enzyme cellulase addition on waste stability in landfill bioreactor. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 106, 012119. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/106/1/012119>
- Sánchez, C. (2009). Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances*, 27, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.001>
- Saunders, B.C., Holmes-Siedle, A.G. & Stark, B.P. (1964). *Peroxidase: The properties and uses of a versatile enzyme and of some related catalysts*. Butterworth & CoPublishers.
- SFS 3021 (2000). Veden pH-arvon määrittäminen. s. 4
- SFS 5504 (2000) Veden kemiallisen hapen kulutuksen (COD Cr) määrittäminen suljetulla putkimenetelmällä. Hapetus dikromaatilla. s. 4
- SFS-EN 15169 (2007). Characterization of waste. Determination of loss on ignition in waste, sludge and sediments. 14 p.
- SFS-EN 15934 (2012). Sludge, treated biowaste, soil and waste. Calculation of dry matter fraction after determination of dry residue or water content. 20 p.
- Sigma-Aldrich. (2021). Sigma-Aldrich verkkokauppa. Viitattu 3.4.2021 Saatavissa: <https://www.sigmaaldrich.com>
- Singh, D., & Gupta, N. (2020). Microbial laccase: A robust enzyme and its industrial applications. *Biologia*, 75, 1183–1193. <https://doi.org/10.2478/s11756-019-00414-9>
- Sormunen, K., Ettala, M., & Rintala, J. (2008). Detailed internal characterisation of two Finnish landfills by waste sampling. *Waste Management*, 28, 151–163. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.01.003>

- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresource Technology*, 83, 1–11. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00212-7)
- Tuhkanen, S. (2002) Jätehuollon merkitys Suomen kasvihuonekaasupäästöjen vähentämisessä – kaatopaikkojen metaanipäästöt ja niiden talteenotto. VTT Tiedotteita 2142. s. 46
- Virtanen, J. (2011) Ämmässuon suljetun bioreaktorikaatopaikan painuma- ja siirtymämittauksien monitorointiohjelma. Insinööriyö. Savonia-ammattikorkeakoulu. s. 64
- Wang, H., Tucker, M., & Ji, Y. (2013). Recent development in chemical depolymerization of lignin: A review. *Journal of Applied Chemistry*, 2013, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/838645>
- Wong, D. W. S. (2008). Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 157, 174–209. <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8279-z>
- Xu, W., Fu, S., Yang, Z., Lu, J., & Guo, R. (2018). Improved methane production from corn straw by microaerobic pretreatment with a pure bacteria system. *Bioresource Technology*, 259, 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.046>
- Yoo, C. G., Meng, X., Pu, Y., & Ragauskas, A. J. (2020). The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: A comprehensive review. *Bioresource Technology*, 301, 122784. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122784>
- Zabed, H. M., Akter, S., Yun, J., Zhang, G., Awad, F. N., Qi, X., & Sahu, J. N. (2019). Recent advances in biological pretreatment of microalgae and lignocellulosic biomass for biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105, 105–128. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.048>