

Sara Hasegawa

# KLOORATUILLA LIUOTTIMILLA PI- LAANTUNEEN MAAPERÄN JA POHJA- VEDEN KUNNOSTUS

Kandidaatintyö  
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Tarkastaja: Marja Palmroth  
Huhtikuu 2023

# TIIVISTELMÄ

Sara Hasegawa: Klooratuilla liuottimilla pilaantuneen maaperän ja pohjaveden kunnostus  
Remediation of soil and groundwater contaminated with chlorinated solvents  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-ohjelma, ympäristö- ja energiatekniikka  
Huhtikuu 2023

---

Klooratut liuottimet ovat orgaanisia ja haihtuvia yhdisteitä, joita on käytetty teollisuudessa rasvojen poistoon, tekstiilien puhdistukseen ja torjunta-aineiden valmistukseen. Liuottimien huolimattoman käytön ja varastoinnin sekä teollisuusalueiden onnettomuuksien seurauksena liuottimia on päätynyt ympäristöön. Klooratut liuottimet aiheuttavat terveyshaittoja ihmisille, ja esimerkiksi pitkäaikainen altistuminen trikloorieteenille lisää syöpäriskiä. Liuottimien käyttöä on nykyään rajoitettu lainsäädännön avulla.

Tässä kirjallisuusselvityksessä tarkastellaan kloorattujen eteenien, kuten tetrakloorieteenin, trikloorieteenin ja vinyylidikloridin, ominaisuuksia sekä sitä, millaisia vaikutuksia liuottimilla on maaperässä ja pohjavesissä. Lisäksi tässä työssä keskitytään tarkastelemaan in situ -kunnostusmenetelmiä, joissa pilaantuneen maan kunnostus suoritetaan kohteessa. In situ -menetelmät sopivat erityisesti rakennetun ympäristön kunnostukseen, sillä puhdistettavaa aluetta ei muokata radikaalisti toisin kuin massanvaihdossa ja kohteen ulkopuolella suoritettavissa kunnostusmenetelmissä. Työn tavoitteena on vertailla huokosilmakäsittelyn, pohjaveden ilmastuksen ja fytoimediaation toimintaperiaatteita sekä tarkastella menetelmien haasteita ja rajoitteita.

Klooratuilla eteeneillä on haihtuville orgaanisille yhdisteille eli VOC-yhdisteille ominaisia piirteitä, joita ovat haihtuvuus, huono vesiliukoisuus ja nestemäinen olomuoto huoneenlämmössä. Näiden ominaisuuksien vuoksi liuottimet voivat muodostaa pohjavesivyöhykkeen pohjaan oman DNAPL-faasin, jonka puhdistus vie huomattavasti aikaa ja resursseja. Mikrobit kykenevät hajottamaan maaperään tai pohjavedeen kulkeutuneita kloorattuja eteenejä aerobisesti tai anaerobisesti, ja tätä hyödynnetään useissa kunnostusmenetelmissä.

Huokosilmakäsittely on fysikaalinen menetelmä maan kyllästymättömän vyöhykkeen kunnostukseen, ja sillä ei voida yksinään puhdistaa pohjavesialueita. Mikäli kohteessa on liuottimilla pilaantuneita pohjavesialueita, voidaan huokosilmakäsittelyyn yhdistää pohjaveden ilmastus. Fytoimediaatiolla voidaan kasvien ja puiden avulla poistaa liuottimia sekä maaperästä että matalista pohjavesistä, ja liuottimien poiston lisäksi menetelmällä on maisemallisia ja ympäristöllisiä hyötyjä.

Tulokset osoittavat, että kloorattuja liuottimia voidaan poistaa maaperästä ja pohjavedestä monin eri tavoin, ja kunnostusmenetelmä on valittava kohteen hydrogeologisten ominaisuuksien sekä ympäristöön päätyneiden liuottimien määrän mukaan. Fytoimediaatio on uusin menetelmä tarkastelluista menetelmistä, ja sen käyttöönotossa haasteina ovat kunnostuksen pitkä kesto ja tehokkuuden epävarmuus. Menetelmä olisi kuitenkin kestävämpi ja edullisempi kunnostusmenetelmä huokosilmakäsittelyyn ja pohjaveden ilmastukseen verrattuna. Menetelmää on tähän mennessä käytetty lähinnä jälkikäsittelyinä, eli fytoimediaatiota on usein edeltänyt jokin muu puhdistusmenetelmä. Lisää tutkimusta fytoimediaation soveltamisesta erilaisiin kohteisiin tarvitaan, jotta menetelmää voidaan käyttää laajemmin tulevaisuudessa.

Avainsanat: Klooratut liuottimet, in situ, huokosilmakäsittely, pohjaveden ilmastus, fytoimediaatio, pilaantuneen maan kunnostus

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin Originality Check –ohjelmalla.

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. KLOORATUT LIUOTTIMET .....	3
2.1 Fysikaalis-kemialliset ominaisuudet.....	3
2.2 Kloorattujen liuottimien hajoaminen.....	5
2.2.1 Anaerobinen hajoaminen .....	6
2.2.2 Aerobinen hajoaminen .....	8
2.3 Klooratut liuottimet ympäristössä.....	8
2.4 Lainsäädäntö .....	10
3. KLOORATTUJEN LIUOTTIMIEN POISTAMINEN IN SITU -MENETELMILLÄ .....	12
3.1 Huokosilmäkäsittely .....	12
3.2 Pohjaveden ilmastus .....	14
3.3 Fytoremediaatio .....	15
3.4 Menetelmien vertailu .....	17
4. JOHTOPÄÄTÖKSET .....	20
LÄHTEET .....	22

# 1. JOHDANTO

Klooratut liuottimet ovat joukko erilaisia orgaanisia ja haihtuvia yhdisteitä. Yleisimmin käytettyjä kloorattuja liuottimia ovat tetrakloorieteeni, trikloorieteeni ja vinyylidikloridi (Cwiertny & Scherer, 2010, p. 30). Kloorattuja liuottimia on käytetty vuosikymmeniä eri teollisuuden aloilla, kuten vaate-, elektroniikka- ja puuteollisuudessa (Tsao, 2003, p. 6). Liuottimien avulla voidaan poistaa rasvoja, puhdistaa tekstiilejä ja valmistaa torjunta-aineita (Cheremisinoff, 2017, p. 167).

Aikojen saatossa kloorattuja liuottimia on kertynyt maaperään ja pohjavesialueisiin muun muassa liuottimien huolimattoman käytön seurauksena. Klooratut liuottimet kemikaaleina aiheuttavat monenlaista haittaa niin ympäristölle kuin eliöille. Esimerkiksi tutkimusten mukaan altistuminen trikloorieteeniin voi pitkällä aikavälillä aiheuttaa muuassuypää, eli yhdiste on karsinogeeninen (Siegel Scott & Jinot, 2011). Kloorattujen liuottimien haitoista tiedetään nykyään huomattavasti paremmin uusien tutkimusten myötä, ja liuottimien käyttöä pyritään rajoittamaan etenkin lainsäädännöllä (Doherty, 2000).

Vaikka lainsäädännön avulla voidaan ohjata kloorattujen liuottimien käyttöä, on maailmalla alueita, jotka ovat jo pilaantuneet klooratuilla liuottimilla. In situ -puhdistusmenetelmässä pilaantunut maaperä tai pohjavesialue kunnostetaan paikan päällä fysikaalisesti, kemiallisesti tai biologisesti ilman, että maata tai pohjavettä siirretään (McCarty, 2010, p. 20). Yhdessä puhdistusmenetelmässä voidaan hyödyntää useita mekanismeja. Esimerkiksi pohjaveden ilmastuksessa pohjavesi kunnostetaan fysikaalisesti ja biologisesti, sillä menetelmässä käytetään apuna paineistettua kaasua sekä mikrobeja (Johnson & Johnson, 2012, p. 193).

Tässä kirjallisuusselvityksessä tavoitteena on tarkastella kloorattujen liuottimien ominaisuuksia ja liuottimien vaikutuksia maaperässä ja pohjavedessä. Koska klooratut liuottimet ovat laaja joukko erilaisia yhdisteitä, rajataan tässä kandidaatintyössä tarkastelu alifaattisiin kloorattuihin hiilivetyihin ja tarkemmin kloorattuihin eteenihin, joihin esimerkiksi tetrakloorieteeni ja trikloorieteeni kuuluvat. Työn tavoitteena on lisäksi vertailla kolmea erilaista in situ -puhdistusmenetelmää toisiinsa ja tarkastella, miten niillä voidaan poistaa kloorattuja liuottimia. Työssä on rajattu tarkastelu in situ -puhdistusmenetelmiin, jotta menetelmiä olisi helpompi verrata toisiinsa, vaikka niiden

toimintamekanismit eroaisivat toisistaan. Vertailussa tarkastellaan erityisesti eri menetelmien poistotehokkuuksia ja puhdistuksen kestoa, sekä soveltuvuutta geologisesti erilaisiin kohteisiin. Tässä työssä tutustutaan tarkemmin fysikaaliseen ja biologiseen kunnostukseen.

Luvussa 2 tarkastellaan kloorattujen liuottimien fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia sekä liuottimien hajoamista. Lisäksi luvussa tarkastellaan maaperän ja pohjaveden pilaantumista klooratuilla liuottimilla ja sitä, miten lainsäädännöllä voidaan rajoittaa liuottimien käyttöä. Luvussa 3 käydään läpi kolmen in situ -kunnostusmenetelmän, huokosilmäkäsittelyn, pohjaveden ilmastuksen ja fytoimediaation, toimintaperiaatteita sekä niiden eroavaisuuksia. Luvussa 4 kootaan yhteen työssä tehdyt tärkeimmät havainnot ja johtopäätökset.

## 2. KLOORATUT LIUOTTIMET

### 2.1 Fysikaalis-kemialliset ominaisuudet

Klooratut liuottimet ovat orgaanisia ja haihtuvia yhdisteitä eli VOC-yhdisteitä (engl. volatile organic compounds). Haihtuvat yhdisteet voidaan jakaa kahteen ryhmään; alifaattisiin hiilivetyihin, joita ovat alkaanit ja alkeenit, sekä aromaattisiin hiilivetyihin (Cheremisinoff, 2017, pp. 163, 165). Alifaattiset hiilivedyt sisältävät joko yksinkertaisia sidoksia tai kaksoissidoksia. Aromaattisissa hiilivedyissä on alifaattisista hiilivedyistä poiketen lisäksi rengasrakenne, ja tästä esimerkkinä on klorobentseeni, jossa on siis kiinnittyneenä bentseenirengas (Lawrence, 2006, p. 3).

Alifaattiset klooratut hiilivedyt ovat joukko erilaisia yhdisteitä, jotka ovat muodostuneet hiilirungosta ja halogeenista eli kloorista. Klooratut hiilivedyt koostuvat usein 1–3 hiiliatomista, ja vähintään yhteen hiileen on kiinnittynyt klooriatomi kovalenttisella sidoksella (Cwiertny & Scherer, 2010, p. 29). Alifaattiset klooratut hiilivedyt voidaan vielä jakaa hiilirungon rakenteen mukaan kloorattuihin metaaneihin, kloorattuihin etaaneihin ja kloorattuihin eteeneihin. Klooratuissa metaaneissa on yksi tai useampi klooriatomi kiinnittyneenä yhteen hiiliatomiin. Klooratuissa etaaneissa taas on yksinkertaisia hiilien välisiä sekä hiilen ja vedyn välisiä sidoksia (Cheremisinoff, 2017, p. 164). Klooratuissa eteeneissä on yksinkertaisten sidosten lisäksi kaksoissidos hiiliatomien välillä.

Kuten edellä mainittiin, kloorattuihin liuottimiin kuuluu monia erilaisia yhdisteitä, joten tässä luvussa keskitytään tarkastelemaan vain yleisimpien kloorattujen eteenien eli tetrakloorieteenin (PCE), trikloorieteenin (TCE) ja vinyylikloridin eli kloorieteenin (VC) fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Tetrakloorieteeni ja trikloorieteeni aiheuttavat yleensä eniten ympäristöllistä haittaa klooratuista liuottimista, koska niitä on käytetty historian aikana runsaasti teollisuudessa (Doherty, 2000). Siksi on tärkeää tarkastella juuri näiden fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia, kun puhutaan klooratuilla liuottimilla pilaantuneen maaperän ja pohjaveden kunnostuksesta. Vinyylikloridi sekä eteeni ovat tetrakloorieteenin ja trikloorieteenin eräitä hajoamistuotteita, joten myös niiden ominaisuuksia tarkastellaan tässä luvussa (Tobiszewski & Namieśnik, 2012). Liuottimien hajoamisprosesseja käydään läpi seuraavassa alaluvussa.

Taulukossa 1 on esitetty tetrakloorieteenin, trikloorieteenin ja vinyylikloridin fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia, kuten molekyylikaavat ja sulamis- ja kiehumispisteet. Taulu-

kon 1 tiheydet, Henryn lain vakiot ja liukoisuudet veteen ovat mitattu lämpötilassa 25 °C.

**Taulukko 1.** Yleisten kloorattujen eteenien fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia

Liutotin	Molekyylikaava	Tiheys [g/cm <sup>3</sup> ]	Henryn lain vakio $K_H$ [atm·m <sup>3</sup> /mol]	Sulamis-piste [°C]	Kiehumis-piste [°C]	Liukoisuus veteen [mg/l]
Tetrakloorieteeni <sup>1,2</sup>	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	1,63	0,0263	-22,4	121,4	150
Trikloorieteeni <sup>1,2</sup>	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	1,46	0,0117	-85,7	86,7	1,100
Vinyylikloridi <sup>1,3</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	0,91	0,0792	-154,0	-13,9	2,763

<sup>1</sup>(Mackay et al. 1992, Cwiertny & Scherer 2010 mukaan), <sup>2</sup>(Morrison & Murphy, 2013), <sup>3</sup>(Kansainväliset kemikaalikortit, 2017)

Taulukosta 1 huomataan, että tetra- ja trikloorieteeni ovat huoneenlämmössä nesteitä, ja vinyylikloridi on huoneenlämmössä kaasumaisessa olomuodossa. Lisäksi tetrakloorieteenin ja trikloorieteenin tiheydet ovat yli 1 eli suurempia kuin veden, mutta vinyylikloridin tiheys taas on alle 1. Sulamis- ja kiehumispisteet alenevat, mitä vähemmän klooriatomeja on sitoutuneena, ja esimerkiksi eteenin, jolla ei ole kiinnittyneenä klooriatomeja, kiehumispiste on -103,7 °C eli se on kaasumaisessa olomuodossa huoneenlämmössä (Ouellette & Rawn, 2014, p. 176). Liuottimen tiheys taas kasvaa, mitä enemmän on klooriatomeja sitoutuneena, ja vinyylikloridia lukuun ottamatta kloorattujen liuottimien tiheys on usein suurempi kuin vedellä (Cwiertny & Scherer, 2010, p. 33).

Henryn lain avulla voidaan kuvata haihtuvan yhdisteen neste-kaasu -tasapainojakaumaa eli sitä, kuinka paljon kaasua voi liueta liuotettavaan nesteeseen tietyssä lämpötilassa (Morrison & Murphy, 2013, p. 4). Henryn lakia voidaan soveltaa kloorattuihin liuottimiin silloin, kun vesiliuos on suhteellisen laimeaa, ja lakia voidaan käyttää usein päästöjen kartoituksessa, kun tarkastellaan klooratuilla liuottimilla pilaantunutta pohjavesialuetta (Cwiertny & Scherer, 2010, p. 35). Henryn lakia kuvastaa kaava (1)

$$K_H = \frac{\rho_{air}}{C_{water}}, \quad (1)$$

jossa  $K_H$  on Henryn lain vakio,  $\rho_{air}$  yhdisteen osapaine ja  $C_{water}$  nestemäisen yhdisteen konsentraatio (Morrison & Murphy, 2013, p. 4). Henryn lain vakio siis kertoo yhdisteen tasapainopitoisuuden ilmassa suhteutettuna tasapainokonsentraatioon vedessä. Vakion arvo riippuu lämpötilan lisäksi liukenevasta kaasusta ja liuottimesta. Huomataan

taulukosta 1, että tetrakloorieteenin  $K_H$  on suurin, eli se hakeutuu liuottimista parhaiten nestemäisestä kaasumaiseen olomuotoon. Arvot eivät kuitenkaan eroa suuresti toisistaan, eli voidaan todeta, että kaikki taulukon liuottimet ovat haihtuvia yhdisteitä.

Taulukosta 1 huomataan, että tetrakloorieteenin liukoisuus veteen lämpötilassa 25 °C on 150 mg/l, ja trikloorieteenillä sekä vinyylikloridilla liukoisuudet ovat huomattavasti alhaisempia. Liukoisuudet veteen ovat klooratuilla eteeneillä heikkoja, mikä on yksi ominaisuus haihtuvilla yhdisteillä (Tobiszewski and Namieśnik, 2012). Klooratut eteenit kuitenkin saadaan liukenemaan veteen orgaanisten liuottimien avulla, sillä ne liuottavat helpommin orgaanisia aineita. Tällaista veteen liuottamisen tehostamista voidaan käyttää eräissä kloorattujen liuottimien poistomenetelmissä, joita kutsutaan SEAR-menetelmiksi (Cwiertny & Scherer, 2010, p. 34). Kirjaimet tulevat englannin kielen sanoista Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation, ja menetelmän tavoitteena on parantaa perinteisiä haihtuvien yhdisteiden poistomenetelmiä, kuten pohjaveden ilmastusta, jotta haihtuvien yhdisteiden poistotehokkuutta voitaisiin kasvattaa (Fountain et al., 1996).

Vettä tiheämpinä, nestemäisinä ja huonosti veteen liukenevina yhdisteinä klooratut liuottimet voivat pohjavesialueen pohjaan muodostaa oman faasin, jota kutsutaan nimellä DNAPL (dense non-aqueous phase liquid) (Fountain et al., 1996; Tobiszewski & Namieśnik, 2012). Tällaisesta faasista vapautuu vähitellen haitta-aineita muualle, esimerkiksi pohjavesikaivoihin ja läheisiin vesistöihin (McCarty, 2010, p. 10). Tämä aiheuttaa entistä enemmän haasteita pilaantuneen maan kunnostuksessa, koska maaperän ja pohjaveden puhdistusprosessi hankaloituu ja pitkittyy. Tämän vuoksi kloorattujen liuottimien päästöjenhallinta on erityisen tärkeää, ettei haitallisia DNAPL-muodostumia synnyisi pohjavesivyöhykkeeseen.

## 2.2 Kloorattujen liuottimien hajoaminen

Useat maaperän ja pohjaveden in situ -puhdistusmenetelmät, joita myös tässä työssä esitellään, perustuvat liuottimien kemiallisen rakenteen hajottamiseen. Hajoaminen voi tapahtua kemiallisesti eli abioottisesti tai biologisesti eli bioottisesti (Morrison & Murphy, 2013, p. 11). Hajoaminen voi lisäksi tapahtua hapellisissa tai hapettomissa olosuhteissa (Bradley & Chapelle, 2010, p. 59).

Kloorattujen liuottimien kemiallisessa hajottamisessa tärkeitä reaktioita ovat muun muassa hydrolyysi ja hydrogenolyysi (Tobiszewski and Namieśnik, 2012). Hydrolyysissä liuotin reagoi veden kanssa, ja reaktion lopputuotteet ovat vetykloridi ja alkoholi. Hydrogenolyysi on pelkistysreaktio, jonka lopputuloksena klooratun eteenin klooriatomi

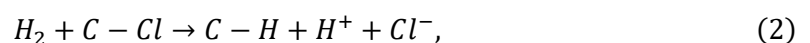


korvautuu vedyllä (Tobiszewski and Namieśnik, 2012). Biologisessa hajoamisessa joko mikrobi hyödyntää hajotettavan yhdisteen energianlähteenä tai yhdiste hajoaa kometa-bolisesti (Wypych, 2019, p. 1741). Kometabolisessa hajoamisessa mikrobi tuottaa entsyymejä, jotka hajottavat yhdisteen, mutta mikrobi itse ei saa hajotusprosessista energiaa eli yhdiste ei ole mikrobin kasvun edellytyksenä (Fraktman, 2002, p. 31). Biologisessa hajoamisessa mikrobit muuttavat liuottimien muotoa niiden ollessa joko elektronin luovuttajia tai vastaanottajia, eli hajoamisessa tapahtuu redox-reaktioita (Bradley & Chapelle, 2010, p. 41). Pohjavesialueen redox-olosuhteet siis vaikuttavat reaktioiden nopeuteen ja sitä kautta liuottimien hajoamisnopeuteen (Tobiszewski & Namieśnik, 2012).

Tutkimusten mukaan klooratut eteenit hajoavat ensisijaisesti biologisesti hapettomissa olosuhteissa, mutta aerobista hajoamista voi tapahtua tietyillä yhdisteillä, esimerkiksi trikloorieteenillä (Lawrence, 2006, p. 21). Tetrakloorieteeni ei aiempien tutkimusten mukaan voi hajota, mikäli liunneen hapen pitoisuus pohjavedessä on yli 1,5 mg/l (Morrison & Murphy, 2013, p. 12). Alaluvussa 2.2.2 kuitenkin käydään läpi, miten tetrakloorieteenin aerobinen hajoaminen voi olla mahdollista. Lisäksi tiettyjen mikrobien ja sienien avulla voidaan hajottaa kloorattuja liuottimia hapellisissa olosuhteissa (Marco-Urrea et al., 2008). Tässä luvussa käydään ensin läpi anaerobista hajoamista, ja sen jälkeen aerobista hajoamista. Hajoamisprosesseja klooratuille liuottimille on monia, joten tässä luvussa esitetään muutamia yleisimpiä mekanismeja.

### 2.2.1 Anaerobinen hajoaminen

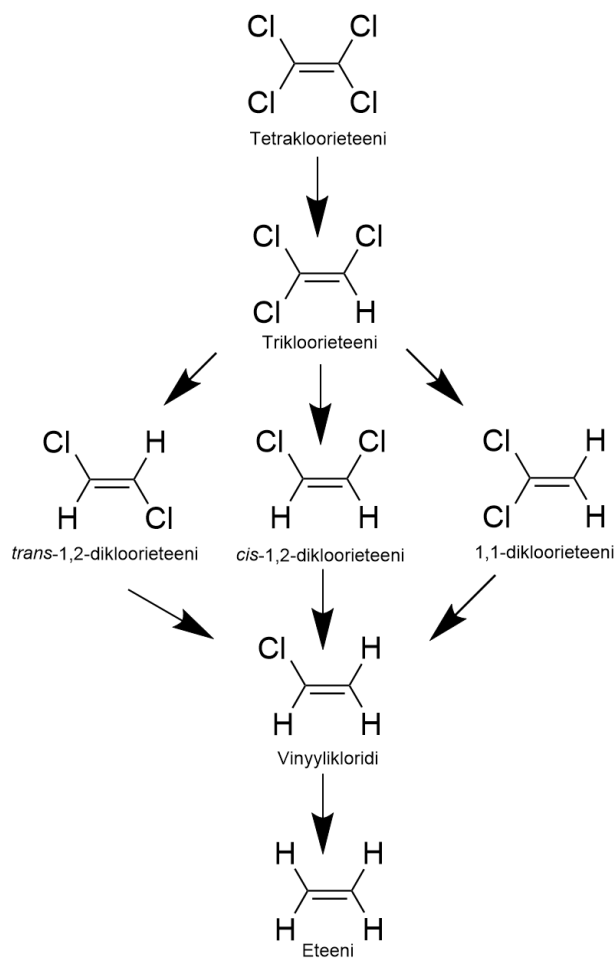
Tetrakloorieteenin hajoaminen tapahtuu pääosin anaerobisesti mikrobien avulla, ja yleisin biologinen hajoamisprosessi on nimeltään reduktiivinen deklorinaatio (Lawrence, 2006, p. 21). Anaerobisia hajoamismekanismeja on myös muita, esimerkiksi mineralisaatio, mutta reduktiivinen deklorinaatio on etenkin tetrakloorieteenillä ja trikloorieteenillä ensisijainen hajoamismekanismi (Bradley & Chapelle, 2010, p. 59). Reduktiivisessa deklorinaatiossa liuotin toimii elektronin vastaanottajana, ja samalla klooriatomi korvautuu vetyatomilla (Wypych, 2019, p. 1742). Reduktiivista deklorinaatiota kuvastaa kaava (2)



jossa C–Cl-sidos kuvastaa kloorattujen liuottimien hiili-kloorisidosta (Wypych, 2019, p. 1742). Reaktiossa siis vety hapettuu ja kloorattu liuotin pelkistyy. Vetymolekyyli on yleensä peräisin mikrobien fermentaatio- eli käymisreaktioista, joissa mikrobit tuottavat

erilaisia orgaanisia yhdisteitä, kuten hiilivetyjä (Bradley & Chapelle, 2010, p. 41). Seuraavaksi käydään tarkemmin läpi kloorattujen eteenien hajoamista.

Tetrakloorieteeni hajoaa ensin trikloorieteeniksi (Lawrence, 2006, p. 22). Trikloorieteeni hajoaa sitten dikloorieteeniksi, ja tässä kohtaa on huomioitava dikloorieteenin rakennekaava. Dikloorieteeni on 2 hiiliatomia sisältävä alkeeni, johon on kiinnittynyt kaksi klooriatomia. Tällaisella yhdisteellä on useita isomeerejä eli erilaisia rakenteita. Mahdollisia isomeerejä ovat 1,1-dikloorieteeni, *cis*-1,2-dikloorieteeni tai *trans*-1,2-dikloorieteeni (Morrison & Murphy, 2013, p. 12). Näistä *cis*-1,2-dikloorieteeni on energiatasoltaan stabiilein, joten se on todennäköisin trikloorieteenin hajoamistuote. Dikloorieteeni hajoaa edelleen vinyylidikloridiksi. Vinyylidikloridi hajoaa lopulta eteeniksi, eli klooriatomit poistuvat hiilirungosta ja vetyatomit tulevat klooriatomien tilalle. Kuvassa 1 on havainnollistettu tetrakloorieteenin anaerobista hajoamista. Kuvassa näkyy lisäksi dikloorieteenin isomeerit, ja kuvan keskellä oleva isomeeri eli *cis*-1,2-dikloorieteeni on todennäköisin hajoamistuote, kuten edellä mainittiin.



**Kuva 1.** Tetrakloorieteenin anaerobinen hajoaminen (Perustuu lähteeseen Tobiszewski & Namieśnik, 2012, p. 1996)

Kloorattujen liuottimien hapettomaan hajoamiseen maaperästä ja pohjavedestä vaikuttaa merkittävästi ympäristön olosuhteet. Tämän vuoksi eri alueilla voi kloorattujen liuottimien hajoamisprosessi tapahtua eri nopeuksilla, jolloin kohteen kunnostuksen kesto voi olla epävarmaa (Tobiszewski & Namieśnik, 2012). Myös hajoamisreitit voivat vaihdella maaperän ja pohjavesialueen olosuhteiden, kuten hapen saatavuuden perusteella. Pohjavesialue määritellään hapettomaksi, kun liunneen hapen pitoisuus on alle 0,1–0,5 mg/l eli sitä alemmissa pitoisuuksissa tapahtuu todennäköisesti anaerobista reduktiivista deklorinaatiota (Bradley & Chappelle, 2010, p. 43).

### 2.2.2 Aerobinen hajoaminen

Kloorattujen liuottimien hapellinen hajoaminen tapahtuu usein anaerobisen hajoamisen tapaan mikrobien avulla. Aerobisessa hajoamisessa kloorattu liuotin toimii anaerobisesta hajoamisesta poiketen elektronin luovuttajana, ja elektronin vastaanottaa usein happi, sulfaatti tai rautaioni (Wypych, 2019, p. 1749).

Aerobista hajoamista tapahtuu etenkin liuottimilla, joilla on kiinnittyneenä enintään 2 klooriatomia eli esimerkiksi dikloorietaanilla ja vinyylikloridilla (Morrison & Murphy, 2013, p. 11). Tämä johtuu siitä, että klooriatomeja ollessa vähemmän on yhdisteellä suurempi hapettumispotentiaali eli hapettuminen tapahtuu helpommin. Aerobista hajoamista voi kuitenkin tapahtua myös trikloorietaanilla eräiden lahottajasienien avulla (Marco-Urrea et al., 2008).

Tutkimusten mukaan lahottajasieniin kuuluva *Trametes cersicolor* tuottaa entsyymejä, kuten peroksidaaseja, jotka katalysoivat kloorattujen liuottimien aerobista hajottamisprosessia. Tutkimuksessa selvisi, että kyseinen lahottajasieni kykenee hajottamaan tetrakloorietaanin ja trikloorietaanin seoksen, ja molempien yhdisteiden poistotehokkuus kokeessa oli noin 40 % (Marco-Urrea et al., 2008). Sienen avulla siis kaikkea ei saatu poistettua, mutta tutkimusta etenkin trikloorietaanin ja tetrakloorietaanin aerobisesta hajoamisesta tehdään lisää, sillä se antaa lisää mahdollisuuksia klooratuilla liuottimilla pilaantuneen maaperän ja pohjaveden biopuhdistamisessa.

### 2.3 Klooratut liuottimet ympäristössä

Kloorattuja liuottimia on alettu käyttämään eri teollisuuden aloilla jo 1930-luvulta lähtien Yhdysvalloissa, ja Suomessa niiden käyttö alkoi suunnilleen samoihin aikoihin, mutta etenkin 1900-luvun loppupuolella niiden käyttö oli runsasta. Esimerkiksi vuonna 1991 liuottimia käytettiin Suomessa yhteensä 2900 tonnia (Kinnunen, 2005, p. 55). Juuri klooratut liuottimet valikoituivat käyttöön, sillä ne haihtuvat nopeasti ja niiden avulla

voidaan liuottaa monia erilaisia orgaanisia yhdisteitä (Doherty, 2000). Erityisesti niitä on käytetty rasvojen poistossa metallipinnoista tai turkiksista (Jackson, 2004). Rasvanpoistossa valittu liuotin kuumennetaan kiehumispisteeseen saakka, minkä jälkeen kaasumainen liuotin altistetaan rasvaa sisältämään pintamateriaaliin.

Kloorattuja liuottimia on pidetty pitkään tehokkaina teollisuuden kemikaaleina, eikä niiden ympäristövaikutuksia vielä tiedetty alussa kunnolla. Liuottimia on päätynyt luontoon teollisuusalueilta eri tavoin, esimerkiksi teollisuusalueilla tapahtuneiden onnettomuuksien ja liuottimien huolimattoman käytön, varastoinnin tai kuljetuksen seurauksena (La Vigna et al., 2019). Liuottimia voi päätyä luontoon myös kaatopaikoilta tai viljelymaille levitettävästä lietteestä (Cheremisinoff, 2017, p. 168). Vasta 1980-luvulla Yhdysvalloissa alettiin kiinnittämään huomiota siihen, miten klooratut liuottimet saastuttavat ympäristöä (Bradley & Chapelle, 2010, p. 40).

Tutkimusten mukaan on huomattu, että päätyessään luontoon klooratut liuottimet voivat pohjavesialueilla kulkea sekä vaaka- tai pystysuuntaisesti, eikä pelkästään pohjaveden päävirtauksen mukaan (Kinnunen, 2005, p. 56). Tämä aiheuttaa haasteita liuottimien leviämisen kartoituksessa ja mallintamisessa, koska liuottimien kapeat ja erisuuntaiset kulkureitit eivät välttämättä ole pohjavesien päävirtauksien mukaisia. Kartoituksessa haasteita tuottaa myös kloorattujen liuottimien ominaisuudet; tehdessä päästöjen kartoitusta tai mallintamista on tiedostettava se, että liuottimet voivat liueta orgaaniseen ainekseen ja lisäksi ne haihtuvat suhteellisen helposti (Cheremisinoff, 2017, p. 169).

Lisäksi klooratut liuottimet pystyvät kulkeutumaan tiiviin savikerroksen läpi, vaikka savea pidetään läpäisemättömänä maalajina (Cheremisinoff, 2017, p. 191). Liuottimet kykenevät kiinnittymään pieniin maapartikkeleihin, joten savimaat ovat erityisen hankalia kunnostettavia alueita (Cheremisinoff, 2017, p. 169). Liuottimen fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien soveltaminen, päästöjen kulkureittien mallintaminen ja pitoisuuksien tarkka mittaaminen ovat tärkeitä seikkoja kloorattujen liuottimien kartoituksessa pohjavedessä.

Kuten luvussa 2.1 todettiin, vinyylikloridi on tetrakloorieteenistä ja trikloorieteenistä poiketen huoneenlämmössä kaasu. Vinyylikloridia ei yleisesti ole suuria määriä ilmakehässä, mutta ihminen voi altistua vinyylikloridille vaarallisten jätteiden kaatopaikoilla ja muoveja valmistavilla teollisuusalueilla, joissa vinyylikloridipitoisuus ilmakehässä voi olla 0,041–1 mg/l (Jacobs & Munroe, 2004, p. 635). Pitkäaikainen altistus vinyylikloridille voi aiheuttaa maksavaurioita, sydän- ja verisuonitauteja sekä keuhkosyöpää (Jacobs &

Munroe, 2004, p. 636). Myös trikloorieteeni on tutkimusten mukaan karsinogeeninen, sillä se voi aiheuttaa munuaissyöpää (Siegel Scott & Jinot, 2011).

## 2.4 Lainsäädäntö

Lainsäädännön avulla voidaan ohjata sitä, ettei kloorattuja liuottimia päätyisi maaperään ja sitä kautta pohjavesiin. Suomessa on sekä omia että Euroopan Unionin säättämiä lakeja ja lakiehdotuksia, jotka rajoittavat kloorattujen liuottimien käyttöä. Esimerkiksi Euroopan Unionin direktiivin 2010/75/EU tavoitteena on ehkäistä ja vähentää ympäristön pilaantumista rajoittamalla orgaanisten liuottimien käyttöä (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2010/75/EU, 2010). Tämä tarkoittaa käytännössä liuottimien päästöjen raja-arvojen asettamista ja liuottimien käytön luvan antamista ainoastaan niille tahoille, joille liuottimien käyttö teollisuudessa tai laboratoriotutkimuksissa on välttämätöntä.

Mikäli pohjavettä käytetään talousvetenä, on siitä poistettava klooratut liuottimet ennen käyttöä, sillä liuottimet voivat aiheuttaa ihmisille pitkällä aikavälillä syöpää (Siegel Scott & Jinot, 2011). Sosiaali- ja terveysministeriön talousveden laatuvaatimusten mukaan tetrakloorieteeniä ja trikloorieteeniä saa olla talousvedessä yhteensä enintään 10 µg/l (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista, 2015). Lisäksi Valtioneuvosto on asettanut pohjaveden ympäristölaatuunormeja, ja asetuksen mukaan pohjavedessä saa olla tetrakloorieteeniä ja trikloorieteeniä yhteensä enintään 5 µg/l, mikä on vielä pienempi pitoisuus kuin talousveden laatuvaatimuksissa (Valtioneuvoston asetus vesienhoidon järjestämisestä annetun asetuksen muuttamisesta, 2009). Asetuksen tavoitteena onkin määrittää tarkat raja-arvot pohjavettä pilaaville aineille, jotta voidaan turvata ihmisten ja ympäristön terveys, joten pitoisuuksien on oltava mahdollisimman pieniä.

Suomessa asetettiin vuonna 1997 laki liittyen tiettyjen kloorattujen liuottimien käytön rajoitukseen (Valtioneuvoston päätös tiettyjä kloorattuja liuottimia koskevista kielloista ja rajoituksista, 1997). Päätökseen on listattu tiettyjä kloorattuja liuottimia, joita ei voida käyttää teollisuuden ulkopuolella, esimerkiksi kulutukseen päätyviin tuotteisiin ja kemikaaleihin, mikäli liuottimen paino on suurempi tai yhtä suuri kuin 0,1 painoprosenttia. Listattuja kloorattuja liuottimia ovat muun muassa kloroformi, tetrakloorietaani ja dikloorieteeni. Listassa ei siis ole tetrakloorieteeniä tai trikloorieteeniä, joita on tarkasteltu aiemmilla alaluvuilla. Päätös on myöhemmin kumottu tarkemmilla lakiesityksillä, mutta laki oli osoitus siitä, että kloorattujen liuottimien ympäristö- ja terveyshaitat tiedostettiin jo 1990-luvulla.

Myöhemmin valtioneuvosto on asettanut rajoituksia liittyen orgaanisten liuottimien käyttöön (Valtioneuvoston asetus eräiden orgaanisia liuottimia käyttävien toimintojen ja laitosten ilmaan johdettavien päästöjen rajoittamisesta, 2015). Asetuksessa on rajoituksia liuottimille riippuen liuottimen käyttökohteesta. Esimerkiksi pintojen puhdistuksessa, johon luetaan myös rasvojen poisto, voi orgaanisten liuottimien poistokaasujen kokonaisuus olla enintään 20 mg normaalikuutiometriä kohden. Tässä asetuksessa siis rajoitetaan ilmaan johdettavia päästöjä eikä ylipäätään liuottimien käyttöä. Kuitenkin päästöjenhallinnalla on vaikutuksia siihen, ettei orgaanisia liuottimia ja tarkemmin kloorattuja liuottimia päädy lopulta ympäristöön.

Vaikka lainsäädännön avulla voitaisiin rajoittaa kloorattujen liuottimien käyttöä ja päästöjen syntyä teollisuuden prosesseissa, on kloorattuja liuottimia kuitenkin jo päätynyt maaperään ja pohjavesiin historian saatossa, eli liuottimia on silti vielä poistettava ympäristöstä (Kinnunen, 2005, p. 55). Seuraavassa luvussa käydään tarkemmin läpi erilaisia in situ -kunnostusmenetelmiä, joita voidaan käyttää kloorattujen liuottimien poistoon maaperästä ja pohjavesistä.

## 3. KLOORATTUJEN LIUOTTIMIEN POISTAMINEN IN SITU -MENETELMILLÄ

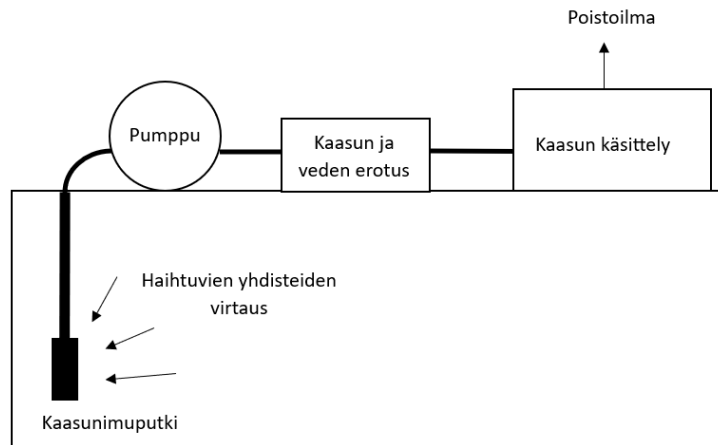
### 3.1 Huokosilmakäsittely

Huokosilmakäsittely (engl. soil vapor extraction) on fysikaalinen in situ -puhdistusmenetelmä, jota käytetään kyllästymättömän maa-aineksen puhdistamiseen (Bhandari et al., 2007, p. 55). Huokosilmakäsittelyssä haihtuvat yhdisteet poistetaan alipaineen avulla. Menetelmää käytetään usein silloin, kun massanvaihto ei ole mahdollista, eli jos esimerkiksi alueella on rakennuksia tai muuta kaivuutyötä rajoittavaa infrastruktuuria (Cheremisinoff, 2017, p. 197).

Huokosilmakäsittely soveltuu haihtuvien yhdisteiden poistamiseen, joten klooratut liuottimet saadaan poistettua tällä menetelmällä tehokkaasti. Huokosilmakäsittelyä on käytetty vuosikymmenten ajan maailmanlaajuisesti, ja sitä käytetään edelleen, koska se on yksinkertainen ja suhteellisen edullinen menetelmä (Cho et al., 2002). Myös Suomessa käytetään kloorattujen liuottimien poistoon ensisijaisesti huokosilmakäsittelyä (Mroueh, 2004, p. 164).

Kuvassa 2 on havainnollistettu huokosilmakäsittelyn peruslaitteistoa. Putkisto asennetaan kohteeseen pysty- tai vaakatasoisesti riippuen pohjavedenpinnan korkeudesta (Cheremisinoff, 2017, p. 199). Pystytasoista putkistoa käytetään, mikäli pohjavedenpinta on yli 1,5 m maanpinnasta mitattuna, ja sitä ylempänä oleviin pohjavesiin käytetään taas vaakatasoista putkistoa.

Laitteisto voi hieman vaihdella kohteen ja puhdistustarpeen mukaan, mutta perusperiaatteena on ilman injektointi putkistoon maaperän kyllästymättömälle vyöhykkeelle, jotta ilma ja pilaantunut huokosilma sekoittuvat (Mroueh, 2004, p. 217). Tämän jälkeen huokosilma pumpataan kaasunimuputkea pitkin maan pinnalle. Paineimu säädellään kohteen tarpeiden mukaan, sillä liian suuri imu voi lisätä kustannuksia (Cheremisinoff, 2017, p. 199). Maan pinnalla huokosilma ja vesi erotellaan toisistaan, minkä jälkeen huokosilma vielä käsitellään esimerkiksi aktiivihiihliosuodatuksella ennen kuin se voidaan päästää takaisin ilmakehään (Shi et al., 2022). Tarvittaessa myös vesi käsitellään erotelun jälkeen.



**Kuva 2.** Huokosilmakäsittelyn toimintaperiaate (Perustuu lähteeseen Nobre, 2004, p. 120)

Huokosilmakäsittely soveltuu monenlaisiin kohteisiin, ja sen avulla voidaan kunnostaa suuriakin kohteita. Esimerkiksi Pohjois-Carolinassa Yhdysvalloissa puhdistettiin 13 500 m<sup>3</sup> hiekkaista maa-ainesta sotilasalueella, joka oli pilaantunut tetrakloorieteenillä ja trikloorieteenillä (Bhandari et al., 2007, p. 59). Tetrakloorieteenin pitoisuus ennen kunnostusta oli 1800 µg/kg maa-ainesta (EPA, 1999). Kohteessa käytettiin 8 pystysuuntaista imuputkea, jotka ulottuivat noin 5 metrin syvyyteen, sekä yhtä vaakatasoista putkea, josta injektointiin ilmaa. Itse puhdistusprosessi kesti noin 10 kuukautta, mutta sitä edelsi vajaan 2 vuoden suunnitteluprosessi (EPA, 1999). Kunnostuksen kokonaiskustannukset olivat 469 940 \$, johon sisältyi muun muassa huokosilmakäsittelyn laitteiston ja sen ylläpidon kulut (Bhandari et al., 2007, p. 59). Kunnostuksen kustannukset olivat siis noin 35 \$/m<sup>3</sup> maa-ainesta kohden. Alueella päästiin tavoitteeseen, jonka mukaan tetrakloorieteenin enimmäispitoisuus saa olla 10,5 µg/kg ja trikloorieteenin 32,2 µg/kg maa-ainesta, vaikka yksittäisissä maanäytteissä pitoisuus oli hieman korkeampi (EPA, 1999).

Kuten edellä mainittu, huokosilmakäsittely on pääosin tarkoitettu kyllästymättömän maa-aineksen puhdistamiseen. Sitä kuitenkin voidaan soveltaa joissain tapauksissa klooratuilla liuottimilla pilaantuneen pohjaveden puhdistukseen alentamalla pohjaveden pintaa, jolloin kyllästymätön kerros paksuuntuu (Cheremisinoff, 2017, p. 199). Huokosilmakäsittely voidaan myös yhdistää muihin menetelmiin, kuten pohjaveden ilmastukseen, jolloin se on osa pohjaveden puhdistusta (Aelion & Kirtland, 2000). Näiden yhdistelmästä on lisää seuraavassa alaluvussa.



### 3.2 Pohjaveden ilmastus

Pohjaveden ilmastus (engl. air sparging) on sekä fysikaalinen että biologinen in situ -puhdistusmenetelmä, jossa paineistetun kaasun ja mikrobitoinnin avulla voidaan poistaa haihtuvia yhdisteitä kyllästeiseltä maalta ja pohjavesivyöhykkeeltä (Adams & Reddy, 1999). Ilmastuksen avulla voidaan lisäksi puhdistaa usein hankalasti puhdistettavia plumeja. Pohjaveden ilmastusta on käytetty 1980-luvulta lähtien haihtuvien yhdisteiden poistossa, ja esimerkiksi Adams & Reddy (1999) tekivät trikloorieteenin poiston tehokkuuteen liittyviä tutkimuksia ilmastuksella jo 1990-luvulla. Tutkimukset osoittivat, että ilmastuksella saadaan poistettua trikloorieteeniä niin pieninä kuin suurina pitoisuuksia, jopa 500 mg/l pitoisuuksina.

Menetelmässä pilaantuneeseen pohjavesivyöhykkeeseen injektoidaan ilmaa pystytaisoisten putkien kautta (Adams et al., 2011). Paineilma purkautuu alimman tunnetun pilaantuneen pohjavesialueen alapuolelle. Nosteen vaikutuksesta ilmakuplat nousevat pohjavedestä kohti maan pintaa ottaen mukaansa maahuokosissa ja pohjavedessä olevia orgaanisia haitta-aineita (Cheremisinoff, 2017, p. 203). Kun ilmakuplat kohtaavat maan kyllästymättömän vyöhykkeen, voidaan ilma ottaa talteen huokosilmakäsittelylaitteistoon. Lopuksi huokosilma vielä käsitellään, kuten alaluvussa 3.1 käytiin läpi.

Ilmastuksessa voidaan ilman lisäksi injektoida muita yhdisteitä aktivoimaan lisää maaperän bioottisia ja abioottisia reaktioita, jotta kloorattujen liuottimien poistoa pohjavesistä voidaan tehostaa. Näitä yhdisteitä ovat esimerkiksi vety, metaani ja propaani (Johnson & Johnson, 2012, p. 193). Injektointi voi lisätä maaperän biologista aktiivisuutta, koska maaperässä on runsaasti aerobisesti orgaanisia yhdisteitä hajottavia mikrobeita, eli ne tarvitsevat toimiakseen happea (Cheremisinoff, 2017, p. 203). Lisäksi propaani hajoaa biologisesti hapellisissa oloissa, ja sen injektointi yhdessä ilman kanssa voi tuottaa maaperässä kloorattuja liuottimia hajottavia entsyymejä (Johnson & Johnson, 2012, p. 195).

Kun yhtä tai useampaa yhdistettä injektoidaan ilman kanssa, tehostetaan entisestään kloorattujen liuottimien kometabolista hajoamista. Mikäli ilmastuksessa keskitytään enemmän biologiseen hajotukseen, voidaan menetelmää kutsua nimellä kometabolinen biologinen ilmastus (engl. cometabolic biosparging) (Johnson & Johnson, 2012, p. 195). Ilmastus on kuitenkin pitkään käytetty menetelmä, ja yhdistäessä muita yhdisteitä on tiedettävä tarkkaan hajotettavien yhdisteiden kemialliset ominaisuudet sekä maaperän biologiset olosuhteet, ja pilottitestejä on tehtävä ennen varsinaista puhdistusta (Cheremisinoff, 2017, p. 207).

Pohjaveden ilmastuksessa siis usein yhdistetään huokosilmäkäsittely, mikä tehostaa haitta-aineilla kyllästetyn ilman puhdistusta. Käyttökustannukset eivät ole kovin suuret, vaikka molempia menetelmiä käytettäisiin samassa kohteessa, joten yhdistelmää käytetään paljon. Kustannukset vaihtelevat monesta tekijästä, mutta esimerkiksi huokosilmäkäsittelyn ja pohjaveden ilmastuksen yhdistämistä sekä propaanin ja ilman sekoitusta käyttäessä kustannukset vuoden kunnostushankkeelle ovat Yhdysvalloissa noin 180 \$/m<sup>3</sup> puhdistettavaa ainesta (Bhandari et al., 2007, p. 62). Kustannukset kasvavat, mikäli kunnostusta tehdään pidempään tai jos laitteistoa joudutaan huoltaa.

### 3.3 Fytoremediaatio

Fytoremediaatio on biologinen in situ -puhdistusmenetelmä, joka perustuu kasvillisuuden ja niiden kanssa symbioottisesti elävien mikrobien hyödyntämiseen haitallisten aineiden poistamisessa maaperästä, sedimenteistä tai pohjavesistä (Susarla et al., 2002). Menetelmää kokeiltiin ensimmäistä kertaa 1980-luvulla, ja fytoremediaatiosta tehdään jatkuvasti uusia tutkimuksia (Ashraf et al., 2019). Fytoteknologioilla tarkoitetaan biologisia tekniikoita, joilla orgaanisia ja epäorgaanisia haitta-aineita saadaan poistettua kohteesta kasvien avulla.

Fytoteknologioita on erilaisia, ja menetelmissä kasvillisuus voi esimerkiksi muokata haitta-aineen ominaisuuksia vähemmän haitalliseksi, hajottaa haitta-aineen maaperässä tai vapauttaa haitta-aineen ilmakehään (Wood, 2001, p. 124). Fytoremediaatiota pidetään kustannustehokkaana menetelmänä, jolla on vähäiset ympäristövaikutukset (Kumar & Hashmi, 2022, p. 327). Kuitenkin menetelmässä on useita rajoitteita ja haasteita, joiden vuoksi menetelmää ei ole vielä sovellettu laajemmin pilaantuneen maan kunnostuksessa. Menetelmän haasteet ja rajoitteet käydään läpi alaluvussa 3.4.

Fytoremediaatiossa peruseriaatteena on, että istutetaan kasvillisuutta alueelle, johon on kulkeutunut haitta-aineita maaperään tai pohjaveteen (Ashraf et al., 2019). Kasvillisuus valitaan tarkkaan juuri tiettyyn kohteeseen ja poistettavaan yhdisteeseen sopivaksi, sillä erilaisilla kasvilajikkeilla on erilaisia ominaisuuksia (Susarla et al., 2002). Esimerkiksi haapaa ja sareptansinappia on käytetty kloorattujen liuottimien poistossa, koska ne kykenevät muuttamaan liuottimet kaasumaiseen muotoon, mikä tekee liuottimista vähemmän haitallisia (Kumar & Hashmi, 2022, p. 329). Myös levää voidaan käyttää fytoremediaatiossa, mutta tällöin tarvitaan kosteat elinolosuhteet (Kumar & Hashmi, 2022, p. 332).

Jotta puhdistus olisi mahdollista, on kasvien juurien päästävä fyysisesti kosketuksiin pilaantuneeseen ainekseen (Wood, 2001, p. 135). Mikäli poistettavat yhdisteet ovat sy-

vällä, voidaan kasvien sijaan käyttää puita. Muita tärkeitä ominaisuuksia ovat kasvillisuuden nopea kasvu ja kasvin kyky sietää suuria pitoisuuksia haitta-ainetta (Kumar and Hashmi, 2022 pp. 329, 330). Kasvillisuuden avulla voidaan poistaa kloorattuja liuottimia erilaisin mekanismein, ja tässä työssä esitellään fytodegradaation ja fytovolatilisaation toimintaperiaatteet.

Klooratut liuottimet saadaan poistettua esimerkiksi fytodegradaation eli fytohajotuksen avulla, joka on yksi fytoteknologioista (Susarla et al., 2002). Klooratuilla liuottimilla pilaantuneella pohjavesialueella tapahtuu usein luontaista biologista hajoamista alueen mikrobiyhteisöjen ansiosta. Hajoaminen on kuitenkin hidasta, ja se voi kestää jopa kymmeniä vuosia (Kinnunen, 2005, p. 129). Fytodegradaatiolla orgaaniset haitta-aineet saadaan hajotettua kasvin lehdissä tai juurissa, joissa kasvi erittää kudoksiinsa hajoamisreaktiota katalysoivia entsyymejä tai kofaktoreita (Tsao, 2003, p. 19). Fytodegradaatioon sopivaa kasvillisuutta ovat levät ja sypressipuut (Kumar & Hashmi, 2022, p. 332). Fytodegradaatiossa siis hajotetaan klooratut liuottimet biologisesti alaluvun 2.2 mukaan, jolloin niistä tulee vähemmän haitallisia yhdisteitä.

Trikloorieteeniä ja muita haihtuvia yhdisteitä voidaan poistaa kohteesta myös fytovolatilisaatiolla, jossa kasvi kerää liuottimen maasta ja muuttaa sen kaasumaiseen olomuotoon transpiraation avulla (Wood, 2001, p. 134). Lopulta liuotin vapautuu ilmakehään kasvin ilmarakojen kautta (Kumar & Hashmi, 2022, p. 333). Schnabel et al., (1997) olivat kokeellisessa tutkimuksessa osoittaneet, että syötävien puutarhakasvien, kuten porkkanan ja pinaatin, avulla voidaan hyödyntää fytovolatilisaatiota trikloorieteenin poistamiseen maaperästä ja pohjavedestä. Koe suoritettiin useissa bioreaktoreissa, joissa puutarhakasveja kasteltiin synteettisellä pohjavedellä, joka sisälsi trikloorieteeniä. Tutkimuksissa selvisi, että yli 74 % trikloorieteenistä oli muuttunut kaasumaiseen olomuotoon kasvien avulla, ja loput absorboituivat maaperään. Toisaalta 1900-luvun loppupuolella kloorattujen eteenien hajoamismekanismeista ei vielä tunnettu kovin hyvin, ja tutkimuksessa mainitaankin, että lisätutkimusta fytovolatilisaation lopputuotteiden kemiallisista ominaisuuksista tarvitaan (Schnabel et al., 1997).

Puutarhakasvien juuret eivät useinkaan kykene ulottumaan syviin pohjavesivyöhykkeisiin, joten ne eivät sovellu kohteisiin, joihin kasvin juuret eivät ylety. On kuitenkin mahdollista käyttää puita fytovolatilisaatiossa, ja esimerkiksi haavan käyttö fytovolatilisaatiossa sopii kloorattujen liuottimien poistoon (Wood, 2001, p. 134). Tutkimusten mukaan haavat kykenevät fytovolatilisaatiolla muuttamaan 90 % ottamastaan trikloorieteenistä kaasumaiseen muotoon (Champagne, 2007, p. 340). Fytovolatilisaatio vähentää lisäksi kohteen eroosiota, sillä sadonkorjuuta ei tarvitse tehdä puhdistuksen aikana (Kumar & Hashmi, 2022, p. 333).

### 3.4 Menetelmien vertailu

Tässä luvussa vertaillaan edellisessä luvussa esitettyjä in situ -menetelmiä toisiinsa. Vertailussa otetaan huomioon muun muassa puhdistusprosessien keston ja tehokkuuteen vaikuttavat tekijät sekä menetelmien soveltuvuudet geologisesti erilaisiin kohteisiin. Lisäksi vertaillaan eri menetelmien kustannuksia. Taulukossa 2 on esitetty huokosilmäkäsittelyn, pohjaveden ilmastuksen ja fyto-remediaation käytön hyödyt ja mahdollisuudet sekä haasteet ja rajoitteet klooratuilla liuottimilla pilaantuneen maaperän ja pohjaveden puhdistuksessa.

Huokosilmäkäsittelyn ja pohjaveden ilmastuksen hyötyinä ovat, että tutkimukset ja vuosikymmenten käyttö ovat osoittaneet menetelmien tehokkuuden kloorattujen liuottimien poistossa (Cheremisinoff, 2017, p. 220). Näiden menetelmien laitteistoa voidaan myös suunnitella ja soveltaa kohteen ominaisuuksien mukaan, mikä laajentaa käyttömahdollisuuksia entisestään. Fyto-remediaation haasteena taas on se, että se ei ole yleisesti käytetty menetelmä edellä mainituista poiketen, jolloin menetelmän luotettavuus ja varmuus ei ole ainakaan toistaiseksi samalla tasolla (Wood, 2001, p. 135).

Huokosilmäkäsittelyn haasteena on imuputkistosta tuleva poistoilma sekä vesi, jotka on käsiteltävä. Lisäksi laitteisto on huollettava säännöllisin väliajoin, ettei synny toimintahäiriöitä ja sitä kautta menetelmien tehokkuus heikkene (Mroueh, 2004, p. 220). Fyto-remediaatiossa taas ei synny käsiteltäviä lopputuotteita tai päästöjä (Kumar & Hashmi, 2022, p. 351). Kasvit ja puut sitovat hiilidioksidia, ja niitä voidaankin riittävän suurella skaalalla tarkastella hiilinieluina. Lisäksi kasvit voivat ehkäistä tulvariskejä vähentämällä eroosion vaikutuksia, mikä taas on tärkeää ilmastonmuutoksen vaikutusten ja sään ääri-ilmiöiden lisääntyessä (Kumar & Hashmi, 2022, p. 333). Kasvillisuutta on kuitenkin syytä tarkkailla säännöllisin väliajoin, ettei haitta-ainepitoisuus ylitä kasvillisuuden sietokykyä, sillä muuten kasvi voi pahimmassa tapauksessa kuolla.

**Taulukko 2.** Huokosilmakäsittelyn, pohjaveden ilmastuksen ja fytoimediaation hyödyt ja rajoitteet

Menetelmä	Hyödyt ja mahdollisuudet	Haasteet ja rajoitteet
Huokosilmakäsittely	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kustannukset noin 35–100 \$ m<sup>3</sup> maa-ainesta kohden<sup>1</sup></li> <li>- Kesto kuukausista vuoteen<sup>1</sup></li> <li>- Yleisesti käytetty maa-aineksen puhdistukseen<sup>2</sup></li> <li>- Laitteisto voidaan asentaa pysty- tai vaakatasoisesti<sup>2</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Poistoilman ja jätevesien käsittely voi lisätä kustannuksia<sup>3</sup></li> <li>- Humuspitoinen maaperä sitoo haihtuvia yhdisteitä<sup>3</sup></li> <li>- Imuputkisto vaatii huoltoa<sup>4</sup></li> <li>- Yksinään ei voida käyttää pohjavesikerroksen puhdistukseen<sup>3</sup></li> </ul>
Pohjaveden ilmastus	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kustannukset noin 180–250 \$/m<sup>3</sup> kunnostettavaa ainesta<sup>1</sup></li> <li>- Kesto vuodesta useampaan vuoteen<sup>1</sup></li> <li>- Yksinkertainen laitteisto<sup>5</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hienojakoisessa ja huonosti läpäisevässä maassa ilma kulkeutuu huonosti<sup>3</sup></li> <li>- Vaaditaan pilottitestejä ja säännöllistä tarkkailua<sup>1</sup></li> </ul>
Fytoimediaatio	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kustannukset noin 70–150 \$/m<sup>3</sup> kunnostettavaa ainesta<sup>6</sup></li> <li>- Ympäristöystävällinen menetelmä<sup>7</sup></li> <li>- Ei muokkaa maan laatua tai hedelmällisyyttä<sup>8</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kunnostus voi kestää jopa kymmeniä vuosia<sup>8</sup></li> <li>- Kasvi on valittava juuri tiettyyn ympäristöön sopivaksi<sup>1</sup></li> <li>- Kunnostus haastavaa, mikäli haitta-ainetta on yli 10 m syvyydellä<sup>6</sup></li> </ul>

<sup>1</sup>(Bhandari et al., 2007), <sup>2</sup>(Nobre, 2004), <sup>3</sup>(Cheremisinoff, 2017), <sup>4</sup>(Mroueh, 2004), <sup>5</sup>(Johnson et al., 2010), <sup>6</sup>(Zhang, 2020), <sup>7</sup>(Susarla et al., 2002),

<sup>8</sup>(Ashraf et al., 2010)

Fytoremediaatiossa haasteena on jo edellä mainittu juurien fyysinen kosketus haitta-aineisiin. Fytoremediaation soveltamiseen tarvitaan siis tarkkaa tuntemusta niin kohteen maaperästä kuin eri kasvilajikkeiden ominaisuuksista sekä kartoitusta siitä, missä haitta-aineet sijaitsevat (Kumar & Hashmi, 2022, p. 331). Menetelmällä on päästy 70–90 % poistotehokkuuksiin valitsemalla optimaaliset kasvilajikkeet, eli potentiaalia on menetelmän soveltamiselle (Schnabel et al., 1997). Myös huokosilmäkäsittelyssä ja pohjaveden ilmastuksessa liuottimien kartoitus alueella on erityisen tärkeää, jotta saadaan asennettua putkisto juuri oikeaan paikkaan (Cheremisinoff, 2017, p. 206).

Haasteita huokosilmäkäsittelyssä tuottaa maa-aines, joka sisältää paljon hienoainesta tai joka on kyllästynyt, koska silloin tarvitaan vahvempi imu, mikä taas voi nostaa kustannuksia (Cheremisinoff, 2017, p. 199). Poistotehokkuuteen taas orgaanisen aineksen määrä maaperässä, sillä se sitoo itseensä kloorattuja liuottimia. Fytoremediaatiossa kasvilajikkeen valinta vaikuttaa siihen, millainen maa on suotuisin, joten fytoremediaatiossa on valinnanvaraa enemmän kuin huokosilmäkäsittelyssä ja pohjaveden ilmastuksessa.

Mikäli kohteessa ei ole suuria määriä kloorattuja liuottimia ja liuottimet eivät ole kovin syvällä, esimerkiksi alle 10 metrin syvyydellä, on fytoremediaatio todennäköisesti kannattavin menetelmä (Susarla et al., 2002). Tarkkaa rajaa kasvien sietokyvyille ei ole, mutta esimerkiksi alaluvussa 3.2 mainittu trikloorieteenipitoisuus 500 mg/l on hyvin todennäköisesti kasveille liian myrkyllinen maasto. Onnistuneita puhdistuksia on tehty esimerkiksi 0,14–0,56 mg/l trikloorieteenipitoisuuksilla puutarhakasveilla, mutta jokaisella kasvilla on kuitenkin tietty sietokyky, joka on tutkittava erikseen (Schnabel et al., 1997).

Taulukosta 2 huomataan, että huokosilmäkäsittelyn ja fytoremediaation kustannukset ovat samaa luokkaa, ja pohjaveden ilmastus on muita kalliimpi riippuen kuitenkin kunnostuksen kestosta. Fytoremediaatio voi siis olla edullisempi menetelmä, mikäli huokosilmäkäsittelyä käytetään esimerkiksi yli vuoden ajan, mutta toisaalta fytoremediaatiolla kunnostuksen kesto on moninkertainen verrattuna huokosilmäkäsittelyyn (Ashraf et al., 2010, p. 20). Äkillisissä onnettomuustilanteissa, joissa haitta-aine on poistettava nopeasti, ei siis voida käyttää fytoremediaatiota. Fytoremediaatiota on myös käytetty usein yhdessä jonkin toisen menetelmän kanssa, jotta kunnostusaikaa voidaan vähentää, mutta useiden menetelmien käyttö voi taas lisätä kustannuksia (Susarla et al., 2002).

## 4. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli tarkastella kloorattujen eteenien ominaisuuksia ja sitä, millaisia vaikutuksia liuottimilla on maaperässä ja pohjavesissä. Koska klooratut liuottimet aiheuttavat haittaa niin ympäristölle kuin eliöille, oli tavoitteena lisäksi vertailla kolmen eri in situ -puhdistusmenetelmän soveltuvuutta liuottimilla pilaantuneen maaperän ja pohjaveden puhdistukseen. In situ -menetelmissä maaperää ja pohjavettä ei siirretä, joten niiden ympäristövaikutukset yleisesti ottaen ovat vähäisemmät kuin pilaantunutta ainesta siirrettävissä menetelmissä.

Kloorattuja eteeniä on käytetty useissa teollisuuden prosesseissa vuosikymmenien ajan erityisesti niiden haihtuvuuden vuoksi. Liuottimia on vähitellen kertynyt ympäristöön, ja ihmiset ovat voineet altistua liuottimille teollisuusalueiden läheisyydessä. Klooratut eteenit aiheuttavat erilaisia terveyshaittoja, ja ne voivat pahimmillaan aiheuttaa syöpää. Klooratut eteenit voivat VOC-yhdisteinä olla hankalia kartoitettavia ja poistettavia yhdisteitä ympäristöstä. Erityisesti DNAPL-muodostuma pohjavedessä voi aiheuttaa haasteita, kun liuottimia voi vähitellen kulkeutua päästölähteestä pohjavesikaivoihin, joista taas voidaan ottaa vettä talousveden valmistukseen. Tämän vuoksi liuottimien käyttöä on rajoitettu lainsäädännöllä, ja esimerkiksi Suomessa nykyään vain tietyt tahot saavat käsitellä liuottimia.

Kunnostusmenetelmän valintaan tietyssä kohteessa vaikuttaa monet tekijät, ja siksi onkin tärkeää, että kunnostusmenetelmää valittaessa tiedetään tarkkaan liuottimien ominaisuudet ja kartoitetaan pilaantunut alue tarkkaan. Huokosilmakäsittely ja pohjaveden ilmastus ovat pitkään käytettyjä ja siten luotettavia menetelmiä kloorattujen liuottimien poistoon. Huokosilmakäsittely on kannattavin menetelmä, mikäli ainoastaan kylälästmätön maa-aines on pilaantunut. Pohjaveden ilmastus voidaan yhdistää huokosilmakäsittelyn laitteistoon, mikäli kunnostettavalla alueella on lisäksi pohjavesialueita. Huokosilmakäsittelyssä ja pohjaveden ilmastuksessa kustannuksia voidaan minimoida suunnittelemalla tarkkaan laitteiston sijainti huomioiden päästöjen levinneisyys, tarkkailemalla säännöllisesti laitteiston kuntoa sekä säätämällä huokosilmakäsittelyn paineimu optimaaliseksi.

Fytoremediaatio on lupaava ja ympäristöystävällinen kunnostusmenetelmä. Sitä ei kuitenkaan olla vielä otettu laajaan käyttöön, ja siinä on useita haasteita liittyen kloorattujen liuottimien poistotehokkuuteen ja kunnostuksen keston. Fytoremediaatiota pide-

tään tällä hetkellä enemmän viimeistelyvaiheena, eli sitä edeltää usein jokin toinen menetelmä. Yksinään fytoimediaatio soveltuu kohteisiin, joissa liuottimien pitoisuus on noin 0,15 µg/l ja joissa liuottimet ovat alle 10 metrin syvyydellä, eli fytoimediaation käyttöä voidaan harkita tapauskohtaisesti. Lisätutkimusta fytoimediaation soveltuvuudesta kloorattujen liuottimien poistoon tarvitaan, jotta sitä voidaan käyttää laajemmin.



## LÄHTEET

- Adams, J.A., Reddy, K.R., 1999. Laboratory Study of Air Sparging of TCE-Contaminated Saturated Soils and Ground Water. *Groundwater Monitoring & Remediation* 19, pp. 182–190. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1999.tb00232.x>
- Adams, J.A., Reddy, K.R., Tekola, L., 2011. Remediation of Chlorinated Solvent Plumes Using In-Situ Air Sparging—A 2-D Laboratory Study. *IJERPH* 8, pp. 2226–2239. <https://doi.org/10.3390/ijerph8062226>
- Aelion, C.M., Kirtland, B.C., 2000. Physical versus Biological Hydrocarbon Removal during Air Sparging and Soil Vapor Extraction. *Environ. Sci. Technol.* 34, pp. 3167–3173. <https://doi.org/10.1021/es9908772>
- Ashraf, Muhammad, Ozturk, Munir, Ahmad, Muhammad Sajid Aqeel, 2010. Toxins and Their Phytoremediation, in: Ashraf, M., Ozturk, M., Ahmad, M. S. A. (Eds.), *Plant Adaptation and Phytoremediation*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 1–32. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-9370-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-90-481-9370-7_1)
- Ashraf, Sana, Ali, Q., Zahir, Z.A., Ashraf, Sobia, Asghar, H.N., 2019. Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 174, pp. 714–727. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.068>
- Bhandari, A., Surampalli, R.Y., Champagne, P., Ong, S.K., Tyagi, R.D., Lo, I.M.C. (Eds.), 2007. Physical Treatment Technologies, in: *Remediation Technologies for Soils and Groundwater*. American Society of Civil Engineers, Reston, VA, pp. 47–78. <https://doi.org/10.1061/9780784408940>
- Bradley, P.M., Chapelle, F.H., 2010. Biodegradation of Chlorinated Ethenes, in: Stroo, H.F., Ward, C.H. (Eds.), *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes, SERDP/ESTCP Environmental Remediation Technology*. Springer New York, New York, NY, pp. 39–67. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1401-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1401-9_3)
- Champagne, P., 2007. Phytoremediation, in: *Remediation Technologies for Soils and Groundwater*. American Society of Civil Engineers, Reston, VA, pp. 290–352.
- Cheremisinoff, N.P., 2017. Chlorinated Solvents, in: *Groundwater Remediation*. Wiley, pp. 163–232. <https://doi.org/10.1002/9781119407621.ch6>
- Cho, H.J., Fiacco, R.J., Daly, M.H., 2002. Soil Vapor Extraction and Chemical Oxidation to Remediate Chlorinated Solvents in Fractured Crystalline Bedrock: Pilot Study Results and Lessons Learned. *Remediation* 12, pp. 35–50. <https://doi.org/10.1002/rem.10022>
- Cwiertny, D.M., Scherer, M.M., 2010. Chlorinated Solvent Chemistry: Structures, Nomenclature and Properties, in: Stroo, H.F., Ward, C.H. (Eds.), *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes, SERDP/ESTCP Environmental Remedia-*

tion Technology. Springer New York, New York, NY, pp. 29–37.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1401-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1401-9_2)

Doherty, R.E., 2000. A History of the Production and Use of Carbon Tetrachloride, Tetrachloroethylene, Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane in the United States: Part 1--Historical Background; Carbon Tetrachloride and Tetrachloroethylene. *Environmental Forensics* 1, pp. 69–81.  
<https://doi.org/10.1006/enfo.2000.0010>

EPA, 1999. Cost and Performance Summary Report Soil Vapor Extraction at Camp LeJeune Military Reservation, Site 82, Area A Onslow County, North Carolina

Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2010/75/EU, 24.11.2010, teollisuuden päästöistä (yhtenäistetty ympäristön pilaantumisen ehkäiseminen ja vähentäminen) (viitattu 27.3.2023)

Fountain, J.C., Starr, R.C., Middleton, T., Beikirch, M., Taylor, C., Hodge, D., 1996. A Controlled Field Test of Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation. *Ground Water* 34, pp. 910–916. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1996.tb02085.x>

Fraktman, L., 2002. Torjunta-aineiden esiintyminen ja käyttäytyminen kauppapuutarhojen maaperässä. Helsingin kaupungin ympäristökeskus, Helsinki, 70 s.

Jackson, R.E. (Richard E.), 2004. Recognizing Emerging Environmental Problems: The Case of Chlorinated Solvents in Groundwater. *Technology and Culture* 45, pp. 55–79. <https://doi.org/10.1353/tech.2004.0022>

Jacobs, J.A., Munroe, A., 2004. Groundwater and Vinyl Chloride: Chemical Behavior and Treatment, in: Lehr, J.H., Keeley, J. (Eds.), *Water Encyclopedia*. Wiley, pp. 634–640. <https://doi.org/10.1002/047147844X.gw1516>

Johnson, P.C., Johnson, R.L., Bruce, C.L., 2010. Air Sparging for the Treatment of Chlorinated Solvent Plumes, in: Stroo, H.F., Ward, C.H. (Eds.), *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes, SERDP/ESTCP Environmental Remediation Technology*. Springer New York, New York, NY, pp. 455–480.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1401-9\\_14](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1401-9_14)

Johnson, R.L., Johnson, P.C., 2012. In Situ Sparging for Delivery of Gases in the Subsurface, in: Kitanidis, P.K., McCarty, P.L. (Eds.), *Delivery and Mixing in the Subsurface, SERDP/ESTCP Environmental Remediation Technology*. Springer New York, New York, NY, pp. 193–216. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2239-6\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2239-6_8)

Kansainväliset kemikaalikortit: vinyylikloridi, 2017. Kansainvälinen kemikaaliturvallisuusohjelma (viitattu 26.3.2023). Saatavissa: [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_lang=fi&p\\_card\\_id=0082&p\\_version=2](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fi&p_card_id=0082&p_version=2)

Kinnunen, T., 2005. Pohjavesitutkimusopas: käytännön ohjeita. Suomen vesiyhdistys, Helsinki, 194 s.

Kumar, S., Hashmi, M.Z. (Eds.), 2022. Higher plant remediation to control pollutants, in: *Biological approaches to controlling pollutants, Advances in pollution research*. Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier, Duxford, United Kingdom, pp. 322-363

- La Vigna, F., Sbarbati, C., Bonfà, I., Martelli, S., Ticconi, L., Aleotti, L., Covarelli, A., Petitta, M., 2019. First survey on the occurrence of chlorinated solvents in groundwater of eastern sector of Rome. *Rend. Fis. Acc. Lincei* 30, pp. 297–306. <https://doi.org/10.1007/s12210-019-00790-z>
- Lawrence, S.J., 2006. Description, Properties, and Degradation of Selected Volatile Organic Compounds Detected in Ground Water— A Review of Selected Literature (Open-File Report), 65 p.
- Marco-Urrea, E., Gabarrell, X., Caminal, G., Vicent, T., Adinarayana Reddy, C., 2008. Aerobic degradation by white-rot fungi of trichloroethylene (TCE) and mixtures of TCE and perchloroethylene (PCE). *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83, pp. 1190–1196. <https://doi.org/10.1002/jctb.1914>
- McCarty, P.L., 2010. Groundwater Contamination by Chlorinated Solvents: History, Remediation Technologies and Strategies, in: Stroo, H.F., Ward, C.H. (Eds.), *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes*, SERDP/ESTCP Environmental Remediation Technology. Springer New York, New York, NY, pp. 1–28. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1401-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1401-9_1)
- Morrison, R.D., Murphy, B.L., 2013. Chapter 1. Physical and Chemical Properties of Selected Chlorinated Solvents, in: *Environmental Forensics*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 1–21. <https://doi.org/10.1039/9781849737265-00001>
- Mroueh, U.-M., 2004. Pilaantuneiden maiden kunnostushankkeiden hallinta. VTT, Espoo, 317 s.
- Nobre, M., 2004. Soil vapor extraction of chlorinated solvents at an industrial site in Brazil. *Journal of Hazardous Materials* 110, pp. 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.02.045>
- Ouellette, R.J., Rawn, J.D., 2014. Chapter 5. Alkenes Structures and Properties, in: *Organic chemistry*, First edition. ed. Elsevier, Amsterdam ; Boston, pp. 163-184
- Schnabel, W.E., Dietz, A.C., Burken, J.G., Schnoor, J.L., Alvarez, P.J., 1997. Uptake and transformation of trichloroethylene by edible garden plants. *Water Research* 31, pp. 816–824. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00303-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00303-X)
- Shi, Y., Zhao, S., Diao, Z., Ye, Y., Wang, Q., Wang, Y., 2022. Modeling and Analysis of the Soil Vapor Extraction Equipment for Soil Remediation. *Electronics* 12, 151 p. <https://doi.org/10.3390/electronics12010151>
- Siegel Scott, C., Jinot, J., 2011. Trichloroethylene and Cancer: Systematic and Quantitative Review of Epidemiologic Evidence for Identifying Hazards. *IJERPH* 8, pp. 4238–4271. <https://doi.org/10.3390/ijerph8114238>
- Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista, 1352/2015. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20151352> (viitattu 27.3.2023)
- Susarla, S., Medina, V.F., McCutcheon, S.C., 2002. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination. *Ecological Engineering* 18, pp. 647–658. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(02\)00026-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(02)00026-5)

- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. Abiotic degradation of chlorinated ethanes and ethenes in water. *Environ Sci Pollut Res* 19, pp. 1994–2006. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0764-9>
- Tsao, D.T., 2003. Overview of Phytotechnologies, in: Tsao, D.T. (Ed.), *Phytoremediation, Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1–50. [https://doi.org/10.1007/3-540-45991-X\\_1](https://doi.org/10.1007/3-540-45991-X_1)
- Valtioneuvoston asetus eräiden orgaanisia liuottimia käyttävien toimintojen ja laitosten ilmaan johdettavien päästöjen rajoittamisesta, 64/2015. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20150064> (viitattu 27.3.2023)
- Valtioneuvoston asetus vesienhoidon järjestämisestä annetun asetuksen muuttamisesta, 341/2009. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2009/20090341> (viitattu 11.4.2023)
- Valtioneuvoston päätös tiettyjä kloorattuja liuottimia koskevista kielloista ja rajoituksista, 1209/1997. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/1997/19971209> (viitattu 27.3.2023)
- Wood, P., 2001. Remediation methods for contaminated sites, in: Harrison, R.M., Hester, R.E. (Eds.), *Assessment and Reclamation of Contaminated Land*. The Royal Society of Chemistry, pp. 115–140. <https://doi.org/10.1039/9781847550170-00115>
- Wypych, G. (Ed.), 2019. Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water, in: *Handbook of Solvents. Volume 2, Use, health, and environment*, 3rd edition. ed. ChemTec Publishing, Toronto, pp. 1730–1779.
- Zhang, C., 2020. Bioremediation and Environmental Biotechnology, in: *Soil and Groundwater Remediation: Fundamentals, Practices and Sustainability*, First edition. ed. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, pp. 263–305.