



Projekti INFO

40

BIOHAJOAVUUDEN MÄÄRITYS VEDESSÄ

MÄÄRITELMÄ

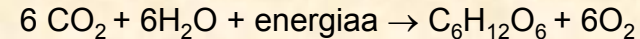
Aineen biohajoavuudella tarkoitetaan sen hajoamista bakteerien tai pieneliöiden toimesta maaperässä ja vesistössä. Maaperässä hajottavina organismeina toimivat myös erilaiset sienet. Pelkistetyimmillään biohajoavuus tarkoittaa yhdisteiden ravintokäyttöä ja siitä syntyviä tuotteita, kuten hiilidioksidi, metaani ja vesi.

Biologiseen hajoamiseen kuuluvat kaksi pääaluetta, aerobinen ja anaerobinen. Aerobisessa reaktiossa bakteerit hapettavat orgaanisia yhdisteitä ravinnokseen ja lopputuotteena syntyy hiilidioksidia ja vettä. Anaerobisessa reaktiossa bakteerit käyttävät ravinnokseen useamman eri reaktion kautta hiiliyhdisteitä muuttaen ne täydellisessä hajoamisessa metaaniksi ja hiilidioksidiksi.

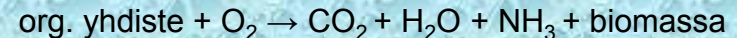
Metaania tuottavat bakteerit ovat ehdottomia anaerobeja, eivätkä siten kestä ollenkaan happea. Yleensä niiden hajotustoiminta kohdistuu selektiivisesti tiettyihin lähtöaineryhmiin. Näitä ovat karboksyyliä (CO_2^-), metyyliä (CH_3^-) ja asetaattia (CH_3CO_2^-) sisältävät substraatit.

Luonnonvedet sisältävät yleensä ilmakehästä liuennutta happea. Eläimistä ja kasveista peräisin oleva kuollut aines muutetaan bakteeritoiminnan kautta yksinkertaisiksi epäorgaanisiksi yhdisteiksi. Nämä yhdisteet toimivat lannoitteina kasveille ja eläimille. Kasvien tuottamaa happea pystyvät muut eliölajit hengittämään. Hapellisissa olosuhteissa voivat lisääntyä myös happea vaativat bakteerit. Aerobisten bakteerien hajotustoimintaa kutsutaankin nimellä respirometrinen, mikä tarkoittaa hengitystoimintaa. Nimityksen perustana on bakteerien vaatiman hapen muuttaminen hiilidioksidiksi, kuten kehittyneemmillä hengittäväillä eliöillä tapahtuu. Biohajoavuus voidaan käsittää vastakkaisena reaktiona yhteyttämiselle, koska siinä sitoutunut auringon energia vapautetaan eliöiden käyttöön.

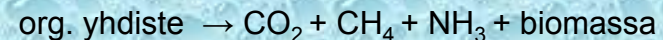
Yhteyttäminen:



Aerobinen biohajoaminen:



Anaerobinen biohajoaminen:



Hajoamisessa syntyvä biomassa on lähinnä kuollutta bakteerisolukkoa, jota bakteerit tai pieneliöt edelleen hajottavat.

Perinteinen biohajoavuusmittaus ja sen problematiikka

Biohajoavuutta on perinteisesti mitattu hapenkulutuksella yksikössä mg/l, jolloin biohajoavuus on määritetty mittaamalla hapenkulutus alussa sekä lopussa ja laskettu niiden erotus. Inkuboinnin ajan pullot pidetään vakiolämpötilassa ja auringolta suojattuna, jotta nämä tekijät eivät pääsisi vaikuttamaan hajoamisnopeuteen. Laimennoskerroin on otettava laskuissa huomioon, koska hapen pitoisuudella on mittaustekninen yläraja liuoksessa vain noin 9 mg/l. Jos happipitoisuus on korkeampi, mittaus ei laimentamatta onnistu, koska kaasu pyrkii inkuboinnin aikana ulos liuksesta muodostaen kasvavan ilmakuplan, mikä vääristää tulosta. Tämä johtuu siitä, että tarkoitus on mitata hapenkulutusta liuksesta ja syntyvässä ilmakuplassa on paljon happea, joka on inkuboinnin aikana karannut liuksesta. Näin ollen saadaan liian suuri hapenkulutus ja BOD-lukema (biological oxygen demand).

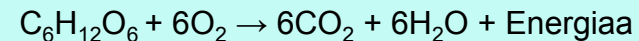
BOD-lukema kertoo suoraan hapenkulutuksen milligrammoina per litra näytettä (mg/l). Perinteisellä menetelmällä voi laimennus-tarpeesta johtuen tulla iso virhe, koska hapenkulutus mittauksen aikana saa suurimmillaan olla vain noin 6 mg/l (alku- ja loppupitoisuuden erotus). BOD-mittauksissa voidaan päätyä jopa kymmenien tuhansien BOD-arvoihin. Tällöin laimennoskerroin saattaa nousta jopa yli 10 000:n.

Biohajoavuusmittaukset suoritetaan useasti standardoiduissa olosuhteissa, jotka eivät kuitenkaan anna täysin oikeaa kuvaa luonnonolosuhteissa tapahtuvasta biohajoamisesta, vaan antavat tuloksen optimoiduissa olosuhteissa. Tämän takia standardi-olosuhteiden lisäksi tarvitaan myös luonnonolosuhteissa (luonnon vedet, pohjavesi) tapahtuvan hajoamisen mallintamista.

Happipitoisuus mitataan joko Winklerin titrauksella tai happielektrodilla (SFS-EN 25813, SFS-EN 25814). Titraus on jodometrinen menetelmä ja hyvin tarkka. Mahdolliset virhelähteet ovatkin enemmän muussa näytteenkäsittelyssä tapahtuvia virheitä. Happielektrodi on nopeampi ja helpompi käyttää kuin titrimetrinen menetelmä.

Perinteisen mittauksen inkubointiaika on aina 7 päivää (BOD₇). Paineenmittaukseen perustuvana mittausajat ovat yleensä 7 päivää, 28 päivää tai haluttaessa pidempiäkin (BOD₇, BOD₂₈, BOD_n).

Aerobisen biohajoavuuden reaktioyhtälö:



Perinteisen biohajoavuusmittauksen ongelmia ovat :

- tarkkaan tehtävät laimennokset. Happipitoisuus täytyy olla alussa ja lopussa sellainen, että voidaan mitata hapenkulutusta vain noin 6 mg/l.
- tuloksena saadaan vain yksi mittauspiste.
- oikean alueen hakeminen voi vaatia jopa kymmenen eri laimennosta ja useita toistoja.
- inhibitiosta aiheutuva ongelma/virhe

Aerobisen biohajoavuuden määrittäminen paineenmittaukseen perustuvana

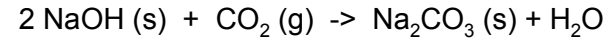
Aerobisen biohajoavuuden mittaamiseen manometrisellä menetelmällä voidaan käyttää BOD OxiTop -laitteistoa, jossa suljetussa astiassa mitataan uutta automaatiotekniikkaa hyödyntäen pieniä paineenmuutoksia. Laitteisto laskee BOD-lukeman perustuen suljettuun systeemiin modifioituun yleiseen kaasujen tilanyhtälöön

$$BOD = \frac{M(O_2)}{RT_m} \left\{ \frac{V_{tot} - V_l}{V_l} + \alpha \frac{T_m}{T_0} \right\} * \Delta p(O_2)$$

- $M(O_2)$ = Hapen moolimassa (32 000 mg/mol)
 R = Yleinen kaasuvakio (83,144 L*mbar/mol*K)
 T_m = Referenssilämpötila (273,15 K)
 T_0 = Mittauslämpötila (293,15 K)
 V_{tot} = Pullon tilavuus (mL)
 V_l = Näytteen tilavuus (mL)
 Δp = Paineen alenema (hPa)
 α = Bunsen absorptiokerroin

Biohajoavuutta voidaan mitata myös pelkän liuoksen biologisena hapen-kulutuksena, kuten metsäteollisuuden, yhdyskuntien sekä muun teollisuuden jätevesille tehdään tarkkailtaessa vesistöön laskettavien vesien aiheuttamaa kuormitusta. Jos mitataan tietyn yhdisteen biohajoavuutta, täytyy tiedossa olla näytteen hiilipitoisuus, jotta voidaan laskea biohajoavuusaste. Näytteen vetypitoisuus tulisi myös olla tiedossa.

Biohajoaminen kuluttaa happea liuoksesta ja tuottaa hiilidioksidia. Paineen alenema saadaan, kun imeytetään biohajoamisessa muodostunut hiilidioksidi NaOH-pelletteihin:



Tarvittava hajottava bakteerisiirros saadaan yleensä jäteveden puhdistamolle tulevasta jätevedestä, jossa on sekä määrällisesti että laadullisesti hyvä ja monipuolinen bakteerikanta.



BOD OxiTop-laitteisto vedessä tapahtuvaan aerobiseen mittaukseen

Laitteistoon kuuluvat seuraavat osat:

1. Näytepullot (yleensä kuuden sarja)
2. Pullon suuhun kiinni laitettava "tutti", jonne asetetaan NaOH-pellettejä
3. Liuosmäärittämissä magneettisekoittaja
4. Paikalleen kierrettävä korkki, jossa sijaitsee paine-anturi.
5. Erillinen lukulaite
6. Inkubointikaappi, johon saadaan vakio- $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Manometrisen respirometrisen biohajoavuusmääritysten potentiaali sekä käyttösovellutukset

Paineenmittaukseen perustuvana mittausmenetelmänä manometrinen respirometrinen BOD OxiTop -laitteisto (kts. kuva) ratkaisee monta ongelmaa, joita perinteisessä mittauksessa esiintyy.

Sopivan mittausalueen löytäminen on helpompaa ja laite antaa 360 mittapistettä, (vrt. perinteisessä menetelmässä vain yksi). Tätä voidaan hyödyntää muissa sovelluksissa, kuten:

1. Biohajoavuuden mallinnus ja biohajoavuusnopeuksien laskeminen
2. Jätevedenpuhdistamoiden toiminnan ja puhdistuksen säätö ja optimointi.

Itse mittalaitteiston toiminta on hyvin yksinkertainen ja nykyaikainen, vastaten tavallista puhelinta.

Tulosten siirto onnistuu suoraan lukulaitteelta tietokoneelle, missä niitä on helppo muokata ja edelleen käsitellä.

Automatisoidulla laitteistolla voidaan mallintaa eri olosuhteita ja niiden vaikutuksia biohajoavuuteen, kuten:

- OECD 301 F standardiolosuhteet: kun tarvitaan yhdisteiden ja aineiden biohajoavuudesta ja täten myös ekologisuudesta vertailukelpoista tietoa.
- Pohjavesi: kun halutaan mallintaa yhdisteen toksisuutta pohjavesissä osana tärkeää pohjavesien suojelua.
- Luonnonvedet: yhdisteen biohajoavuus todellisissa luonnonolosuhteissa.
- Eri tyyppiset jätevedet: kun halutaan tietoa jätevesien luonnonmukaisesta puhdistumisesta ja mahdollisesta säätötarpeesta.

Ei tarvita erillistä näytteenottoa, koska tutkitaan systeemin tilaa eli vallitsevaa painetta eikä näytteeseen tarvitse laisinkaan koskea, joten näytteenotosta ei myöskään aiheudu virhettä tulokseen (edustavan näytteen saanti on usein ympäristöanalytiikan keskeisin ongelma).

Perinteisellä BOD-mittauksella on vaikeaa tutkia mahdollista inhibitiota, kuten puunjalostuksen jätevesissä yleensä on tilanne. Inhibitiota perinteisellä BOD-menetelmällä tutkittaessa tarvitaan monta laimennosta, mutta BOD OxiTop -laitteistoa käyttäen voidaan määrittely tehdä ilman laimennosta tai ainakin huomattavasti pienemmillä laimennoskertoimilla. Inhibitiota on näytteessä havaittavissa, kun saadaan laimennoskertoimen kasvaessa isompi BOD-arvo. Tämä perustuu siihen, että myrkkujen laimetessa niiden vaikutus bakteereihin ja niiden elinolo-suhteisiin vähenee, joten biohajoavuustulos kasvaa laimennoksen kasvaessa.

Hanna Prokkola, FM
hanna.prokkola@oulu.fi

Toivo Kuokkanen, dosentti
toivo.kuokkanen@oulu.fi

Oulun yliopisto, Kemian laitos

