

ORGAANISTEN YHDISTEIDEN HAJOAMINEN
PUHDISTETUN JÄTEVEDEN HYGIENISOINTIIN
KÄYTETYSSÄ UV-KÄSITTELYSSÄ

OLGA-SOFIA ALITALO

HELSINGIN YLIOPISTO
YMPÄRISTÖTIETEIDEN LAITOS
YMPÄRISTÖEKOLOGIA
PRO GRADU-TUTKIELMA
5.10.2017



Tiedekunta – Fakultet – Faculty Bio- ja ympäristötieteellinen tiedekunta		Laitos – Institution – Department Ympäristötieteiden laitos	
Tekijä – Författare – Author Olga-Sofia Alitalo			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Orgaanisten yhdisteiden hajoaminen puhdistetun jäteveden hygienisointiin käytetyssä UV-käsittelyssä			
Oppiaine – Läroämne – Subject Ympäristöekologia			
Työn laji – Arbetets art – Level Pro gradu-tutkielma		Aika – Datum – Month and year 5.10.2017	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 53
Tiivistelmä – Referat – Abstract <p>Ympäristöön päätyvät orgaaniset yhdisteet ovat maailmanlaajuinen ongelma. Tällaisiin yhdisteisiin kuuluvat muun muassa lääkeaineet, kuluttajakemikaalit sekä muoviteollisuuden raaka-aineet. Nämä yhdisteet päätyvät vesistöihin pääasiallisesti jätevedenpuhdistamoiden epätäydellisten puhdistusprosessien seurauksena ja voivat aiheuttaa vesielioille haittavaikutuksia jo pieninäkin pitoisuuksina. Lisäksi vesilaitokset käyttävät pintavesiä raakavesilähteenään, joten mahdolliset riskit koskevat myös ihmisiä. Näistä syistä on alettu kiinnittää yhä enemmän huomiota erilaisten haitta-aineiden esiintymiseen vesiympäristössä ja niiden puhdistusmenetelmiin. Yhtenä potentiaalisena menetelmänä pidetään UV-käsittelyä, joka on tehokas desinfiointimenetelmä ja käytössä paitsi juomavedenvalmistuksessa, myös jätevedenpuhdistamoilla, joissa sen avulla saadaan tehokkaasti poistettua koliformiset bakteerit. Kyseisen menetelmän on aiemmissa tutkimuksissa havaittu hajottavan myös orgaanisia yhdisteitä.</p> <p>Tämän pro gradu-työn tavoitteena oli tutkia valittujen orgaanisten yhdisteiden esiintymistä Lahden Ali-Juhakkalan jätevedenpuhdistamon puhdistetussa jätevedessä, niiden vuodenaikaisvaihtelua, sekä kyseisellä puhdistamolla käytössä olevan UV-käsittelylaitoksen tehokkuutta näiden yhdisteiden hajottamisessa. Tutkittavia yhdisteitä olivat lääkeaineista diklofenaakki, ibuprofeeni, naprokseeni ja karbamatsepiini, sekä muoviteollisuuden raaka-aine bisfenoli A ja synteettinen hajuste HHCB. Lisäksi suoritettiin laboratorikokeita sekä puhdistetulla jätevedellä, että ultrapuhtaalla vedellä kotitalouskäyttöön tarkoitettulla UV-laitteistolla. Työ suoritettiin yhteistyössä MOTREM-projektin kanssa.</p> <p>Näytteitä kerättiin viitenä ajankohtana syksyn 2016 ja kesän 2017 välisenä aikana. Näytteet esikäsiteltiin kiinteäfaasiuuttomenetelmällä ja analysoitiin GC-MS:lla, jolle kehitettiin tässä työssä tutkittaville yhdisteille soveltuva analyysimenetelmä. Lisäksi pyrittiin löytämään diklofenaakin mahdollisia hajoamistuotteita ja nämä näytteet analysoitiin GC-TOF-MS:lla. Puhdistamolta mitatuissa näytteissä yhdisteiden pitoisuudet vaihtelivat välillä 27–1820 ng/l, korkein pitoisuus oli diklofenaakilla ja korkeimmat pitoisuudet mitattiin helmikuussa. UV-käsittely laski diklofenaakin ja karbamatsepiinin pitoisuuksia kaikkina ajanhetkinä hieman, muiden yhdisteiden kohdalla vastaavaa ei havaittu. Laboratorikokeista saatujen tulosten perusteella voitiin todeta, että diklofenaakki ja naprokseeni olivat herkkiä UV-säteilytykselle, puhtaassa vedessä diklofenaakista saatiin hajotettua jopa 97 %. UV-lamppukokeilla saatiin myös tietoa diklofenaakin hajoamisesta.</p> <p>Tästä työstä saatujen tulosten perusteella voidaan todeta, että puhdistettu jätevesi sisältää orgaanisia yhdisteitä pieninä pitoisuuksina ja UV-käsittely voisi olla potentiaalinen hajotusmenetelmä joillekin orgaanisille yhdisteille, kuten lääkeaineille. Veden uudelleenkäyttämömahdollisuuksia on tulevaisuudessa pohdittava entistä tarkemmin ja tällaisten puhdistusmenetelmien kehittäminen on tärkeää.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords nousevat yhdisteet, diklofenaakki, ibuprofeeni, naprokseeni, karbamatsepiini, HHCB, BPA, jätevesi, UV-käsittely			
Ohjaaja tai ohjaajat – Handledare – Supervisor or supervisors Anna-Lea Rantalainen ja Jukka Pellinen			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Lahti			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

Sisällysluettelo

1. Johdanto	3
1.1. Tutkittavat yhdisteet	5
1.1.1. Lääkeaineet.....	5
1.1.2. HHCB ja bisfenoli A	7
1.2. Tutkittavien yhdisteiden kohtalo jätevedenkäsittelyssä	10
1.3. Jäteveden desinfiointi ultraviolettikäsittelyllä	11
2. Aineisto ja menetelmät	13
2.1. Ali-Juhakkalan jätevedenpuhdistamo	13
2.2. Kemikaalit ja standardiliuokset	15
2.2.1. Kalibrointisuora	15
2.3. Näytteenkäsittely ja kiinteäfaasiuuttomenetelmä (SPE)	16
2.3.1 Kiinteäfaasiuutto (SPE).....	17
2.3.2. Derivaatan eli johdannaisen valmistus	18
2.4. UV-lamppukokeet laboratoriossa	18
2.4.1. Jätevesinäytteet	19
2.4.2. Ultrapuhtaaseen veteen tehdyt näytteet.....	20
2.5. Kaasukromatografi-massaspektrometriaanalyysit	21
2.5.1. GC-MS-menetelmä	21
2.5.2. GC-TOF-MS-menetelmä.....	22
2.6. Analyysimenetelmän validointi	23
2.7. Laadunvarmistus ja pitoisuuksien määrittäminen	23
3. Tulokset	24
3.1. Analyysimenetelmän validoinnin tulokset	25
3.2. Jätevedenpuhdistamon UV-käsittelyn vaikutus tutkittaviin yhdisteisiin	26
3.2.1. Lääkeaineiden pitoisuudet	27
3.2.2. HHCB:n ja BPA:n pitoisuudet	29
3.3. UV-lamppukokeet laboratoriossa	30
3.3.1. Jätevesinäytteet	30
3.3.2. UV-käsittely ultrapuhtaaseen veteen tehdyille näytteille	32

3.3.3 Diklofenaakin UV-käsittelyn hajoamistuotteet ultrapuhdaassa vedessä	34
4. Tulosten tarkastelu	35
4.1. Tutkittujen yhdisteiden pitoisuudet jätevedessä ja vuodenaikaisvaihtelu	35
4.2. UV-käsittelyn vaikutus tutkittavien yhdisteiden esiintymiseen jätevedessä	38
4.3. UV-annoksen ja säteilytysajan vaikutukset yhdisteiden hajoamiseen	40
5. Johtopäätökset	42
6. Kiitokset	44
7. Kirjallisuus	44

1. Johdanto

Joka puolella maailmaa ympäristöön päätyy jatkuvasti suuria määriä useita erilaisia orgaanisia yhdisteitä. Tällaisiin yhdisteisiin lukeutuvat muun muassa lääkeaineet, kosmetikka- ja hygieniatuotteiden sisältämät kemikaalit sekä muoviteollisuuden raaka-aineet, joiden käyttö- ja tuotantomäärät ovat nousseet kuluneiden vuosikymmenten aikana valtavasti. Edellä mainitut yhdisteet ovat niin kutsuttuja nousevia yhdisteitä (emerging contaminants) eli yhdisteitä, joita ei ole ennen ympäristöstä havaittu tai niiden pitoisuudet ympäristössä ovat nousseet huomattavasti. Analyysitekniikoiden kehittymisellä on ollut merkittävä vaikutus nousevien yhdisteiden havaitsemisessa ja viimeaikaisissa tutkimuksissa näitä kyseisiä yhdisteitä onkin löydetty ympäristön eri osista, minkä seurauksena on herännyt huoli niiden mahdollisesti aiheuttamista haittavaikutuksista.

Nämä orgaaniset yhdisteet päätyvät ympäristöön pääasiallisesti jätevedenpuhdistamoilta, sillä tavanomaiset puhdistusmenetelmät eivät ole riittävän tehokkaita poistamaan kyseisiä yhdisteitä jätevedestä. Muita kulkeutumisreittejä esimerkiksi lääkeaineiden kohdalla ovat lääkittyjen eläinten lannan sekä jätevedenpuhdistamoilta kerätyn lietteen käyttö lannoitteena ja maanparannusaineena, sekä lääkevalmisteiden vääränlainen hävitys (Halling-Sorensen ym. 1997, Ternes 1998, Carballa ym. 2004). Edellä mainittujen yhdisteiden pitoisuudet jätevedenpuhdistamoiden purkuvesissä eli effluenteissa vaihtelevat suuresti pitoisuuksien ng/l ja µg/l välillä, minkä lisäksi myös puhdistustehokkuuksien vaihtelu eri yhdisteiden välillä voi olla jopa 0-99 % (Zorita ym. 2009, Lee ym. 2010, Tran ym. 2015). Tutkimuksissa on myös havaittu, että erityisesti jäteveden sisältämien lääkeaineiden pitoisuuksissa ja puhdistamoiden puhdistustehokkuuksissa on havaittavissa vuodenaikaisvaihtelua, joka tulee esiin varsinkin pohjoisissa, kylmissä olosuhteissa (Vieno ym. 2005, Yu ym. 2013).

Ympäristöön päädyttyään yhdisteet laimenevat vastaanottavaan vesistöön ja ne voivat hajota joko bio- tai valohajoamisen seurauksena. Osa yhdisteistä voi myös sedimentoitua tai kiinnittyä orgaaniseen ainekseen, minkä lisäksi esimerkiksi diklofenaakin ja naprokseenin on havaittu kertyvän kaloihin (Brozinski ym. 2011, Brozinski ym. 2013). Mahdolliset haittavaikutukset voivat ilmaantua jo pienissäkin pitoisuuksissa, minkä lisäksi jätevesistä johtuva jatkuva kuormitus altistaa vastaanottavan vesistön eliöitä jatkuvasti useiden eri yhdisteiden samanaikaiselle altistumiselle. Pintavedet toimivat usein myös raakavesilähteinä juomavedenvalmistuksessa ja esimerkiksi lääkaineita on mitattu pieninä pitoisuuksina juomavedestä (Webb ym. 2003).

Ympäristöön kohdistuvaa erilaisten orgaanisten yhdisteiden kuormitusta pyritään vähentämään ja veden uudelleenkäyttömahdollisuuksia halutaan lisätä. Näin ollen on kehitetty uusia, tehokkaita puhdistustekniikoita, kuten otsonointi, aktiivihiihluodatus ja UV-säteilytys, jotka ovat jo olleet käytössä juomavedenvalmistuksessa, mutta niitä on mahdollista käyttää laajemmin myös jätevedenkäsittelyssä. Tämän pro gradu-työn tavoitteena oli selvittää valittujen orgaanisten yhdisteiden kohtaloa puhdistetun jäteveden desinfiointiin käytetyssä UV-käsittelyssä sekä tutkia kyseisten yhdisteiden käyttäytymistä UV-altistuksessa laboratorio-olosuhteissa. Työ suoritettiin yhteistyössä MOTREM (Integrated Process for **MO**nitoring and **TR**eatment of **EM**erging Contaminants for WaterReuse)-projektin kanssa, joka on EU-projekti, jossa kehitetään uutta tekniikkaa tai parannetaan jo olemassa olevia tekniikoita uusien, nousevien haitta-aineiden poistamiseksi jätevedenpuhdistamoilla. MOTREM-projektissa Helsingin yliopiston ympäristötieteiden laitos vastaa työpaketista, joka sisältää uusien haitta-aineiden ja niiden hajoamistuotteiden analytiikkaan liittyvät tehtävät.

1.1. Tutkittavat yhdisteet

Tässä työssä tutkittaviksi yhdisteiksi valittiin sellaisia orgaanisia yhdisteitä, jotka ovat maailmanlaajuisesti käytössä, niiden käyttö- ja valmistusmäärät ovat suuria ja niitä on aiemmissa tutkimuksissa havaittu sekä jätevesistä että muista vesistöistä, jopa juomavedestä (Ternes 1998). Tutkittaviksi lääkeaineiksi valittiin hyvin yleisesti käytetyt tulehduskipulääkkeet diklofenaakki (2-[2-(2,6-dikloorifenyyli)aminofenyyli]etaanihappo), ibuprofeeni (2-[4-(2-metyylipropyyli)fenyyli]propanihappo) ja naprokseeni (2-(6-metoksinaftaleeni-2-yyli)propanihappo), sekä antiepileptinen lääkeaine karbamatsepiini (bentso[b][1]bentsatsepiini-11-karboksamidi). Synteettisistä hajusteista valittiin tarkasteltavaksi HHCb (1,3,4,6,7,8-heksahydro-4,6,6,7,8,8-heksametyylisyklopenta-(g)-2-bentsopyraani) ja lisäksi vielä muoviteollisuuden raaka-aineena käytetty bisfenoli A (4,4'-dihydroksi-2,2-difenyylipropaani). Tutkittavien yhdisteiden tarkemmat tiedot ovat esitettynä taulukossa 1.

1.1.1. Lääkeaineet

Valitut tulehduskipulääkkeet eli antipyreettiset (kuumetta alentava) tai anti-inflammatoriset (tulehdusta lievittävä) analgeetit (kipulääke) (non steroidal anti-inflammatory drugs, NSAID's) ovat maailman laajuisesti yleisimmin käytettyjä lääkeaineita. Tulehduskipulääkkeiden vaikutusmekanismi perustuu niiden kykyyn estää syklo-oksigenaasi(COX)-entsyymin aktiivisuutta prostanoidisynteessissä. Prostanoidit aiheuttavat kipua, kuumetta ja tulehdusta, jonka vuoksi prostanoidisynteessin estymisellä on edellä mainittuja oireita lievittäviä vaikutuksia. (Moilanen ym. 2001)

Diklofenaakkia käytetään yleisimmin tablettina ja iholle levitettävänä kipugeelinä, mutta sitä on saatavilla myös injektioonesteinä ja silmätippoina. Suomessa sitä

käytettiin vuonna 2015 yhteensä noin 814 kg vuorokausiannoksen ollessa 0,1 g (Fimea 2015). Suun kautta käytetystä diklofenaakista noin 65 % eritetään virtsan ja loput noin 35 % prosenttia ulosteiden mukana metaboliatuotteina tai glukuronidikonjugaatteina. Alkuperäisestä annoksesta vain noin 1 % kulkeutuu elimistön läpi muuttumattomana, kun taas puolestaan ulkoisesti käytetystä diklofenaakista vain 6-7 % imeytyy elimistöön ja loput annoksesta huuhtoutuu iholta tai kiinnittyy vaatteisiin. (Zhang ym. 2008, Vieno & Sillanpää 2014)

Ibuprofeeni on Suomen neljänneksi käytetyin lääkeaine, jonka käyttömäärä vuonna 2015 oli 112 tonnia (Fimea 2015). Sitä on saatavilla tabletteina, oraaliliuoksena, jauheena sekä injektionesteenä ja sen vuorokausiannos on 1,2g. Alkuperäisestä annoksesta suurin osa, noin 70–80 % eritetään elimistöstä virtsan mukana, josta noin 15 % on muuntumatonta lähtöainetta tai sen konjugaatteja ja loput erilaisia metaboliatuotteita ja niiden konjugaatteja (Buser ym. 1999, Ternes ym. 2004).

Naprokseeni on kemiallisesti ibuprofeenin kaltainen propionihappojohdannainen, jota käytetään sekä tabletteina että oraaliliuoksena. Sillä on ihmisen elimistössä ibuprofeenia pidempi puoliintumisaika (12–15 h), jonka seurauksena myös sen vaikutusaika on pidempi ja se soveltuu näin ollen paremmin pitkäkestoisen tai kroonisen kivun hoitoon (Moilanen ym. 2001). Naprokseenia käytetään sekä tabletteina että oraaliliuoksena ja sen vuosittainen käyttömäärä Suomessa on noin 5,9 tonnia (Fimea, 2015). Naprokseeni eritetään elimistöstä pääasiassa asyyli-glukuronidi-konjugaatteina (Han & Lee 2017).

Karbamatsepiinia käytetään epilepsian ja kaksisuuntaisen mielialahäiriön maniavaiheen hoidossa, sekä ääreishermosten sairauksien, kuten trigeminusneuralgian (kolmoishermostärky) hoidossa. Se on iminostilbeenin johdos ja sukua trisyklisille masennuslääkkeille (Tuomisto 2001). Sen vaikutusmekanismi perustuu hermosolujen natrium(Na^+)-kanavien salpaukseen, joka vaimentaa aivojen sähköistä toimintaa. (Tuomisto 2001). Kerta-annoksesta noin 72 % imeytyy

elimistöön, jossa karbamatsepiini metaboloituu tehokkaasti ja vain noin 1 % poistuu elimistöstä muuntumattomana. Karbamatsepiinilla on kaksi hyvin tunnettua metaboliittia: CBZ-epoksidi (10,11-dihydro-10,11-epoxycarbamazepine) ja CBZ-dioli (*trans*-10,11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine), joista ensimmäinen on yhtä aktiivinen kuin lähtöaine (Zhang ym. 2008).

Yllä esitettyjen lääkeaineiden on tutkimuksissa havaittu aiheuttavan erilaisia haittavaikutuksia vesieliöissä ja niitä on pystytty mittaamaan pieninä pitoisuuksina luonnonoloissa elävien kalojen kudoksista (Brozinski ym. 2013). Karbamatsepiini ja diklofenaakki ovat näistä yhdisteistä kaikkein haitallisimpia, esimerkiksi Mehinton ym. (2010) tekemässä tutkimuksessa kirjolohia (*Oncorhynchus mykiss*) altistettiin 21 päivän ajan diklofenaakille 0,5-25 µg/l pitoisuuksissa ja jo matalimmassa altistuspitoisuudessa havaittiin munuaisvaurioita. Lääkeaineiden uskotaan olevan enemmän kroonisesti kuin akuutisti toksisia, ja koska ne ovat kehitetty biologisesti aktiivisiksi jo pieninä pitoisuuksina, aiheuttaa ympäristöön kohdistuva jatkuva kuormitus uhan vesieliöille (Ferrari ym. 2003, Fent ym. 2006, Gros ym. 2010).

1.1.2. HHCB ja bisfenoli A

Synteettisiin polysyklisiin myskisiin kuuluva HHCB, kauppanimeltä Galaxolide®, on yleisesti käytetty hajuste, jota on käytetty muun muassa kodin puhdistusaineissa, pyykinpesuaineissa ja kosmetiikkatuotteissa. Synteettiset myskit tuotiin markkinoille 1950-luvulla korvaamaan 1800-lopussa markkinoille tuodut nitromyskiyhdisteet, jotka osoittautuivat erittäin haitallisiksi (Daughton & Ternes 1999). HHCB on paljon käytetty, sillä sen tuoksu on pitkäkestoinen ja sen avulla saadaan peitettyä muiden kemikaalien hajuja. Sitä käytettiin esimerkiksi Yhdysvalloissa vuonna 2008 arviolta 1 600 tonnia. Euroopan unionin (EU) alueella suurin osa (86 %) valmistetusta HHCB:stä käytetään osana hajusteseoksia, joissa

HHCB-osuus on vain noin 2-4 %, sillä tällaiset seokset koostuvat kymmenistä ellei sadoista ainesosista (EPA, 2014).

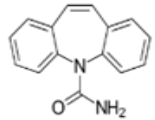
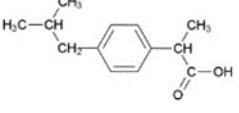
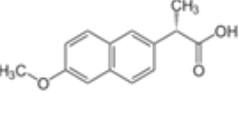
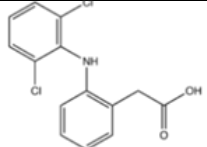
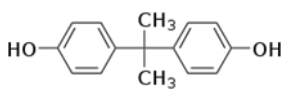
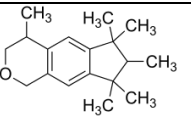
HHCB on biokerääntyvä yhdiste ja tutkimuksissa sen on havaittu aiheuttavan vesieliöille erilaisia haittavaikutuksia. Altistettaessa vesikirppuja (*Daphnia magna*) HHCB:lle, pitoisuuden ollessa 0,2 mg/l niiden lisääntyminen heikentyi 26 % ja pitoisuuden ollessa 0,4 mg/l lisääntyminen oli estynyt kokonaan ja kaikki yksilöt olivat liikuntakyvyttömiä (Balk&Ford 1999). Saman tutkimuksen yhteydessä suoritettiin myös 21 päivän kasvukoe, jossa altistettiin isoaurinkoahvenia (*Lepomis macrochirus*) HHCB:lle pitoisuuksissa 0,1-1,6 mg/l. Pitoisuuden ollessa 0,2 mg/l ja sen yli, alkoi tulla esiin klinisiä haittavaikutuksia, kuten epäsäännöllistä hengitystä ja häiriöitä liikkumisessa. Kuolleisuutta alkoi esiintyä heti suuremmissa pitoisuuksissa ja korkeimmassa pitoisuudessa kuolleisuus oli kahden päivän kuluttua 100 %. HHCB:n epäillään siis olevan mahdollinen hormonihäirikköyhdiste (endocrine disrupting chemical) (Schreurs ym.2004).

Bisfenoli A on polykarbonaattimuovien ja epoksihartsien tärkein lähtöaine ja maailman laajuisesti yksi eniten valmistetuista kemikaaleista. BPA:ta käytetään hyvin yleisesti erilaisissa muovituotteissa, kuten leluissa, urheiluvälineissä ja kertakäyttötuotteissa, kuittipapereissa, säilyke- ja virvoitusjuomatölkkiensä sisäpinnoitteissa sekä vesijohtoverkoston saneerauspinnoitteissa. BPA:n suurten valmistus- ja käyttömäärien vuoksi sitä vapautuu ympäristöön jatkuvasti. BPA on biohajoava, sillä ei ole taipumusta kerääntyä eliöihin tai maaperään ja sen puoliintumisaika on lyhyt, mutta ihmisillä kulutustuotteiden välityksellä tapahtuva jatkuva altistuminen voi aiheuttaa elimistössä kohonneita pitoisuuksia. BPA:ta voi vapautua tuotteista niiden normaalissa käytössä esimerkiksi lämmön tai UV-säteilyn vaikutuksesta. (Vandenberg ym. 2007)

BPA on hormonihäirikköaine, joka on Euroopan komission ja Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston (EPA) mukaan luokiteltu vesieliöille myrkylliseksi tai

kohtalaisen myrkylliseksi yhdisteeksi (Flint ym.2012). BPA:lle altistumisen on tutkimuksissa osoitettu vaikuttavan muun muassa kalojen sukupuolirauhasten kehittymiseen (feminisaatio), mädin tuotantoon ja laatuun, sekä lisääntymiseen (Kang ym. 2001, Lahnsteiner ym. 2005), minkä lisäksi haittavaikutukset voivat kohdistua myös kalojen käyttäytymiseen ja se voi aiheuttaa myös epämuodostumia (Honkanen ym.2004).

Taulukko 1. Tutkittavat yhdisteet, niiden CAS-numerot, molekyyliarakenteet, pKa-vakiot sekä oktanoli/vesi-jakaantumiskertoimet.

Yhdiste	CAS-numero	Molekyyli rakenne	pKa	log Kow
Karbamatsepiini	298-46-4		13,9	2,45
Ibuprofeeni	15687-27-1		4,91	3,97
Naprokseeni	22204-53-1		4,15	3,18
Diklofenaakki	15307-86-5		4,15	4,51
Bisfenoli A	80-05-7		10,29	3,4
HHCB	1222-05-5			6,3

1.2. Tutkittavien yhdisteiden kohtalo jätevedenkäsittelyssä

Jätevedenpuhdistamot käsittelevät niin kotitalouksien, sairaaloiden, hoitolaitosten kuin teollisuudenkin jätevesiä. Puhdistus koostuu yleisesti primaari-, sekundaari- ja tertiäärivaiheista. Primaarivaiheessa jätevedestä poistetaan mekaanisesti kiintoaines ja veteen liukenemattomat aineet sekä suoritetaan kemiallista saostusta käyttämällä esimerkiksi fosfaattia. Sekundaarivaihe on biologista puhdistusta, jossa käytetään aktiivilietettä. Aktiivilietteen bakteerit hajottavat aerobisissa ja/tai anaerobisissa oloissa orgaanista ainesta sekä synteettisiä yhdisteitä. Tertiäärivaiheessa jätevesi voidaan vielä desinfioida käyttämällä esimerkiksi kloorausta, otsonointia tai UV-käsittelyä, mutta esimerkiksi Suomessa tämä vaihe puuttuu vielä suurelta osalta jätevedenpuhdistamoista. Puhdistustehokkuudet saattavat vaihdella suuresti puhdistamoiden välillä. Tämä on seurausta puhdistamoiden erilaisista olosuhteista, kuten lämpötilojen vaihtelusta, virtaaman suuruudesta sekä poikkeavuuksista hydraulisen viipymäajan (HRT = hydraulic retention time) ja aktiivilietekäsittelyn keston (SRT = sludge retention time) suhteen.

Tässä työssä tutkittavista yhdisteistä HHCB on selvästi lipofiilisin eli rasvaliukoisin yhdiste, josta johtuen se saadaan jätevedestä puhdistettua osin jo primaarivaiheessa kiintoaineksen poiston yhteydessä, minkä lisäksi se absorboituu tehokkaasti aktiivilietteeseen (Lee ym. 2010). Sitä on aiemmissa tutkimuksissa mitattu puhdistetusta jätevedestä 1,2–6,1 µg/l ja sen puhdistustehokkuudet ovat olleet korkeat, jopa 90–98% (Chase ym. 2012, Krzeminski ym. 2017).

Ibuprofeenin ja naprokseenin kohdalla merkittävimpana puhdistusmenetelmänä pidetään aktiivilietekäsittelyä. Näiden yhdisteiden pitoisuudet puhdistetussa jätevedessä vaihtelevat suuresti välillä 2–3900 ng/l, minkä lisäksi myös puhdistustehokkuudet vaihtelevat välillä 50–100 % (Vieno ym. 2005, Lindqvist ym. 2005, Zorita ym. 2009, Archer ym. 2017). BPA on myös herkästi biohajoava yhdiste, sen puhdistustehokkuus on noin 80–93 % ja pitoisuudet puhdistetussa

jätevedessä ovat 0,4-1800 ng/l (Clara ym. 2005, Tran ym. 2015). Tutkimuksissa on huomattu, että pidentämällä aktiivilietekäsittelyä BPA saataisiin hajotettua käytännössä kokonaan, sillä pidentämällä käsittelyaikaa 10 päivästä 20 päivään putosi BPA:n pitoisuudet alle määrittämissä rajat (Clara ym. 2005). On kuitenkin syytä muistaa, että todellisuudessa viipymäaika jätevedenpuhdistamoilla on noin 1 vrk, joten kyseinen käsittelyajan pidennys vaatisi myös suuria muutoksia puhdistamoiden tiloihin.

Diklofenaakki ja karbamatsepiini ovat kemiallisten ominaisuuksiensa johdosta koko jätevedenpuhdistusprosessissa hyvin heikosti poistuvia yhdisteitä, sillä ne ovat kestäviä biologista hajotusta vastaan eivätkä sitoudu lietteeseen (Zhang ym. 2008). Diklofenaakin kohdalla puhdistusprosentit ovat 12–65 % ja karbamatsepiinin kohdalla <10 % (Joss ym. 2005, Castiglioni ym. 2006, Gomez ym. 2007, Jelic ym. 2011). Molempien effluenttipitoisuuksissa on paljon vaihtelua, sillä esimerkiksi diklofenaakille alhaisimmat pitoisuudet ovat olleet noin 100 ng/l ja korkeimmat jopa 5,1 µg/l (Stülten ym. 2008, Sari ym. 2014), karbamatsepiinipitoisuuksien ollessa samaa luokkaa (Ternes 1998, Heberer 2002).

1.3. Jäteveden desinfiointi ultraviolettikäsittelyllä

Puhdistettu jätevesi puretaan käsittelyvaiheiden jälkeen vastaanottavaan vesistöön. Jäteveden desinfiointi saattaa olla tarpeen, mikäli vastaanottavalla vesistöllä on esimerkiksi virkistyskäyttöarvoa, sillä jäteveden sisältämät ulosteperäiset bakteerit aiheuttavat riskin terveydelle. Ultravioletti- eli UV-käsittely on tehokas desinfiointimenetelmä, jonka vaikutus perustuu korkeaenergisien säteilyn kykyyn vaurioittaa mikrobien DNA-rakennetta. UV-desinfiointia on käytetty Euroopassa juomavedenvalmistuksessa jo 1980-luvulta lähtien ja sen avulla on voitu korvata muita desinfiointimenetelmiä, kuten klooraus ja otsonointi, joiden yhteydessä veteen vapautuu haitallisia sivutuotteita (Hijnen ym. 2006).

UV-desinfioinnissa käytetään yleensä matalapaineisia elohopealamppuja (LP/UV), jotka emittoivat monokromaattista UV-C-säteilyä aallonpituudella 254 nm. Kyseinen menetelmä on paitsi erittäin tehokas mikrobien inaktivoinnissa, on sen tutkimuksissa havaittu hajottavan myös orgaanisia yhdisteitä, kuten diklofenaakkia ja naprokseenia (Pereira ym. 2007). Tässä työssä yhdisteiden hajoamisesta puhuttaessa tarkoitetaan yhdisteiden muuntumista lähtöaineesta erilaisiksi muuntumistuotteiksi, eikä sillä näin ollen tarkoiteta yhdisteen täydellistä hajoamista lähtöaineesta hiilidioksidiksi (CO₂).

Orgaanisten yhdisteiden käyttäytyminen UV-käsittelyssä on riippuvainen yhdisteen kemiallisista ominaisuuksista, sillä erilaiset sidokset vaativat eri määrän energiaa katketakseen ja valokemiallisten reaktioiden tapahtuminen riippuu yhdisteen taipumuksesta sitoa määrättyä aallonpituutta. Orgaanisen yhdisteen aromaattiset renkaat ja konjugoituneet kaksoissidokset muodostavat niin kutsuttuja kromoforeja eli rakenteita, jotka kykenevät absorboimaan UV-säteilyä (Schwarzenbach ym. 1993, Eriksson ym. 2010). Tutkimuksissa on myös havaittu, että vedenlaadulla on merkittävä vaikutus yhdisteiden valohajoamiseen. Orgaanisen aineksen läsnäolo voi heikentää yhdisteiden hajoamista, sillä orgaaninen aines lisää veden sameutta, joka heikentää säteilyn vaikutusta. Toisaalta sillä voi olla myös hajotusta lisäävä vaikutus, sillä orgaanisen aineen reagoidessa UV-säteilyn kanssa, syntyy reaktiivisia radikaaleja, jotka voivat puolestaan kiihdyttää muiden yhdisteiden hajoamista (Packer ym. 2003, Pereira ym.2007, Salgado ym.2013).

Ali-Juhakkalan jätevedenpuhdistamon käsittelemä jätevesi puretaan puhdistuksen jälkeen Porvoonjokeen. Aluehallintovirasto on 21.2.2011 antamassaan päätöksessä (nro 27/2011/1) velvoittanut Lahti Aqua Oy:n 1.1.2016 alkaen hygienisoimaan puhdistetun jätevetensä ennen sen purkamista vesistöön ja kyseisellä jätevedenpuhdistamolla hygienisointi suoritetaan käyttämällä UV-desinfointimenetelmää. Velvoite koskee niin kutsuttua uimakautta aikavälillä 1.4.–

30.11. Tässä työssä on näin ollen pystytty tutkimaan UV-käsittelyn vaikutusta orgaanisten yhdisteiden hajoamiseen todellisissa olosuhteissa.

2. Aineisto ja menetelmät

Tätä tutkimusta varten haettiin näytteitä Lahdessa, Ali-Juhakkalan jätevedenpuhdistamon luona sijaitsevalta Nikulan tasausaltaalta, jossa UV-käsittelylaitos sijaitsee. Näytteiden esikäsittely sisälsi kiinteäfaasiuuton (solid phase extraction, SPE) ja johdannaisten valmistuksen metylointireagenssilla sekä analysoinnin kaasukromatografi-massaspektrometrillä (GC-MS). Lisäksi suoritettiin laboratoriokokeita sekä jätevedelle, että ultrapuhtaalle vedelle kotitalouskäyttöön suunnatun UV-laitteiston avulla. Nämä näytteet esikäsiteltiin SPE-menetelmällä ja analysoitiin GC-MS:llä sekä lentoaika-analysaattorilla varustetulla kaasukromatografi-massaspektrometrillä (GC-TOF-MS).

2.1. Ali-Juhakkalan jätevedenpuhdistamo

Näytteet haettiin Ali-Juhakkalan jätevedenpuhdistamon yhteydessä sijaitsevalta Nikulan tasausaltaalta viitenä eri ajankohtana syksyn 2016 ja kesän 2017 välisenä aikana. Ali-Juhakkalan jätevedenpuhdistamo sijaitsee Lahdessa, Launeen kaupunginosassa Salpausselän eteläpuolella Porvoonjoen rannalla ja alue kuuluu Porvoonjoen vesistöalueeseen. Puhdistamo on biologis-kemiallinen eli orgaaninen aines hajotetaan biologisesti aktiivilietekäsittelyssä, jota ajetaan nitrifioivana kokonaistypen poistovaatimuksen vuoksi. Fosfori saostetaan käyttämällä kahdenarvoista ferrosulfaattia ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Puhdistamolla käsitellään Salpausselän harjun eteläpuolisen alueen ja Hollolan Salpakankaan jätevedet, minkä lisäksi puhdistamolle tulee teollisuusjätevettä (osuus noin 28 %) ja sakokaivolietteitä. Käsitellyt jätevedet johdetaan puhdistamolta Nikulan tasausaltaaseen, joka sijaitsee puhdistamon kohdalla Porvoonjoen toisella puolella.

Allas on tilavuudeltaan 50 000 m³ ja siihen johdetaan kaupungin alitse kulkevan kalliotunnelin kautta myös Kariniemen puhdistamon käsitellyt jätevedet. Puhdistamoilla käsitellään yhteensä 111 300 asukkaan jätevedet. Tasausaltaalle tulee molemmilta puhdistamoilta käsiteltyä jätevettä yhteensä noin 26 000 m³/vrk (elokuu 2016).

Nikulan tasaalasta jätevesi kulkeutuu UV-käsittelylaitokseen, jossa jätevesi virtaa (keskimäärin 2 500 m³/h) noin kymmenen metriä pitkän tunnelin läpi, jossa sijaitsee kaksi Wedeco Xylem Oy:n UV-moduulia. Moduulit on asetettu veteen 45-asteen kulmassa, metrin etäisyydelle toisistaan. Kummassakin moduulissa on kahdessa rivissä 12 UV-lamppua (yhdessä moduulissa 24, yhteensä 48), yhden lampun teho on 330 W ja käytetty aallonpituus on 254 nm. Yhden lampun pituus on 1,4 m ja halkaisija 5 cm. Lamppuissa on automaattinen puhdistusmenetelmä, sekä OptiDose-kontrollointilaitteisto, joka moduuleissa olevien sensoreiden avulla seuraa jatkuvasti veden sameutta ja virtausnopeutta ja täten automatisoidusti säätelee lamppujen tehokkuutta, jotta voitaisiin mahdollisimman energiatehokkaasti varmistaa riittävä UV-annos mikrobien poistamiseksi. UV-käsittelyn kesto keskimääräisellä virtausnopeudella on noin 2 sekuntia.

Näytteet kerättiin 12. syyskuuta ja 25. lokakuuta 2016 sekä 6. huhtikuuta ja 5. kesäkuuta 2017 ennen ja jälkeen UV-käsittelyn, minkä lisäksi 28. helmikuuta 2017 kerättiin näytteet tasaalasta, sillä UV-käsittely ei ollut käytössä tänä ajankohtana. Näytteet ennen UV-käsittelyä kerättiin laitoksen sisältä, UV-kanavan päällä sijaitsevan luukun kautta näytteenottimella ja jälkeen UV-käsittelyn näytteet kerättiin purkuaukon suulta, juuri ennen veden päätymistä Porvoonjokeen. Näytteet siirrettiin kahteen etanolihuuhteeseen, ruskeaan lasipulloon (2,5 l). Näytettä otettiin yhteen pulloon useammalla nostolla eli kyseessä oli kokoomanäyte noin 2 min ajalta. Näytteenotin huuhdeltiin välissä huolellisesti ionivaihdetulla vedellä. Tasaalasta kerättiin helmikuussa 2017 edellä kuvatulla tavalla 3 x 2,5 l näytteet. Näytteistä mitattiin pH ja lämpötila, jonka jälkeen näytteet siirrettiin pakastimeen (-20 °C) odottamaan jatkokäsittelyä. Helmi-, huhti- ja kesäkuussa 2017 kerätyt

näytteet käsiteltiin 4 vrk:n sisällä näytteenotosta, joten ne säilytettiin kylmiössä (+4 °C). Syksyllä ja talvella kerätyistä näytteistä mitattiin myös orgaanisen aineksen määrä (Total Organic Carbon, TOC) käyttämällä Apollo 9000 Combustion TOC Analyzer-laitetta. Analyysimenetelmänä käytettiin SFS-EN 1484-menetelmää. Mittaustulokset on esitetty taulukossa 2.

2.2. Kemikaalit ja standardiliuokset

Tutkittavista yhdisteistä valmistettiin kantaliuokset standardeja ja spikkaustestejä varten. Diklofenaakki (103,6 ng/μl metanolissa), ibuprofeeni (104,0 ng/μl metanolissa), bisfenoli A (100 ng/μl heksaanissa) ja HHCB (100 ng/μl heksaanissa) sekä niiden sisäiset standardit diklofenaakki-¹³C₆ (100 ng/μl metanolissa), ibuprofeeni-D₃ (100 ng/μl metanolissa), bisfenoli A-D₁₆ (100 ng/μl heksaanissa) ja fenantreeni-D₁₀ (10 ng/μl asetonissa) olivat valmiina liuksina. Naprokseeni ja sen sisäinen standardi naprokseeni-D₃ punnittiin mittapulloihin ja liuotettiin etyyliasetaattiin. Näiden kantaliuosten pitoisuudet olivat 100,4 ng/μl ja 1036 ng/μl. Edellä mainituista kantaliuoksista valmistettiin kussakin työn vaiheessa tarvittavat välilaimennokset joko etyyliasetaattiin tai metanoliin. Tutkittavat yhdisteet oli hankittu Sigma-Aldrichilta (Steinheim, Saksa), poikkeuksena deuteroitu fenantreeni, antraseeni, HHCB ja BPA, jotka oli hankittu Dr. Ehrenstorfer GmbH:lta (Ausbürg, Saksa). Kaikkien tutkittavien yhdisteiden puhtausaste oli ≥98 %. Käytetyt liuottimet ovat peräisin Merck KGaA:lta (Darmstadt, Saksa).

2.2.1. Kalibrointisuora

Kalibrointisuoraa varten valmistettiin kalibrointiliuokset, joissa tutkittavien yhdisteiden pitoisuudet olivat 0, 0,05, 0,1, 0,5, 0,8, 1,0, 1,5 ja 2,0 ng/μl. Kalibrointisuoran jokaiseen pisteeseen lisättiin 0,8 ng/μl sisäisiä standardeja, sekä

saantostandardia, antraseeni-D₁₀, kuhunkin pisteeseen yhtä paljon kuin tutkittavia yhdisteitäkin, paitsi suurimpaan pitoisuuteen saantostandardia ei lisätty. Liuokset valmistettiin käyttämällä Hamilton-ruiskuja ja pulloon lisättiin tarvittava määrä etyyliasetaattia halutun tilavuuden (1 ml) saavuttamiseksi. Kunkin standardipisteen pitoisuus valmistettiin kaksinkertaisena ottaen huomioon, että analyysiä varten jokaista liuosta siirrettiin 50 µl inserttiin, johon lisättiin 50 µl TMSH (trimetylsulfonium hydroxide)-metylointireagenssia (Sigma Aldrich, Steinheim, Saksa), sekoitettiin ja lämmitettiin 50 °C 10 min ajan. Näytteet analysoitiin GC-MS:llä.

2.3. Näytteenkäsittely ja kiinteäfaasiuuttomenetelmä (SPE)

Näytteitä siirrettiin 200 ml ruskeisiin lasipulloihin siten, että kustakin jätevedestä tehtiin kolme rinnakkaista näytettä. Lisäksi valmistettiin nollanäyte ultrapuhtaaseen veteen. Näytteisiin lisättiin 200 ng sisäisiä standardeja, jonka jälkeen pullo asetettiin magneettisekoittajaan 1 h ajaksi. Tämän jälkeen näytteet uutettiin kiinteäfaasiuuttomenetelmällä (SPE) ja analysoitiin GC-MS:llä. Käytetty SPE-menetelmä on MOTREM-projektissa kehitetty esikäsittelymenetelmä jätevesinäytteille. Kaikissa näytteenkäsittelyvaiheissa käytössä olleet astiat olivat etanolihuuhdeltuja, eikä muoviasioita käytetty, sillä ne saattavat sisältää BPA:ta. Analyyttien lisäykset suoritettiin Hamilton-lasiruiskuja käyttäen, jotka puhdistettiin huolellisesti jokaisen käyttökerran välissä käyttämällä 50:50-metanoli/vesiseosta, ultrapuhdasta vettä sekä asetonia. Lisäksi näytteiden siirtämisessä näyteastiasta toiseen käytettiin apuna lasisia pasteur-pipettejä.

2.3.1 Kiinteäfaasiuutto (SPE)

Näytteille suoritettiin kiinteäfaasiuutto käyttämällä Oasis HLB SPE (500 mg)-patruunoita. Patruunoiden sorbentin pinnalle asetettiin pieni määrä silyloitua lasivillaa estämään sorbentin tukkeutumista, sillä näytteitä ei suodatettu ennen uuttoja. Tämän jälkeen patruunat kunnostettiin 4 ml metanolilla ja 2 x 4 ml ultrapuhtaalla vedellä huolehtien, ettei sorbentti pääse kuivumaan ennen näytteensyöttöä. Näytepullot yhdistettiin patruunoihin Teflon-putkien välityksellä ja näyte siirrettiin patruunoihin käyttämällä vakuumpumppua virtausnopeuden ollessa noin 5 ml/min. Näytepullojen tyhjennyttyä ne huuhdeltiin 4 ml ultrapuhtaalla vedellä, kaadettiin patruunaan ja tämä toistettiin. Lopuksi patruunat huuhdeltiin vielä 2 x 4 ml 5 % - metanoli/vesiseoksella ja kuivattiin vakuumilla noin 2 h ajan.

Patruunoiden kuivuttua näytteet eluoiitiin Kimax-putkiin käyttämällä ensin 3 x 4 ml etyyliasetaattia, jonka jälkeen asetettiin uudet Kimax-putket ja eluoiitiin patruunat 3 x 4 ml metanolilla. Eluoinnissa käytettiin kahta liuotinta, jotta kaikki tutkittavat yhdisteet saatiin eluoitua patruunoista ulos. Ensimmäisen 4 ml etyyliasetaattiliuoksen jälkeen patruunan sorbentin annettiin kastua ja SPE-laitteiston hana suljettiin 5 min ajaksi. Tämän jälkeen eluointi suoritettiin loppuun mahdollisimman hitaasti. Eluoinnin jälkeen metanolissa olevat näytteet haihdutettiin typpivirran alla kuiviin ja etyyliasetaatissa olevat näytteet haihdutettiin noin 100 µl tilavuuteen. Etyyliasetaattinäyte siirrettiin pasteuripipetillä metanolinäyteputkeen, jonka jälkeen putki huuhdeltiin vielä pienellä määrällä etyyliasetaattia ja siirrettiin metanolinäyteputkeen. Putkeen, johon näytteet oli yhdistetty, lisättiin 50 µl TMSH- metylointireagenssia (trimethylsulfoniumhydroxide), sekoitettiin hyvin ja lämmitettiin 50 °C 10 min ajan. Lopuksi näytteisiin lisättiin 200 ng antraseeni-D₁₀ saantostandardia, jonka jälkeen näytteet siirrettiin insertteihin ja analysoitiin GC-MS:llä.

2.3.2. Derivaatan eli johdannaisen valmistus

Kaasukromatografisia analyysimenetelmiä käytettäessä tutkittavien yhdisteiden tulee olla helposti haihtuvia. Yhdisteet, joissa on aktiivisia vetyä sisältäviä funktionaalisia ryhmiä kuten -OH, -NH₂ ja -COOH, ovat haastavia analysoitavia GC-menetelmillä, sillä tällaisilla ryhmillä on taipumus muodostaa vetysidoksia, joka taas puolestaan heikentää niiden haihtuvuutta. Derivatisoinnin avulla yhdisteen kemiallinen rakenne muuttuu siten, että se saadaan analysoitua halutulla tekniikalla, minkä lisäksi se vähentää yhdisteiden adsorptioita laitteeseen, voimistaa detektorivastetta ja parantaa pikkien erottumista. (Orata 2012)

Standardiliuoksista valmistettuja testinäytteitä analysoidessa havaittiin, että tutkittavat yhdisteet, lukuun ottamatta HHCB, on derivatisoitava, jotta tarvittavat analyysit voitaisiin suorittaa GC-MS:llä. Näin ollen kaikkiin kalibrointiliuoksiin ja näytteisiin lisättiin juuri ennen analyysiä TMSH-metylointireagenssia, joka aiheuttaa sen, että tutkittavien yhdisteiden hydroksyyli- ja karboksyyli-ryhmien aktiiviset vedyt korvautuvat metyyli-ryhmällä (CH₃).

2.4. UV-lamppukokeet laboratoriossa

Selvittääksemme UVC-säteilyn tehoa orgaanisten yhdisteiden hajotuksessa tarkemmin, saimme Wetec Finland Oy:ltä lahjoituksena UV-laitteen laboriokokeita varten. Kyseinen laite on suunniteltu kotitalouksille liitettäväksi juomavesiputkeen virtaavan veden desinfioimiseksi. Tässä työssä laboriokokeet suoritettiin seisovalla vedellä. Laitteen ulkomitat ovat 6,5 x 15,5 x 35,5 cm, läpivirtaus max. 450 l/h ja tilavuus 300 ml. Lamppu on matalapaineinen UV-lamppu, jonka teho on 6 W ja käytetty aallonpituus 253,7 nm. Lampun pituus on 21 cm ja halkaisija 1,8 cm.

2.4.1. Jätevesinäytteet

Ensimmäinen koe suoritettiin lisäämällä UV-laitteeseen 300 ml helmikuussa 2017 haettua tasausaltaan vettä, jonka jälkeen laite kytkettiin päälle valittujen kontaktiakojen ajaksi ja tämän jälkeen otettiin 200 ml näyte etanolihuuhdeltuun, ruskeaan lasipulloon. Kontaktiajat olivat 2, 5, 12, 25 ja 35 s, minkä lisäksi valmistettiin näyte ilman UV-käsittelyä lähtötilanteen selvittämiseksi. Kontaktiajat valikoitiin Pereiran ym. (2007) suorittamien tutkimusten pohjalta laskemalla ensin suuntaa antava UV-annos soveltamalla kaavoja 1 ja 2. Laskuissa ei ole huomioitu veden läpäisevyyttä, koska sitä ei tämän työn yhteydessä mitattu ja tästä syystä UV-annokset olivat vain suuntaa antavia. Näytteisiin lisättiin 200 ng sisäisiä standardeja, jonka jälkeen ne asetettiin 1 h ajaksi magneettisekoittajaan ja käsiteltiin samalla tavalla kuin edellä kuvatut puhdistamonäytteet ja analysoitiin GC-MS:llä.

$$I = P/A \quad (1)$$

missä I = intensiteetti (W/cm²)

P = teho (W)

A = pinta-ala (cm²)

$$\text{UV-annos} = (I/\text{UVT}) \cdot t \quad (2)$$

missä I = intensiteetti (J/s cm²)

UVT = veden läpäisevyys

t = altistusaika

Toinen koe suoritettiin samalla tavalla, mutta kokeessa käytettiin eri kontaktiakoja, jotka johdettiin ensimmäisen kokeen tuloksien pohjalta lasketuista puoliintumisajoista, jotka laskettiin käyttämällä kaavaa 3. Tässä kokeessa altistusajat olivat 12, 30, 60, 100, 160, 230, 460 ja 690 s.

$$t_{1/2} = t \ln 2 / \ln(N_0/N_t) \quad (3)$$

missä $t_{1/2}$ = puoliintumisaika (s)

t = aika (s)

C_0 = tutkittavan yhdisteen alkuperäinen määrä (ng/l)

C_t = tutkittavan yhdisteen määrä ajan hetkellä t (ng/l)

2.4.2. Ultrapuhtaaseen veteen tehdyt näytteet

UV-käsittelyn tehokkuutta orgaanisten yhdisteiden hajottamisessa tutkittiin myös lisäämällä tutkittavia yhdisteitä tunnetussa pitoisuudessa ultrapuhtaaseen veteen. Diklofeenakin hajoamisen oletettiin olevan tehokkainta, joten tehtiin kaksi näytesarjaa, joista toisen sarjan näytteisiin lisättiin pelkästään diklofenaakkia ja toisiin näytteisiin muut tutkittavat yhdisteet. Lisättävät pitoisuudet valittiin vastaamaan todellisia jäteveden sisältämiä pitoisuuksia.

Etanoliuuhdeltuihin lasipulloihin (12 kpl) lisättiin 300 ml ultrapuhdasta vettä, jonka jälkeen kuuteen pulloon lisättiin 250 ng diklofenaakkia. Loppuihin pulloihin lisättiin muut tutkittavat yhdisteet siten, että naprokseenin määrä näytteissä oli 100 ng ja ibuprofeenin, bisfenoli A:n ja HHCB:n määrät 30 ng. Näytteet asetettiin magneettisekoittajaan 1 h ajaksi, jonka jälkeen suoritettiin UV-lamppukoe samalla tavalla kuin edellä kuvattu jätevesinäytteiden kohdalla. Kontaktiajat olivat 12, 30, 60, 180 ja 360 s, minkä lisäksi molemmista sarjoista otettiin näytteet ilman UV-käsittelyä lähtötilanteen selvittämiseksi. Tämän jälkeen diklofenaakkinäytteisiin lisättiin 250 ng sen sisäistä standardia ja muihin näytteisiin 200 ng kyseisten yhdisteiden sisäisiä standardeja. Näytteet asetettiin magneettisekoittajaan 1 h ajaksi, jonka jälkeen ne uutettiin aiemmin kuvatun SPE-menetelmän mukaisesti. Saantostandardin lisäyksen jälkeen näytteet jaettiin kahteen osaan, joista toiset

analysoitiin GC-MS:llä ja toiset GC-TOF-MS:llä hajoamistuotteiden havaitsemiseksi.

2.5. Kaasukromatografi-massaspektrometriaanalyysit

Standardi- ja kalibrintiliuokset sekä kaikki näytteet analysoitiin GC-MS:llä, minkä lisäksi osa UV-lamppukokeen näytteistä analysoitiin käyttämällä GC-TOF-MS:a.

2.5.1. GC-MS-menetelmä

Kaikki tässä työssä valmistetut näytteet sekä standardi- ja kalibrintiliuokset analysoitiin käyttämällä GCMS-QP2010Ultra kaasukromatografi-massaspektrometriä (Shimadzu Corporation, Kioto, Japani), jossa on AOC-20S automaattinen injektorilla (Shimadzu Corporation, Kioto, Japani). Kolonnina käytettiin Phenomenexin ZB-5MS (pituus 30 m, sisähalkaisija 0,25 mm ja faasin paksuus 0,25 µm) kapillaarikolonnin ja kantajakaasuna heliumia virtausnopeudella 1 ml/min. Näytteensyöttö tapahtui splitless-injektorilla, injektiotilavuus oli 1,0 µl ja injektorin lämpötila 280 °C. Alkutilanteessa kolonnin lämpötila oli 60 °C, jossa se pidettiin 1 min ajan. Tämän jälkeen lämpötilaa nostettiin 10 °C/min aina 320 °C asti, jossa se pidettiin 5 min ajan. Näytteet ajettiin käyttämällä SIM (single ion monitoring)-menetelmää.

Tutkittavat yhdisteet tunnistettiin kunkin yhdisteen kvantitointimassan sekä yleensä kahden referenssimassan perusteella (taulukko 2). Referenssi-ionien m/z-arvoille oli asetettu intensiteettisuhde, joka tuli saavuttaa hyväksytysti. Lisäksi yhdisteiden tunnistamiseen käytettiin kullekin yhdisteelle ominaista retentioaikaa. Kullekin yhdisteelle asetettiin määrittärajaksi (LOQ eli limit of quantification) sellainen pitoisuus, jossa signaali/kohina-suhde oli 10 (taulukko 4).

Taulukko 2. Tutkittavien yhdisteiden tunnistamisessa käytetyt kullekin yhdisteelle tyypilliset retentioajat (min), molekyyli- ja referenssimassat (m/z).

Yhdiste	Retentioaika	Molekyyli- ja referenssimassa	Kvantitointimassa	Referenssimassat
Diklofenaakki	19.845	309	214	242, 309
Ibuprofeeni	12.750	220	161	177, 220
Naprokseeni	18.031	244	185	244
HHCB	16.281	258	243	213, 258
BPA	18.489	256	241	242, 256
Karbamatsepiini	21.090	236	193	165, 236
CBZ-iminostilbeeni	17.785	193	193	165

2.5.2. GC-TOF-MS-menetelmä

Diklofenaakille suoritettuna hajoamiskokeen näytteet analysoitiin käyttämällä GCT Premier kaasukromatografi-lentoaika-massaspektrometriä (MicromassMS Technologies, Manchester, UK), jossa on GC Pal automaattinen injektor (CTC Analytics, Zwingen, Sveitsi). Kolonnina käytettiin Phenomenexin ZB-5MS (pituus 60 m, sisähalkaisija 0,25 mm ja faasin paksuus 0,25 µm) kapillaarikolonna ja kantajakaasuna heliumia virtausnopeudella 1 ml/min. Näytteensyöttö tapahtui splitless-injektorilla ja injektio-tilavuus oli 1,0 µl. Injektorin lämpötila oli 300 °C, ionilähteen 230 °C ja siirtolinjan 280 °C. Alkutilanteessa kolonnin lämpötila oli 40 °C, jota nostettiin jatkuvasti aina 310 °C asti. Näytteet ajettiin käyttämällä scan-moodia, jossa massoja kerättiin väliltä m/z 50–1000.

Analyysistä saatu aineisto käsiteltiin käyttämällä Chromalynx XS-ohjelmaa, joka on MassLynx V4.1.-ohjelmiston (Waters Inc.) piikin tunnistus eli dekonvoluutio-ohjelma. Saatua massaspektrejä verrattiin kaupallisen NIST08- kirjaston referenssispektreihin.

2.6. Analyysimenetelmän validointi

Ennen varsinaisten näytteiden käsittelyä ja analysointia suoritettiin saantokoe, jonka avulla pyrittiin varmistamaan analyysimenetelmän kaikkien vaiheiden toimivuus tutkittavien yhdisteiden kohdalla. Koe suoritettiin lisäämällä syyskuussa 2016 haettuun jäteveeten tutkittavia yhdisteitä kolmessa eri pitoisuudessa: 0,5, 1,0 ja 2,0 mg/l. Jokaisesta pitoisuudesta valmistettiin kaksi rinnakkaista näytettä, joiden avulla pystyttiin arvioimaan analyysin toistettavuutta. Jäteveden sisältämän taustapitoisuuden selvittämiseksi valmistettiin myös kaksi rinnakkaista jätevesinäytettä ilman tutkittavien yhdisteiden lisäystä. Lisäksi valmistettiin nollanäyte ultrapuurtaaseen veteen. Koe suoritettiin ottamalla 200 ml jätevettä näytettä kohden etanolihuuhdeltuihin, ruskeisiin lasipulloihin, joihin lisättiin tutkittavia yhdisteitä edellä mainituissa pitoisuuksissa, sekä 200 ng sisäisiä standardeja. Tämän jälkeen näytepullot asetettiin magneettisekoittajaan 1 h ajaksi, uutettiin SPE-menetelmällä ja analysoitiin GC-MS:llä. Koe suoritettiin ensin käyttämällä eluointivaiheessa pelkästään metanolia ja toisella kerralla sekä metanolia että etyyliasetaattia, jotta kaikki tutkittavat yhdisteet saataisiin onnistuneesti analysoitua. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 4.

2.7. Laadunvarmistus ja pitoisuuksien määrittäminen

Näytteistä valmistettiin vähintään kaksi rinnakkaista näytettä, joiden avulla pystyttiin seuraamaan analyysin toistettavuutta. UV-lamppukokeiden näytteistä ei kuitenkaan valmistettu rinnakkaisia näytteitä, koska näytteiden lukumäärät olivat riittävän suuria siihen, että selvästi poikkeava tulos voitaisiin jättää huomioitua ilman, että se vaikuttaisi tutkimuksen tulokseen. Lisäksi muiden analyysien tulosten perusteella analyysiä voitiin pitää toistettavana.

Jokaista näytesarjaa kohden valmistettiin myös nollanäyte ultrapuhtaaseen veteen. Nollanäytteet käsiteltiin muiden näytteiden tavoin ja niiden avulla pyrittiin takaamaan käytettyjen kemikaalien ja työskentelyvälineiden puhtaus. Nollanäytteiden pitoisuudet on huomioitu tuloksien laskennassa.

Tutkittavien yhdisteiden pitoisuudet määritettiin käyttämällä apuna kullekin yhdisteelle omaa sisäistä standardia, pois lukien karbamatsepiini. Tässä työssä karbamatsepiinin pitoisuudet on määritetty semikvantitatiivisesti toisen yhdisteen (HHCb) kalibrointia käyttäen. Sisäisen standardin avulla poistetaan näytteen esikäsittelyssä tapahtuva näytehävikki, sekä analyysilaitteesta johtuvat mittausepävarmuudet. Lisäksi sisäisen standardin saantoa tarkasteltiin juuri ennen analyysia lisätyn saantostandardin, antraseeni-D₁₀, avulla (taulukko 4).

3. Tulokset

Jätevesinäytteiden lämpötila vaihteli vuodenajan mukaan 9-20 °C välillä. Kylmintä vesi oli helmi- ja huhtikuussa 2017 ja lämpimintä syyskuussa 2016. Näytteiden pH-arvot olivat kaikkina ajanhetkinä hyvin lähellä neutraalia ja toisiaan. Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC) mitattiin syys-, loka- ja helmikuun näytteistä ja tulokset olivat muuten lähellä toisiaan, mutta lokakuun UV-käsittelyn jälkeen otetussa näytteessä pitoisuus oli hieman muita korkeampi. Tämä saattoi olla seurausta juuri kohdalle osuneesta orgaanisesta aineksestä, eikä poikkeavalla tuloksella ole tutkimuksen kannalta merkitystä. Tarkasteltujen parametrien tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Jätevesinäytteiden lämpötila (°C), pH ja TOC-pitoisuudet (mg/l, keskiarvo n=3) eri ajankohdilta kaikista näytteenottokohdista (kuukasi/vuosi).

Ajankohta	Lämpötila	pH	TOC (mg/l)
Ennen UV 9/16	20	6,9	12,4
Jälkeen UV 9/16	20	7,1	11,9
Ennen UV 10/16	14	6,7	9,6
Jälkeen UV 10/16	14	6,7	16,6
Tasausallas 2/17	9	6,9	11,9
Ennen UV 4/17	9	6,8	-
Jälkeen UV 4/17	9	6,7	-
Ennen UV 6/17	15	6,8	-
Jälkeen UV 6/17	15	6,8	-

3.1. Analyysimenetelmän validoinnin tulokset

Analyysimenetelmän soveltuvuutta testattiin lisäämällä tutkittuja yhdisteitä jäteveteen tunnetussa pitoisuudessa, jonka jälkeen näytteet käsiteltiin muiden näytteiden tavoin ja analysoitiin GC-MS:llä. Ensimmäisen testin tulokset olivat muiden, paitsi HHCB:n kohdalla onnistuneita, sillä saantoprosentit olivat lääkeaineille ja BPA:lle yli 90 %. Ensimmäisessä testissä analyytit eluoiitiin patruunoista käyttämällä metanolia, joka poolisena liuottimena ei soveltunut HHCB:n eluointiin. Tästä syystä menetelmän testaus suoritettiin vielä toisen kerran ja metanolin lisäksi patruunat eluoiitiin myös etyyliasetaatilla, jolloin HHCB ja sen sisäisenä standardina käytetty fenantreeni-D₁₀ saatiin myös onnistuneesti analysoitua. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 4. Karbamatsepiinin osalta tulokset puuttuvat, sillä analyysimenetelmä ei toiminut kyseiselle yhdisteelle, sillä sen havaittiin hajoavan analyysin aikana iminostilbeeniksi todennäköisesti injektorin korkean lämpötilan vuoksi (Kosjek ym. 2009). Analyysejä pidetään yleisesti hyväksytyinä, jos saantoprosentit ovat välillä 70–120 %.

Diklofenaakin kohdalla saantostandardin saantoprosentit nousivat poikkeuksellisen korkeiksi ja tuloksia tarkasteltaessa huomattiin, että sekä diklofenaakin, että sen

sisäisen standardin (diklofenaakki-¹³C₆) piikkien pinta-alat kasvoivat näytesarjan edessä ja tästä syystä saantostandardi antraseeni-D₁₀ antoi vääristyneen tuloksen eli niin sanotusti liian hyvän saannon. Samasta syystä johtuen kyseisen yhdisteen määrittämisraja (LOQ) on selvästi muita yhdisteitä korkeampi. Kyseinen ilmiö tapahtui jokaisen näytesarjan kohdalla täysin samalla tavalla sekä tutkittavalle yhdisteelle, että sen sisäiselle standardille, joka on kemiallisesti samankaltainen yhdiste. Koska molemmat yhdisteet käyttäytyivät samalla tavalla, voitiin todeta, ettei diklofenaakin analysoinnissa ole ongelmia ja kehitetty analyysimenetelmä on sille soveltuva. Tarkasteltuamme tuloksia tarkoin, tulimme siihen tulokseen, että tämä ilmiö oli seurausta siitä, että tutkittavan yhdisteen metyloituminen eteni ensimmäisenä ja viimeisenä analysoitujen näytteiden välillä ja antoi tästä syystä myöhemmin analysoiduille näytteille suuremman piikin.

Taulukko 4. Saantotestien tulokset saantoprosenteina (keskiarvo n=8) sekä sisäisten standardien saantoprosentit (keskiarvo ± keskihajonta, n=31) ja määrittämisrajat (ng/l, limit of quantification, LOQ) tutkittaville yhdisteille.

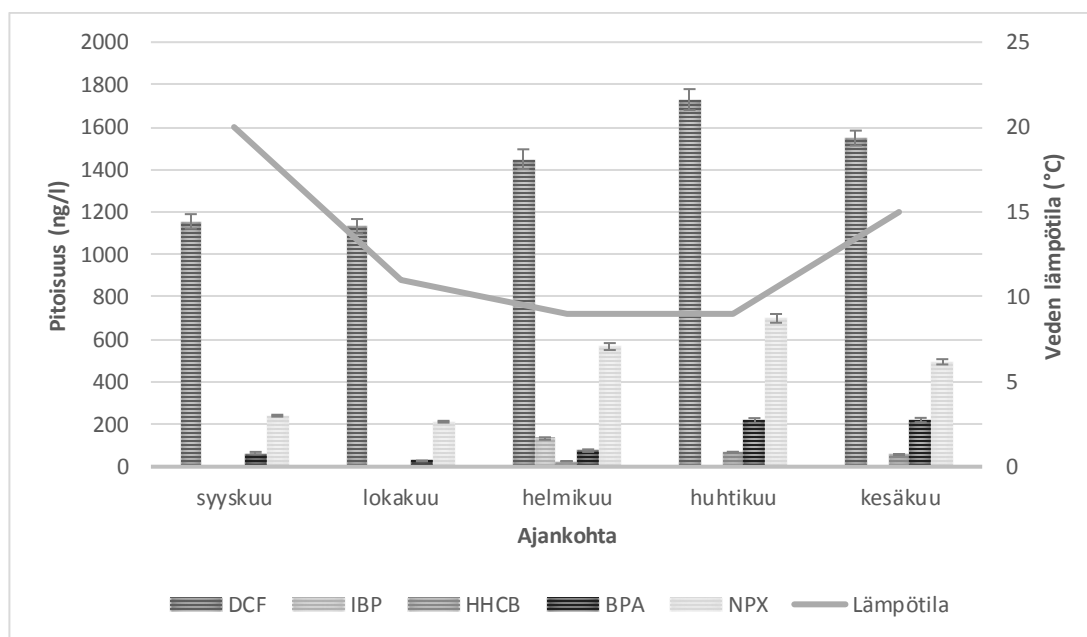
Yhdiste	Saantotesti %	Sisäisen standardin saanto %	LOQ (ng/l)
Diklofenaakki	93	485 ±200	145
Ibuprofeeni	96	109 ±25	25
Naprokseeni	90	116 ±25	30
HHCB	93	91 ±24	5
BPA	95	102 ±28	25

3.2. Jätevedenpuhdistamon UV-käsittelyn vaikutus tutkittaviin yhdisteisiin

Nikulan tasausaltaan luona sijaitsevalta UV-käsittelylaitokselta kerättiin näytteet ennen ja jälkeen käsittelyn neljänä eri ajan kohtana syyskuun 2016 ja kesäkuun 2017 välisenä aikana. Helmikuussa 2017 näytteet kerättiin pelkästään tasausaltaasta, sillä UV-käsittelylaitos on käytössä vain 1.4.–30.11. välisenä aikana.

3.2.1. Lääkeaineiden pitoisuudet

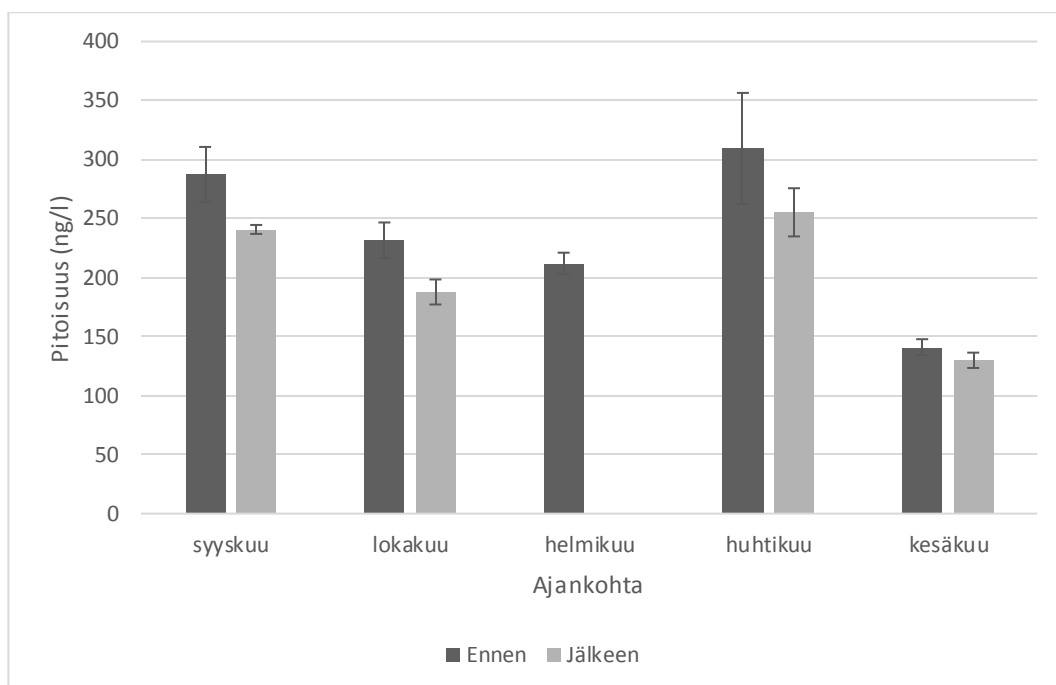
Tutkittavista lääkeaineista korkeimmat pitoisuudet olivat diklofenaakilla kaikkina ajankohtina. Korkein pitoisuus mitattiin huhtikuussa 2017 ennen UV-käsittelyä, jolloin diklofenaakin pitoisuus oli 1820 ng/l ja matalin pitoisuus (1160 ng/l) oli syyskuussa 2016 UV-käsittelyn jälkeen. Naprokseenin pitoisuudet vaihtelivat välillä 175–699 ng/l ja korkein pitoisuus mitattiin UV-käsittelyn jälkeen huhtikuussa 2017, kun taas matalin pitoisuus mitattiin lokakuussa 2016 ennen UV-käsittelyä. Ibuprofeenin pitoisuudet jäivät alle määritysrajan kaikkina muina ajankohtina paitsi helmikuussa, jolloin näytteet otettiin pelkästään tasausaltaasta. Tuolloin ibuprofeenin pitoisuus oli 133 ng/l. Kuvassa 1 on esitetty tarkemmin tutkittavien yhdisteiden pitoisuudet vuodenaikaisvaihteluna.



Kuva 1. Tutkittavien yhdisteiden pitoisuudet (ng/l, keskiarvo ± keskihajonta, n=3) ennen UV-käsittelyä sekä jäteveden lämpötila (°C) eri ajanhetkinä.

Karbamatsepiinin pitoisuudet ennen ja jälkeen UV-käsittelyn on esitetty kuvassa 2. Tämän yhdisteen pitoisuudet on määritetty semikvantitatiivisesti hyödyntäen HHCb:n kalibrointisuoraa. Tähän päädyttiin, koska menetelmänkehitysvaiheessa

standardiliuoksia analysoitaessa havaittiin sekä karbamatsepiinin, että sen deuteroidun sisäisen standardin muodostavan analyysissä itse tutkittavan yhdisteen lisäksi iminostilbeenä, jonka johdannainen karbamatsepiini on. Tämä on todennäköisesti seurausta injektorin korkeasta lämpötilasta (Kosjek ym. 2009). Tästä ongelmasta johtuen en pystynyt valmistamaan karbamatsepiinille kalibrointisuoraa ja näin ollen päädyin HHCB:n kalibrointisuoran käyttöön. Tuloksissa on laskettu yhteen iminostilbeenin ja karbamatsepiinin ainemäärät (mol), jotka muutettiin karbamatsepiinin massaksi ja lopulta vielä pitoisuudeksi.



Kuva 2. Karbamatsepiinin semikvantitatiiviset pitoisuudet (ng/l, keskiarvo ± keskihajonta, n=3) ennen ja jälkeen UV-käsittelyn kaikkina näytteenottohetkinä.

Karbamatsepiinin pitoisuus oli diklofenaakin ja naprokseenin tavoin korkein (309 ng/l) huhtikuun näytteissä, jotka oli kerätty ennen UV-käsittelyä (taulukko 5). Matalimmat pitoisuudet olivat kesäkuun näytteissä, jotka ennen ja jälkeen käsittelyn olivat 141 ja 130 ng/l. Karbamatsepiinin ja diklofenaakin pitoisuudet pienenevät UV-käsittelyssä jokaisena ajankohtana. Karbamatsepiinin kohdalla pitoisuuden lasku kaikkina ajankohtina oli seurausta iminostilbeenin hajoamisesta,

sillä itse karbamatsepiinin pitoisuus pysyi melko muuttumattomana UV-käsittelyssä. Suurin prosentuaalinen ero oli lokakuun 2016 näytteissä, jolloin käsittelyn jälkeen mitatut pitoisuudet olivat laskeneet 19 % karbamatsepiinilla ja diklofenaakilla 14 %. Naprokseenin kohdalla pitoisuus pieneni käsittelyn aikana vain kesäkuun näytteissä; muina ajankohtina pitoisuudet puolestaan nousivat (taulukko 5). Lokakuun näytteissä käsittelyn jälkeen mitattu pitoisuus oli 21 % korkeampi, kuin ennen käsittelyä.

Taulukko 5. Ennen ja jälkeen UV-käsittelyn kerättyjen näytteiden pitoisuudet (ng/l, keskiarvo n=3), sekä pitoisuuksien muutos prosentteina.

Yhdiste	Syyskuu, 2016			Lokakuu, 2016			Huhtikuu, 2017			Kesäkuu, 2017		
	Ennen	Jälkeen	%-ero	Ennen	Jälkeen	%-ero	Ennen	Jälkeen	%-ero	Ennen	Jälkeen	%-ero
Diklofenaakki	1250	1160	-7	1320	1130	-14	1820	1730	-5	1680	1510	-10
Ibuprofeeni	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ	<LOQ	-
Naprokseeni	226	240	6	175	212	21	693	699	1	485	460	-5
Karbamatsepiini	287	241	-16	232	188	-19	309	255	-17	141	130	-8
Bisfenoli A	46	64	40	38	27	-29	214	218	2	186	188	1
HHCB	<LOQ	<LOQ		<LOQ	<LOQ	-	65	68	5	36	33	-8

3.2.2. HHCB:n ja BPA:n pitoisuudet

Syys- ja lokakuun 2016 näytteissä HHCB-pitoisuudet jäivät alle määritysrajan. Muina ajankohtina pitoisuudet vaihtelivat 33–68 ng/l välillä ja korkein pitoisuus mitattiin huhtikuussa 2017 UV-käsittelyn jälkeen otetuista näytteistä. UV-käsittelyn vaikutukset pitoisuuksiin olivat pieniä, huhtikuussa pitoisuus nousi 4 % ja kesäkuussa laski 8 %. BPA-pitoisuudet vaihtelivat välillä 27–188 ng/l, pienin pitoisuus mitattiin lokakuussa UV-käsittelyn jälkeen ja korkein kesäkuussa käsittelyn jälkeen. Lokakuun ennen ja jälkeen käsittelyn kerättyjen näytteiden

välinen pitoisuusero oli 29 %, kun puolestaan syyskuun näytteissä BPA:n pitoisuus oli 40 % korkeampi. Muina ajankohtina muutokset olivat hyvin pieniä.

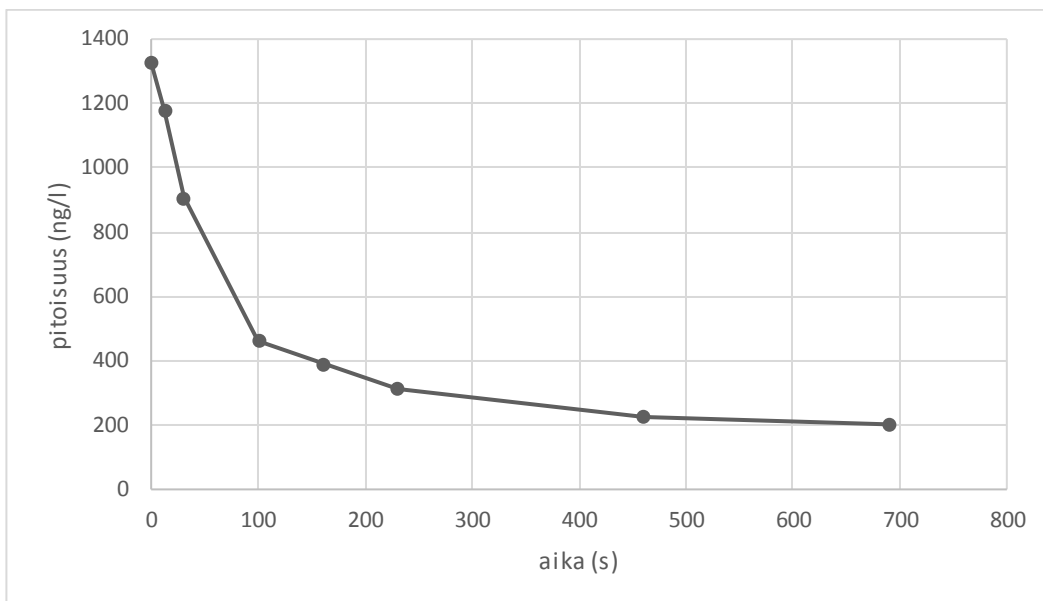
3.3. UV-lamppukokeet laboratoriossa

Puhdistamonäytteiden lisäksi laboratorio-oloissa suoritettiin UV-lamppukokeita käyttäen sekä puhdistettua jätevettä, että ultrapuhdasta vettä, johon lisättiin tutkittavia yhdisteitä.

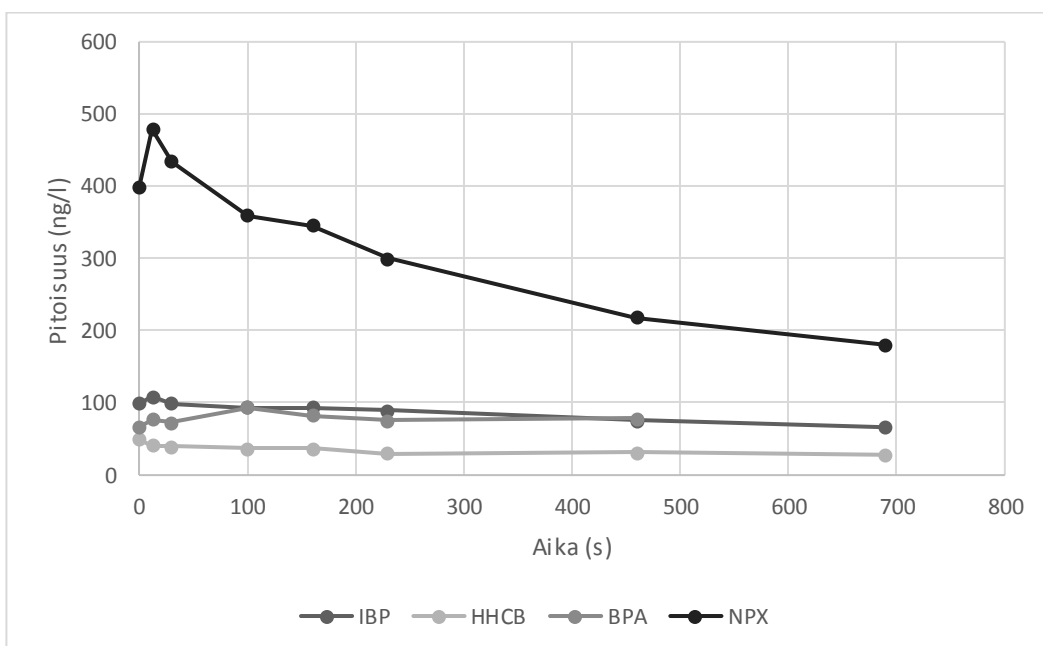
3.3.1. Jätevesinäytteet

Ensimmäisessä kokeessa puhdistetusta jätevedestä otettuja näytteitä säteilytettiin 2-35 s ajan. Pisimmän säteilytysajan jälkeen diklofenaakin pitoisuus oli pienentynyt 39 %, muiden yhdisteiden kohdalla pitoisuus oli laskenut seuraavasti: ibuprofeeni 10 %, naprokseeni 9 %, HHCB 17 % ja bisfenoli A 21 %.

Toisessa kokeessa säteilytysaika pidennettiin ja näytteitä säteilytettiin 12–690 s. Diklofenaakin pitoisuus pieneni pisimmän säteilytyksen aikana 85 % (kuva 3.). Naprokseenin kohdalla havaittiin pisimmän säteilytysajan jälkeen pitoisuuden laskeneen 55 %, ibuprofeenin 34 % ja HHCB:n 43 % (kuva 4). BPA:n kohdalla pisimmän säteilytysajan näyte oli todennäköisesti kontaminoitunut, sillä siinä pitoisuus oli kasvanut 120 % lähtötilanteen pitoisuuteen verrattuna, joten viimeisen ajanhetken tulos on jätetty pois kuvaajasta.



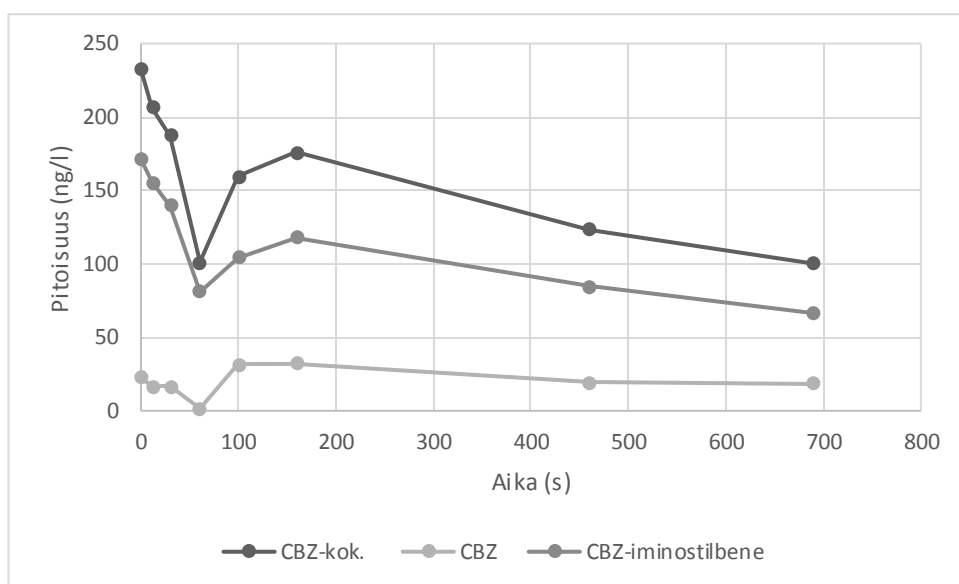
Kuva 3. Diklofenaakin pitoisuuden (ng/l) muutos jätevesinäytteiden UV-säteilytyksessä.



Kuva 4. Ibuprofeenin, HHCb:n, bisfenoli A:n ja naprokseenin pitoisuuksien (ng/l) muutokset UV-säteilytyksessä.

Karbamatsepiinin tulokset on esitetty omassa kuvassaan (kuva 5), jossa on sekä karbamatsepiinin että iminostilbeenin pitoisuuksien muutosten perusteella piirretyt

kuvaajat ja lisäksi myös näiden kahden yhdisteen yhteenlaskettujen pitoisuuksien muutoksia esittävä kuvaaja. Kaikissa kuvaajissa on 60 sekunnin kohdalla havaittavissa selkeä pitoisuuden lasku, joka kuitenkin kääntyy uudestaan nousuun ja alkaa lopulta laskea uudelleen. Tämä ilmiö on mahdollisesti seurausta joko integrointivirheestä tai sisäisen standardin pipetointivirheestä, sillä kertaalleen hajonnut yhdiste ei voi palautua. Prosentuaalisesti pitoisuudet ovat pisimmän säteilytysajan jälkeen laskeneet kaikilla kolmella: yhteenlaskettu pitoisuus 57 %, karbamatsepiiniin 17 % ja iminostilbeenin 61 %.

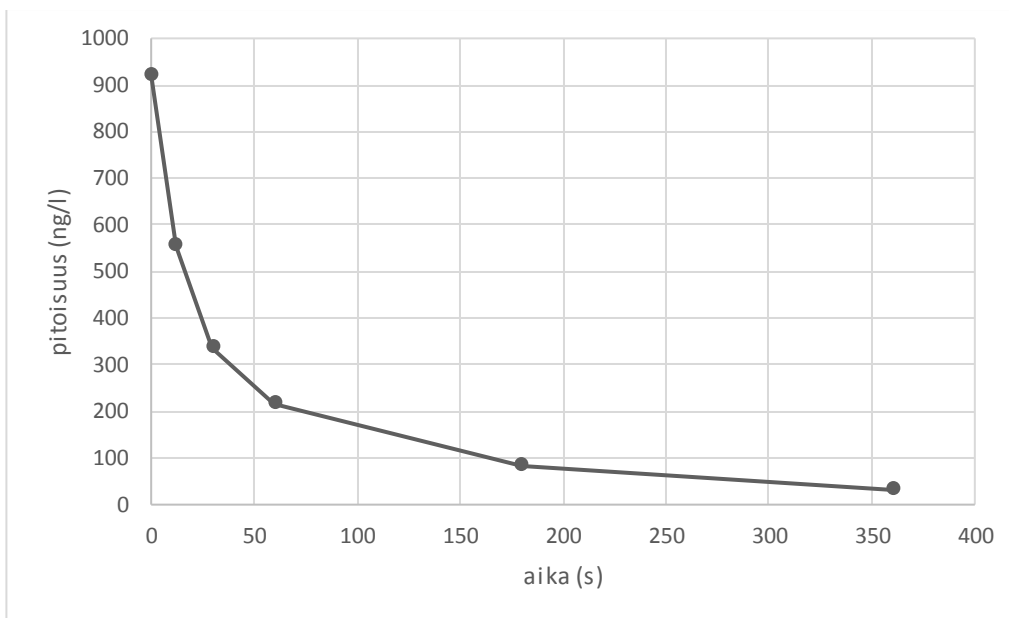


Kuva 5. Karbamatsepiiniin, iminostilbeenin ja näiden yhteenlaskettujen pitoisuuksien (ng/l) muutokset UV-säteilytyksessä.

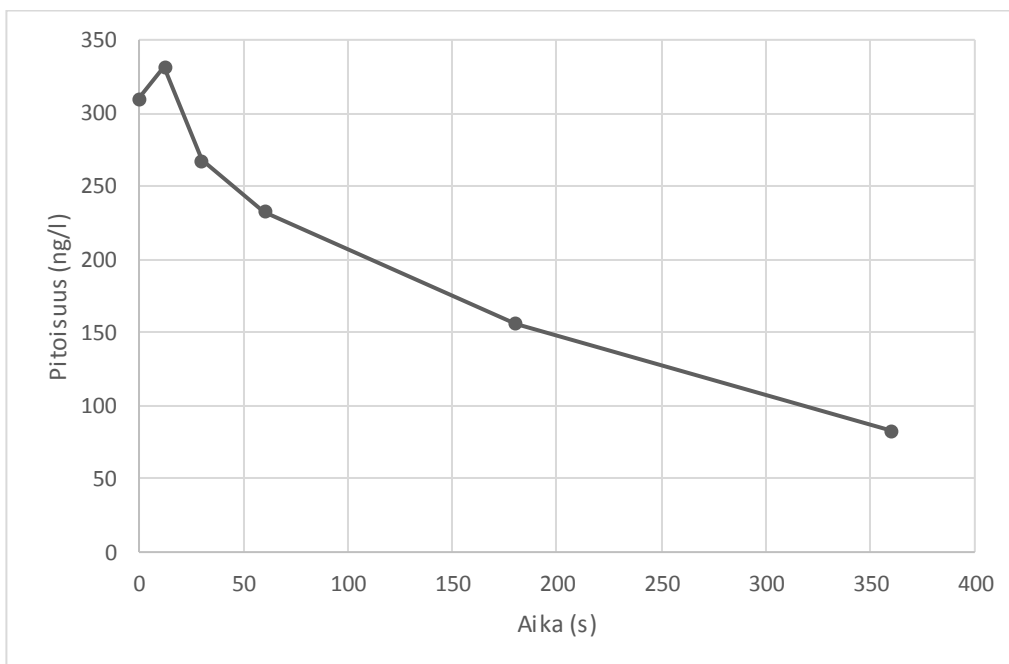
3.3.2. UV-käsittely ultrapuhtaaseen veteen tehdyille näytteille

Jätevesinäytteiden lisäksi haluttiin selvittää tutkittavien yhdisteiden hajoamista puhtaassa vedessä. Ultrapuhtaaseen veteen lisättiin tutkittavia yhdisteitä ja näytteitä säteilytettiin 12–360 s ajan. Koetta varten valmistettiin kaksi näytesarjaa, joista toiseen lisättiin pelkästään diklofenaakkia ja toiseen muita tutkittavia yhdisteitä, karbamatsepiini pois lukien. Diklofenaakin pitoisuus laski pisimmän säteilytysajan (360 s) aikana 97 % (kuva 6) ja naprokseenin pitoisuus 73 % (kuva 7). Muiden

yhdisteiden kohdalla pitoisuudet laskivat seuraavasti: ibuprofeeni 27 %, HHCB 15 % ja bisfenoli A 5 %.



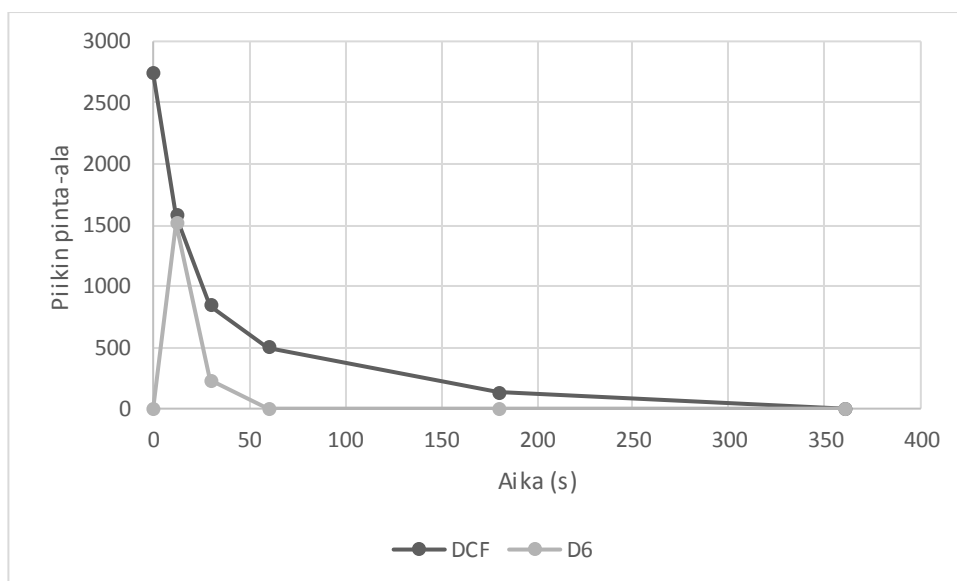
Kuva 6. Diklofenaakin pitoisuuden (ng/l) muutos ultrapuhasteeseen veteen tehtyjen näytteiden UV-säteilytyksessä.



Kuva 7. Naprokseenin pitoisuuden (ng/l) muutos ultrapuhasteeseen veteen tehtyjen näytteiden UV-säteilytyksessä.

3.3.3 Diklofenaakin UV-käsittelyn hajoamistuotteet ultrapuhtaassa vedessä

Laboratorio-olosuhteissa tehdyt UV-lamppukokeet onnistuivat diklofenaakin kohdalla hyvin, minkä vuoksi haluttiin vielä suorittaa yksi UV-säteilytyskoe, jossa tavoitteena oli saada näkyviin diklofenaakin hajoamistuotteita. Kokeessa diklofenaakkia lisättiin korkeassa pitoisuudessa (86 µg/l) ultrapuhtaaseen veteen ja näytteitä säteilytettiin 12–360 s ajan. Näytteet analysoitiin GC-TOF-MS:llä mahdollisten hajoamistuotteiden havaitsemiseksi. Aineistolle suoritettiin post-target-analyysi, jolla näytteistä pyrittiin löytämään mahdollisia hajoamistuotteita niiden tarkkojen molekyyli massasojen perusteella. Nämä mahdollisten hajoamistuotteiden tarkat molekyyli massat saatiin Salgado ym. (2013) tekemästä tutkimuksesta. Molekyyli massasojen laskennassa otettiin huomioon näytteiden derivatisointi, Tulokset on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8. Diklofenaakin ja sen muuntumistuotteen D6 (Salgado ym. 2013) pinta-alojen muutokset UV-säteilytyksessä.

Näytteistä havaittiin diklofenaakin määrän vähenevän säteilytysajan pidentyessä ja 12 s säteilytyksen jälkeen havaittiin piikki, jonka molekyyli massa täsmäsi Salgado ym. (2013) esittämän D6-hajoamistuotteen massan (273,06) kanssa, jossa

diklofenaakista on lohjennut yksi kloori. Diklofenaakin massaspektrissä on havaittavissa kahden kloorin patteri, kun puolestaan tämän muuntumistuotteen massaspektrissä havaitaan vain yksi kloori. Lisäksi tämän kyseisen massapiikin alkuainekoostumus ($C_{15}H_{12}ClNO_2$) täsmäsi. Varsinaista tunnistusta ei kuitenkaan pystytty tekemään malliaineen puuttumisen vuoksi.

4. Tulosten tarkastelu

Analyysimenetelmän kehittämisen jälkeen näytteiden analysointi sujui rutiininomaisesti ja kaikki näytteet saatiin onnistuneesti analysoitua. Saatujen tuloksien avulla pystyttiin tarkastelemaan valittujen parametrien vaikutusta yhdisteiden esiintymiseen puhdistetussa jätevedessä sekä UV-käsittelyn tehokkuutta yhdisteiden hajottamisessa niin todellisissa kuin laboratorio-olosuhteissakin. Diklofenaakin hajoamiskokeesta saatiin myös tietoa hajoamistuotteista.

4.1. Tutkittujen yhdisteiden pitoisuudet jätevedessä ja vuodenaikaisvaihtelu

Kaikkien tutkittujen lääkeaineiden, paitsi ibuprofeenin, pitoisuudet olivat korkeimmat huhtikuussa. Myös helmikuun näytteistä mitattiin korkeita pitoisuuksia ja se oli ainut ajanhetki, jolloin ibuprofeenin pitoisuus ylitti määritysrajan. Kyseisinä kuukausina veden lämpötila Nikulan tasausaltaalla oli 9 °C, joka oli koko tarkastelujakson alhaisin. BPA:n ja HHCb:n pitoisuudet olivat huhtikuussa korkeimmat. Matalimmat pitoisuudet tutkittaville yhdisteille mitattiin syyskuun näytteistä, poikkeuksena karbamatsepiini, jonka pitoisuus oli alhaisin kesäkuussa. Veden lämpötila oli korkeimmillaan syyskuussa, jolloin se oli 20 °C.

Diklofenaakin pitoisuudet puhdistetussa jätevedessä olivat hieman korkeampia kuin aiemmissa pohjoismaisissa tutkimuksissa. Esimerkiksi Lindqvistin ym. (2005) tekemässä tutkimuksessa, jossa tarkasteltiin lääkeaineiden esiintymistä usealla suomalaisella jätevedenpuhdistamolla, puhdistetun jäteveden diklofenaakkipitoisuudet olivat selvästi pienempiä kuin tässä tutkimuksessa jäädessä alle 400 ng/l. Myös Vieno ym. (2005) ja Zorita ym. (2009) ovat esittäneet vastaavia tuloksia tutkimuksistaan Suomesta ja Ruotsista, joissa diklofenaakin pitoisuudet puhdistetussa jätevedessä ovat olleet alle 500 ng/l. Edellä mainitut tutkimukset ovat toisaalta toteutettu noin 10 vuotta sitten, joten käyttömäärissä on voinut myös tapahtua muutoksia. Korkeampia pitoisuuksia on puolestaan mitattu muun muassa Saksassa, jossa pitoisuudet olivat jopa viisinkertaisia omiin tuloksiini verrattuna (Stülten ym. 2008). Diklofenaakin pitoisuudet pysyivät kaikkina vuodenaikoina samassa suuruusluokassa, joka on mahdollisesti seurausta kyseisen lääkeaineen käyttötarkoituksesta, jonka vuoksi se on ympärivuotisesti käytössä. Diklofenaakki hajoaa jätevedenpuhdistamolla heikosti ja sen pitoisuuden on jopa havaittu nousevan, joka on todennäköisesti seurausta glukuronidi- tai sulfaattikonjugaattien hajoamisesta (Zorita ym. 2009). Tämä voisi mahdollisesti myös selittää tässä työssä saatuja korkeita pitoisuuksia. Diklofenaakin on osoitettu olevan herkästi valohajoava yhdiste (Buser ym. 1999, Packer ym. 2003, Kim ym. 2009), mikä voisi selittää sen matalampia pitoisuuksia kevät- ja kesäkuukausina. Tässä tutkimuksessa havaittiin pitoisuuksissa pientä laskua kyseisinä kuukausina, mutta varmuudella ei voida sanoa sen olleen seurausta juuri auringonsäteilyn aiheuttamasta valohajoamisesta.

Ibuprofeenin pitoisuudet ovat olleet aiemmissa tutkimuksissa hyvin vaihtelevia, mutta keskimääräisesti selvästi suurempia kuin tässä tutkimuksessa (Ternes 1998, Carballa ym. 2004). Pitoisuudet olivat helmikuuta lukuun ottamatta alle määrittämysrajan. Vastaavia tuloksia saivat myös Buser ym. (1999) tutkimuksessaan, jossa korkeimmat pitoisuudet mitattiin juuri helmikuussa. Jätevedenpuhdistamoiden puhdistustehokkuuksien on raportoitu olevan matalampia talviaikaan, mikä on todennäköisesti seurausta biohajoamisen ja sorption heikentymisestä (Vieno ym. 2005). Molemmat ilmiöt ovat riippuvaisia

lämpötilasta ja talviaikaan vesi on selvästi viileämpää, jolloin hajoaminen on vähäisempää. Useissa tutkimuksissa on osoitettu ibuprofeenin ja naprokseenin olevan biohajoavia yhdisteitä ja tämä voisi selittää kyseisten yhdisteiden korkeampia pitoisuuksia helmi- ja huhtikuussa, jolloin tasausaltaan vesi oli viileämpää, kuin muina ajan hetkinä (Vieno ym.2005, Castiglioni ym. 2006). Tulehduskipulääkkeiden korkeampia pitoisuuksia talviaikaan voi selittää niiden suuremmat käyttömäärät erilaisten flunssaepidemioiden vuoksi (Yu ym. 2013). Lisäksi tulee huomioida, että tässä tutkimuksessa ei tutkittu lainkaan näytteitä puhdistetusta jätevedestä ennen sen päätymistä tasausaltaaseen, sillä näissä ibuprofeenin määrä olisi voinut olla korkeampi ennen sen sekoittumista ja laimenemista tasausaltaan veteen. Viipymäaika tasausaltaassa on noin 2 vuorokautta, jonka aikana myös biohajoamista ehtii tapahtua.

Tässä tutkimuksessa mitatut karbamatsepiini- ja HHCB-pitoisuudet ovat hieman matalampia kuin muissa tutkimuksissa. Karbamatsepiinin tuloksia tarkasteltaessa on huomioitava, että sen pitoisuudet on ilmoitettu itse yhdisteen ja iminostilbeenin summana. Tämä saattaa vääristää tuloksia, koska karbamatsepiini on iminostilbeenin johdos (Tuomisto 2001) ja iminostilbeeniä saatetaan mahdollisesti käyttää myös muiden samankaltaisten yhdisteiden synteisissä. Jätevedenpuhdistamoiden on tutkimuksissa osoitettu pystyvän tehokkaasti poistamaan HHCB:n, joka voi osittain selittää yhdisteen pienet pitoisuudet. Rasvaliukoisuutensa vuoksi se herkästi sitoutuu kiintoaineeseen ja lietteeseen, joiden pitoisuuksia ei tässä työssä tutkittu (Ternes ym. 2004). BPA-pitoisuudet olivat korkeimmat huhti- ja kesäkuussa kerätyissä näytteissä. Huhtikuun korkeampi pitoisuus voi olla seurausta veden matalasta lämpötilasta, sillä BPA on ibuprofeenin ja naprokseenin tavoin biohajoava yhdiste (Tran ym. 2015), mutta kesäkuun korkeampaa pitoisuutta ei voida selittää samalla muuttujalla.

Pintavesissä on aiemmissa tutkimuksissa havaittu tutkittavia yhdisteitä ja niiden pitoisuudet vaihtelevat lääkeaineiden kohdalla seuraavasti: diklofenaakki 2-470 ng/l, ibuprofeeni 2-260 ng/l, naprokseeni 5-130 ng/l ja karbamatsepiini 10-250 ng/l

(Ternes 1998, Lindqvist ym. 2005, Lindholm-Lehto 2016). HHCB:n pitoisuudet ovat puolestaan välillä 0-1,5 µg/l (EPA, 2014) ja BPA:n välillä 0,1-12 µg/l (Flint ym. 2012). Verrattaessa tästä työstä saatuja tuloksia edellä mainittuihin, voidaan todeta, että puhdistetussa jätevedessä ibuprofeenin, HHCB:n ja BPA:n pitoisuudet ovat huomattavasti pienempiä, kuin edellä mainitut pintavesipitoisuudet. Karbamatsepiinin pitoisuudet ovat samaa luokkaa ympäristöstä mitattujen pitoisuuksien kanssa, kun puolestaan naprokseenin ja diklofenaakin pitoisuudet ovat hieman korkeampia. Tässä työssä mitatut pitoisuudet ovat pääasiassa matalampia kuin vesieläölle haittavaikutuksia aiheuttavat pitoisuudet, mutta esimerkiksi diklofenaakin on havaittu aiheuttavan kirjolohilla munuaisvaurioita jo pitoisuudessa 0,5 µg/l (Mehinto ym. 2010), joka on noin puolet vähemmän, kuin tässä työssä mitatut pitoisuudet. Tuloksia verrattaessa tulee muistaa, että vesistöön päädyttyään yhdisteet laimenevat ja hajoavat edelleen biologisen hajotuksen ja valohajoamisen seurauksena.

4.2. UV-käsittelyn vaikutus tutkittavien yhdisteiden esiintymiseen jätevedessä

Ennen ja jälkeen UV-käsittelyn kerättyjen näytteiden tulosten perusteella voidaan todeta, että diklofenaakin ja karbamatsepiinin pitoisuudet pienenevät käsittelyn aikana, mutta muiden yhdisteiden kohdalla ei yhtä merkittävää vaikutusta havaittu. Diklofenaakin oletettiin aiempien tutkimusten pohjalta hajoavan UV-säteilyn vaikutuksesta ja nämä saadut tulokset tukevat sitä (Kovacic ym. 2016). Karbamatsepiinin on myös aiemmissa tutkimuksissa havaittu hajoavan UV-säteilyn vaikutuksesta, mutta huomattavasti diklofenaakkia heikommin (Andreozzi ym. 2002, Andreozzi ym. 2003). Saadut tulokset ovat hieman ristiriidassa edellä esitettyjen tulosten kanssa, sillä tässä tutkimuksessa karbamatsepiini vaikutti hajoavan hieman diklofenaakkia enemmän.

Naprokseenin pitoisuus puolestaan nousi UV-käsittelyn aikana kaikkina ajankohtina kesäkuuta lukuun ottamatta. Tämä saattaa selittyä sillä, että elimistöistä eritetyt glukuronidikonjugaatit reagoivat UV-säteilyyn ja pilkkoutuvat, jolloin naprokseenia vapautuukin veteen lisää. Vastaavaa ilmiötä on havaittu tapahtuvan jätevedenpuhdistamoilla karbamatsepiinille ja diklofenaakille (Zorita ym. 2009, Gros ym. 2010). Puhtaaseen veteen tehdyissä näytteissä havaittiin kuitenkin myös samaa ilmiötä, sillä ensimmäisissä UV-altistuksissa naprokseenin pitoisuus nousi hieman, mutta alkoi sen jälkeen laskea. Tätä ei voida selittää konjugaattien pilkkoutumisella, eikä tätä ilmiötä tässä työssä lähdetty pidemmälle tutkimaan. Laboratoriokokeissa naprokseenin on kuitenkin osoitettu hajoavan UV-säteilyn vaikutuksesta (Pereira ym. 2007) ja vaikka hajoaminen on ollut vähäistä, voisi tämä selittää kesäkuun näytteissä havaitun pitoisuuden pienemisen UV-käsittelyn aikana. HHCB-pitoisuuksiin UV-käsittelyllä ei ollut vaikutusta, joka oli odotettavissakin, sillä se ei ole herkästi valohajoava yhdiste (Lee ym. 2010). BPA:n osalta UV-käsittelyn aikana oli havaittavissa sekä pitoisuuksien nousua että laskua. Eräässä aiemmassa tutkimuksessa, jossa oli käytetty juuri LP/UV-lamppua (254 nm), säteilyn ei havaittu aiheuttavan minkäänlaista muutosta BPA-pitoisuuksissa (Rosenfeldt & Linden 2004).

Puhdistamonäytteiden tuloksia tarkasteltaessa on huomioitava, että UV-käsittelylaitoksen läpi virtaa jatkuvasti suuri määrä vettä, joka on kosketuksissa UV-lamppujen kanssa hyvin lyhyen aikaa. Tämän lisäksi yhdisteiden hajoamiseen UV-käsittelyn aikana vaikuttaa merkittävästi lamppujen tuottama UV-annos (mJ/cm^2), jota kyseisellä käsittelylaitoksella säädetään automaattisesti OptiDose-kontrollointisysteemillä. Tämä systeemi säätelee annosta virtausnopeuden ja veden sameuden mukaan siten, että mahdollisimman energiatehokkaasti saadaan tuotettua mikrobien eliminointiin riittävä UV-annos. Tämä annos on huomattavasti pienempi, kuin mitä edellä esitetyissä viitteissä on käytetty orgaanisten yhdisteiden hajottamisessa, sillä esimerkiksi alkuvuodesta 2017 Nikulassa UV-moduulien tuottama UV-annos oli keskimäärin $79 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ja tutkimuksissa käytetyt annokset ovat olleet välillä $300\text{--}1800 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ (Pereira ym. 2009).

4.3. UV-annoksen ja säteilytysajan vaikutukset yhdisteiden hajoamiseen

Laboratorio-oloissa tehdyistä UV-lamppukokeista saatiin diklofenaakin osalta johdonmukaisia tuloksia ja sen hajoaminen noudatti eksponentiaalista käyrää. Hyvin samankaltaisia tuloksia ovat saaneet myös Kovacic ym. (2016) omassa tutkimuksessaan. Jätevedenpuhdistamonäytteistä saatujen tulosten ja kirjallisuuden perusteella kyseinen yhdiste olikin näissä kokeissa suurimman mielenkiinnon kohteena. Aiemmissä tutkimuksissa diklofenaakille on esitetty absorptiospektrejä, joissa sen absorptiomaksimi olisi 273–275 nm (Packer ym. 2003, Eriksson ym. 2010). Kyseiset aallonpituudet ovat pidempiä, kuin tässä tutkimuksessa käytetyn UV-lampun emittoima säteily ja tästä syystä aiemmissä tutkimuksissa on päädytty käyttämään keskipaineisia UV-lamppuja (MP/UV), jotka emittoivat säteilyä laajemmalla aallonpituusalueella (Salgado ym. 2013). Tässä tutkimuksessa LP/UV-lamppu kuitenkin osoittautui tehokkaaksi sekä jätevesinäytteiden että ultrapuhhtaaseen veteen tehtyjen näytteiden kohdalla. Lampun tehokkuus voi olla seurausta siitä, että säteilytysastian tilavuus oli pieni (300 ml) ja säteilytettävä vesimassa ympäröi lampun kauttaaltaan, sillä esimerkiksi Pereiran ym. (2007) tekemässä tutkimuksessa UV-lamput olivat näyteastioiden yläpuolella, eikä näin ollen kosketuksissa veden kanssa samalla tavoin.

Onnistuneiden jätevesinäytteiden jälkeen olettamuksena oli, että ultrapuhhtaaseen veteen tehdyissä näytteissä hajoaminen tapahtuisi paitsi nopeammin, myös tehokkaammin. Saadut tulokset vahvistivat olettamuksen ja puhtaassa vedessä diklofenaakki hajosi melkein kokonaan noin puolet lyhemmässä ajassa. Diklofenaakille suoritettiin lisäksi vielä hajoamiskoe, jonka näytteet analysoitiin käyttämällä GC-TOF-MS:ä mahdollisten hajoamistuotteiden havaitsemiseksi. Saadut tulokset vastasivat aiempia tutkimuksia, joiden perusteella diklofenaakin vallitseva valohajoamisreitti on kloorin lohkeaminen molekyylin 6'-asemasta (Salgado ym. 2013, Kovacic ym. 2016).

Laboratoriokokeissa saatiin hyviä tuloksia myös naprokseenin osalta, vaikka sen absorptiomaksimi on alle 250 nm (Pereira ym. 2007). Myös naprokseenin kohdalla hajoaminen oli nopeampaa ja tehokkaampaa puhtaassa vedessä. Tämän voidaan olettaa olevan seurausta siitä, että jäteveden sisältämä kiintoaines heikentää säteilyn intensiteettiä ja lisäksi yhdisteet kilpailevat säteilystä orgaanisen aineksen kanssa. Ibuprofeenin ja HHCB:n kohdalla hajoaminen oli puolestaan tehokkaampaa jätevedessä kuin puhtaassa vedessä. Tämä on kenties seurausta siitä, että UV-säteilyn vaikutuksesta jäteveteen liennut orgaaninen aines hajoaa ja muodostuu hapettimia, kuten hydroksyyliiradikaaleja ($\bullet\text{OH}$), jotka tehostavat näiden kyseisten orgaanisten yhdisteiden hajoamista (Schwarzenbach ym. 1993). BPA:n pitoisuus puolestaan pieneni puhtaaseen veteen tehdyissä näytteissä 5 %, kun taas jätevesinäytteissä sen pitoisuus alussa hieman laski ja sitten taas nousi. Pisimmän säteilytysajan jälkeen pitoisuus oli noussut 120 % lähtötilanteesta ja nousua tapahtui koko käsittelyn ajan. Tulos ei vaikuta kovin luotettavalta, vaikka on mahdollista, että myös BPA:ta vapautuisi jäteveden orgaanisesta aineksesta säteilytyksen seurauksena. BPA on kuitenkin yhdiste, joka on läsnä kaikkialla ja vaikka kaikissa työvaiheissa vältettiin muoviasioiden käyttöä kontaminaation ehkäisemiseksi, voi olla mahdollista, että näytteet ovat kontaminoituneet.

Nikulan tasausaltaalla käytössä olevalla UV-käsittelyllä havaittiin olevan vain pientä merkitystä tutkittujen yhdisteiden pitoisuuksiin. Pääsääntöisesti pitoisuudet pienenevät, mutta vaikutus oli kaikkina ajanhetkinä alle 20 % kaikilla yhdisteillä. Laboratoriokokeet kuitenkin osoittivat, että UV-käsittely on tehokas menetelmä etenkin tässä työssä tutkittujen lääkeaineiden hajoamisessa. Poikkeavuutta voidaan selittää erilaisilla olosuhteilla, sillä Nikulassa UV-käsittely on nopea prosessi, jossa suuri määrä vettä virtaa nopeasti lamppujen ohi, eivätkä yhdisteet ole säteilyn vaikutuspiirissä kuin noin 2 s ajan virtauksen ollessa 2 500 m³/h. Laboratorio-oloissa taas UV-lamppu oli säiliössä, joka täytettiin vedellä ja seisovaa vettä säteilytettiin eri aikoja. Näin ollen myös laboratoriokokeissa UV-annos oli huomattavasti suurempi kuin Nikulan UV-käsittelylaitoksella. Puhdistamonäytteiden ja laboratoriokokeiden tuloksien vertaaminen oli haastavaa, sillä puhdistamonäytteiden tulokset vaihtelivat eri ajanhetkinä ja niiden

keskinäinenkin vertaaminen osoittautui hankalaksi. Diklofenaakki ja karbamatsepiini olivat ainoat yhdisteet, jotka käyttäytyivät samalla tavalla kaikkina näytteenottohetkinä. Puhdistamolta kerättyjen näytteiden tuloksia tarkasteltaessa on myös huomioitava, että ennen ja jälkeen UV-käsittelyn kerättyjen näytteiden näytteenottohetkien välillä on kulunut aikaa useita minuutteja, joten näytteitä ei ole kerätty samasta vesimassasta, sillä virtausnopeus käsittelylaitoksella on niin suuri. Lisäksi tulee muistaa, että jätevedenpuhdistamolla käytössä oleva UV-käsittelylaitos on käytössä bakteerien eliminoinemiseksi, eikä orgaanisten yhdisteiden hajottamisen vuoksi.

Laboratoriokokeiden tuloksia vertailtaessa voidaan todeta, että oletetusti valohajoavat yhdisteet diklofenaakki ja naprokseeni olivat herkkiä UV-säteilytykselle ja hajoaminen oli tehokkaampaa ja nopeampaa puhtaassa vedessä. Muiden tutkittavien yhdisteiden kohdalla oletamus oli, että ne eivät ole herkästi valohajoavia ja tämä pitikin paikkansa, sillä edes pisimmilläkään altistusajoilla niiden pitoisuuksia ei saatu edes puolitettua. Näiden yhdisteiden kohdalla ei myöskään havaittu suurta merkitystä sillä, oliko kyseessä jätevesinäyte vai puhtaaseen veteen tehty näyte. Nämä sekä todellisista että laboratorio-oloista saadut tulokset kuitenkin tukevat toisiansa ja etenkin diklofenaakin ja naprokseenin osalta voidaan todeta, että UV-käsittely voisi olla potentiaalinen menetelmä orgaanisten haitta-aineiden poistamiseksi jätevedestä.

5. Johtopäätökset

Tämän työn tavoitteena oli selvittää UVC-säteilyn mahdollisuuksia orgaanisten yhdisteiden hajottamisessa todellisissa olosuhteissa ja laboratorio-oloissa, sekä kehittää analyysimenetelmä, jolla kyseiset yhdisteet pystyttäisiin luotettavasti analysoimaan. Saatujen tulosten perusteella voidaan todeta, että UVC-säteilyllä on mahdollista hajottaa orgaanisia yhdisteitä, kuten diklofenaakkia ja naprokseenia,

joista erityisesti diklofenaakki on suuren mielenkiinnon kohteena, sillä se kuuluu EU:n prioriteettiainelistalle ja sen pitoisuuksia ympäristössä on seurattava. Kehitetty analyysimenetelmä osoittautui toimivaksi kaikkien muiden yhdisteiden, paitsi karbamatsepiinin kohdalla ja on näin ollen käyttökelpoinen tämän kaltaisessa jätevesinäytteiden analysoinnissa.

UV-säteilyn tehokkuuteen vaikuttavat useat tekijät, kuten veden virtausnopeus, lamppujen teho ja UV-annos, mutta näitä muuttujia säätämällä, tällä menetelmällä voitaisiin saada hyviä tuloksia. Veden uudelleenkäyttömahdollisuuksia joudutaan tulevaisuudessa miettimään entistä enemmän, kun vedestä alkaa olla yhä suurempi pula. Tämän kaltaisten puhdistusmenetelmien edelleen kehittäminen on tärkeää, sillä useat juomavesilaitokset käyttävät raakavetenään pintavesiä, joihin jossain toisaalla puretaan puhdistettuja jätevesiä. Esimerkiksi Saksassa juomavedestä on mitattu kaikkia tässä työssä tutkittuja lääkeaineita, mutta niiden pitoisuudet ovat olleet hyvin alhaisia (3-30 ng/l) verrattuna kyseisten yhdisteiden terapeuttisiin vuorokausiannoksiin (Webb ym. 2003). UV-säteilytystä on pidetty turvallisena desinfiointimenetelmänä klooraukseen tai otsonointiin verrattuna, sillä sen yhteydessä ei synny haitallisia sivutuotteita (Hijnen ym. 2006), mutta tulee huomioida, että esimerkiksi tässä työssä tutkittujen yhdisteiden hajoamistuotteiden haitallisuudesta ei ole vielä tarkkaa tietoa ja nämä yhdisteet saattavat olla jopa haitallisempia, kuin itse lähtöaineet.

Sen lisäksi, että jätevedenpuhdistamoilla pystyttäisiin tehokkaammin puhdistamaan orgaanisia yhdisteitä ja näin ympäristöön kohdistuvaa kuormitusta saataisiin pienennettyä, voitaisiin myös jäteveden sisältämää kemikaalikuormitusta pienentää puhdistamalla erilaisten hoitolaitosten, kuten sairaaloiden, vanhainkotien ja palvelutalojen jätevedet paikallisesti jo ennen niiden johtamista kunnalliseen viemäriverkoston. Tällaisilla hoitolaitoksilla käytetään paljon erilaisia lääkeaineita ja tällaiseen mittakaavaan UV-desinfiointia voisi olla helppo soveltaa. Jätevedenpuhdistamoilla puolestaan suurten vesimassojen riittävä säteilyttäminen esimerkiksi diklofenaakin hajottamiseksi, vaatisi todennäköisesti hitaamman

virtaaman ja suuremman UV-annoksen, joka puolestaan heikentäisi puhdistamon energiatehokkuutta.

6. Kiitokset

Haluan osoittaa kiitokset Suomen Vesiläitosyhdistykselle (VVY) sekä Maa- ja vesitekniikan tuki Ry:lle tämän työn rahoittamisesta. Suuret kiitokset Lahti Aqualle mutkattomasti sujuneesta yhteistyöstä, Wetec Oy:lle UV-laitteiston lahjoittamisesta sekä MOTREM-projektille onnistuneesta yhteistyöstä. Haluan myös esittää suuret kiitokset ohjaajilleni FT, yliopistonlehtori Anna-Lea Rantalaiselle ja FT, laboratoriopäällikkö Jukka Pelliselle, jotka ovat asiantuntevasti opastaneet minua niin laboratoriotyöskentelyssä, kuin kirjoittamisessa. Suuret kiitokset myös Riikka-Juulia Lepistölle, joka on kärsivällisesti auttanut ja ohjeistanut minua laboratoriossa ja auttanut kaikissa käytännön asioissa. Lämpimät kiitokset myös Mari Dahlille, Paula Kajankarille ja Santeri Savolaiselle kaikesta avustanne.

7. Kirjallisuus

- Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G. & Pollio, A. 2002: Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity – *Water Research* 36: 2869-2877
- Andreozzi, R., Raffaele, M. & Nicklas, P. 2003: Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment – *Chemosphere* 50: 1319-1330
- Archer, E., Petrie, B., Kasprzyk-Hordern, B. & Wolfaardt, G.M. 2017: The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW end environmental waters – *Chemosphere* 174: 437-446

- Balk, F. & Ford, R.A. 1999: Environmental risk assessment for the polycyclic musks, AHTN and HHCb. II. Effect assessment and risk characterisation – *Toxicology Letters* 111: 81-94
- Brozinski, J.-M., Lahti, M., Oikari, A. & Kronberg, L. 2011: Detection of naproxen and its metabolites in fish bile following intraperitoneal and aqueous exposure – *Environmental Science & Pollution Research* 18: 811-818
- Brozinski, J.-M., Lahti, M., Meierjohann, A., Oikari, A. & Kronberg, L. 2013: The anti-inflammatory drugs diclofenac, naproxen and ibuprofen are found in the bile of wild fish caught downstream of a wastewater plant – *Environmental Science & Technology* 47: 342-348
- Buser, H.-R., Poiger, T. & Müller, M. D. 1999: Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater – *Environmental Science & Technology* 33: 2529-2535
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llompart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M. & Ternes, T. 2004: Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in sewage treatment plant – *Water Research* 38: 2918-2926
- Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D. & Zuccato, E. 2006: Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy – *Environmental Science & Technology* 40: 357-363
- Chase, D.A., Karnjanapiboonwong, A., Fang, Y., Cobb, G.P., Morse, A.N. & Anderson, T.A. 2012: Occurrence of synthetic musk fragrances in effluent and non-effluent impacted environments – *Science of the Total Environment* 416: 253-260
- Clara, M., Kreuzinger, N., Stremm, B., Gans, O. & Kroiss, H. 2005: The solids retention time a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants – *Water Research* 39: 97-106

- Daughton, C. G. & Ternes, T. A. 1999: Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? – *Environmental Health Perspectives* 107: 907-938
- EPA (United States Environmental Protection Agency) 2014: TSCA Work plan chemical risk assessment, HHCB 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- γ -2-benzopyran. 136 s.
- Eriksson, J., Svanfält, J. & Kronberg, L. 2010: A Photochemical study of diclofenac and its major transformation products – *Photochemistry and Photobiology* 86: 528-532
- Fent, K., Weston, A. A. & Caminada, D. 2006: Ecotoxicology of human pharmaceuticals – *Aquatic Toxicology* 76: 122-159
- Ferrari, B., Paxéus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A. & Garric, J. 2003: Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters. study of carbamazepine, clofibric acid and diclofenac – *Ecotoxicology and Environmental Safety* 55: 359-370
- Flint, S., Markle, T., Thompson, S. & Wallace, E. 2012: Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective – *Journal of Environmental Management* 104: 19-34
- Gómez, M.J., Martínez Bueno, M.J., Lacorte, S., Fernández-Alba, A.R. & Agüera, A. 2007: pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast – *Chemosphere* 66: 993-1002
- Gros, M., Petrovic, M., Ginebreda, A. & Barceló D. 2010: Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes – *Environment International* 36: 15-26
- Halling-Sørensen, B., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F. Holten Lützhøft, H. C. & Jørgensen, S. E. 1997: Occurrence, fate and effects of

- pharmaceutical substances in the environment – A review –
Chemosphere 36: 357-393
- Han, E. J. & Lee, D. S. 2017: Significance of metabolites in the environmental risk assessment of pharmaceuticals consumed by human – *Science of the Total Environment* 592: 600-607
- Heberer, T. 2002: Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water – *Journal of Hydrology* 266: 175-189
- Hijnen, W.A.M., Beerendonk, E.F. & Medema, G.J. 2006: Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review – *Water Research* 40: 3-22
- Honkanen, J.O., Holopainen, I.J. & Kukkonen, J.V.K. 2004: Bisphenol A induces yolk-sac oedema and other adverse effects in landlocked salmon (*Salmo salar* m. sebago) yolk-sac fry – *Chemosphere* 55: 187-196
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sánchez, R., Ventura, F., Petrovic, M. & Barcelo, D. 2011: Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment – *Water Research* 45: 1165-1176
- Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Ternes, T. & Siegrist, H. 2005: Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment – *Water Research* 39: 3139-3152
- Kang, I.J., Yokota, H., Oshima, Y., Tsuruda, Y., Oe, T., Imada, N., Tadokoro, H. & Honjo, T. 2001: Effects of bisphenol A on the reproduction of japanese medaka (*Oryzias latipes*) – *Environmental Toxicology & Chemistry* 21: 2394-2400
- Kim, I., Yamashita, N. & Tanaka, H. 2009: Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments – *Chemosphere* 77: 518-525

- Kosjek, T., Andersen, H.R., Kompare, B., Ledin, A. & Heath, E. 2009: Fate of carbamazepine during water treatment – *Environmental Science & Technology* 43: 6256-6261
- Kovacic, M., Perisic, D.J., Biosic, M., Kusic, H., Babic, S. & Bozic, A.L. 2016: UV photolysis of diclofenac in water; kinetics, pathway and environmental aspects – *Environmental Science & Pollution Research* 23: 14908-14917
- Krzeminski, P., Schwermer, C., Wennberg, A., Langford, K. & Vogelsang, C. 2017: Occurrence of UV filters, fragrances and orfanophosphate flame retardants in municipal WWTP effluents and their removal during membrane post-treatment – *Journal of Hazardous Materials* 323: 166-176
- Lahnsteiner, F., Berger, B., Kletzl, M. & Weismann, T. 2005: Effect of bisphenol A on maturation and quality of semen and eggs in the brown trout, *Salmo trutta f. fario* – *Aquatic Toxicology* 75: 213-224
- Lee, I.-S., Lee, S.-H. & Oh, J.-E. 2010: Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment – *Water Research* 44: 214-222
- Lindholm-Lehto, P. 2016: Occurrence of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment plants and receiving surface waters in central and southern Finland. – Väitöskirja. Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos. 138 s.
- Lindqvist, N., Tuhkanen, T. & Kronberg, L. 2005: Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters – *Water Research* 39: 2219-2228
- Lääkealanturvallisuus- ja kehittämiskeskus Fimea & Kansaneläkelaitos 2016: Suomen lääketilasto 2015 – Helsinki, 2016.
- Mehinto, A. C., Hill, E. M. & Tyler, C. R. 2010: Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout

- (*Oncorhynchus mykiss*) – *Environmental Science & Technology* 44: 2176-2182
- Moilanen, E., Kankaanranta, H. & Martio, J. 2001: Eikosanoidit ja tulehduskipulääkkeet - Teoksessa: Koulu, M. & Tuomisto, J. (toim.), *Farmakologia ja toksikologia* 6.painos: 293-326. Kustannus Oy Medicina, Kuopio
- Orata, F. 2012: Derivatization reactions and reagents for gas chromatography analysis – Teoksessa: Mohd, M.A. (toim.), *Advanced gas chromatography - Agricultural, biomedical and industrial applications*: 83-108, InTech.
- Packer, J. L., Werner, J. J., Latch, D. E., McNeill, K. & Arnold, W. A. 2003: photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibrac acid, and ibuprofen – *Aquatic Sciences* 65: 342-351
- Pereira, V.J., Weinberg, H.S., Linden, K.G. & Singer, P.C. 2007: UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm – *Environmental Science & Technology* 41: 1682-1688
- Rosenfeldt, E.J. & Linden, K.G. 2004: Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes – *Environmental Science & Technology* 38: 5476-5483
- Salgado, R., Pereira, V.J., Carvalho, G., Soeiro, R., Gaffney, V., Almeida, C., Vale Cardoso, V., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Ternes, T.A., Oehmen, A., Reis, M.A.M. & Noronha, J.P. 2013: Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater – *Journal of Hazardous Materials* 244-245: 516-527
- Sari, S., Ozdemir, G., Yangin-Gomec, C., Zengin, G. E., Topuz, E., Aydin, E., Pehlivanoglu-Mantas, E. & Tas, D. O. 2014: Seasonal variation of

- diclofenac concentration and its relation with wastewater characteristics at two municipal wastewater treatment plants in Turkey – *Journal of Hazardous Materials* 272: 155-164
- Schreurs, R.H.M.M., Legler, J., Artola-Garicano, E., Sinnige, T.L., Lanser, P.H., Seinen, W. & Van Der Burg, B. 2004: In vitro and in vivo antiestrogenic effects of polycyclic musks in zebrafish – *Environmental Science & Technology* 38: 997-1002
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. & Imboden, D.M. 1993: *Environmental organic chemistry* – John Wiley & Sons, Inc., New York. 681 s.
- Stülten, D., Zühlke, S., Lamshöft, M. & Spitteller, M. 2008: Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents – *Science of the Total Environment* 405: 310-316
- Ternes, T. A. 1998: Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers – *Water Research* 32: 3245-3260
- Ternes, T. A., Joss, A. & Siegrist H. 2004: Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment – *Environmental Science & Technology* 38: 392A-399A
- Tran, B. C., Teil, M. J., Blanchard, M., Alliot, F. & Chevreuil, M. 2015: BPA and phthalate fate in a sewage network and an elementary river of France. Influence of hydroclimatic conditions – *Chemosphere* 119: 43-51
- Tuomisto, L. 2001: Epilepsialääkkeet – Teoksessa: Koulu, M. & Tuomisto, J. (toim.), *Farmakologia ja toksikologia* 6.painos: 435-454. Kustannus Oy Medicina, Kuopio
- Vandenberg, L.N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N. & Welshons, W.V. 2007: Human exposure to bisphenol A (BPA) – *Reproductive Toxicology* 24: 139-177
- Vieno, N., Tuhkanen, T. & Kronberg, L. 2005: Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from sewage treatment plant and in

the recipient water – *Environmental Science & Technology* 39: 8220-8226

Vieno, N. & Sillanpää, M. 2014: Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant – A review – *Environment International* 69: 28-39

Webb, S., Ternes, T., Gibert, M. & Olejniczak, K. 2003: Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water – *Toxicology Letters* 142: 157-167

Yu, Y., Wu, L. & Chang, A.C. 2013: Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – *Science of the Total Environment* 442: 310-316

Zhang, Y., Geißen, S.-V. & Gal, C. 2008: Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies – *Chemosphere* 73: 1151-1161

Zorita, S., Mårtensson, L. & Mathiasson L. 2009: Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden - *Science of the Total Environment* 407: 2760-2770