

# Haitallisten aineiden näytteenotto ja esiintyminen jätevedenpuhdistamoilla

Kirjallisuusselvitys

Henri Haimi ja Jaakko Mannio





SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN  
RAPORTTEJA 5 | 2008

# Haitallisten aineiden näytteenotto ja esiintyminen jätevedenpuhdistamoilla

**Kirjallisuusselvitys**

**Henri Haimi ja Jaakko Mannio**

HELSINKI 2008

Suomen ympäristökeskus



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 5 | 2008  
Suomen ympäristökeskus SYKE  
Tutkimusosasto

Taitto: Katariina Kytönen  
Kansikuva: Matti Valve

Julkaisu on saatavana vain internetistä:  
[www.ymparisto.fi/syke/ulkaisut](http://www.ymparisto.fi/syke/ulkaisut)

ISBN 978-952-11-3040-3(PDF)  
ISSN 1796-1726

## SISÄLLYS

<b>1 Johdanto</b> .....	<b>5</b>
<b>2 Näytteenotto jätevedenpuhdistamoilla</b> .....	<b>7</b>
2.1 Näytteenottopaikka.....	7
2.2 Kokoomanäytteet vedestä .....	7
2.3 Kokoomanäytteet lietteestä .....	8
2.4 Passiiviset näytteenottimet.....	8
2.5 Rinnakkaisnäytteet .....	8
2.6 Nollanäyte .....	9
2.7 Näyteastian käsittely.....	9
<b>3 Dioksiinit, furaanit ja PCBt (PCDD/F, PCB)</b> .....	<b>10</b>
3.1 Yleistä .....	10
3.2 Tutkimustuloksia.....	10
3.3 Näytteenotto.....	11
<b>4 Polypromatut difenyylieetterit (PBDE)</b> .....	<b>13</b>
4.1 Yleistä .....	13
4.2 Tutkimustuloksia.....	13
4.3 Näytteenotto.....	14
4.4 Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla .....	15
<b>5 Heksabromisyklododekaani (HBCDD)</b> .....	<b>16</b>
5.1 Yleistä .....	16
5.2 Tutkimustuloksia.....	16
5.3 Näytteenotto.....	17
5.4 Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla .....	17
<b>6 Orgaaniset tinayhdisteet (MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT) ...</b>	<b>18</b>
6.1 Yleistä .....	18
6.2 Tutkimustuloksia.....	18
6.3 Näytteenotto.....	19
<b>7 Perfluoratut alkyylilyhdisteet (PFAS)</b> .....	<b>20</b>
7.1 Yleistä.....	20
7.2 Tutkimustuloksia.....	20
7.3 Näytteenotto .....	21
7.4 Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla .....	22
8.1 Yleistä .....	23
8.2 Tutkimustuloksia.....	23

<b>8</b>	<b>Nonyyli- ja oktyylifenolit (NP, NPE, OP, OPE)</b>	<b>23</b>
8.3	Näytteenotto	24
8.4	Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla	25
<b>9</b>	<b>PAH-yhdisteet</b>	<b>26</b>
9.1	Yleistä	26
9.2	Tutkimustuloksia	26
9.3	Näytteenotto	27
<b>10</b>	<b>Ftalaatit (DEHP, DBP, BBP)</b>	<b>30</b>
10.1	Yleistä	30
10.2	Tutkimustuloksia	30
10.3	Näytteenotto	31
10.4	Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla	32
<b>11</b>	<b>Lyhyt- ja keskipitkaketjuiset klooratut parafiinit (SCCP, MCCP)</b>	<b>34</b>
11.1	Yleistä	34
11.2	Tutkimustuloksia	34
11.3	Näytteenotto	35
11.4	Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla	35
<b>12</b>	<b>Polyklooratut naftaleenit (PCN)</b>	<b>36</b>
12.1	Yleistä	36
12.2	Tutkimustuloksia	36
12.3	Näytteenotto	36
<b>13</b>	<b>Tetrabromibisfenoli A (TBBPA)</b>	<b>37</b>
13.1	Yleistä	37
13.2	Tutkimustuloksia	37
13.3	Näytteenotto	38
13.4	Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla	38
<b>14</b>	<b>Lääke- ja kosmetiikka-aineet (PPCPs)</b>	<b>39</b>
14.1	Yleistä	39
14.2	Tutkimustuloksia	39
14.3	Näytteenotto	42
<b>15</b>	<b>Yhteenveto</b>	<b>45</b>
<b>16</b>	<b>Suosituksia näytteenottoon</b>	<b>48</b>
	<b>Lähteet</b>	<b>49</b>
	<b>Kuvailulehdet</b>	<b>55</b>

# 1 Johdanto

Kemikaalien riskinhallinnan tavoitteena on tunnistaa markkinoilla olevista tuhansista kemikaaleista ennakolta sellaiset aineet, jotka voivat aiheuttaa haittaa ympäristössä sekä varmistaa, että niiden käyttö on sellaista, että se ei aiheuta riskejä. Haitallisten aineiden riskinhallinnan ongelmana on puutteelliset tiedot käytössä olevien aineiden ominaisuuksista sekä esiintymisestä ympäristössä. Valmisteilla olevan EU:n kemikaalilainsäädännön uudistamisen (REACH-asetus) tarkoituksena on mm. varmistaa kemikaalien riskinhallintaan tarvittavien perustietojen saatavuus. Lisäksi tarvitaan panostamista mm. haitallisten aineiden esiintymisen ja vaikutusten tutkimukseen Suomen pohjoisissa oloissa.

Toisaalta tietoja kemikaalien päästöistä ympäristöön on olemassa vain hyvin harvoista aineista ja näidenkin osalta vain suurimmista pistemäisistä päästölähteistä, kuten teollisuuslaitoksista, joiden päästöjen kemikaaleista jää yhä suuri osa tunnistamatta. Kunnalliset jätevedenpuhdistamot mittaavat puhdistetusta jätevedestä ja lietteestä lähinnä rehevöitymiseen liittyviä muuttujia sekä lietteen raskasmetallipitoisuuksia. Kunnalliseen viemäriin tulee kuitenkin myös runsaasti erilaisia kemikaaleja esimerkiksi kotitalouksista ja pk-yrityksistä. Jätevedenkäsittelyssä ei saada poistettua kaikkia haitallisia yhdisteitä, joten niitä pääsee purkuvesistöihin ja sedimentteihin puhdistamoilta. Näiden kemikaalien kartoituksella parannettaisiin tietämystä sekä lietteen sisältämistä kemikaaleista, lietteen käyttökelpoisuuden arviointiin että lähtevän jäteveden tarkkailutarpeisiin liittyen. Tällä hetkellä piste- ja hajakuormitusta pystytään parhaimmillaankin arvioimaan useimmille kemikaaleille vain laskennallisesti. Arvioiden tueksi tarvitaan myös tietoja päästöistä sekä ympäristöstä mitattua pitoisuustietoa.

Haitallisia aineita koskevien uusien kansainvälisten sopimusten nojalla tietoa kemikaalien päästöistä ympäristöön tarvitaan erityisesti hitaasti hajoavia orgaanisia yhdisteitä (ns. POP-yhdisteet) koskevan UNECE:n kaukokulkeutumispöytäkirjan ja UNEP:n Tukholman sopimuksen toimeenpanossa. Tällaisten aineiden kohdalla tavoitteena on päästöjen lakkauttaminen tai aineiden poistaminen markkinoilta ja korvaaminen vähemmän haitallisilla aineilla. Vesipuitteidirektiivi velvoittaa tunnistamaan aineet, jotka voivat aiheuttaa pilaantumisen vaaraa ja edellyttää pilaantumista mahdollisesti aiheuttavien aineiden pistepäästöjen ennakkosääntelyä. Lisäksi Euroopan päästö- ja siirtorekisteriä koskeva E-PRTR asetus (166/2006) velvoittaa suurimpia jätevedenpuhdistamoita raportoimaan päästöistä veteen ja ilmaan.

POP-yhdisteet ovat hitaasti ympäristössä hajoavia, biokertyviä orgaanisia haitallisia yhdisteitä. Useat niistä kertyvät ravintoketjussa ja ovat tai niiden epäillään olevan eliöille toksisia, karsinogeenisia tai hormonaalisia häiriöitä aiheuttavia. Useimmat ko. yhdisteistä ovat hydrofobisia, suuren molekyylipainon omaavia ja vaikeasti haihtuvia. Kemiallisten ominaisuuksiensa vuoksi ne kertyvät elävien organismien rasvakudokseen. POP-yhdisteitä on päässyt ympäristöön pitkän ajanjakson aikana suuresta määrästä erilaisia päästölähteitä. Vaikka sopimuksien avulla on rajoitettu haitallisten yhdisteiden käyttöä, on näitä yhdisteitä edelleen runsaasti käytössä olevissa esineissä,

laitteissa ja rakennuksissa sekä kerääntyneenä ympäristöön. POP-yhdisteet leviävät kemiallisten ominaisuuksiensa vuoksi laajalle ympäristöön myös kaukokulkeuman seurauksena, joten kyse ei ole paikallisesta ongelmasta.

Kansallisen kemikaaliohjelman ohjausryhmän suositusten mukaisesti Suomen ympäristökeskus on vastuussa mm. **selvitettävässä yhdyskuntajäteveden mukana tulevien sekä lietteen sisältämien haitallisten aineiden seurannan tarvetta**. Kemikaalipäästöjä tulisi myös selvittää kartoituksella esimerkiksi kaatopaikkojen suotovesistä. Näiden tulevien kartoitusten taustaselvitykseksi tässä kirjallisuustutkimuksessa on selvitetty tiettyjen POP-yhdisteiden ja eräiden muiden aineryhmien näytteenottoa jätevedenpuhdistamoilla. Raportissa on myös referoitu tutkimustuloksia liittyen näiden yhdisteiden käyttäytymiseen ja eri matriiseihin kertymiseen jätevedenpuhdistamoilla. Yhdisteryhmiä, joiden näytteenottoa jätevedenpuhdistamoilla ja käyttäytymistä biologisessa käsittelyprosessissa tässä tutkimuksessa on selvitetty, ovat dioksiinit ja PCBt, bromatut difenyylietterit, heksabromisyklododekaani, organotinat, perfluoratut yhdisteet, nonyyli- ja oktyylifenolit, PAH-yhdisteet, ftalaatit, kloorialkaanit, tetrabromibisfenoli A sekä lääke- ja kosmetiikka-aineet. Näistä useimmat ovat EU:n vesipuitteedirektiivin ja/tai OSPAR-komission prioriteettialueilla.



## 2 Näytteenotto jätevedenpuhdistamoilla

### 2.1

#### Näytteenottopaikka

Edustavan näytteenottopaikan huolellinen valinta on tärkeää. Virtauksen tulee olla riittävän suuri, jotta vesi sekoittuu kunnolla eikä kiintoaine laskeudu altaan pohjalle. Ennen paikan lopullista valintaa voidaan suorittaa esitutkimus, jossa selvitetään eri potentiaalisten näytteenottopaikkojen eroavaisuuksia. Monissa tapauksissa on tarkoituksenmukaista ottaa näytteet useasta eri kohdasta ja sekoittaa ne keskenään edustavamman näytteen saamiseksi. (ISO 1980)

Raakavesinäytteet otetaan usein välppäyksen tai hiekanpoiston jälkeen, jotta suurimmat kiintoainepartikkelit eivät päätyisi näytteisiin. Automaattisia näytteenottimia käytettäessä voidaan ne asentaa ylävirtaan ja suojata näytteenottoletkun suuaukko seulalla tai pienellä maseraattorilla ennaltaehkäisemään tukoksia. (ISO 1980)

Vesinäytteet tulee ottaa hyvin sekoittuvasta virrasta. Käsitellystä jätevedestä näyte tulee ottaa viimeisen käsittelyvaiheen jälkeen. (Lemière 2005)

### 2.2

#### Kokoomanäytteet vedestä

ISO:n standardissa mainitaan kaksi kokoomanäytetyyppiä: aika- ja virtaamapainotteinen kokoomanäyte. Aikapainotteisessa otetaan osanäytteitä vakiotilavuus säännöllisin aikaväleihin. Se soveltuu käyttöön silloin, kun kiinnostuksen kohteena on jäteveden keskimääräinen laatu. Virtaamapainotteisessa osanäytteen tilavuus riippuu sen hetkisestä virtaamasta. Sitä tulisi käyttää silloin, kun haitallisten aineiden kuorman määrittäminen on näytteenoton päämääränä. Kummassakin kokoomanäytetyypissä osanäytteen tilavuuden suositellaan olevan suurempi kuin 50 ml. (ISO 1992)

Kokoomanäytteen jätevedenpuhdistamon tietystä vesivirrasta voi ottaa usealla eri tavalla. Näitä ovat mm. (1) jatkuva näytteenotto vakiopumppausnopeudella, (2) jatkuva näytteenotto virtaaman vaihteluun suhteutetulla pumppausnopeudella, (3) jaksoittainen näytteenotto vakiotilavuudella, (4) jaksoittainen näytteenotto virtaaman vaihteluun suhteutetulla näytetilavuudella, (5) jaksoittainen näytteenotto vakioaikaväleihin ja (6) jaksoittainen näytteenotto virtaaman vaihteluun suhteutetulla aikavälillä. (Hildebrandt et al. 2006)

Kokoomanäyte on useissa tutkimuksissa otettu virtaamapainotteisesti ohjelmoitulla automaattisella näytteenottimella (Vogelsang et al. 2006, Katsoyiannis & Samara 2007, Katsoyiannis & Samara 2005, Katsoyiannis & Samara 2004, Katsoyiannis et al. 2006, Marttinen et al. 2003a). Automaattista näytteenotinta on hyödynnetty kokoomanäytteen keräämisessä myös ohjelmoimalla se toimimaan eri aikaväleihin riippuen virtaaman suuruudesta. Osassa tutkimuksista, joissa on käytetty automaattista näyt-

teenotinta kokoomanäytteen keräämiseen, on vakioilavuus näytettä otettu tasaisin määräjain (Rule et al.2006).

Kokoomanäytteen voi kerätä myös manuaalisesti ottamalla tietyn suuruinen osanäyte tietyn väliajoin, esimerkiksi tunnin välein tai neljästi vuorokaudessa, ja sekoittamalla osanäytteet keskenään (North 2004, Marttinen et al. 2003b).

### 2.3

## Kokoomanäytteet lietteestä

Kokoomalietenäytteet voidaan ISO:n standardin mukaan koostaa joko jatkuvatoimisella näytteenottimella tai useista kertaäytteistä. (ISO 1997)

Lietenäytteet voidaan ottaa mm. tiivistysaltaista, mädättämöstä tai kuivauksen jälkeen. Näytteitä voi olla syytä ottaa suuri määrä eri syvyyksistä ja yksikköoperaation vaiheista, jotta mahdollisimman homogeeninen kokoomanäyte saataisiin otettua. (ISO 1980)

Kokoomalietenäytteet tulee koostaa vähintään viidestä keskenään hyvin sekoitetusta osanäytteestä. Osanäytteiden kiinteän lietteen massan on oltava vähintään 0,5 kg. Yli 24 h vanhoja lietenäytteitä ei pidä enää käyttää. Osanäytteiden kokoaminen kokoomanäytteeksi tapahtuu kasaamalla lietteestä keko, joka sekoitetaan vähintään kolmesti siten, että keon alimmat kerrokset laitetaan päällimmäisiksi. (Lemière 2005)

Lietenäytteestä otetaan analyysiin tarvittava määrä jakamalla kasa neljään lohkoon, joista kaksi vastakkaista yhdistetään ja kaksi muuta laitetaan syrjään. Ko. operaatio toistetaan niin monta kertaa kunnes jäljellä on haluttu määrä lietettä. (ISO 1997)

Lietekakkukokoomanäytteet ovat aina kooltaan liian suuria laboratorioon, joten niiden kokoa on parasta pienentää kentällä. Suotonauhapuristimelta näyte tulee kerätä kokonaisuutena poikkileikkauksena nauhalta tulevasta kuivatusta lietteestä. (ISO 1997)

Lietenäyte voidaan ottaa suotonauhapuristimen tai muun viimeisenä ennen olevan vastaavan yksikköoperaation jälkeen esimerkiksi puulastalla (North 2004).

Lietenäytteet, joista analysoidaan kuiva-ainepitoisuus tai kosteus, tulee säilöä ilmatiiviisiin astioihin. (Lemière 2005)

### 2.4

## Passiiviset näytteenottimet

Joissain tutkimuksissa jätevedenpuhdistamoilla on käytetty myös passiivisia näytteenottimia, mm. puoliläpäiseviä membraaneja (SPMD) (Katsoyiannis & Samara 2007, Stuer-Lauridsen & Birkved 2000, Bergqvist et al. 2006). Nämä simuloivat rasvaliukoisten toksisten yhdisteiden kertymistä eliöihin. Ongelmaksi jätevedenpuhdistamoilla saattaa muodostua liman tai lietteen kerääntyminen passiivisiin näytteenottimiin etenkin käsittelylinjan alkupäässä, vaikka näytteenottimet olisi varustettu esim. suojaritilöin.

### 2.5

## Rinnakkaisnäytteet

Rinnakkaisnäytteiden käyttö on tarpeen analyysi- ja esikäsittelymenetelmien tarkkuuden varmentamiseksi.

ISO:n standardissa suositellaan lietenäytteitä analysoitaessa ottamaan 10 rinnakkaisnäytettä aina 40 yksittäisnäytteen jälkeen (ISO 1997).

Tanskalaisessa PBDE-yhdisteiden tutkimuksessa jaettiin vesi- ja lietenäytteet 10 - 13 näytteen eriin. Jokaisessa erässä analysoitiin yksi nollanäyte ja kaksi laboratorioreferenssimateriaalinäytettä. Lisäksi jokaisesta näytteestä oli rinnakkaisnäytteet. (Christensen et al. 2003)

Rinnakkaisnäytteiden tulee olla kaksi erillistä samaan aikaan samasta paikasta otettua näytettä sen sijaan, että yksi sama homogenisoitu näyte jaettaisiin kahteen osaan. (Kallenborn et al. 2004)

2.6

## Nollanäyte

Nollanäytteen (field blank) käyttö on suositeltavaa, jotta voidaan arvioida näytteenoton aiheuttamaan epävarmuutta analyysituloksiin. Se suositellaan valmistettavan deionisoidusta vedestä näytteenottopaikalla. Nollanäytteet käsitellään ja analysoidaan samalla tavalla kuin muutkin vesinäytteet. Nollanäytteiden avulla voidaan testata mahdollista kontaminaatiota näytteenotossa ja -käsittelyssä. (Hildebrandt et al. 2006)

2.7

## Näyteastian käsittely

Näytteet suositellaan kerättävän samoihin astioihin, joissa ne viilennetään tai pakastetaan, jotta mahdollisimman vähän analysoitavia yhdisteitä häviäisi näytteestä esim. astian vaihdon yhteydessä (Kallenborn et al. 2004).

Näytteenottotapahtumasta tulee laatia asiakirjat, joista selviää mm. näytteenottoaika ja -paikka. Esimerkkikaavakkeesta löytyy mm. ISO:n standardeista (ISO 1992) ja PFAS-yhdisteiden näytteenottomanuaalista (Kallenborn et al. 2004). Näyteastiat tulee sinetöidä näytteenoton jälkeen.

## 3 Dioksiinit, furaanit ja PCBt (PCDD/F, PCB)

### 3.1

#### Yleistä

Dioksiinit ja furaanit (PCDD/F) ovat toksisia, karsinogeenisia ja ne aiheuttavat vaurioita hermostossa, immuunijärjestelmissä sekä lisääntymisjärjestelmissä. PCDD/F-kongeneereja on 210 ja niitä muodostuu kemiallisissa prosesseissa sekä mädäntymisessä. (Økland et al. 2005)

PCDD/F-yhdisteet muodostuvat sivutuotteina luonnossa sekä ihmisen tekemissä prosesseissa. Kaupallista käyttöä niillä ei ole. (Økland et al. 2005)

Polyklooratut bifenolit (PCB) ovat toksisia meressä eläville eliöille ja karsinogeenisia nisäkkäille. Ne vahingoittavat immuuni-, hermosto- ja lisääntymisjärjestelmiä sekä ovat mahdollisesti karsinogeenisia myös ihmisille. PCB-yhdisteet kuuluvat Tukholman sopimuksessa listattuihin POP-yhdisteisiin. (Økland et al. 2005)

PCB-yhdisteitä on käytetty pääasiassa kondensaattoreissa ja muuntajissa. Muita käyttökohteita ovat olleet mm. saumausmassat ja hydrauliiikkaöljyt. PCB-yhdisteiden valmistus, myynti ja maahantuonti on ollut kielletty Suomessa vuodesta 1990 lähtien. PCB-yhdisteiden tärkeitä päästölähteitä ovat mm. jätteiden poltto, käytöstä poistetut vanhat muuntajat ja kondensaattorit, liikenne ja epätäydellinen palaminen polttomoottoreissa. (Koskinen et al. 2005)

### 3.2

#### Tutkimustuloksia

Viiden norjalaisen puhdistamon tulevasta ja lähtevästä jätevedestä analysoitiin mm. PCB<sub>7</sub>-yhdisteiden pitoisuuksia. Tulevassa jätevedessä näiden yhteenlaskettu konsentraatio vaihteli välillä 0,5 - 4,1 ng/l. Kaikista käsittelyistä vesistä otettujen näytteiden PCB<sub>7</sub>-pitoisuudet olivat alle määritysrajan. Puhdistamoilla, joissa oli käytössä yhdistetty kemiallinen ja biologinen prosessi, oli PCB<sub>7</sub>-reduktio yli 90 %. (Vogelsang et al. 2006)

Brittiläisessä tutkimuksessa analysoitiin 14 puhdistamon lietteiden PCDD/F- ja PCB-pitoisuuksia. C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>DD/F-konsentraatioiden vaihteluväli oli 8880 - 428000 pg/g k.a. ja mediaani 23300 pg/g k.a. Kolmen tutkitun ei-orto-PCB:n pitoisuudet vaihtelivat välillä 272 - 63000 pg/g k.a. ja niiden mediaani oli 695 pg/g k.a. (Stevens et al. 2001) 46 PCB-kongeneerin pitoisuudet analysoitiin 14 brittiläisen puhdistamon lietteistä. Näistä kuutta kongeneeria ei lietteissä havaittu olevan. PCB-yhdisteiden yhteenlasketun pitoisuuden vaihteluväli oli 110 - 440 µg/kg k.a. Seitsemän EU-säädöksissä olevan PCB-kongeneerin yhteenlaskettu konsentraatio vaihteli välillä 44 - 180 µg/kg k.a., mikä on selvästi pienempi kuin raja-arvo 0,8 mg/kg k.a. (Stevens 2003)

Kahden brasilialaisen ja yhden saksalaisen puhdistamon lietteistä tutkittiin mm. PCDD/F- ja PCB-pitoisuuksia. PCDD/F-konsentraatiot vaihtelivat välillä 1313,0 - 4149,0 pg/g. PCB:n pitoisuuksien vaihteluväli oli 57,6 - 145,0 mg/kg. Bra-

silialaisten puhdistamojen lietteiden PCB-konsentraatiot ylittivät suositusarvon 0,2 mg/kg/kongeneeri (k.a.). (de Souza Pereira & Kuch 2005)

Kiinalaisessa tutkimuksessa, jossa tutkittiin mm. viiden PCB-yhdisteen pitoisuuksia 11 puhdistamon lietteissä. Neljää viidestä PCB-yhdisteestä havaittiin lietteissä. Raskaimpia yhdisteistä, 1,2,4-TCB ja HxCB, todettiin analyseissä kaikista tutkituista lietenäytteistä. Yhdisteiden yhteenlasketut pitoisuudet vaihtelivat välillä 0,010 - 6,9 mg/kg, valtaosassa näytteistä pitoisuus oli alle 1,0 mg/kg. (Cai et al. 2007)

Yhdyskunta- sekä teollisuusjätevedenpuhdistamoiden lietteistä analysoitiin mm. PCB-pitoisuuksia Kreikassa. Yhdyskuntapuhdistamon seitsemän PCB-kongeneerin yhteenlaskettu pitoisuus oli  $1,31 \pm 0,10 \mu\text{g/g}$  k.a. ja teollisuuspuhdistamon pitoisuus  $1,63 \pm 0,28 \mu\text{g/g}$  k.a. Molemmat lietteet voitiin analyysien perusteella luokitella vaarattomiksi (non-hazardous), mutta sopimattomiksi maanviljelyssä käytettäviksi PCB-pitoisuuksien ylittäessä eurooppalaisen raja-arvon. (Mantis et al. 2005)

Puolalaisen jätevedenpuhdistamon kahden mädättämön lietteistä analysoitiin mm. PCB-pitoisuuksia. Tutkimuksessa analysoidut pitoisuudet olivat 650 ng/g k.a. ja 370 ng/g k.a. (Faladysz & Strandberg 2004)

Kreikkalaisen yhdyskuntapuhdistamolta eri kohdista prosessia otetuista näytteistä analysoitiin mm. 7 PCB-yhdisteen pitoisuuksia. Puhdistamolle tulevan jäteveden keskimääräinen  $\Sigma\text{PCB}$ -pitoisuus oli 1000 ng/l, esiselkeytyksestä lähtevän veden 630 ng/l ja jälkiselkeytyksestä lähtevän veden 250 ng/l. Primaarilietteen keskimääräiseksi  $\Sigma\text{PCB}$ -pitoisuudeksi analysoitiin 460 ng/g k.a., aktiivilietteen 620 ng/g k.a. sekä käsitellyn lietteen 550 ng/g k.a., joka on alle EU:n raja-arvon lietteen maanviljelykäytölle. (Katsoyiannis & Samara 2005, Katsoyiannis & Samara 2004)

### 3.3

## Näytteenotto

Britannialaisilta puhdistamoilta otettiin kertonäytteet mädätetystä lietteestä PCDD/F- ja PCB-pitoisuuksien analysoimiseksi. 5 l näyte kerättiin HDPE-säiliöön, säilytettiin 4 ° C:ssa ja sentrifugoitiin. Nestemäinen jae kaadettiin pois ja jäljelle jäänyt kiintoaine laitettiin pakkaseen 0,5 l ilmatiiviissä lasipurkeissa. (Stevens et al. 2003)

Kahdelta brasilialaiselta ja yhdeltä saksalaiselta puhdistamolalta kerättiin kertalietenäytteet mm. PCDD/F- ja PCB-pitoisuuksien analysoimiseksi. Toiselta brasilialaiselta puhdistamolalta näyte otettiin aktiivilietteestä ja kahdelta muulta puhdistamolalta mädätetystä lietteestä. Mädätettyjä lietteitä kerättiin 1 - 2 kg alumiinilaatikoihin ja aktiivilietettä 5 l HDPE-astiaan. Aktiiviliete sentrifugoitiin ja kiintoaine otettiin talteen analyysiä varten. Näytteet mädätetyistä lietteistä sekoitettiin ja jaettiin neljään 500 g osanäytteisiin. Näytteitä kylmäkuivattiin 48 h ja ne säilytettiin 4 ° C:ssa uuttoon asti. (de Souza Pereira & Kuch 2005)

Norjalaisten puhdistamoiden tulevasta ja käsitellystä jätevedestä kerättiin 7 - 10 vrk:n kokoomanäytteet automaattisilla näytteenottimilla mm. PCB<sub>7</sub>-yhdisteiden analysoimiseksi 10 l lasiastioihin, jotka pidettiin näytteenoton ajan 4 ° C:ssa. Näytteenotto pyrittiin suorittamaan kuivan sään vallitessa. Näytteet säilöttiin pH-arvoon 2 ja säilytettiin pimeässä 4 ° C:ssa analysointiin asti. (Vogelsang et al. 2006)

Lietenäytteet kiinalaisilta jätevedenpuhdistamoilta kerättiin orgaanisten haitta-aineiden, mm. viiden PCB-yhdisteen, analysoimiseksi. Kertonäytteet säilöttiin puhdistettuihin alumiinisäiliöihin kuljetusta varten, ja lietenäytteet kuivattiin huoneenlämmössä. Näytteet jauhettiin siten, että partikkelit menivät 1 mm seulan läpi, minkä jälkeen ne säilytettiin jäädytettynä analysointiin asti. (Cai et al. 2007)

Kreikkalaiselta yhdyskunta- sekä teollisuusjätevedenpuhdistamolalta otettiin kertalietenäytteet mm. seitsemän PCB-kongeneerin analysoimiseksi. Näytteet kerättiin

liuottimella huuhdottuihin ruskeisiin lasipurkkeihin, joissa oli Teflon-korkit, ja ne pidettiin viileässä (4 ° C) prosessointiin asti. Lietenäytteet kylmäkuivattiin ennen kemiallisia analyysejä. (Mantis et al. 2005)

Puolalaiseta puhdistamolta otettiin lietenäytteitä mädättämöistä mm. PCB-yhdisteiden analysoimiseksi. Näytteet olivat massaltaan 0,5 kg ja ne kerättiin puhtaisiin PE-pulloihin, jotka pakastettiin (20 ° C). Ennen analyysejä näytteet ilmakuivattiin huoneen lämpötilassa ja homogenisoitiin. (Faladysz & Strandberg 2004)

Mm. PCB-yhdisteitä analysoitiin kreikkalaisen puhdistamon tulevasta, esiselkeytyksestä lähtevästä ja jälkiselkeytyksestä lähtevästä jätevedestä sekä primaarilietteestä, aktiivilietteestä ja käsitellystä lietteestä. Virtaamapainotteisia 24 h kokoomänäytteitä otettiin vesilinjalta neljässä sessiossa, jotka kestivät 20 d. Lietteistä otettiin kertanäytteitä. Käsitellyn lietteen näytteet kerättiin 21 d kuluttua muiden näytteiden ottamisesta, koska ko. aika on anaerobisen mädätyksen normaali viipymäaika. Kaikki näytteet kerättiin asetonilla ja *n*-heksaanilla puhdistettuihin ruskeisiin lasiastioihin, joissa oli Teflon-korkit. Näytteet sentrifugoitiin ja neste- sekä kiinteäfaasi säilytettiin 4 ° C:ssa uuttoon asti. (Katsoyiannis & Samara 2005, Katsoyiannis & Samara 2005)

## 4 Polybromatut difenyylietterit (PBDE)

### 4.1

#### Yleistä

Polybromatut difenyylietterit (PBDE) ovat bromia sisältäviä orgaanisia yhdisteitä, joita käytetään useimmiten palonestoaineina. Niitä käytetään laajasti mm. muovien, kumien, vaatteiden, huonekalujen ja elektroniikkatuotteiden valmistuksessa. Markkinoilla olevia kaupallisia PBDE-yhdisteitä ovat penta- (PeBDE), okta- (OcBDE) ja dekabromidifenyylietterit (DeBDE). Suomessa käytössä on DeBDE:ä, mutta PeBDE:n ja OcBDE:n käyttö on EU:n alueella kielletty. (Koskinen et al. 2005)

Osa näistä yhdisteistä epäillään biokertyviksi, karsinogeenisiksi sekä hermo- ja kehitysvaurioita aiheuttaviksi (Koskinen et al. 2005). PNEC-arvot (predicted no effect concentration) näille yhdisteille pintavedessä ovat seuraavat: PeBDE 0,53 µg/l (Anon. 2005a), OcBDE > 0,2 µg/l (Anon. 2005b) ja DeBDE > 0,1 µg/l (Anon. 2005c).

PBDE-yhdisteitä päätyy ympäristöön mm. kaukokulkeumana sekä tekstiileistä, televisioista, tietokoneista ja polyuretaanivaahdomuovista pesun ja polton yhteydessä sekä haihtumalla. Niitä on myös mm. sedimenteissä ja jätevesilietteissä. (Koskinen et al. 2005)

### 4.2

#### Tutkimustuloksia

Norjalaisessa tutkimuksessa viiden puhdistamon tulevan veden PBDE-pitoisuudet vaihtelivat välillä 6,3 - 9,3 ng/l ja käsitellyn jäteveden 0,1 - 0,6 ng/l. Tutkimuksessa oli erilaisia puhdistusprosesseja, joiden PBDE-reduktiot vaihtelivat seuraavasti: kemiallis-biologinen 98 - 99 % ja kemiallinen 90 - 94 %. (Vogelsang et al. 2006)

Alankomaalaisessa tutkimuksessa havaittiin joillekin yhdyskuntapuhdistamoille tulevan suhteellisen suuria määriä DeBDE:a. Esimerkiksi Eindhovenin puhdistamolle tulevan jäteveden kiintoaineessa oli 920 µg/kg k.a. DeBDE:a ja käsitellyn veden kiintoaineessa 72 µg/kg k.a. (de Boer et al. 2002)

Tutkimuksessa, jossa analysoitiin puhdistamon tulevan ja käsitellyn jäteveden PBDE-pitoisuudet, osoittautuivat kongeneerit Σ47 ja S99 vallitseviksi. Tulevan veden PBDE-pitoisuus oli 4,28 µg/l ja käsitellyn veden 0,43 µg/l. Lietteessä vallitseva kongeneeri oli Σ99. (Anderson et al. 2006)

Ruotsissa tutkittiin 22 yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lietteiden PBDE-pitoisuuksia. Näiden pitoisuudet näytteissä vaihtelivat välillä n.d. - 450 ng/g k.a. Yleisimmät kongeneerit olivat BDE Σ99 ja BDE Σ47. (Öberg et al. 2002)

Norjalaisilla puhdistamoilla tutkittiin PBDEs -päästöjä tulevasta ja lähtevästä jätevedestä sekä lietteestä. Päästöjen määrät vaihtelivat paljon eri puhdistamojen välillä sekä tietyillä puhdistamoilla eri näytteenottoaikoina. Esimerkiksi Lillehammerin puhdistamon sisään tulevan veden PBDE-pitoisuudet vaihtelivat välillä 233 - 5392 ng/l,

käsitellyn veden välillä 3 - < 67 ng/l ja lietteen välillä 1281 - 21783 ng/g k.a. Muillakin puhdistamoilla oli suurta vaihtelua pitoisuuksissa. (Snilsberg et al. 2005)

Yhdysvaltalaisella puhdistamolla tutkittiin käsitellyn jäteveden sekä lietteen PBDE-konsentraatioita. Käsitellyn jäteveden PBDE-yhdisteistä yli 90 % oli PeBDE-kategoriaan kuuluvia. Suurimmat pitoisuudet oli kongeneereja #47 (10467 pg/l) ja #99 (11200 pg/l). Lietteessä PBDE-yhdisteiden konsentraatio oli 3381 µg/kg k.a. Kongeneerit #47, #99 ja #209 muodostivat tästä noin 85 %. Tutkimuksessa arvioitiin, että 96 % puhdistamolle tulevan jäteveden sisältämästä PBDE:stä päätyy lietteeseen. (North 2004)

Ruotsalaisessa tutkimuksessa analysoitiin seitsemän puhdistamon lietenäytteistä mm. PBDE-yhdisteiden pitoisuuksia. Kaikilla puhdistamoilla oli kongeneerin #209 pitoisuus suurin. Sen vaihteluväli oli 11400 - 57400 ng/g k.a. (Haglund & Olofsson 2006)

31 kiinalaisen puhdistamon lietteistä analysoitiin PBDE-pitoisuudet. Kongeneeria #209 löytyi kaikista paitsi neljästä näytteestä. Muita yleisiä kongeneereja olivat #47, #99 ja #183. (Wang et al. 2007)

### 4.3

## Näytteenotto

Puhdistamojen tulevasta ja lähtevästä jätevedestä Norjassa analysoitiin mm. PBDE-yhdisteitä. 10 vrk:n kokoomanäytteet kerättiin automaattisella näytteenottimella. Näytteenotossa oli käytössä 10 l lasiastia ja teflonpäällysteinen kumiletku. Näytteet säilyttiin rikkihapolla alle pH-arvoon 2 ja säilytettiin 4 ° C:ssa pimeässä. Samoista näytteistä analysoitiin myös PAH-, nonyyliifenoli-, ftalaatti- ja PCB-yhdisteitä. (Vogelsang et al. 2006)

Alankomaalaisen kunnallisten puhdistamoiden tulevan ja lähtevän veden sekä teollisuusjätevesien kiintoaineesta analysoitiin PBDE-yhdisteet. 200 g:n kiintoainenäytteet erotettiin paikan päällä joko sentrifugilla tai suodattamalla. Näytteet säilytettiin tummissa lasiastioissa. (de Boer et al. 2003)

Vesinäytteitä kerättiin jätevedenpuhdistamolle tulevasta eri vesistä (teollisuus- ja asuma-alueilta sekä kaupungin keskustasta) sekä kuudelta peräkkäiseltä vuorokaudelta puhdistamolle sisään tulevasta vedestä. Näytteet olivat kokoomanäytteitä (400 ml/h) 10 l:n lasiastioihin, jotka oli huuhdeltu hapolla, liuottimella ja ionivaihdetulla vedellä. (Rule et al. 2006)

Yhdyskuntajätevettä kerättiin tummiin lasiastioihin espanjalaisessa tutkimuksessa, joka keskittyi mm. PBDE-yhdisteiden analyysimenelmiin. Näytteet säilytettiin 4 ° C:n lämpötilassa analyysiin asti. (Polo et al. 2004)

Yhdyskuntapuhdistamon jätevedestä (tuleva ja lähtevä) kerättiin 24 h kokoomanäytteet ja lietteestä kerta- ja näytteet samana päivänä puhdistettuihin tummiin lasiastioihin (borosilikaatti), joissa PTFE-reunustetut korkit. Lietenäytteet kerättiin välittömästi suotonauhapuristimen jälkeen. Näytteet säilytettiin lämpötilassa 4 ° C niiden uuttoon ja PBDE-analyysiin asti. (Anderson et al. 2006)

5 l:n näyte käsitelystä jätevedestä kerättiin 5 l:n pyrex-astiaan tanskalaisella puhdistamolla PBDE-pitoisuuden analysoimiseksi. Näytteeseen lisättiin 100 ml tolueenia, ja se säilytettiin jääkaapissa uuttoon asti. Lietenäyte kerättiin toiselta tanskalaiselta puhdistamolta. Homogenisoinnin jälkeen näyte jaettiin lasiastioihin noin 100 g:n osanäytteisiin, jotka jäädettiin. (Christensen et al. 2003)

Jätevedenpuhdistamolla kerättiin vesinäyte tunnin välein tummaan 1 l:n lasipulloon 3 vrk:n periodin aikana normaaleissa sääoloissa käsitelystä jätevedestä. Näytepullot säilytettiin 4 ° C:n lämpötilassa PBDE-analyysiin saakka. Lietenäytteet kerättiin välittömästi suotonauhapuristimen jälkeen puulastalla 5 kertaa 6 h:n periodin aikana.



viisi kerta näytettä sekoitettiin yhdeksi näytteeksi. Näytteet laitettiin puhdistettuihin lasipurkkeihin, jotka säilytettiin ensin 4 ° C:n lämpötilassa ja myöhemmin laboratoriossa pakastettuina analyysiin asti. (North 2004)

Kiinalaisessa tutkimuksessa kerättiin noin 2000 g:n lietenäytteet 31 jätevedenpuhdistamolta ja ne pakattiin alumiinifolioihin, jotka laitettiin suljettaviin pusseihin. Näytteet säilytettiin pakastettuina (- 20 ° C) PBDEs-analyysiin asti. (Wang et al. 2007)

Ruotsissa analysoitiin puhdistamojen lietenäytteistä mm. PBDE-yhdisteiden pitoisuuksia. Kokoomanäytteet kerättiin arkipäivänä normaalin virtaaman aikana ja tavanomaisen sääperiodin jälkeen. Näytteenotto tapahtui 1 h sen jälkeen, kun käsittelystä liete oli kulkenut läpi vedenpoistoyksikköoperaation. Tutkimuksessa käytettiin tiettyä näytteenottovälineistöä ja -metodiikkaa, ja näyte jaettiin osanäytteisiin eri analyysejä sekä näytepankissa säilytystä varten. Näytteet säilytettiin pakastettuina. (Haglund & Olofsson 2006)

#### 4.4

### Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

EPI-mallia on käytetty arvioitaessa kemikaalien kulkeutumista ja hajoamista jätevedenpuhdistamoilla (taulukko 1). 93 % puhdistamolle tulevasta PBDE-yhdisteistä sitoutuu mallin mukaan lietteeseen jätevedenkäsittelyssä ja vain 1 % pääsee purkovesistöön käsitellyn jäteveden mukana. (EU-RAR 2002a)

Taulukko 1. PeBDE:n, OcBDE:n ja DeBDE:n jakautuminen jätevedenpuhdistamolla EPI-mallin mukaan (EU-RAR 2002a)

Aine	Sitoutuminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkovesistöön käsittelyn jälkeen
PeBDE	93 %	1 %	0 %	6 %
OcBDE	93 %	1 %	0 %	6 %
DeBDE	93 %	1 %	0 %	6 %

## 5 Heksabromisyklododekaani (HBCDD)

### 5.1

#### Yleistä

Heksabromisyklododekaani (HBCDD) kuuluu matriisiin sekaan sekoitettavaan bromattuun palonestoaineisiin, jotka eivät muodosta kemiallisia sidoksia tuotteessa. Tämän vuoksi sitä voi helpommin irrota tuotteesta sen koko elinkaaren aikana kuin reaktiivisia palonestoaineita.

HBCDD-yhdisteet ovat palonestoaineita, joita käytetään mm. muovien, kumien, kuitujen, vaatteiden, huonekalujen, rakennusmateriaalien ja elektroniikkatuotteiden suojaukseen. Se on toiseksi yleisimmin käytetty bromattu palonestoaine Euroopassa. (Sternbeck et al. 2001, Covaci et al. 2006)

Bromattuja palonestoaineita pääsee ympäristöön kaikissa niiden ja niitä sisältävien tuotteiden elinkaaren vaiheissa. (Koskinen et al. 2005)

HBCDD-yhdisteiden pitoisuudet ravintoketjun huipulla olevien lajeissa ovat verrattavissa muiden biokertyvien kemikaalien kuten PBDE-yhdisteiden pitoisuuksiin. (Covaci et al. 2006)

### 5.2

#### Tutkimustuloksia

Laajassa HBCDD-yhdisteitä koskevassa review-artikkelissa todetaan niiden sitoutuvan jätevedenpuhdistamoilla voimakkaasti kiinteisiin partikkeleihin yhdisteiden hydrofobisuuden vuoksi. Puhdistamoille tulevan veden HBCDD-pitoisuudet ovat huomattavasti suurempia kuin pitoisuudet käsitellyssä jätevedessä, mikä osoittaa yhdisteiden poistuvan jätevedestä suurelta osin käsittelyn aikana. (Covaci et al. 2006)

Ruotsalaisessa tutkimuksessa analysoitiin HBCDD-pitoisuuksia mm. pesulan jätevesistä ja yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lietteestä. HBCDD-konsentraatio pesulan jätevedessä oli 31 ng/l. Puhdistamolietteessä sen pitoisuus oli alle määritysrajan (< 1 µg/kg k.a.) (Remberger et al. 2004)

Kolme suuren tukholmalaisen puhdistamon mädätettyjen lietteiden HBCDD-pitoisuudet analysoitiin laajemmassa screening-tutkimuksessa. Konsentraatioiden vaihteluväli lietenäytteissä oli < 1 - 33 µg/kg k.a. (Sternbeck et al. 2001)

Seitsemältä alankomaalaiselta ja viideltä britannialaiselta puhdistamolalta analysoitiin mm. HBCDD-pitoisuudet tulevasta ja käsitellystä jätevedestä sekä lietteestä. Lisäksi kolmelta irlantilaiselta puhdistamolalta analysoitiin em. yhdisteiden konsentraatiot lietenäytteistä. Alankomaalaisten puhdistamoiden tulevan veden pitoisuudet vaihtelivat välillä < 330 - 3800 µg/kg k.a. ja britannialaisten välillä < 0,4 - 29,4 µg/kg k.a. Käsitellyn jäteveden pitoisuuksien vaihteluväli oli Alankomaissa < 1 - 8 µg/kg k.a. ja Britanniassa mitatut pitoisuudet olivat < 3,9 µg/kg k.a. Lietteen HBCDD-pitoisuudet Alankomaissa olivat välillä < 0,6 - 1300 µg/kg k.a., Britanniassa 531 - 2683 µg/kg k.a. ja Irlannissa 153 - 9120 µg/kg k.a. HBCDD-yhdisteiden todettiin rikastuvan puhdistamoilla selkeytysaltaissa laskeutuneeseen lietteeseen, mikä kertoo niiden sitoutumi-

sesta kiintoaineeseen. Britannialaisille puhdistamoille tulevan jäteveden vesifaasissa HBCDD-pitoisuus oli suurimmillaan 24 ng/l. (Morris et al. 2004)

Bromattujen palonestoaineiden pitoisuuksia Euroopassa käsittelevässä review-artikkelissa referoidaan ruotsalaista tutkimusta, jossa määriteltiin mm. 50 puhdistamon lietenäytteiden HBCDD-pitoisuudet vuonna 2000. Keskiarvopitoisuus oli 45 µg/kg k.a., ja pitoisuuksien vaihteluväli 3,8 - 650 µg/kg k.a. (Law et al. 2006)

5.3

## Näytteenotto

Lietenäytteet, joista analysoidaan bromattuja palonestoaineita kuten HBCDD:a, tulee säilyttää ja kuljettaa pimeässä noin 4 ° C lämpötilassa. Esikäsittely on tarpeen suorittaa laboratoriossa välittömästi homogenisoimalla, jäädyttämällä ja kylmäkuivaamalla lietenäytteet. Tämän jälkeen näytteet jauhetaan ja siivilöidään. (Eljarrat & Barceló 2004)

Tutkimuksessa, jossa analysoitiin mm. HBCDD-yhdisteiden pitoisuuksia eri matriiseissa, kerättiin näytteitä puhdistamolle tulevasta ja käsitellystä jätevedestä sekä lietteestä Englannissa, Alankomaissa ja Irlannissa. Vesinäytteet (2,5 – 4 l) suodatettiin 0,45 µm polyvinyyliekkosuodattimen läpi, jotta saatiin analysoitua erikseen vesi- ja partikkelifaasien pitoisuudet. Suodatetut kiintoainepartikkelit sekä lietenäytteet kuivattiin 50 ° C:ssa ennen uuttoa. (Morris et al. 2004)

Tukholmalaisilta puhdistamoilta kerättiin lietenäytteet niiden sisältämien HCBBD-yhdisteiden pitoisuuksien analysoimiseksi. Näytteet kerättiin lasipurkkeihin, jotka säilytettiin pakastettuina analyysiin asti (Sternbeck et al. 2001)

5.4

## Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

Simple Treat on matemaattinen mallinnusohjelma, joka on luotu tieteelliseksi apuvälineeksi kemikaalien käyttäytymisen analysoimiseen jätevedenpuhdistamoilla. Simple Treat -mallia on käytetty arvioitaessa kemikaalien kulkeutumista ja hajoamista jätevedenpuhdistamoilla (taulukko 2). 79 % puhdistamolle tulevasta HBCDD:sta sitoutuu mallin mukaan lietteeseen jätevedenkäsittelyssä ja 21 % pääsee purkuvesistöön käsitellyn jäteveden mukana. (EU-RAR 2002)

Taulukko 2. HBCDD:n jakautuminen jätevedenpuhdistamolla Simple Treat -mallin mukaan (EU-RAR 2006)

Sitouminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkuvesistöön käsittelyn jälkeen
79 %	0 %	0 %	21 %

## 6 Orgaaniset tinayhdisteet (MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT)

### 6.1

#### Yleistä

Orgaanisia tinayhdisteitä ovat mm. monobutyylitinaa (MBT), dibutyylitinaa (DBT), tributyylitina (TBT), monofenyylitina (MPhT), difenyylitina (DPhT) sekä trifenyylitinaa (TPhT). TBT:n on havaittu olevan jopa hyvin pienissä konsentraatioissa haitallinen joillekin merissä eläville kotiloille. (Bernes 1998)

MBT:a ja DBT:a käytetään lämmön ja valon stabiloimisaineina PVC:n valmistuksessa sekä katalyyttinä polyuretaanimuovien ja silikonin valmistuksessa. TBT:a käytetään antifouling- eli kiinnittymisenestovalmisteissa sekä yleispuunsäilöntäaineena. TPhT:a puolestaan käytetään maataloudessa mm. sienitautien torjuntaan. (Voulvoulis & Lester 2006, Thomaidis et al. 2007)

TBT-yhdisteet ovat vesipuitedirektiivin prioriteettiainelistalle. Ne vaikuttavat tiettyjen meressä ja makeissa vesissä elävien nilviäislajien endokriinisiin järjestelmiin jo hyvin pienillä pitoisuuksilla (1 ng/l ylöspäin). (Anon. 2005d)

### 6.2

#### Tutkimustuloksia

Kreikkalaisessa tutkimuksessa selvitettiin MTB:n, DBT:n ja TBT:n pitoisuuksia mm. kolmen puhdistamon tulevan ja käsitellyn jäteveden vesifaasissa sekä niiden sisältämässä kiintoaineessa. Valtaosa ko. yhdisteistä oli sitoutunut kiintoaineeseen eikä orgaanisia tinayhdisteitä havaittu käsitellyssä jätevedessä. Tämän pääteltiin johtuvan em. yhdisteiden adsorboitumisesta lietteeseen ja sedimentaatiosta selkeytsaltaissa. (Thomaidis et al. 2007)

Sveitsiläisessä tutkimuksessa havaittiin, että 75 % butyyli-tinoista poistui puhdistamalla kiintoaineeseen adsorboituneena esiselkeytyksessä. Kaiken kaikkiaan puhdistusprosessissa poistui 98 % butyyli-tinoista. Aerobinen sekä anaerobinen butyyli-tinojen hajoaminen oli vähäistä, ja valtaosa siitä adsorboitui lietteeseen. Fenyylitinoja havaittiin seitsemässä 26:sta lietenäytteestä. (Fent 1996)

TBT:n poistuminen jätevedestä on tutkimuksen mukaan verrannollinen kiintoaineen poistotehokkuuteen. TBT:lla on taipumus adsorboitua jätevedenkäsittelyprosessissa lietteeseen. TBT:n hajoaminen lietteen mädätyksessä oli sekä laboratorio- että kenttäkokeissa minimaalista. (Voulvoulis & Lester 2006)

Ruotsissa tutkittiin asuinalueen harmaa- ja mustavesien orgaanisten aineiden, mm. tinayhdisteiden pitoisuuksia. Harmaavesistä löytyi mm. MBT:a, DBT:a ja TBT:a. Mustavesissä orgaanisia tinayhdisteitä oli selvästi pienempiä pitoisuuksia, mutta siitä kuitenkin analysoitiin MBT:a ja DBT:a. (Palmquist & Hanæus 2005)

Tanskalaisessa screening-tutkimuksessa analysoitiin orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksia seitsemällä yhdyskuntajätevedenpuhdistamolla tulevasta ja käsitellystä

jätevedestä sekä lietteestä. Fenyylitinayhdisteiden pitoisuudet olivat pieniä. Butyyli-  
tinayhdisteiden yhteenlaskettu pitoisuus tulevassa jätevedessä oli 27 ng Sn/l, käsi-  
teltyssä 1,2 ng Sn/l ja lietteessä 108 µg Sn/kg k.a. (Strand et al. 2007)

Ruotsalaisessa tutkimuksessa analysoitiin seitsemän puhdistamon lietenäytteis-  
tä mm. organotinojen pitoisuuksia. MTB-pitoisuuksien vaihteluväli näytteissä oli  
101 – 241 ng Sn/g k.a., DTB-pitoisuuksien 94 - 518 ng Sn/g k.a. ja TBT-pitoisuuksien  
5 - 15,6 ng Sn/g k.a. Fenyylitinojen pitoisuudet lieteessä olivat suurimmillaan  
1,1 ng Sn/g k.a. (Haglund & Olofsson 2006)

6.3

## Näytteenotto

Tutkimuksessa analysoitiin TBT:a yhdyskuntapuhdistamon lietteestä prosessin eri  
vaiheissa. Näytteitä kerättiin kolmen tunnin välein viiden vrk:n ajan primääriliet-  
teestä, poistetusta aktiivilietteestä, tiivistetystä lietteestä sekä mädätetystä lietteestä.  
Näytteet säilytettiin pimeässä alle 4 ° C:ssa. (Voulvoulis & Lester 2006)

Jätevedenpuhdistamoilta analysoitiin orgaanisia tinayhdisteitä tulevasta ja käsitel-  
lystä jätevedestä. Vesinäytteet kerättiin 2 l tummiin lasipulloihin, jotka oli pesty 5 %  
typpihapolla deionisoidussa vedessä. Näytteet suodatettiin 1,2 µm lasikuitufiltterin  
läpi. Vesifaasin pH säädettiin suolahapolla arvoon 2 ja näytteet säilytettiin 4 ° C:ssa.  
Filtterit pakastettiin (- 18 ° C) ja myös niihin jääneestä kiintoaineesta määritettiin  
myöhemmin orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet. (Thomaidis et al. 2007)

Sveitsiläisessä tutkimuksessa kehitettiin menetelmiä orgaanisten tinayhdisteiden  
analysoimiseen erilaisista ympäristönäytteistä, mm. jätevedestä ja puhdistamo-  
lietteestä. Jätevesinäyte kerättiin 24 h kokoomanäytteenä puhdistamolle tulevasta  
raa'asta jätevedestä. Näyte suodatettiin suodatettiin polykarbonaattifiltterien läpi ja  
analysoitiin 24 h sisällä näytteenotosta. Lietenäyte kerättiin neljältä eri puhdistamolta,  
näytteet yhdistettiin, kylmäkuivattiin ja homogenisoitiin ennen analyysiä. (Arnold  
et al. 1998)

Asuinalueen harmaa- ja mustavesistä analysoitiin mm. orgaanisten tinayhdistei-  
den pitoisuuksia. Harmaaaveden näytteenotto tapahtui siten, että lasipulloihin ke-  
rättiin orgaanisten aineiden analysoimiseksi näyte kuuden minuutin välein kolmen  
tunnin ajan. Mustaveden näytteenotto toteutettiin säiliön tyhjentämisen yhteydessä.  
Sekoitettu mustavesinäyte kerättiin lasisiin dekantterilaseihin. (Palmquist & Hanæus  
2005)

Ruotsissa analysoitiin puhdistamojen lietenäytteistä mm. organotinayhdisteiden  
pitoisuuksia. Kokoomanäytteet kerättiin arkipäivänä normaalin virtaaman aikana  
ja normaalin sääperiodin jälkeen. Näytteenotto tapahtui yksi tunti sen jälkeen, kun  
käsitellystä liete oli kulkenut läpi vedenpoistoyksikköoperaation. Tutkimuksessa käy-  
tettiin tiettyä näytteenottovälineistöä ja –metodiikkaa, ja näyte jaettiin osanäytteisiin  
eri analyysejä sekä näytepankissa säilytystä varten. Näytteet säilytettiin pakastettui-  
na. (Haglund & Olofsson 2006)

## 7 Perfluoratut alkyylilyhdisteet (PFAS)

### 7.1

#### Yleistä

Perfluoratuista alkyylilyhdisteistä (PFAS) tärkeimmät ovat perfluoro-oktaanisulfoonaatti (PFOS) ja perfluoro-oktaanihappo (PFOA).

PFAS-yhdisteiden tärkeimpiä käyttökohteita ovat mm. tekstiilien ja nahan kylästysaineet, paperin pintakäsittelyaineet (ei Suomessa) sekä siivousaineet. Niitä käytetään myös metallien pintakäsittelyssä, sammutusvaahdoissa ja lentokoneiden hydraulikkaöljyissä palonestoaineena. PFOA:a käytetään mm. fluoripolymeerien kuten Teflonin valmistuksessa, mutta kuluttajatuotteissa sitä ei pitäisi enää olla käytössä. (Korkki 2006)

PFAS-yhdisteet ovat hiili-fluoridoksen vuoksi harvinaisen pysyviä yhdisteitä. PFOS on biokertyvä yhdiste, mutta se kertyy rasvakudoksen sijaan veren proteiineihin ja sisäelimiin kuten munuasiin ja maksaan. PFAS-yhdisteet, erityisesti PFOS, ovat toksisia mm. häiriten eläinten hormonitoimintaa ja aiheuttaen maksasairauksia. PFOA:n epäillään olevan lisäksi karsinogeeninen yhdiste. (Korkki 2006, Woldegiorgis et al. 2006)

Monet PFAS-yhdisteet ovat erittäin lipo- ja hydrofobisia yhdisteitä, joilla on voimakkaita pinta-aktiivisia ominaisuuksia. (Kallenborn et al. 2004, Woldegiorgis et al. 2006)

### 7.2

#### Tutkimustuloksia

Norjalaisessa tutkimuksessa kolmen yhdyskuntapuhdistamon käsitellyn veden  $\Sigma$ PFAS-konsentraatio vaihteli välillä 6 - 38 ng/l. PFOA:n osuus oli kahdella puhdistamoista suurin. Yhdellä puhdistamoista ilmoitettiin PFAS-yhdisteiden jakautuminen puhdistetussa jätevedessä myös vesifaasin (8,2 ng/l) ja kiintoaineen (4,1 ng/l) välillä. Kahdella muulla puhdistamolla yhdisteet analysoitiin suodattamattomasta vedestä. Lietteiden  $\Sigma$ PFAS-konsentraation vaihteluväli puhdistamoilla oli 106 - 3000 pg/g k.a. (Fjeld et al. 2005)

Useassa maassa toteutetussa tutkimuksessa analysoitiin mm. puhdistamoilla käsitellyn jäteveden PFOS- ja PFOA-pitoisuuksia. Pitoisuudet vaihtelivat suuresti eri puhdistamojen välillä: PFOS:n vaihteluväli oli 2,4 - 24,1 ng/l ja PFOA:n 0,8 - 8007 ng/l. Japanilaisen puhdistamon erityisen suuri PFOA-konsentraatio johtui siitä, että sen läheisyydessä on tehdas, joka tuottaa fluorattuja orgaanisia yhdisteitä. (Tanaka et al. 2006)

Ruotsalaisessa PFAS-screening-tutkimuksessa kerättiin puhdistamoilta näytteitä niillä käsitellystä jätevedestä sekä lietteestä. Lietteestä analysoitiin 15 eri puhdistamolta

kustakin yksi näyte, joiden PFOS-konsentraatioissa oli suuri variaatio (0,52 - 35 ng/g ww). Käsitellyn jäteveden PFOS:in seitsemän puhdistamon mediaanikonsentraatio oli 43 ng/l ja PFOA:n 9,0 ng/l. (Woldegiorgis et al. 2006)

Ruotsissa analysoitiin seitsemän puhdistamon vuoden '04 lietenäytteistä ja kahdeksan puhdistamon vuoden '05 näytteistä mm. PFOS- ja PFOA-pitoisuudet. PFOS-konsentraatioiden vaihteluväli oli vuonna '04 6,7 - 67 ng/g k.a. ja vuonna '05 2,9 - 43 ng/g k.a. PFOA-pitoisuudet vaihtelivat vuonna '04 välillä 0,45 - 10 ng/g k.a. ja vuonna '05 välillä 0,34 - 43 ng/g k.a. Yhden tutkimuksessa mukana olleen puhdistamon korkeat PFOA-pitoisuudet muihin verrattuna selittyvät sillä, että sille johdetaan runsaasti tekstiiliteollisuuden jätevesiä. (Haglund & Olofsson 2006)

Yhdysvaltalaisilla puhdistamoilla käsitellyn jäteveden PFOS-keskiarvopitoisuudet vaihtelivat välillä 4 - 31 ng/l ja PFOA-pitoisuudet 67 - 697 ng/l. Tutkimuksessa oli mukana kuusi puhdistamo. Lietteen PFAS-yhdisteiden pitoisuuksia mitattiin kahdelta puhdistamolta. PFOS-pitoisuuksien keskiarvot olivat 37 ng/g k.a. ja 25 ng/g k.a., PFOA-pitoisuuksien 144 ng/g k.a. ja 70 ng/g k.a. (Sinclair & Kannan 2006)

Jätevedenpuhdistamon lähtevän veden PFOS-pitoisuus oli  $26 \pm 2,0$  ng/l ja PFOA-pitoisuus  $22 \pm 2,1$  ng/l yhdysvaltalaisessa tutkimuksessa. (Boulanger et al. 2005)

7.3

## Näytteenotto

Pohjoismaisessa PFAS-yhdisteitä koskevan tutkimuksen näytteenotto-oppaassa ei näytteenottoon suositella lasiastioita, koska erittäin pinta-aktiiviset yhdisteet saattavat adsorboitua lasipinnalle, eikä fluoropolymeerejä kuten Teflonia tai Viton-kumia sisältäviä eristeitä. Näytteenottoon niiden sijaan suositellaan polyetyleenistä (PE) valmistettuja astioita, jotka puhdistettu huuhtomalla puhtaalla (high purity) vedellä sekä metanolilla. Manuaalin mukaan riittävä näytemäärä on 500 - 1000 ml. Vesinäytteet säilytettävä pimeässä viileinä, mutta ei jäädytettynä ( $\leq 4$  °C). (Kallenborn et al. 2004)

Kiinalaiselle puhdistamolle tulevasta jätevedestä otettiin näytteitä metanolilla huuhdeltuihin PP-pulloihin tutkimuksessa, jossa kehitettiin analyysimenetelmää PFAS-yhdisteille. Näytteistä suodatettiin kiintoaine pois  $0,22 \mu\text{m}$  Nylon-membraanilla, ja ne säilytettiin  $4$  °C:n lämpötilassa ennen analyysia (Zhao et al. 2007)

Viisi kerta-näytettä itävaltalaisen puhdistamon käsitellystä jätevedestä otettiin 1 l:n polypropyleeni- (PP) pulloihin, jotka oli puhdistettu huuhtelemalla ensin metyyli-*tert*-butyylietterillä (MTBE) ja sen jälkeen metanolilla (MeOH). Näytteiden käsittelyssä käytetyt laboratoriotyövälineet olivat valmistettu PP:sta ja PE:sta. Vesinäytteet säilytettiin jäädytettynä ( $-20$  °C) ennen analyysia. (González-Barreiro et al. 2006)

Tutkimuksessa otettiin näytteitä mm. jokivedestä, tekstiiliteollisuuden jätevesistä ja yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lähtevästä vedestä Taiwanissa. Näytteet kerättiin 500 ml:n PP-pulloihin, jotka oli huuhdeltu metanolilla, deionisoidulla vedellä sekä samalla vedellä, josta näytteet otettiin. Näytepullot säilytettiin  $-10$  °C asteen lämpötilassa ennen analyysia. (Tseng et al. 2005)

Norjalaisessa screening-tutkimuksessa vesinäytteet kerättiin sekä 1 l:n lasi- että PE-pulloihin eri analysoitavien yhdisteiden ominaisuuksien perusteella. PFAS-yhdisteitä varten näyte kerättiin tislattua vedellä ja metanolilla huuhdeltuihin PE-pulloihin. PFAS-näytteistä analysoitiin vesi- ja partikkelifaasien pitoisuudet erikseen. Myös lietenäytteiden PFAS-pitoisuudet analysoitiin. Näytteet säilytettiin  $4$  °C:ssa. (Fjeld et al. 2005)

Useassa maassa erilaisista vesinäytteistä, mm. käsitellystä jätevedestä, tehdyistä PFOS- ja PFOA-analyyseissä näytteet kerättiin PET- tai PP-pulloihin, jotka oli huuhdeltu metanolilla sekä Milli-Q-vedellä. Ennen näytteenottoa pullot huuhdeltiin

vedellä, josta näytteet otettiin. Teflon- ja lasivälineitä vältettiin koko näytteenotto-, kuljetus-, esikäsittely ja analyysivaiheissa kontaminaation ja adsorption ehkäisemiseksi. Näytteet suodatettiin lasikuitufiltterillä. (Tanaka et al. 2006)

Ruotsalaisessa screening-tutkimuksessa jätevesi- ym. vesinäytteet kerättiin puhdistettuihin muovipulloihin, jotka säilytettiin jäädytettynä analyysiin asti. Lietenäytteet anaerobisesta reaktorista kerättiin muovipurkkeihin, jotka säilytettiin 4 ° C tai - 18 ° C lämpötilassa analyysiin saakka. (Woldegiorgis et al. 2006)

Kahdelta yhdysvaltalaiselta jätevedenpuhdistamolta kerättiin seitsemänä peräkkäisenä vuorokautena 24 h kokoomanäytteet tulevasta, esiselkeytyksestä lähtevästä ja puhdistamolta lähtevästä vedestä. Lisäksi neljältä muuta puhdistamolta otettiin kertanäytteitä käsitellystä jätevedestä. Näytteet kerättiin 500 ml:n PP-pulloihin, jotka säilytettiin 4 ° C:ssa. Lietenäytteet kerättiin 500 ml:n PP-pulloihin, ilmakuivattiin ja jauhettiin. Tämän jälkeen ne siirrettiin 50 ml:n PP-vialeihin, jotka säilytettiin pakastettuina - 20 ° C:ssa analyysiin asti. Näytteistä analysoitiin mm. PFOS ja PFOA. (Sinclair & Kannan 2006)

Puhdistamolle tulevasta ja sieltä lähtevästä vedestä sekä jokivedestä käsitellyn veden purkupaikan läheisyydestä kerättiin kaikista kolme rinnakkaisnäytettä. Kertanäytteet otettiin 1 l:n polykarbonaattipulloihin (PC), jotka oli huuhdeltu metanolilla ja ilmakuivattu. Aerobisia lietekokeita tehtiin 125 ml PC-Erlenmayer-pulloissa ja anaerobisia 125 ml HDPE-pulloissa. Näytteistä analysoitiin mm. PFOS ja PFOA. (Boulanger et al. 2005)

Mm. puhdistamolle tulevasta jätevedestä kerättiin näytteet PFOS- ja PFOA-yhdisteiden analyysimenetelmätutkimusta varten. Näytteet kerättiin metanolilla huuhdeltuihin ja ilmakuivattuihin PP-pulloihin ja ne suodatettiin 0,22 µm nylonmembraanin läpi. Näytteet säilytettiin 4 ° C:ssa analyysiin asti. (Zhao et al. 2007)

Tanskalaisessa tutkimuksessa analysoitiin mm. jätevedenpuhdistamoiden tulevasta ja lähtevästä vedestä sekä lietteestä PFAS-yhdisteitä. Tietoa näytteenottopullojen materiaalista ei raportissa spesifioita, mutta Teflon-välineistöä ei käytetty. Vesinäytteet suodatettiin lasikuitusuodattimen läpi ja partikkelien ja vesifaasin pitoisuudet analysoitiin erikseen. Myös nolla- ja kontrollinäytteitä käytettiin tulosten varmentamiseksi. (Strand et al. 2007)

Ruotsissa analysoitiin puhdistamojen lietenäytteistä PFAS-yhdisteiden pitoisuuksia. Kokoomanäytteet kerättiin arkipäivänä normaalin virtaaman aikana ja normaalin sääperiodin jälkeen. Näytteenotto tapahtui yksi tunti sen jälkeen, kun käsitellystä liete oli kulkenut läpi vedenpoistoyksikköoperaation. Tutkimuksessa käytettiin tiettyä näytteenottovälineistöä ja -metodiikkaa, ja näyte jaettiin osanäytteisiin eri analyysijä sekä näytepankissa säilytystä varten. Näytteet säilytettiin pakastettuina. (Haglund & Olofsson 2006)

7.4

## Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

Simple Treat -mallin mukaan PFOS:sta valtaosa päättyy jätevedenpuhdistamoilla käsiteltyyn jäteveeseen, sillä vain 28 % siitä sitoutuu lietteeseen (taulukko 3). PFOS ei mallin mukaan haihdu käsittelyssä ilmaan tai biohajoa. (Brooke et al. 2004)

Taulukko 3. PFOS:n jakautuminen jätevedenpuhdistamolla Simple Treat -mallin mukaan (Brooke et al. 2004)

Sitoutuminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkuvesistöön käsittelyn jälkeen
28 %	0 %	0 %	72 %



## 8 Nonyyli- ja oktyylifenolit (NP, NPE, OP, OPE)

### 8.1

#### Yleistä

Nonyylifenolipolyetoksylaatteja käytetään maailmanlaajuisesti pinnankäsittelyaineina kaupallisissa ja kodinhoitotuotteissa kuten pesuaineissa, kosmetiikkatuotteissa, vesipohjaisissa maaleissa, musteissa ja tekstiileissä. (Gatidou et al. 2007)

NPE-yhdisteet muodostavat 80 % kaikista käytetyistä alkyylifenolietoksylaateista (APE). Niitä tuotetaan vuosittain maailmanlaajuisesti noin 500 000 tonnia, joista 60 % päätyy vesiympäristöön. Valtaosa APE-yhdisteistä joutuu ympäristöön teollisuus- ja yhdyskuntajätevedenpuhdistamoiden kautta. (Ying et al. 2002)

Jätevedenkäsittelyssä hydrofiiliset em. yhdisteiden etoksylaattiketjut biohajoavat lyhyemmiksi, mikä seurauksena yhdisteet muuttuvat nonyylimono- ja nonyyli-dietoksylaateiksi (NP1EO ja NP2EO), jotka myöhemmin hajoavat nonyylifenoleiksi (NP). NP puolestaan on lipofiilisempi, toksisempi ja hitaammin biohajoava yhdiste kuin pitkäketjuiset etoksylaatit. Se on myös listattu vesipuitedirektiivin prioriteetti-aineeksi. (Gatidou et al. 2007)

NP- ja NPE-yhdisteet estävät myös estrogeenista aktiivisuutta. Tämä vaikutus voimistuu NPE-yhdisteiden ketjun pituuden lyhentyessä, ja NP:lla vaikutus on voimakkain. NP:n arvioitu PNEC-arvo pintavedessä on 0,33 µg/l. (Anon. 2005e)

### 8.2

#### Tutkimustuloksia

Yhdeksän itävaltalaisen puhdistamon tehokkuutta poistaa jätevedestä mm. NP-, NP1EO-, NP2EO- ja OP-yhdisteitä tutkittiin. Puhdistamot olivat eri kokoisia ja niissä hyödynnettiin erilaisia biologis-kemiallisia käsittelytekniikoita. Käytettäessä yhdisteiden kiinteä-nestekautumiskertoimia voitiin arvioida myös ylijäämälietteeseen sitoutuneet määrät aineita. NP:a ja NP1EO:a oli merkittäviä määriä sitoutuneena kiintoaineeseen puhdistamolle tulevassa jätevedessä, kun taas NP2EO:a ja OP:a oli valtaosa vesifaasissa. Yhteenlaskettuna em. yhdisteiden reduktiot eri puhdistamoilla vaihtelivat välillä 80,7 – 96,6 %. (Clara et al. 2007)

NPEO- ja OPEO-yhdisteiden pitoisuuksia tutkittiin puhdistamolle mm. tulevassa, eri prosessivaiheista poistuvasta ja käsitellystä jätevedestä. Raaja jätevedessä havaittiin olevan yli 60 % NP-, NP1EO- ja NP2EO-yhdisteistä kiintoaineeseen sitoutuneena. Tehokkaan kiintoaineenpoiston vuoksi em. yhdisteiden reduktio käsittelyprosessissa oli 93 %. Tarkasteltaessa vain vesifaasia olisi vastaava reduktio ollut 85 %. NP16EO-reduktio prosessissa oli 99 % ja OP0-5EO-reduktio puolestaan 94 %. (Loyo-Rosales et al. 2007)

Norjalaisessa tutkimuksessa viiden puhdistamon tulevan veden NP-pitoisuudet vaihtelivat välillä n.d. - 7,3 µg/l ja käsitellyn jäteveden n.d. - 4,0 µg/l. Tutkimuksessa

oli erilaisia puhdistusprosesseja, joiden NP-reduktiot vaihtelivat seuraavasti: kemiallis-biologinen > 90 % ja kemiallinen 60 - 90 %. (Vogelsang et al. 2006)

Kreikkalaisessa tutkimuksessa kehitettiin yhteinen analyysimenetelmä seuraaville yhdisteille eri faaseista (vesi, kiintoaine ja liete): 4-*n*-NP, NP1EO, TCS, BPA ja NP2EO. Koska havaittiin, että analysoitavia yhdisteitä oli merkittäviä määriä myös kiintoaineessa, tulee myös sen faasin pitoisuudet analysoida, jotta tuloksia ei aliarvioitaisi. (Gatidou et al. 2007)

Kolmen Pariisin läheisyydessä sijaitsevan puhdistamon ja yhden kompostointilaitoksen lietteiden mm. NP-pitoisuuksia analysoitiin. Kaikissa näytteissä NP-pitoisuudet olivat yhtä suuria tai suurempia kuin tulevan eurooppalaisen puhdistamolietedirektiivin luonnoksessa oleva raja-arvo (50 mg/kg k.a.). Tutkimuksen johtopäätöksissä todetaan, että jatkossa tulisi tutkimuksissa keskittyä tässä tutkimuksessa analysoitujen yhdisteiden lähteiden identifioimiseen. (Ghanem et al. 2007)

### 8.3

## Näytteenotto

Puhdistamoille tulevasta ja käsitellystä jätevedestä analysoitiin NP, NP1EO, NP2EO ja OP sekä vesifaasista että kiintoaineesta. 24 h:n kokoomanäytteenotto tapahtui virtaamapainotteisella metodilla. Näytteet suodatettiin 0,45 µm lasikuitufiltterin läpi. (Clara et al. 2007)

Kertanäytteitä otettiin puhdistamolle tulevasta ja siellä käsitellystä jätevedestä sekä eri vesilinjan prosessivaiheista NPEOs- ja OPEOs-pitoisuuksia tutkimiseksi. Näytteet otettiin 1 gal tummiin lasipulloihin. 1 - 4 l näytettä suodatettiin lasikuitufilttereiden läpi. Sekä näytepullot että suodattimet oli puhdistettu kuumentamalla ennen näytteenottoa. Suodatetut näytteet säilytettiin 4 ° C:ssa yön yli, ja uutto tapahtui vähintään 24 h sisällä näytteiden suodatuksesta. Myös kiintoaineen em. yhdisteiden pitoisuudet analysoitiin. (Loyo-Rosales et al. 2007)

Viiden puhdistamon tulevasta ja lähtevästä jätevedestä Norjassa analysoitiin mm. NP-yhdisteitä. 10 vrk:n kokoomanäytteet kerättiin automaattisella näytteenottimella. Näytteenotossa oli käytössä 10 l lasiastia ja teflonpäällysteinen kumiletku. Näytteet säilöttiin rikkihapolla alle pH-arvoon 2 ja säilytettiin 4 ° C:ssa pimeässä. Samoista näytteistä analysoitiin myös PAH-, PBDE-, ftalaatti- ja PCB-yhdisteitä. (Vogelsang et al. 2006)

Tulevasta ja käsitellystä jätevedestä kerättiin kolmena vrk:na 4 l kokoomanäytteet lasipulloihin tutkimuksessa, jossa kehitettiin analyysimenetelmää NP- ja OP-konsentraatioiden määrittämiseksi. Näytteet säilytettiin pimeässä 4 ° C:ssa uuttoon asti. (Caremi et al. 2003)

Jätevesinäytteet kolmelle eri puhdistamolle tulevasta ja niillä käsitellyistä jätevesistä otettiin 1 litran etukäteen puhdistettuihin tummiin lasipulloihin. Näistä analysoitiin (4-*n*-NP, NP1EO, TCS, BPA sekä NP2EO). Vesinäytteet suodatettiin välittömästi ja säilytettiin 4 ° C lämpötilassa uuttoon asti. Myös 10 ml jätevesinäytteet tulevasta ja lähtevästä jätevedestä suodatettiin em. yhdisteiden analysoimiseksi kiintoaineesta, suodattimet kuivatettiin uunissa vakiopainoon ja säilytettiin pakastettuina - 18 ° C lämpötilassa analyysiin asti. Käsitellystä lietteestä otettiin yhdellä puhdistamoista näyte, joka kuivatettiin 40 ° C:ssa, jauhettiin ja säilytettiin pakastettuna - 18 ° C lämpötilassa analyysiin saakka. Analyysitulosten varmistamiseksi näytteistä otettiin kuusi rinnakkaisnäytettä. (Gatidou et al. 2007)

Mm. NP-pitoisuutta kolmen puhdistamon ja yhden kompostointilaitoksen lietteistä monitoroitiin 12 kk:n ajan. Analyysieihin käytettiin sentrifugoituja lietenäytteitä (1 kg märkäpainona), jotka kerättiin alumiinipurkkeihin, jäädytettiin 1 h näytteenoton jälkeen ja säilytettiin - 20 ° C lämpötilassa analyysiin asti. NP-pitoisuuden analyysissä näyte kuivatettiin 40 ° C:ssa ja homogenisoitiin sekoittimella. (Ghanem et al. 2007)

## Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

Simple Treat –mallin avulla on arvioitu NP:n ja NPE:n käyttäytymistä jätevedenkäsittelyprosessin aikana (taulukko 4). Simple Treat –mallin mukaan 58 % puhdistamolle tulevan jäteveden sisältämästä nonyylifenolista sitoutuu lietteeseen, mutta 35 % siitä pääsee purkuvesistöön käsittelyn jäteveden mukana. Noin neljäsosa NP:sta biohajoaa käsittelyn aikana ja sitä myös haihtuu ilmaan jonkin verran. Nonyylifenolietoksyli- aatista 45 % biohajoaa mallin mukaan jäteveden käsittelyssä. Noin viidennes NPE: sta sitoutuu lietteeseen. Käsitelty jätevesi sisältää runsaasti NPE:n hajomistuotteita. (EU-RAR 2002)

Taulukko 4. NP:n ja NPE:n jakautuminen jätevedenpuhdistamolla Simple Treat -mallin mukaan (EU-RAR 2002)

Aine	Sitoutuminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkuvesistöön käsittelyn jälkeen
NP	34 %	24 %	7 %	35 %
NPE	19,5 %	45 %	0 %	2,5 % NP 25 % NP1EO/NP2EO 8 % NPnEO (n>3)

## 9 PAH-yhdisteet

### 9.1

#### Yleistä

Polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä kutsutaan PAH-yhdisteiksi. Niissä on useampi kuin yksi aromaattinen rengas. Usein PAH-yhdisteistä analysoidaan 16 ns. EPA PAH:ia, jotka yhdysvaltalainen Environment Protection Authority (EPA) on määrittänyt ja joiden arvioidaan aiheuttavan tai voivan aiheuttaa syöpää ihmisissä tai muissa eläimissä. Useat PAH-yhdisteet ovat karsinogeenisia ja hitaasti hajoavia. 16:n PAH-yhdisteen PNEC-arvot pintavedelle vaihtelevat välillä 0.0015 - 3,2 µg/l. (Koskinen et al. 2005, Anon. 2005f)

PAH-yhdisteitä syntyy mm. energiantuotannossa, metallien sulatuksessa sekä erilaisissa polttotapahtumissa. (Koskinen et al. 2005)

EU:n vesipuitedirektiivin prioriteettiainelistalla on PAH-yhdisteistä kahdeksan: antraseeni, fluoranteeni, naftaleeni, bentso(a)pyreeni, bentso(b)fluoranteeni, bentso(g,h,i)peryleeni, bentso(k)-fluoranteeni ja indeno(1,2,3-cd)pyreeni. (Anon. 2005f)

### 9.2

#### Tutkimustuloksia

Viiden norjalaisen puhdistamon tulesta ja lähtevästä jätevedestä analysoitiin mm. 16 PAH-yhdistettä. Tulevassa jätevedessä näiden yhteenlaskettu konsentraatio vaihteli välillä 0,2 - 1,3 µg/l. 60 - 80 % PAH-yhdisteistä oli kaksi- tai kolmirenkaisia. Yhtä puhdistamoa lukuun ottamatta kaikilla havaittiin karsinogeenisimpana pidettyä bentso(a)pyreenia, jonka keskimääräinen konsentraatio tulevassa vedessä oli 0,010 µg/l. Puhdistamoilla, joissa oli käytössä yhdistetty kemiallinen ja biologinen prosessi, oli PAH-reduktio 94 - 100 %. Pelkästään kemiallisella prosessilla PAH-yhdisteitä poistui 61 - 78 % ja mekaanisella prosessilla 25 - 26 %. (Vogelsang et al. 2006)

Kreikkalaisella puhdistamolla tutkittiin 16:n PAH-yhdisteen pitoisuuksia useasta kohtaa laitoksen vesilinjaa. Eri PAH-yhdisteitä poistui jätevedestä 28 - 67 % primäärivaiheessa, < 1 - 61 % sekundaarivaiheessa ja 37 - 89 % koko prosessissa. Klooridisinfektointi ei vaikuttanut merkittävät PAH-yhdisteiden poistoon. PAH-yhdisteiden reduktion havaittiin olevan parhaimmillaan kylmän sään periodina ja heikoimmillaan lämpimän sään aikaan. (Manoli & Samara 2007)

Ranskalaisella puhdistamolla tutkittiin mm. 16:n PAH-yhdisteen pitoisuuksia useasta kohdasta käsittelyprosessia. Puhdistamolle tulevan jäteveden PAH-yhdisteistä 37 % oli liukoisessa muodossa ja loput sitoutuneena kiintoaineeseen. PAH-yhdisteitä oli suurimpina konsentraatioina tulevassa jätevedessä talvella, jolloin asuintalojen lämmitys oli toiminnassa. Tällöin PAH-pitoisuudet oli 10 - 20 -kertaisia kesän pitoisuuksiin nähden. (Blanchard et al. 2004)

Tutkimuksessa, jossa analysoitiin mm. PAH-yhdisteiden pitoisuuksia eri tyyppisten alueiden jätevesistä havaittiin, että asuinalueiden jätevesissä havaittiin PAH-yhdisteitä, tyypillisesti naftaleenia, asenaftaleenia, fluoreenia, fenantreenia, fluoranteenia ja pyreenia. Alueella, jolla oli kevyttä teollisuutta, PAH-yhdisteiden pitoisuudet jätevedessä olivat hieman korkeampia. (Rule et al. 2006)

Neljältä suomalaiselta puhdistamolta (Espoo, Jyväskylä, Virrat, Toivakka) tutkittiin mm. PAH-yhdisteiden pitoisuuksia tulevassa ja lähtevässä jätevedessä sekä lietteessä. PAH-yhdisteitä oli pieninä konsentraatioina (< 0,05 - 3,40 µg/l) Espoon, Jyväskylän ja Virtojen tulevassa jätevedessä, mutta Toivakan tulevassa vedessä niitä ei havaittu. Yleisimmät PAH-yhdisteet jätevesissä olivat naftaleeni, fenantreeni, fluoranteeni ja pyreeni. Käsitellyissä jätevesissä ei PAH-yhdisteitä tyypillisesti ollut. Samoja PAH-yhdisteitä oli Espoon puhdistamon käsittelemättömässä ja Virtojen käsitellyssä lietteessä. (Marttinen et al 2003a)

Kiinalaisessa tutkimuksessa, jossa tutkittiin mm. 16:n PAH-yhdisteen pitoisuuksia 11 puhdistamon lietteissä, vaihtelivat niiden pitoisuudet välillä 1,4 - 33 mg/kg k.a. 64 % lietenäytteistä ylittyi hyväksyty raja-arvo 6,0 mg/kg k.a. Eri puhdistamojen lietteissä vaihtelivat merkittävimmät PAH-yhdisteet, mutta yleisimmin havaitut olivat fenantreeni, antraseeni ja fluoranteeni. (Cai et al. 2007)

Primääri- ja sekundaarilietteen sekä käsitellyn lietteen 16:n PAH-yhdisteen pitoisuudet analysoitiin espanjalaisessa tutkimuksessa. Yleisimmät PAH-yhdisteet olivat pyreeni, bentso[g,h,i]peryleeni, naftaleeni ja fenantreeni. PAH-yhdisteitä oli yhteensä eniten primäärilietteessä, jonka konsentraation vaihteluväli oli 1945 - 10100 ng/g k.a. Suurimmat PAH-pitoisuudet analysoitiin kesällä, minkä katsottiin johtuvan liikenteen määrän kasvusta. (Villar et al. 2006)

Italialaisella puhdistamolla analysoitiin 16:n PAH-yhdisteen pitoisuudet useassa kohtaa prosessia ja eri paikoista puhdistamolle tulevasta jätevesistä. Suurin µPAH-konsentraatio oli voimalaitoksen esikäsitellyssä jätevedessä (4,62 µg/l) käsitellyn jäteveden µPAH-konsentraation ollessa 1,12 µg/l. PAH-yhdisteiden hydrofobisten ominaisuuksien vuoksi niitä oli hyvin pieninä pitoisuuksina suodatetuissa vesifaaseissa. Valtaosa PAH-yhdisteistä sitoutui kiintoaineeseen. Sekundaarilietteen ja stabiloidun lietteen µPAH-pitoisuudet vaihtelivat välillä 1,26 - 1,44 mg/kg. (Busetti et al. 2006)

Kuudella kiinalaisella puhdistamolla tutkittiin lietteestä 16:n PAH-yhdisteen pitoisuudet, jotka vaihtelivat välillä 2467 - 25923 µg/kg k.a. Yhdellä puhdistamoista bento(a)pyreenin konsentraatio oli niinkin korkea kuin 6,1 mg/kg. (Dai et al. 2007)

Kuuden Kataloniassa sijaitsevan puhdistamon lietteiden kertainäytteistä analysoidut 16:n PAH-yhdisteen yhteispitoisuudet vaihtelivat välillä 1,13 - 5,52 mg/kg. (Pérez et al. 2001)

Yhdyskunta- sekä teollisuusjätevedenpuhdistamoiden lietteistä analysoitiin mm. PAH-yhdisteiden pitoisuuksia Kreikassa. Yhdyskuntapuhdistamon 13:n PAH-yhdisteen yhteenlaskettu pitoisuus oli  $7,52 \pm 0,39$  µg/g k.a. ja teollisuuspuhdistamon  $1,10 \pm 0,12$  µg/g k.a. (Mantis et al. 2005)

### 9.3

## Näytteenotto

PAH-yhdisteiden analysoimiseksi otettiin kreikkalaisella puhdistamolla viitenä peräkkäisenä vrk:na 24 h kokoomanäytteet manuaalisesti siten, että vesinäytteet otettiin joka kuudes tunti ja ne sekoitettiin vuorokauden kokoomanäytteiksi. Näytteitä otettiin tulevasta, esiselkeytyksestä lähtevästä, jälkiselkeytyksestä lähtevästä ja klooridesinfioinnista lähtevästä jätevedestä. Näytteet kerättiin liuottimella huuhdottuihin tummiin lasipulloihin, joissa oli Teflon-korkit ja jotka sisälsivät 65 ml 37

% formaldehydiä. Näytteet kuljetettiin viilennettyinä laboratorioon ja uutettiin 48 h sisällä. (Manoli & Samara 2007)

Kreetan saaren kahdelta suurelta jätevedenpuhdistamolta kerättiin kertonäytteet käsittelystä jätevedestä viiden pienen molekyylipainon omaavan PAH-yhdisteen analysoimiseksi tutkimuksessa, jossa kehitettiin analyysimenetelmiä. Näytteet kerättiin tummiin 250 ml Pyrex-lasiastioihin ja säilytettiin pimeässä 4 ° C:ssa analyysiin asti. Analyysi tapahtui 48 h sisään näytteenotosta. (Charalabaki et al. 2005)

Pariisilaiselta puhdistamolta otettiin automaattisella näytteenottimella kolmena peräkkäisenä päivänä 24 h kokoomanäytteet puhdistamolle tulevasta ja käsittelystä jätevedestä mm. PAH-yhdisteiden analysoimiseksi. Lisäksi otettiin kertonäytteistä esiselkeytys-, ilmastus- ja jälkiselkeytysaltaista sekä lietenäytteitä aktiivi-, primääri- ja sekundaarilietteistä sekä yhdistetystä lietteestä ennen mädätystä ja käsittelystä lietteestä. Käsittelystä lietteestä kerättiin näytteet 21 päivää myöhemmin, jolloin näyte vastasi analysoitua vesinäytettä lietteenkäsittelyprosessin viipymäaika huomioiden. (Blanchard et al. 2004)

Vesinäytteitä kerättiin jätevedenpuhdistamolle eri paikoista tulevasta vedestä (teollisuus- ja asuma-alueilta sekä kaupungin keskustasta) sekä kuudelta peräkkäiseltä vuorokaudelta puhdistamolle sisään tulevasta vedestä. Näytteistä analysoitiin useiden vesipuidedirektiivin prioriteettiaineiden, mm. PAH-yhdisteiden pitoisuudet. Näytteet olivat kokoomanäytteitä (400 ml/h) 10 l:n lasiastioihin, jotka oli huuhdeltu hapolla, liottimella ja ionivaihdetulla vedellä. (Rule et al. 2006)

Kiinalaisilta jätevedenpuhdistamoilta kerättiin lietenäytteet orgaanisten haitta-aineiden, mm. PAH-yhdisteiden, analysoimiseksi. Kertonäytteet säilöttiin puhdistettuihin alumiinisäiliöihin kuljetusta varten, ja lietenäytteet kuivattiin huoneenlämmössä. Näytteet jauhettiin siten, että partikkelit menivät 1 mm seulan läpi, minkä jälkeen ne säilytettiin jäädytettynä analysointiin asti. (Cai et al. 2007)

Neljällä suomalaisella puhdistamolla kerättiin vesi- ja lietenäytteitä mm. PAH-pitoisuuksien määrittämiseksi. Puhdistamoille tulevasta vedestä otettiin 24 h virtaamapainotteiset kokoomanäytteet ohjelmoidulla näytteenottimella, joka otti näytteen 15 min välein. Käsittelystä jätevedestä ja lietteestä otettiin vuorokauden aikana manuaalisesti kolme kertonäytettä, jotka yhdistettiin vuorokausinäytteeksi. Näytteenottoastiat olivat lasisia ja letkut valmistettu HDPE:sta. Näytteet säilöttiin pakastettuina -20 ° C:ssa analyysiin asti. Osa näytteistä suodatettiin partikkelikokojakauksen määrittämiseksi. (Marttinen et al. 2003a)

Norjalaisilla puhdistamoilla kerättiin 7 – 10 vrk:n kokoomavesinäytteet automaattisilla näytteenottimilla mm. PAH-yhdisteiden analysoimiseksi 10 l lasiastiaan, joka pidettiin näytteenoton ajan 4 ° C:ssa. Näytteenotto pyrittiin suorittamaan kuivan sään vallitessa. Näytteiden pH säädettiin arvoon 2, ja ne säilytettiin pimeässä 4 ° C:ssa analysointiin asti. (Vogelsang et al. 2006)

Espanjalaisen puhdistamon primääri- ja sekundaarilietteistä sekä mädätetystä lietteestä otettiin näytteet 16:n PAH-yhdisteen analysoimiseksi. Primääri- ja sekundaarilietteistä kerättiin 250 ml näyte kahdesti viikossa kuukauden ajan stabilointiyksikköoperaatiota lähimpänä olleesta paikasta. Näytteet säilytettiin jäädytettynä analyysiin asti. Mädätetystä lietteestä otettiin 1000 ml näyte kerran kuukaudessa. Pitkän mädätysviipymääjän (30 - 40 d) vuoksi tämän katsottiin olevan riittävän edustava. Ennen analyysiä käsitelty liete kuivattiin uunissa 40 ° C:ssa ja jauhettiin liete partikkeleihin, jotka menivät 1 mm seulan läpi. Näyte säilytettiin 4 ° C:ssa analysointiin saakka. (Villar et al. 2006)

Kataloniassa kerättiin kuuden puhdistamon lietteistä kertonäytteistä, joiden 16:n PAH-yhdisteen pitoisuudet analysoitiin. Joiltain puhdistamoista otettiin useampi näyte eri ajankohtina, toisilta vain yksi. Näytteet otettiin lasiastioihin, jotka säilytettiin pakastettuina (-20 ° C) analyysiin asti. (Pérez et al. 2001)

Kuudella kiinalaisella puhdistamolla kerättiin lietenäytteet mm. PAH-pitoisuuksien analysoimiseksi. Kultakin puhdistamolta otettiin kahteen kertaan viiden kg:n näyte suotonauhapuristimen jälkeen. 500 g näytettä kylmäkuivattiin 48 h ajan, jauhettiin seulan läpi ja säilytettiin 4 ° C:ssa analysointiin saakka. (Dai et al. 2007)

Italialaisella puhdistamolla otettiin kertonäytteitä seitsemästä eri pisteestä 16:n PAH-yhdisteen analysoimiseksi. Näytteitä otettiin (1) urbaanin asuinalueen jätevedestä, (2) esi-käsitellystä voimalaitoksen teollisuusjätevedestä, (3) esikäsitellystä petrokemian laitoksen jätevedestä, (4) sekundaarilietteen tiivistyksen rejektivedestä, (5) sekundaarilietteestä, (6) stabiloidusta lietteestä sekä (7) käsitellystä jätevedestä. Nestemäiset näytteet säilytettiin tummissa lasipulloissa 4 ° C:ssa uuttoon asti. Kiintoaine erotettiin vesifaasista suodattamalla nestemäiset näytteet 0,7 µm lasikuitufiltterin läpi. Filtterit pakastettiin (- 40 ° C), kylmäkuivattiin, punnittiin ja säilytettiin pimeässä alumiinifoliossa 4 ° C:ssa. Lietenäytteet homogenisoitiin, kylmäkuivattiin ja varastoitettiin tummissa purkeissa 4 ° C:ssa uuttoon asti. Analyyseissa ja näytteenotossa tarvittavat lasitavarat puhdistettiin *n*-heksaanilla, 2-propanolilla sekä Milli-Q-vedellä, minkä jälkeen niitä kuivattiin 12 h 80 ° C:ssa. (Busetti et al. 2006)

Kreikkalaiselta yhdyskunta- sekä teollisuusjätevedenpuhdistamolalta otettiin kertaletenäytteet mm. 13:n PAH-yhdisteen analysoimiseksi. Näytteet kerättiin liuottimella huuhdottuihin ruskeisiin lasipurkkeihin, joissa oli Teflon-korkit, ja ne pidettiin viileässä (4 ° C) prosessointiin asti. Lietenäytteet kylmäkuivattiin ennen kemiallisia analyyseja. (Mantis et al. 2005)

## 10 Ftalaatit (DEHP, DBP, BBP)

### 10.1

#### Yleistä

Ftalaatit ovat ryhmä ei-halogenoituja orgaanisia yhdisteitä. Niitä ovat mm. di(2-etyyliheksyyli)ftalaatti (DEHP), dibutyyliftalaatti (DBP) ja butyylibentsyyliftalaatti (BBP). Ftalaatteja esiintyy ympäristössä maailmanlaajuisesti. Ne ovat toksisia leville ja suuret pitoisuudet ovat aikaansaaneet hormonaalisia häiriöitä koe-eläimille. Selkärangkaisissa ftalaatit metaboloituvat niin nopeasti, etteivät ne akkumuloidu niiden elimistöön mainittavissa määrin. (Bernes 1998)

Ftalaatteja käytetään mm. pehmenneaineina muoveissa (erityisesti PVC:ssä) sekä lisäaineina maaleissa, liimoissa ja musteissa. (Aparicio et al. 2007)

### 10.2

#### Tutkimustuloksia

Suomenojan puhdistamon eri prosessivaiheiden veden ja lietteen DEHP-pitoisuuksia tutkittiin. Keskimäärin 94 % puhdistamolle tulevan veden sisältämästä DEHP:sta poistui prosessissa pääosin ko. yhdisteen sitoutuessa primääri- ja sekundaarilietteesiin. Keskimäärin 29 % DEHP:sta poistui biologisesti nitrifikaatio-denitrifikaatio-prosessissa aktiivilietealtaissa. 32 % em. yhdisteestä poistui lietteen anaerobisessa mädätysprosessissa ja 32 % jäi käsiteltyyn lietteeseen vedenpoiston jälkeen. Keskimäärin 88 % DEHP:sta havaittiin olevan kiintoainefaasissa. Puhdistamolle tulevan veden DEHP-konsentraatio oli välillä 98 - 122 µg/l ja muiden yksittäisen ftalaattien konsentraation ollessa pienempiä kuin 5 µg/l. Käsitellyn jäteveden DEHP-konsentraatio oli keskimäärin 6 µg/l. Käsitellyn lietteen DEHP-konsentraatio oli välillä 160 - 166 µg/g k.a. Puhdistamon sisäisen lietteenkäsittelyn rejektivesistä tulevan DEHP-kuorman todettiin voivan olla merkittävä. (Marttinen et al. 2003b)

Neljältä suomalaiselta puhdistamolta (Espoo, Jyväskylä, Virrat, Toivakka) tutkittiin mm. ftalaattipitoisuuksia ja niiden sitoutumista eri kokoisiin partikkeleihin. Puhdistamoille tulevan jäteveden DEHP-konsentraatio vaihteli välillä 28 - 122 µg/l, muiden ftalaattien konsentraatio oli yleensä alle 17 µg/l. DEHP-konsentraation havaittiin olevan samalla tasolla puhdistamoilla, joille tuli kotitalouksien jätevettä sekä sadevettä, kuin puhdistamoilla, joille tuli myös teollisuusjätevettä ja kaatopaikan suotovesiä. Valtaosa DEHP:sta (71 - 84 %) oli sitoutunut partikkeleihin, joiden koko oli 0,1 - 41 µm. 10 - 27 % siitä oli sitoutunut 41 µm suurempiin partikkeleihin ja alle 6 % pienempiin partikkeleihin kuin 0,1 µm. (Marttinen et al 2003a)

Kiinalaisessa tutkimuksessa, jossa tutkittiin mm. ftalaattipitoisuuksia 11 puhdistamon lietteissä, oli DEHP selvästi yleisin ftalaatti. Ftalaattien kokonaispitoisuudet vaihtelivat välillä 11 - 114 mg/kg k.a. (keskiarvo 30 mg/kg k.a.) ja DEHP:n välillä



6,6 - 108 mg/kg k.a. (keskiarvo 21 mg/kg k.a.). DEHP:in osuus ftalaattien kokonaispitoisuudesta eri puhdistamojen lietteissä vaihteli välillä 24 - 95 %. BBP:n keskiarvopitoisuus oli 3,9 mg/kg k.a. ja DBP:n 1,3 mg/kg k.a. (Cai et al. 2007)

Tutkittaessa ftalaattien poistoa tanskalaisella puhdistamolla havaittiin käsittelyprosessin poistavan 91 - 93 % tulevan jäteveden sisältämistä ftalaateista. DEHP:n konsentraatio käsitellyssä jätevedessä oli 4,92 µg/l, BBP:n 3,13 µg/l ja DBP:n 2,38 µg/l. Lietteen DEHP:n konsentraatio puolestaan oli 67,18 mg/kg k.a., BBP:n 3,41 mg/kg k.a. ja DBP:n 1,19 mg/kg k.a. Tulevan jäteveden DEHP:sta 95,6 % oli sitoutunut partikkeleihin, joiden koko oli > 0,7 µm, käsitellyn veden vastaava luku oli 90,3 %. (Roslev et al. 2007)

Neljän eri puhdistamon jätevedenpuhdistusprosessien eri vaiheiden lietteiden DEHP-pitoisuuksia tutkittiin Espanjassa. Primäärilietteiden DEHP-konsentraatiot vaihtelivat välillä 47,13 - 410,75 mg/kg k.a., sekundaarilietteiden 122,09 - 429,00 mg/kg k.a. ja mädätetyn lietteen 52,37 - 1651,85 mg/kg k.a. EU:n lietedirektiivin raja-arvoksi on suunniteltu arvoa 100 mg/kg k.a., mihin nähden osa lietteistä sisälsi huomattavan suuria pitoisuuksia DEHP:a. (Aparicio et al. 2007)

Ruotsalaisessa tutkimuksessa analysoitiin seitsemän puhdistamon vuoden '04 lietenäytteistä ja kahdeksan puhdistamon vuoden '05 näytteistä mm. ftalaattien pitoisuuksia. DEHP-pitoisuuksien vaihteluväli näytteissä oli 34 - 220 mg/kg k.a., DBP-pitoisuuksien < 0,10 - < 3,2 mg/kg k.a. ja BBP-pitoisuuksien < 0,045 - < 0,68 mg/kg k.a. (Haglund & Olofsson 2006)

Tutkimuksessa, jonka tarkoitus oli kehittää analyysimenetelmiä ftalaattipitoisuuksien määrittämiseksi suodatetuista jätevesinäytteistä, tutkittiin usean puhdistamon tulevaa ja käsiteltyä jätevettä. Tulevan veden DBP-pitoisuudet vaihtelivat välillä 6,6 - 62 µg/l ja DEHP-pitoisuudet välillä 1,1 - 2,9 µg/l. BBP-pitoisuudet olivat valtaosassa näytteistä alle määritysrajan samoin kuin käsitellyn jäteveden näytteiden pitoisuudet kaikkien em. yhdisteiden osalta. (López-Jiménez et al. 2005)

Tutkimuksessa, jossa analysoitiin mm. DEHP:n pitoisuuksia eri tyyppisten alueiden jätevesistä havaittiin, että uuden asuinalueen jätevesissä DEHP-pitoisuus (57 µg/l) oli yli viisinkertainen vanhan asuinalueen jätevesien pitoisuuteen (9,2 µg/l) nähden. Kaupungin keskustan jätevesien pitoisuus oli noin 20 µg/l. (Rule et al. 2006)

### 10.3

## Näytteenotto

Lietenäytteet kiinalaisilta jätevedenpuhdistamoilta kerättiin orgaanisten haitta-aineiden, mm. ftalaattien, analysoimiseksi. Kertänäytteet säilöttiin puhdistettuihin alumiinisäiliöihin kuljetusta varten, ja lietenäytteet kuivattiin huoneenlämmössä. Näytteet jauhettiin siten, että partikkelit menivät 1 mm seulan läpi, minkä jälkeen ne säilytettiin pakastettuina analysointiin asti. (Cai et al. 2007)

Tanskalaiselta puhdistamolalta kerättiin 3 - 5 vuorokautena 24 h virtaamapainotteiset kokoomänäytteet tulevasta ja käsitellystä jätevedestä ftalaattipitoisuuksien analysoimiseksi. Myös ilmastusaltaista ja lietteestä vedenpoiston jälkeen otettiin näytteitä. Näytteenotto tapahtui kuivan sääjakson vallitessa. (Roslev et al. 2007)

Espoon Suomenojan puhdistamolalta otettiin kolmena peräkkäisenä vuorokautena useasta kohdasta prosessia näytteitä DEHP-analyysijä varten. Näytteitä kerättiin puhdistamolle sisään tulevasta vedestä, esiselkeytyksestä lähtevästä vedestä, jälkiselkeytyksestä lähtevästä vedestä, sekundaarilietteestä, yhdistetystä primääri- ja sekundaarilietteestä, käsitellystä lietteestä sekä lietteenkäsittelyn rejektivesistä. Vuorokauden aikana kerättiin manuaalisesti neljä osanäytettä suurimman ja pienimmän virtaaman aikaan. Osanäytteet yhdistettiin vuorokausinäytteiksi siten, että kunkin

osanäytteen tilavuus oli suhteessa sen ottamisen aikaiseen virtaamaan. Näytteet kerättiin heksaanilla pestyihin lasipulloihin. Koska hydraulinen viipymäaika puhdistamolla oli 24 h, jälkiselkeytyksestä lähtevän veden sekä lietteiden näytteenotto aloitettiin 1 vrk myöhemmin kuin puhdistamolle sisään tulevan veden ja esiselkeytyksestä lähtevän veden näytteenotto. (Marttinen et al. 2003b)

Suomalaisilta puhdistamoilta kerättiin vesi ja lietenäytteitä mm. ftalaattipitoisuuksien määrittämiseksi. Puhdistamoille tulevasta vedestä otettiin 24 h virtaamapainotteiset kokoomanäytteet ohjelmoidulla näytteenottimella, joka otti näytteen 15 min välein. Käsitellystä jätevedestä ja lietteestä otettiin vuorokauden aikana manuaalisesti kolme kertanäytettä, jotka yhdistettiin vuorokausinäytteeksi. Näytteenottoastiat olivat lasisia ja letkut valmistettu HDPE:sta. Näytteet säilöttiin pakastettuina – 20 ° C:ssa analyysiin asti. Osa näytteistä suodatettiin partikkelikokojakauman määrittämiseksi. (Marttinen et al. 2003a)

Sevillan jätevedenpuhdistamojen primääri- ja sekundaarilietteistä sekä mädätettyä lietteestä otettiin kahdesti näytteitä mm. niiden DEHP-pitoisuuksien analysoimiseksi. Lietenäytteet kerättiin lasipulloihin, jotka säilytettiin jäädytettynä analyysieihin saakka. (Aparicio et al. 2007)

Ruotsissa analysoitiin puhdistamojen lietenäytteistä mm. ftalaattien pitoisuuksia. Kokoomanäytteet kerättiin arkipäivänä normaalin virtaaman aikana ja normaalin sääperiodin jälkeen. Näytteenotto tapahtui yksi tunti sen jälkeen, kun käsitellystä liete oli kulkenut läpi vedenpoistoyksikköoperaation. Tutkimuksessa käytettiin tiettyä näytteenottovälineistöä ja –metodiikkaa, ja näyte jaettiin osanäytteisiin eri analyysejä sekä näytepankissa säilytystä varten. Näytteet säilytettiin pakastettuina. (Haglund & Olofsson 2006)

Usealta espanjalaiselta jätevedenpuhdistamolta kerättiin näytteet niille tulevasta ja käsitellystä jätevedestä tutkimuksessa, jossa kehitettiin menetelmää ftalaattien analysoimiseksi. Näytteet kerättiin asetonilla puhdistettuihin valolta suojattuihin lasiastioihin. Vesinäytteet suodatettiin µm filterin läpi kiintoaineen poistamiseksi. Näytteiden pH säädettiin arvoon 2 ja ne säilytettiin 4 ° C:ssa analyysiin asti. (López-Jiménez et al. 2005)

Vesinäytteitä kerättiin jätevedenpuhdistamolle tulevasta eri vesistä (teollisuus- ja asuma-alueilta sekä kaupungin keskustasta) sekä kuudelta peräkkäiseltä vuorokaudelta puhdistamolle sisään tulevasta vedestä. Näytteistä analysoitiin useiden vesiputedirektiivin prioriteettiaineen, mm. DEHP:n pitoisuudet. Näytteet olivat kokoomanäytteitä (400 ml/h) 10 l:n lasiastioihin, jotka oli huuhdeltu hapolla, liuotimella ja ionivaihdetulla vedellä. (Rule et al. 2006)

10.4

## Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

Puhdistamolle tulevassa jätevedessä olevasta DEHP:sta 78 % sitoutuu lietteeseen Simple Treat -mallin mukaan (taulukko 5). 15 % yhdisteestä hajoaa käsittelyprosessissa ja noin 7 % on vielä jäljellä käsitellyssä jätevedessä. DEHP:in ilmaan haihtuminen käsittelyn aikana on olematonta. (EU-RAR 2001)

Simple Treat –mallien mukaan puhdistamolle tulevan veden sisältämästä DBP:sta ja BBP:sta yli puolet biohajoaa käsittelyn aikana. Noin kolmannes näistä sitoutuu lietteeseen ja 9 % molemmista pääsee purkuvesistöön käsitellyn jäteveden mukana. Kumpaakaan ei haihdu lainkaan ilmaan. (EURAR 2004a, EU-RAR 2004b)

Taulukko 5. DEHP:n, DBP:n ja BBP:n jakautuminen jätevedenpuhdistamolla Simple Treat -mallien mukaan (EU-RAR 2001, EU-RAR 2004a, EU-RAR 2004b)

Aine	Sitouminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkuvesistöön käsittelyn jälkeen
DEHP	78 %	15 %	0,2 %	6,8 %
DBP	33 %	58 %	0 %	9 %
BBP	34 %	57 %	0 %	9 %

# 11 Lyhyt- ja keskipitkäketjuiset klooratut parafiinit (SCCP, MCCP)

## 11.1

### Yleistä

Klooratut parafiinit ovat kemiallisia aineita, jotka on valmistettu suoraketjuisia parafiineja tai alkaaneja klooraamalla. Ne jaetaan usein ryhmiin lähtöaineen ketjun pituuden ja lopputuotteen klooripitoisuuden mukaan. Kolme pääryhmää ovat: lyhytketjuiset (SCCP), keskipitkäketjuiset (MCCP) ja pitkäketjuiset klooratut parafiinit (LCCP).

SCCP-yhdisteet ( $C_{10-13}$ ) luokitellaan sekä ympäristölle vaarallisiksi että terveydelle haitallisiksi aineiksi. Ne hajoavat hitaasti ympäristössä ja kertyvät mm. kaloihin ja simpukoihin. SCCP-yhdisteet ovat EU:n vesipuitedirektiivin prioriteettiainelistalla ja ne ovat myös karsinogeenisia. SCCP-yhdisteiden PNEC-arvo (predicted no effect concentration) pintavesissä on 0,5 µg/l. (Koskinen et al. 2005, Økland et al. 2005, Anon. 2005g)

MCCP-yhdisteet ( $C_{14-17}$ ) sen sijaan luokitellaan ympäristölle vaarallisiksi, mutta ei terveydelle haitallisiksi. Ne hajoavat hitaasti ympäristössä, biokertyvät ravintoketjussa ja ovat toksisia joillekin vesieläimille. MCCP-yhdisteiden mahdollisesta karsinogeenisuudesta ei ole varmuutta. MCCP-yhdisteiden käyttö on lisääntynyt SCCP-yhdisteiden käytön vähentämisen myötä. (Järnberg et al. 2005, Økland et al. 2005)

SCCP-yhdisteitä käytetään Suomessa mm. palonestoaineissa, muoveissa, maaleissa, lakoissa, suojaväreissä, painoväreissä, nahkatuotteiden käsittelyssä, öljyjen lisäaineena, kumin valmistuksessa sekä metallien pintakäsittelyssä (Koskinen et al. 2005).

## 11.2

### Tutkimustuloksia

Tsekkiläisessä tutkimuksessa analysoitiin mm. viidestä puhdistamolietenäytteestä SCCP- ja MCCP-pitoisuuksia. SCCP-yhdisteiden konsentraatio vaihteli välillä 205 - 396 ng/g ja MCCP-yhdisteiden välillä 804 - 2301 ng/g. (Puišbylová et al. 2006)

Kolmen tokiolaisen puhdistamon tulevan ja käsitellyn jäteveden SCCP-yhdisteiden pitoisuuksia tutkittiin osana laajempaa riskinarviointitutkimusta. Puhdistamolle tulevan veden SCCP-konsentraation vaihteluväli oli 220 - 360 ng/l ja käsitellyn jäteveden 16 - 36 ng/l. (Iino et al. 2005)

Neljän yhdyskuntajätevedenpuhdistamon ja yhden teollisuuspuhdistamon mädätettyjen lietteiden SCCP-pitoisuudet analysoitiin Ruotsissa. Yhdyskuntapuhdistamoilla prosessoidun lietteen SCCP-pitoisuus vaihteli välillä 0,23 - 0,30 µg/g k.a. Teollisuuspuhdistamon lietteen SCCP-konsentraatio oli 1,2 µg/g k.a., mikä on selvästi suurempi kuin yhdyskuntapuhdistamoiden lietteiden pitoisuudet. (Järnberg et al. 2005)

Mm. SCCP ja MCCP-pitoisuudet analysoitiin 14 brittiläisen puhdistamon lietteistä. SCCP-pitoisuuksien vaihteluväli oli 7 - 200 µg/mg k.a. ja keskiarvo 42 µg/mg k.a. MCCP-pitoisuus lietenäytteissä vaihteli välillä 30 - 9700 µg/mg k.a. ja sen keskiarvo oli 1800 µg/mg k.a. (Stevens 2003)

11.3

## Näytteenotto

Tsekkissä otettiin puhdistamolietenäytteitä, joista analysoitiin SCCP- ja MCCP-pitoisuuksia. Näytteenotosta ei ole raportoitu tarkemmin, mutta näytteet kuljetettiin laboratorioon lasiastioissa ja ilmakeivattiin huoneenlämpötilassa. Kuivat näytteet homogenisoitiin ennen uuttoja. (Puišbylová et al. 2006)

Viiden ruotsalaisen puhdistamon mädätetyistä lietenäytteistä analysoitiin kloorattujen parafiinien pitoisuuksia laajassa screening-tutkimuksessa. Näytteenotto- ja näytteenkäsittelymetodeja ei raportissa kuitenkaan kuvattu. (Järnberg et al. 2005)

14:ltä britannialaiselta puhdistamolta otettiin kerta- ja näytteenäytteet mädätetystä lietteestä mm. SCCP- ja MCCP-pitoisuuksien analysoimiseksi. 5 l näyte kerättiin HDPE-säiliöön, säilytettiin 4 ° C:ssa ja sentrifugoitiin. Nestemäinen jae kaadettiin pois ja jäljelle jäänyt kiintoaine säilytettiin pakkasessa 0,5 l ilmatiiviissä lasipurkeissa. (Stevens et al. 2003)

11.4

## Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

Simple treat -mallien mukaan puhdistamolle tulevassa jätevedessä olevista SCCP- ja MCCP-yhdisteistä 93 % sitoutuu lietteeseen ja 7 % päätyy purkuvesistöön käsitellyn jäteveden mukana (taulukko 6). Ko. yhdisteitä ei biohajoa eikä haihdu ilmaan puhdistamolla käsittelyn aikana. (EU-RAR 1999, EU-RAR 2002c)

Taulukko 6. SCCP- ja MCCP-yhdisteiden jakautuminen jätevedenpuhdistamolla Simple Treat -mallien mukaan (EU-RAR 1999, EU-RAR 2002)

Sitoutuminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkuvesistöön käsittelyn jälkeen
93 %	0 %	0 %	7 %

## 12 Polyklooratut naftaleenit (PCN)

### 12.1

#### **Yleistä**

Polykloorattujen naftaleenien (PCN) mahdollisia kongeneereja on olemassa yhteensä 75. Jotkin kongeneereista käyttäytyvät dioksiinien lailla ja niiden toksisuusarvot ovat samankaltaisia kuin koplanaaristen PCB-yhdisteiden. Useimmat PCN-kongeneereista hajoavat suhteellisen helposti, mutta muutamia löydetään yleisesti elävistä organismeista ja ne vaikuttavat olvan hyvin pysyviä yhdisteitä. (Thornton et al. 2001, Bernes 1998)

PCN-yhdisteitä on käytetty mm. muuntaja- ja kondensaattoriöljyissä, palonestoaineina, muovin ja kumin lisäaineina, öljyjen lisäaineina, sienimyrkkyinä, tiivisteiden pehmittiminä sekä tekstiilien ja papereiden viimeistelyssä. Niiden tuottaminen on lopetettu USA:ssa vuonna 1977 ja Länsi-Euroopassa 80-luvun puolella välillä. Mahdollisia polykloorattujen naftaleenien päästölähteitä Suomessa ovat kaatopaikkojen suotovedet sekä haihtuminen käytössä olevista tai käytöstä poistetuista laitteista. (Koskinen et al. 2005, Thornton et al. 2001)

### 12.2

#### **Tutkimustuloksia**

35 PCN-kongeneerin pitoisuudet analysoitiin 14 brittiläisen puhdistamon lietteistä. Yhteensä 15 kongeneereista havaittiin lietenäytteistä ja kahdeksan eri kongeneeria oli jokaisessa näytteessä. PCN-yhdisteiden yhteenlasketun pitoisuuden vaihteluväli oli 50 – 190 µg/mg k.a. (Stevens et al. 2001, Stevens 2003)

### 12.3

#### **Näytteenotto**

Britannialaisilta puhdistamoilta otettiin kerta-äytteet mädätetystä lietteestä mm. PCN-pitoisuuksien analysoimiseksi. 5 l näyte kerättiin HDPE-säiliöön, säilytettiin 4 ° C:ssa ja sentrifugoitiin. Nestemäinen jae kaadettiin pois ja jäljelle jäänyt kiintoaine laitettiin pakkaseen 0,5 l ilmatiiwiissä lasipurkeissa. (Stevens et al. 2001, Stevens et al. 2003)

## 13 Tetrabromibisfenoli A (TBBPA)

13.1

### Yleistä

Tetrabromibisfenoli A (TBBPA) on käytetyin bromattu palonestoaine maailmassa. Euroopassa käytetään 10 % maailmanlaajuisesti käytetystä TBBPA:sta. Sitä käytetään eniten epoksiharteissa, joiden kanssa TBBPA reagoi kemiallisesti. Kemiallisen reagoinnin vuoksi riski TBBPA:n leviämisestä ympäristöön hartsien kanssa käytettäessä on todennäköisesti pienempi. Joissain muoveissa TBBPA:ta käytetään lisäaineena, joka ei reagoi kemiallisesti, jolloin riski sen karkaamisesta ympäristöön on suurempi. (Remberger et al. 2002, Bernes 1998, Law et al. 2006)

TBBPA on toksinen ainakin joillekin vesistöissä eläville organismeille. Varsinaisesti mutageenisuutta, karsinogeenisuutta tai myrkyllisyyttä muille eläimille pitkäaikaisaltistuksen seurauksena ei ole pystytty osoittamaan, mutta lisätutkimusta tarvitaan edelleen. (Bernes 1998)

13.2

### Tutkimustuloksia

Seitsemältä alankomaalaiselta ja viideltä britannialaiselta puhdistamolta analysoitiin mm. TBBPA-pitoisuudet tulevasta ja käsitellystä jätevedestä sekä lietteestä. Lisäksi kolmelta irlantilaiselta puhdistamolta analysoitiin em. yhdisteen konsentraatio lietenäytteistä. Alankomaalaisten puhdistamoiden tulevan veden sisältämän kiintoaineen TBBPA-pitoisuudet vaihtelivat välillä < 6,9 µg/kg k.a. ja Britannialaisten välillä < 3,9 - 21,7 µg/kg k.a. Käsitellyn jäteveden pitoisuuksien vaihteluväli oli Alankomaissa < 3,1 - 63 µg/kg k.a. ja Britanniassa < 3,9 µg/kg k.a. Lietteen TBBPA-pitoisuudet Alankomaissa olivat välillä 2 - 600 µg/kg k.a., Britanniassa 15,9 - 112 µg/kg k.a. ja Irlannissa < 2,4 - 192 µg/kg k.a. Koska TBBPA on hydrofiilinen yhdiste, oli sitä britannialaisille puhdistamoille tulevassa jätevedessä enimmäkseen vesifaasissa (vaihteluväli 2,6 - 85 ng/l). (Morris et al. 2004)

Ruotsissa tutkittiin 22 yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lietteiden TBBPA-pitoisuuksia. Näiden pitoisuudet näytteissä vaihtelivat välillä n.d. - 450 ng/g k.a. Suurimmat TBBPA-pitoisuudet havaittiin puhdistamoilla, joille tulee elektroniikkateollisuuden jätevettä. (Öberg et al. 2002)

Laajassa screening-tutkimuksessa analysoitiin mm. neljän ruotsalaisen yhdyskuntajätevedenpuhdistamon mädätettyjen lietteiden TBBPA-pitoisuudet, joiden vaihteluväli oli 12 - 32 µg/kg k.a. Myös yhden puhdistamon primäärilietteen TBBPA-pitoisuus mitattiin. Sen arvo oli 38 µg/kg k.a., joka oli jonkin verran mädätetyn lietteen pitoisuutta (32 µg/kg k.a.) korkeampi. (Remberger et al. 2002)

Bromattujen palonestoaineiden ympäristöpitoisuuksia Euroopassa käsittelevässä review-artikkelissa referoidaan ruotsalaista tutkimusta, jossa määriteltiin mm. 50 puhdistamon lietenäytteiden TBBPA-pitoisuudet vuonna 2000. TBBPA:n keskiarvopitoisuus oli 40 µg/kg k.a., ja pitoisuuksien vaihteluväli < 4 - 180 µg/kg k.a. (Law et al. 2006)

13.3

## Näytteenotto

Lietenäytteet, joista analysoidaan bromattuja palonestoaineita kuten TBBPA:a, tulee säilyttää ja kuljettaa pimeässä noin 4 ° C lämpötilassa. Esikäsitely on tarpeen suorittaa laboratoriossa välittömästi homogenisoimalla, jäädyttämällä ja kylmäkuivaamalla lietenäytteet. Tämän jälkeen näytteet jauhetaan ja siivilöidään. (Eljarrat & Barceló 2004)

Tutkimuksessa, jossa analysoitiin mm. TBBPA-pitoisuuksia eri matriiseissa, kerättiin näytteitä puhdistamoille tulevasta ja käsitellystä jätevedestä sekä lietteestä Englannissa, Alankomaissa ja Irlannissa. Vesinäytteet (2,5 - 4 l) suodatettiin 0,45 µm polyvinyyliekko-suodattimen läpi, jotta saatiin analysoitua erikseen vesi- ja partikkelifaasien pitoisuudet. Suodatetut kiintoainepartikkelit sekä lietenäytteet kuivattiin 50 ° C:ssa ennen uuttua. (Morris et al. 2004)

Espanjalaisessa tutkimuksessa, jossa kehitettiin samanaikaista uuttomenetelmää joillekin bromifenoleille ja halogenoiduille bisfenoleille, analysoitiin mm. yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lietteen TBBPA-pitoisuuksia. Lietenäytteet säilytettiin - 18 ° C:ssa ennen kylmäkuivausta. Näytteet seuloitiin ja partikkelifraktio, jonka koko oli alle 300 µm kerättiin analysoitavaksi. (Blanco et al. 2006)

13.4

## Jakautuminen jätevedenpuhdistamolla

Puhdistamolle tulevan jäteveden sisältämästä TBBPA:sta valtaosa (81,5 – 91,3 %) sitoutuu käsittelyn aikana lietteeseen Simple Treat -mallin mukaan (taulukko 7). Purkuvesistöön päätyy 8,66 - 18,5 % TBBPA:sta käsitellyn jäteveden mukana.

Taulukko 7. TBBPA:n jakautuminen jätevedenpuhdistamolla Simple Treat -mallin mukaan (EU-RAR draft 2005)

	Sitouminen lietteeseen	Hajoaminen käsittelyn aikana	Haihtuminen ilmaan	Purkuvesistöön käsittelyn jälkeen
$K_{OC} = 49\,726 \text{ l/kg}$	81,5 %	0 %	$3,2 * 10^{-5} - 0,0012 \%$	18,5 %
$K_{OC} = 1\,000\,000 \text{ l/kg}$	91,3 %	0 %	$2,0 * 10^{-6} - 7,7 * 10^{-4} \%$	8,66 %



# 14 Lääke- ja kosmetiikka-aineet (PPCPs)

## 14.1

### Yleistä

Lääke- ja kosmetiikka-aineita pääsee ympäristöön kuluttajien käytön sekä niiden tuotannon seurauksena. Niitä nimitetään yhteisellä lyhenteellä PPCPs (pharmaceuticals and personal care products). Kosmetiikkavalmisteista pysyvimpiä ympäristössä ovat hajusteina käytetyt myskiyhdisteet.

Lääkeaineita ja niiden metaboliitteja pääsee ympäristöön lähinnä ihmisten erityksen sekä jätevesien kautta. (Nikolaou et al. 2007)

Tieto lääkeaineiden ja niiden hajoamistuotteiden toksisista vaikutuksista eläville organismeille vesistöissä on toistaiseksi vähäistä. (Nikolaou et al. 2007)

Myskejä käytetään pääasiassa kuluttajatuotteissa (mm. hajusteina pesu-, puhdistus- ja huuhteluaineissa, ilmanraikastajissa, shampoissa, parfyymeissä ja muissa kosmetiikkatuotteissa, kalansyönteissä sekä savukkeissa). Tämän vuoksi valtaosa syntetisistä myskeistä päätyy ympäristöön jätevedenpuhdistamoiden kautta. (Mogenssen et al. 2004)

Biologinen hajoaminen ja sorptio ovat PPCP-aineiden poistumisen päämekanismit yhdyskuntajätevedenkäsittelyssä. (Ternes et al. 2004)

Lääkeaineiden eliminaatioon jätevedenkäsittelyssä vaikuttaa monet tekijät, mm. veden laimeus, raajan jäteveden lämpötila, hydraulinen viipymäaika, lieteikä ja prosessin konfiguraatio. (Vieno et al. 2007)

Sorptiokerroin  $K_d$  määrää sen kuinka suuri osa yhdisteestä sitoutuu lietteeseen ja kuinka suuri osa jää vesifaasiin.  $K_d$  määräytyy kussakin tapauksessa paitsi yhdisteen myös lietteen ominaisuuksien mukaan. Esimerkiksi myskeillä on korkea  $K_d$ , minkä vuoksi niiden pitoisuudet lietteissä ovat korkeita. (Ternes et al. 2004) Yhdisteiden, joiden  $K_d$ -arvot ovat alle  $300 \text{ L kg}^{-1}$ , sorptio sekundaarilietteeseen ei ole merkittävää (Joss et al. 2005).

Vesifaasissa olevien PPCP-aineiden analyysiin on menetelmiä enemmän kuin lietteestä määrittämiseen. Poseidon-projektissa kehitettiin analyysimenetelmät lietteestä estrogeeneille, antibiooteille, jodidulle varjoaineelle, happamille ja neutraaleille lääkeaineille sekä myskihajusteille. (Ternes et al. 2004)

## 14.2

### Tutkimustuloksia

Suomen jätevesissä ja vesistöissä diklofenaakki- ja betsafibraatti-pitoisuudet ovat pienempiä ja ibuprofeeni-pitoisuudet suurempia kuin Keski-Euroopassa (Ternes et al. 2004).

Suomalaisessa tutkimuksessa analysoitiin viiden happaman lääkeaineen pitoisuudet seitsemältä puhdistamolta ja kolmesta vesistöstä, jonne käsitelty jätevesi johdetaan. Puhdistamoille tulevan jäteveden lääkepitoisuudet vastasivat hyvin kulu- tusprofiilia Suomessa. Vähintään kahta tutkituista lääkeaineista löydettiin jokaisella puhdistamolla käsitelystä jätevedestä. Suurin reduktio oli ibuprofeenilla ( $92 \pm 8 \%$ ) ja pienin diklofenaakilla ( $26 \pm 17 \%$ ). Ibuprofeenia oli kuitenkin selvästi havaittavissa useimmissa käsitellyn veden näytteissä, koska sen pitoisuus tulevassa jätevedessä oli suurin. (Lindqvist et al. 2005)

12 suomalaisella puhdistamolla tutkittiin kahdeksan lääkeaineen pitoisuuksien pientymistä jätevedessä puhdistusprosessin aikana. Lääkeaineet jaettiin niiden poistumisen mukaan neljään luokkaan: (a) ei poistumista: karbamatsepiini, (b) huono poistuminen ( $< 40 \%$ ): metoprololi, (c) kohtalainen poistuminen ( $40 - 80 \%$ ): asebutololi, atenololi, sotaloli sekä (d) tehokas poistuminen ( $> 80 \%$ ): siprofloksasiini, norfloksoasiini, ofloksasiini. Tutkimuksessa havaittiin  $\beta$ -salpaajien poistumisen puhdistusprosessissa pienenevän huomattavasti sateisen jakson aikana. Yhdellä puhdistamolla käytössä ollut denitrifioiva biosuodatin jälkikäsitteilyoperaationa ei tutkimuksen mukaan juurikaan pienentänyt lääkeaineiden pitoisuuksia. (Vieno et al. 2007)

Yhdysvaltalaisella puhdistamolla tutkittiin 18 lääkeaineen pitoisuuksia. 16 tutkituista lääkeaineista havaittiin puhdistamolle tulevasta jätevedestä ja 10 käsitelystä vedestä. Lääkeaineiden pitoisuudet pienenevät merkittävästi käsitteilyprosessissa. Pienimmät reduktioprosentit ( $< 50 \%$ ) olivat fenytoiinilla ja diklofenaakilla. Myös ibuprofeenia ja naprokseenia oli käsiteltyssä jätevedessä huomattavina pitoisuuksina, vaikka niiden reduktiot olivat yli  $90 \%$ . (Yu et al. 2006)

Viiden japanilaisen yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lääkeaineiden ja luonnollisten estrogeenien pitoisuuksia tutkittiin. Puhdistamolle tulevassa jätevedessä suurimpia pitoisuuksia havaittiin aspiriinia, krotamitonia, ibuprofeenia, triklosaania ja dietyyliitoluamia. Aspiriini, ibuprofeeni ja tymoli poistuivat tehokkaasti käsitteilyprosessissa niiden reduktion ollessa yli  $90 \%$ . Sen sijaan amidin tyyppiset lääkeaineet, ketoprofeeni ja neprokseeni poistuivat jätevedestä heikoiten (reduktio alle  $50 \%$ ). (Nakada et al. 2006)

Seitsemältä yhdysvaltalaiselta puhdistamolalta analysoitiin 21 antibiootin pitoisuudet biologiseen käsitteilyreaktoriin tulevasta ja siitä lähtevästä jätevedestä. Biologisia yksikköoperaatioita puhdistamoilla oli aktiivilieteraktori ja ilmastettu lammikko. Vesinäytteistä löytyi kuutta eri antibioottia (1 – 5 per puhdistamo): kahta sulfonamidia sekä yhtä tetrasykliiniä, fluorokinolia, makrolidia ja trimetopriimia. Antibiootteja havaittiin  $54,2 \%$  vesinäytteistä. (Karthikeyan & Meyer 2006)

Britannialaisen puhdistamon jätevedestä analysoitiin viittä lääkeainetta: ibuprofeenia, parasetamolia, salbutamolia, mefenaamihappoa sekä propranololihydrokloridia. Näistä kaikkia muita paitsi propranololihydrokloridia havaittiin analyyseissä yli määritysrajan. Kaikkien analysoitujen lääkeaineiden poistotehokkuus prosessissa oli noin  $90 \%$ . (Jones et al. 2007)

Espanjalaisella puhdistamolla tutkittiin kahden kosmetiikkaraaka-aineen, kahdeksan lääkeaineen ja kolmen hormonin pitoisuuksien muuttumista vedessä puhdistuksen eri vaiheissa. Näytteenottopisteitä oli yhteensä viisi. Hajusteiden reduktio oli  $70 - 90 \%$ , tulehduksenestolääkkeiden  $40 - 65 \%$ , antibioottien noin  $60 \%$  ja  $17\mu$ estradioli-hormonin noin  $65 \%$ . (Carballa et al. 2004)

Kahdella sveitsiläisellä puhdistamolla tutkittiin seitsemän lääkeaineen ja kahden hajusteen pitoisuuksien muutoksia käsitteilyn aikana. Lääkeaineiden biologinen hajoaminen vaihteli huomattavasti (karbamatsepiini  $< 10 \%$  ja ibuprofeeni  $> 90 \%$ ). Hajusteet poistuivat pääasiassa sitoutumalla lietteeseen. Ionisoidun varjoaineen pitoisuuden havaittiin vaihtelevan merkittävästi 1 vrk:n kokoomänäytteissä, mikä viittaa sen olevan peräisin epäsuorasti pienestä määrästä pistelähteitä. (Joss et al. 2005)

12 kanadalaisella puhdistamolla toteutettiin laaja PPCP-aineiden pitoisuuksien tutkimus. Puhdistamoista kolme oli ilmastettu lammikoita ja loput konventionaalisia aktiivilietelaitoksia. Lääkeaineita analysoitiin 10, joista kolme (klofibrihappo, fenoprofeeni ja fenofibraatti) oli yhdenmukaisesti alle määritysrajan ja yhden analysoitavan aineen (salisyylihappo) tulokset olivat epäjohdonmukaisia. Suurimmat reduktiot lääkeaineista olivat ibuprofeenilla ja naprokseenilla (93 – 95 %). Samassa tutkimuksessa analysoitiin myös viiden polysyklisen myskin pitoisuuksia. Niiden reduktiot olivat välillä 37 – 65 %. Suurimmat konsentraatiot olivat HHCB:lla ja AHTN:lla. Tutkittujen estrogeenien reduktiot olivat korkeita. 17- $\mu$ -estradioli poistui lähes kokonaan tutkituissa prosesseissa, ja estronin reduktion mediaani oli suurempi kuin 80 %. (Lishman et al. 2006)

Etelä-korealaisessa tutkimuksessa analysoitiin mm. lääkeaineiden, hormonien ja kosmetiikkatuotteiden poistumista eri jätevedenkäsittelymenetelmin. Membraanibioreaktori osoittautui tehokkaaksi hormonien (estrioli, testosteroni, androstenedioni) ja tiettyjen lääkeaineiden puhdistuksessa, jolloin reduktio oli noin 99 %, mutta kaikkia lääkeaineita prosessi ei poistanut tehokkaasti. Käänteisosmoosi ja nanosuodatus poistivat jätevedestä kaikkia lääkeaineita tehokkaasti (reduktio > 95 %). Membraanien ja UV-säteilytyksikäsittelyn yhdistelmä ei parantanut puhdistustehoa. (Kim et al. 2007)

Pohjoismaisessa myski-screeningissä tutkittiin mm. puhdistamolietteen myskipitoisuuksia. Tutkimuksessa analysoitiin 27 lietenäytteestä eri Pohjoismaista kuuden polysyklisen myskin (DPMI, ADBI, AHDI, ATII, HHCB, AHTN) ja kolmen nitromyskin (myski-ksyleeni, myski-ketoni, myski-ambrette) pitoisuuksia. Lietteistä löytyi suuria pitoisuuksia polysyklisiä myskiyhdisteitä, mikä vahvistaa oletusta siitä, että myskiyhdisteet poistuvat jätevedestä pääasiassa adsorboitumalla lietteeseen. (Mogensen et al. 2004)

Kanadalaisessa tutkimuksessa analysoitiin synteettisten myskien pitoisuuksia jätevedessä sekä lietteessä useasta kohtaa prosessia. Sekä vesi- että kiinteästä faasista löytyi myskejä, erityisesti polysyklisiä HHCB:tä ja AHTN:ä. Myös kahta nitromyскиä havaittiin, mutta pieninä pitoisuuksina polysyklisiin verrattuna. Tutkimuksessa vahvistui oletus, jonka mukaan polysykliset myskit mitä todennäköisimmin akkumuloituvat lietteeseen ja biomassaan niiden hydrofobisen luonteensa vuoksi. Noin 50 % myskien puhdistamolle tulevan jäteveden myskikonsentraatiosta pieneni käsittelyn aikana. UV-desinfiointin ei havaittu pienentävän myskipitoisuuksia. Massatase-laskelmien mukaan 3 % myskeistä poistui käsitellyn jäteveden kiintoaineeseen adsorboituneena, 73 % lietteen mukana ja 24 % jäi käsitellyn jäteveden vesifaasiin. (Yang J.-J. & Metcalfe C.D. 2006)

Kiinassa tutkittiin kolmen yhdyskuntapuhdistamon, kahden kosmetiikkateollisuuden puhdistamon ja yhden elintarviketeollisuuden lietteiden polysyklisen myskien (DPMI, ADBI, AHMI, HHCB, AHTN) pitoisuuksia. Yhdyskuntapuhdistamojen lietteistä löytyi kaikkia tutkituista myskeistä lukuun ottamatta yhtä myskiä yhdellä puhdistamoista. Kosmetiikkateollisuuden lietteistä toisessa oli selvästi suurimmat pitoisuudet kolmesta myskeistä. Elintarviketeollisuuden lietteissä oli selvästi alhaisimmat pitoisuudet myskejä. (Zeng et al. 2005)

Kolmen kanadalaisen ja viiden ruotsalaisen yhdyskuntajätevesipuhdistamon käsitellyn jäteveden synteettisten myskien pitoisuudet analysoitiin. Kaikissa näytteissä oli selvästi havaittavissa polysyklisiä myskejä HHCB ja AHTN sekä pieninä pitoisuuksina lähellä määritysrajaa myskejä ADBI ja AHMI. Nitromyскеjä (myski-ketoni ja myski-ksyleeni) sen sijaan ei havaittu näytteissä lainkaan, mikä oli yllättävää, sillä niiden odotettiin alhaisimpien  $\log K_{ow}$ -arvojen takia adsorboituvan polysyklisiä myskejä heikommin lietteeseen ja siten esiintyvän vesifaasissa. (Ricking et al. 2003)

Kahdella yhdysvaltalaisella puhdistamolla tutkittiin prosessiin tulevan, esiselkeytyksestä lähtevän ja käsitellyn jäteveden sekä lietteen polysyklisen myskiyhdisteiden pitoisuuksia. Tutkitut myskit olivat HHCB, AHTN ja HHCB-laktoni. Suurimmat pi-

toisuudet kaikkia em. yhdisteitä oli lietteessä. HHCB-konsentraatiot olivat vesifaasisa molemmilla puhdistamoilla 4,5 – 6 kertaa suuremmat kuin AHTN-konsentraatiot. (Reiner et al. 2007)

14.3

## Näytteenotto

Puhdistamon vesilinjalta otettiin tutkimuksessa useasta kohdasta 1 vrk:n kokoomanäytteet siten, että automaattinen näytteenotin otti näytteen kerran tunnissa ottaen huomioon puhdistamon hydraulinen viipymäaika. Tutkimuksessa analysoitiin vesinäytteistä lääkaineita, kosmetiikkavalmisteita sekä hormoneja. (Carballa et al. 2004)

Puhdistamon esiselkeytyksen sekä jälkiselkeytyksen jälkeen otettiin kokoomavesinäytteet, joita kerättiin virtaamapainotteisesti automaattisella näytteenottimella yhden viikon ajan tutkimuksessa, jossa analysoitiin lääkaineiden ja hajusteiden pitoisuuksia. Toisella tutkimuksessa olleista puhdistamoista viikon näytteenotto toteutettiin kolme kertaa ja toisella kaksi kertaa. Näytteet jaettiin kolmeen erään (kaksi kahden vrk:n ja yksi kolmen vrk:n kokoomanäyte). Aerobisesta aktiivilietealtaasta otettiin kertalietenäytteitä. Näytteenotto tapahtui viikoilla, jolloin sademäärät eivät olleet merkittäviä. Näytteet säilytettiin 4 ° C lämpötilassa ja ne suodatettiin 12 h:n kuluessa näytteenotosta. (Joss et al. 2005)

Vuorokauden kokoomanäytteet puhdistamolle tulevasta ja sieltä lähtevästä jätevedestä kerättiin lasiastioihin. Vesinäytteistä analysoitiin tutkimuksessa lääkaineiden konsentraatioita. Astiat oli pesty huumalla vedellä, huuhdeltu tislattulla vedellä sekä asetonilla ja kuivattu uunissa 250 ° C lämpötilassa 8 h ajan. Jätevesinäytteet säilöttiin pakastettuina – 18 ° C lämpötilassa ja samassa tutkimuksessa kerätyt jokivesinäytteet 4 ° C:ssa. (Lindqvist et al. 2005)

12 puhdistamon tulevasta ja käsitellystä jätevedestä otettiin 24 h kokoomanäytteet, joiden lääkainepitoisuuksia tutkittiin. Puhdistamolta, jolla on myös biologinen jälkisuodatin, otettiin kokoomanäyte myös ennen ko. suodatinta. Yhdeltä puhdistamolta otettiin kahden viikon aikana yhdeksän 24 h ja yksi 3 vrk:n kokoomanäytteet, jotta analysoitavien lääkaineiden kuorman vaihtelusta saatiin tarkempaa tietoa. Näytteet säilytettiin pakastettuina (- 18 ° C) analyysiin asti. (Vieno et al. 2007)

Tutkimuksessa kerättiin kolmen puhdistamon sisään tulevasta sekä käsitellystä jätevedestä 24 h kokoomanäytteet lääkainepitoisuuksien analysoimiseksi. Lisäksi em. puhdistamojen purkuvesistöinä toimivista kahdesta joesta kerättiin yhteensä viisi 1 l:n kertianäytettä. Kaikki näytteet säilytettiin pakastettuina (- 18 ° C) analyysiin asti. (Vieno et al. 2006)

24 h kokoomanäytteet otettiin sekä puhdistamolle tulevasta että käsitellystä jätevedestä. Vesinäytteitä, joista analysoitiin lääkaineiden konsentraatioita, kerättiin 2,5 l tummiin lasipulloihin. Näytepullot säilytettiin 4 ° C:ssa yön yli näytteiden uuttoon asti. (Yu et al. 2006)

Viiden lääkaineen pitoisuuksien analysoimiseksi kerättiin sekä esi- että jälkiselkeytyksen jälkeen jätevesinäyte neljänä peräkkäisenä vuorokautena kuuden tunnin välein 2 l ruskeaan lasiastiaan. Kierrätyslietteestä otettiin näyte kerran vuorokaudessa. Rinnakkaisnäytteet otettiin jokaisesta näytteenottopisteestä kahdesti. (Jones et al. 2007)

Antibioottipitoisuuksia tutkittiin seitsemän puhdistamon jätevesistä. Näytteet otettiin prosessin biologiseen osaan tulevasta ja siitä lähtevästä vedestä. Kolmella puhdistamosta otettiin 24 h virtaamapainotteiset kokoomanäytteet, muilla kertianäytteet. Vesinäytteet otettiin tummiin lasipulloihin, jotka säilytettiin 4 ° C:ssa analyysiin asti. (Karthikeyan & Meyer 2006)

Viideltä yhdyskuntajätevedenpuhdistamolta otettiin prosessiin tulevasta ja käsitellystä jätevedestä 24 h kokoomanäytteet, joista analysoitiin lääkeaineita. Näytteenotto toistettiin seitsemän eri kuukauden aikana. Näytteet kuljetettiin viileinä laboratorioon, jossa ne suodatettiin lasikuitusuodattimen läpi. Suodokset säilytettiin 5 ° C:ssa niiden uuttoon asti. (Nakada et al. 2006)

Kolmelta jätevedenpuhdistamolalta kerättiin kokoomanäytteet tulevasta jätevedestä sekä otettiin kertaanäytteitä eri yksikköoperaatioihin syötettävästä ja niistä poistuvasta jätevedestä. Näytteet, joiden estrogeenisten yhdisteiden pitoisuuksia tutkittiin, kerättiin 2,5 l tummiin lasipulloihin. Näytteet suodatettiin kolmen eri filtterin (2,7 µm, 0,7 µm ja 0,48 µm) läpi, minkä jälkeen ne säilytettiin 4 ° C:ssa yön yli näytteen esikäsittelyyn asti. (Al-Rifai et al. 2007)

24 h kokoomanäytteet lääkeaineiden, polysyklisen myskien sekä estrogeenien analysoimiseksi kerättiin kolmena peräkkäisenä arkipäivänä aktiivilietelaitosten tulevasta ja lähtevästä jätevedestä sekä ilmastettujen lammikoiden tulevasta jätevedestä hiekanpoistoyksikköoperaation jälkeen. Ilmastettujen lammikoiden käsitellystä jätevedestä otettiin kertaanäytteet. Hydraulista viipymäaika ei otettu huomioon näytteitä otettaessa. Kokoomanäytteet otettiin automaattisin näytteenottimin siten, että 350 ml näyte kerättiin 30 min välein. Näytteet kerättiin 20 l ruostumattomasta teräksestä valmistettuihin 20 l kanistereihin, jotka oli puhdistettu Contrad 70 -liuottimella ja huuhdeltu käänteisosmoosimenetelmällä puhdistetulla vedellä sekä metanolilla. Näytteet vietiin laboratorioon jäähauteessa viiden tunnin sisällä näytteenotosta. (Lishman et al. 2006)

14 yhdyskuntajätevedenpuhdistamon käsitellystä jätevedestä kerättiin näytteet lääkeaineiden, hormonien, kosmetiikkavalmisteiden sekä palonestoaineen analysoimiseksi. Näytteet otettiin normaalien operaatio-olosuhteiden vallitessa puhdistettuihin tummiin lasiastioihin. Näyteastiat pidettiin jäähauteessa kuljettaessa laboratorioon ja ne pidettiin siellä 4 ° C:ssa uuttoon asti. Näytteiden pH säädettiin arvoon 2 rikkihapolla. (Kim et al. 2007)

Myskiyhdisteitä analysoitaessa on näytteenottoon käytettävä välineistö puhdistettava pohjoismaisen ohjeistuksen mukaan seuraavasti: huuhtelu kolme kertaa asetonilla, kolme kertaa n-pentaanilla ja tämän jälkeen normaali puhdistus. Lasi- ja metallivälineet on lämmitettävä kaksi tuntia 450 ° C:ssa, Teflon-välineet 12 tuntia 200 ° C:ssa. Kontaktit polymeerivälineistön kanssa tulisi pitää minimissä ja rajattuna Teflon- ja Nylon-välineisiin. Lietenäyte tulee kerätä tuoreena, tunnin sisällä vedenpoistosta/stabiloinnista normaalin sääperiodin jälkeen. Noin 500 g lietettä kerätään lasiastiaan tai Rilsan-pussiin ja näyte säilytetään 0 - 4 ° C:ssa pimeässä analyysiin asti. Näyte tulee toimittaa laboratorioon 24 h sisällä (Mogenssen et al. 2004)

Jätevesinäytteet synteettisten myskien analysoimiseksi otettiin puhdistamolalle tulevasta vedestä, esiselkeytyksen jälkeen, jälkiselkeytyksen jälkeen sekä UV-desinfiointin jälkeen. Liete-/biomassanäytteet kerättiin primäärilietteestä, palautuslietteestä sekä mädätetystä lietteestä. Näytteet otettiin kolmen viikonloppuvuorokauden aikana teollisuusjätevesien vaikutusten minimoimiseksi. Vesinäytteistä kerättiin kokoomanäytteet ja liete-/biomassanäytteistä kertaanäytteet. Vesinäytteet kerättiin liuottimella pestyihin tummiin lasipulloihin, jotka säilytettiin pimeässä 4 ° C:ssa ilman säilöntäainetta analyysiin asti. Analyysi tapahtui aina 24 h sisällä näytteenotosta. Lietenäytteet laitettiin liuottimella pestyihin lasipurkkeihin, jotka säilytettiin pakastettuina uuttoon asti. (Yang J.-J. & Metcalfe C.D. 2006)

Tutkimuksessa, jossa käsitellyn yhdyskuntajäteveden PPCP-yhdisteiden vaikutusta kaloihin tutkittiin, kerättiin kolme kertaanäytettä lähtevästä jätevedestä 60 l muovisäiliöihin. Säiliöt reunustettiin PE-pusseilla ja niitä säilytettiin 4 ° C:ssa pimeässä kuljetuksen ajan. (Gangé et al. 2006)

PPCP-yhdisteiden analysoimiseksi otettiin hiekanpoistoyksikköoperaatiosta ja jälkiselkeytysaltaasta lähtevästä jätevedestä 24 h virtaamapainotteiset kokoomanäyt-

teet. Näytteet säilytettiin 4 ° C:ssa. Näytteet otettiin samanaikaisesti eikä hydraulista viipymääikää otettu huomioon. Näytteet suodatettiin lasikuitufiltterin (< 1 µm) läpi ennen analyysijä. (Ternes et al. 2007)

24 h kokoomanäytteet kerättiin neljänä peräkkäisenä vuorokautena kahdelle puhdistamolle tulevasta, esiselkeytetystä ja koko prosessin läpi menneestä käsitellystä jätevedestä sekä lietteestä myskiyhdisteiden analysoimiseksi. Näytteet kerättiin 500 ml PP-pulloihin. Vesinäytteet säilytettiin pakastettuina (- 20 ° C) ja lietenäytteet 4 ° C:ssa analyysin asti. (Reiner et al. 2007)

Polysyklisiä myskiyhdisteitä tutkittiin erilaisista puhdistamolietteistä. Valtaosasta lietteistä otettiin rinnakkaisnäytteet. Näytteet säilytettiin pakastettuina (- 20 ° C). (Zeng et al. 2005)

Tutkittaessa myskiyhdisteitä käsitellystä jätevedestä usealla eri puhdistamolla kokoomanäytteet otettiin noin 1 m veden pinnan alta. Osa vesinäytteistä säilytettiin pimeässä 4 ° C:ssa ja osa pakastettuina - 18 ° C:ssa. (Ricking et al. 2003)

## 15 Yhteenveto

Tietyn ajanjakson (yleisesti 24 h) mittaisen edustavan, homogeenisen kokoomanäytteen jätevesistä ja puhdistamolietteistä voi ottaa joko manuaalisesti ottamalla osanäytteet tietyin aikaväleihin tai automaattisilla näytteenottimilla, joilla kokoomanäyte voidaan koota myös virtaamapainotteisesti. Näytteenotto pyritään yleensä toteuttamaan kuivan sääjakson vallitessa, jotta sadevedet eivät laimentaisi analysoitavien yhdisteiden konsentraatioita ja siten vaikeuttaisi analyyssejä.

Näytteenottoon käytettävät astiat ja muu laitteisto on puhdistettava huolella ennen näytteenottoa kontaminaation välttämiseksi. Rinnakkais- ja nollanäytteitä sekä referenssimateriaaleja on syytä käyttää ja näytteenottotapahtuma dokumentoitava esim. ISO-standardien suositusten mukaisesti virhemarginaalin pienentämiseksi. Näytteet säilytetään yhdiste- ja matriisikohtaisesti tietyssä lämpötilassa valolta suojattuina niiden esikäsittelyyn ja analyysiin asti. Pääsääntöisesti vesinäytteet säilytetään viileässä (4 ° C) ja lietenäytteet pakastettuina (n. - 18 ° C), mutta tähän on poikkeuksia yhdisteryhmäkohtaisesti.

Valtaosa selvityksessä olevien yhdisteiden näytteistä suositellaan kerättävän lasiastioihin. Poikkeuksena tähän ovat PFAS-yhdisteet, joiden näytteenotossa vallitseva trendi on käyttää polypropyleeni- tai polyetyleneiastioita, koska PFAS-yhdisteet ovat erittäin pinta-aktiivisia ja voivat adsorboitua lasin pinnalle. PFAS-yhdisteiden näytteenotossa ja analysoinnissa tulee myös välttää fluoropolymeereistä kuten Teflonista valmistettuja esineitä.

Dioksiineja ja PCB-yhdisteitä on tutkimuksissa analysoitu pääasiassa lietteistä. Vesinäytteiden PCB-pitoisuudet ovat referoiduissa tutkimuksissa pieniä tai alle määritysrajan. Lietteiden PCB-pitoisuudet vaihtelivat runsaasti, mutta olivat pääosin alle suositusrajojen. Valtaosassa tutkimuksista lietenäytteet otettiin lasiastioihin ja säilytettiin valolta suojattuina 4 ° C lämpötilassa.

PBDE-yhdisteitä on viime vuosina määritetty niin vesifaasista kuin lietteestäkin, vaikka mm. Simple Treat –mallien mukaan puhdistamolle tulevan jäteveden sisältämistä PBDE-yhdisteistä 93 % sitoutuu lietteeseen. Myös kokeelliset tutkimustulokset osoittavat ko. yhdisteiden voimakkaan sitoutumisen lietteeseen. Eri analysoiduista kongeneereista 47, 99 ja 209 olivat yleisimminkin lietteistä havaittuja. Kaikki PBDE-analyysseihin tarkoitetut vesinäytteet referoiduissa tutkimuksissa otettiin (tummiin) lasiastioihin ja säilytettiin 4 ° C:ssa. Myös lietenäytteet kerättiin lasisiin astioihin ja ne säilytettiin joko 4 ° C:ssa tai pakastettuina.

Tutkimuksissa on todettu HBCDD-yhdisteiden sitoutuvan hydrofobisuutensa vuoksi jätevedenpuhdistamoilla voimakkaasti kiinteisiin partikkeleihin. Simple Treat –mallin mukaan 79 % puhdistamolle tulevassa vedessä olevasta HBCDD:sta sitoutuu lietteeseen ja loput 21 % on käsitellyssä jätevedessä. Näytteenotosta ei referoiduissa artikkeleissa ole runsaasti kuvauksia, mutta näytteet tulee säilyttää valolta suojattuina ja lasiastiat soveltuvat näytteenottoon. Lietenäytteitä on kehoitettu säilyttämään 4 ° C:ssa, mutta yhdessä referoiduista tutkimuksista ne on pakastettu.

Butyyli- ja fenyylitinat sitoutuvat voimakkaasti jätevedessä olevaan kiintoaineeseen, ja sen vuoksi niiden reduktio vedestä käsitelyssä on verrannollinen kiintoaineen reduktioon. Käsitellyn jäteveden butyyli- ja fenyylitinojen pitoisuudet ovat referoiduissa tutkimuksissa pieniä ja valtaosa em. yhdisteistä adsorboituu lietteeseen. Tutkimuksissa, joissa näytteenottoastioiden materiaali mainittiin, olivat ne lasisia. Lietenäytteitä säilytettiin eri tutkimuksissa joko 4 ° C:ssa tai pakastettuina.

Perfluoratut PFAS-yhdisteet ovat ominaisuuksiltaan hyvin pinta-aktiivisia johdun niiden lipo- ja hydrofobisuudesta. PFAS-yhdisteitä analysoitiin referoiduissa tutkimuksissa sekä jätevedestä että lietteestä. Käsitellyssä jätevedessä em. yhdisteitä havaittiin olevan sekä vesifaasissa että kiintoaineessa. Simple Treat –mallin avulla on arvioitu 28 % puhdistamolle tulevan jäteveden sisältämästä PFOS:sta sitoutuvan lietteeseen ja 72 % päätyvän käsitellyn jäteveden mukana purkuvesistöön. Näytteenotossa ei tule manuaalien ja tutkimusten mukaan käyttää lasia tai fuoropolymeereja sisältäviä astioita tai työvälineitä PFAS-yhdisteiden pinta-aktiivisuuden vuoksi ja kontaminaatoriskin minimoimiseksi. Pohjoismaisessa manuaalissa suositellaan näytteenottoastioiden materiaaliksi polyetyyleeniä, mutta valtaosassa referoiduissa tutkimuksista astiamateriaali on ollut polypropyleeni. Manuaalissa suositellaan säilyttämään vesinäytteet 4 ° C:ssa kuten myös useimmissa tutkimuksissa tehtiin.

Nonyyli- ja oktyylifenoliyhdisteiden pitoisuuksia tutkittaessa korostettiin useassa tutkimuksessa sitä, että analysoitaessa käsitellyn jäteveden pitoisuuksia on tarpeen määrittää myös veden sisältämän kiintoaineen pitoisuudet eikä suodattaa kiintoainetta pois. Simple Treat –mallin mukaan tulevan jäteveden sisältämästä NP:sta 34 % sitoutuu lietteeseen, 24 % hajoaa käsittelyn aikana, 7 % haihtuu ilmaan ja 35 % päätyy purkuvesistöön käsitellyn veden mukana. Vesinäytteet on kaikissa referoiduissa tutkimuksissa otettu tummiin lasiastioihin ja säilytetty 4 ° C:ssa.

Useissa tutkimuksissa analysoitiin jätevesistä tai puhdistamolietteestä 16 ns. EPA PAH -yhdistettä. Suomessa usealla puhdistamalla tehdyssä tutkimuksessa todettiin, ettei käsiteltyissä jätevesissä tyypillisesti ollut PAH-yhdisteitä. Yleisimmät PAH-yhdisteet puhdistamoille tulevassa jätevedessä sekä lietteissä olivat em. tutkimuksessa naftaleeni, fenandreeni, fluoranteeni ja pyreeni. Vesinäytteet referoiduissa tutkimuksissa kerättiin tummiin lasiastioihin, jotka pääsääntöisesti säilytettiin 4 ° C:ssa. Lietenäytteitä säilytettiin joko 4 ° C:ssa tai pakastettuina.

Ftalaattien, erityisesti DEHP:n, todettiin useassa artikkelissa olevan puhdistamolle tulevassa sekä käsitellyssä jätevedessä sitoutuneena kiintoaineeseen. Simple Treat –mallien mukaan puhdistamoilla DEHP:sta 78 % sitoutuu lietteeseen, 15 % hajoaa ja 7 % jää käsiteltyyn jäteveeseen. DBP:sta ja BBP:sta kolmannes sitoutuu mallien mukaan lietteeseen, 57 - 58 % hajoaa käsittelyn aikana ja 9 % on jäljellä käsitellyssä jätevedessä. Sekä vesi- että lietenäytteet kerättiin referoiduissa tutkimuksissa lasiastioihin, jotka säilytettiin joko 4 ° C:ssa tai pakastettuina.

Simple Treat –mallien perusteella uhdistamolle tulevan jäteveden sisältämistä SCCP- ja MCCP-yhdisteistä 93 % sitoutuu lietteeseen ja 7 % jää käsiteltyyn jäteveeseen. Em. yhdisteitä on analysoitu tutkimuksissa sekä vedestä että lietteistä. Referoiduissa tutkimuksissa käytettiin lasi- sekä HDPE-astioita. Vain yhdessä tutkimuksista on mainittu näytteenäilytyslämpötila, joka oli 4 ° C.

PCN-yhdisteiden pitoisuuksista jätevedenpuhdistamoilla ei ole runsaasti tutkimustietoa saatavilla. Tutkimuksessa, jossa PCN-pitoisuuksia tutkittiin lietteistä, otettiin näyte HDPE-säiliöön, jota säilytettiin 4 ° C:ssa. Näytteen sisältämä kiintoaine puolestaan säilytettiin lasiastiassa pakastettuna.

Puhdistamoille tulevassa jätevedessä hydrofiilinen HBCDD on enimmäkseen vesifaasissa. Simple Treat –mallien mukaan puhdistamoilla 81 - 92 % sitoutuu lietteeseen ja 7 - 19 % jää käsiteltyyn jäteveeseen. Lietenäytteet tulee säilyttää pimeässä ja 4 ° C:n lämpötilassa.

























