

Haitallisten aineiden ja päästöjen huomioon ottaminen elinkaariarvioinnissa

Tuomas Mattila

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN
RAPORTTEJA 6 | 2009

Haitallisten aineiden vaikutusten ja päästöjen mallinnus elinkaariarvioinnissa

Tuomas Mattila

Helsinki 2009

Suomen ympäristökeskus



S Y K E

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 6 | 2009
Suomen ympäristökeskus (SYKE)
Tutkimusosasto

Taitto: Ritva Koskinen

Julkaisu on saatavana ainoastaan internetistä:
www.ymparisto.fi/julkaisut

ISBN 978-952-11-3373-2 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

SISÄLLYS

1 Johdanto	5
2 Ekotoksisuuden ja terveysvaikutusten mallinnus elinkaariarvioinnissa	8
2.1 Elinkaarianalyysin vaikutusarvioinnin suhde kemikaalien riskinarviointiin	8
2.2 Kemikaalien kulkeutuminen.....	10
2.3 Kemikaalien myrkyllisyys vesi- ja maaliöille.....	11
2.4 Ihmisten altistuminen ja myrkyllisyysvaste	14
2.5 Eri malleilla laskettujen karakterisointikertoimien vertailua	16
2.6 Metallien erityispiirteet kulkeutumisen ja myrkyllisyyden mallinnuksen kannalta	17
2.6.1 Metallien monimutkainen biogeokemia.....	18
2.6.2 Metallien biosaatavuus Suomen olosuhteissa.....	20
3 Suomen kansantalouden päästöjen toksisuusvaikutusten arviointi	22
3.1 Päästöarviot.....	22
3.1.1 Päästökertoimet Suomessa käytetyille torjunta-aineille.....	22
3.1.2 Päästörekkisterien täydentäminen	24
3.2 Päästöjen vaikutusten arviointi	26
3.2.1 Yksinkertaistettu vaikutusarviointi.....	27
3.2.2 Metallien olomuodon huomiointi.....	28
3.3 Suomen ympäristövaikutusten vertailu kansainvälisiin tuloksiin	29
4 Johtopäätökset	31
Lähteet	32
Liite I. Pest-LCI mallin kuvaus ja sovitus Suomen oloihin	34
Kuvailulehdet	37

1 Johdanto

Euroopan EINECS -kemikaalirekisterissä on tällä hetkellä 100 204 yhdistettä, joista 2782 tuotetaan yli tuhat tonnia vuodessa (<http://ecb.jrc.it/esis>). Useimmat yhdisteet päätyvät ympäristöön joko käytön aikana tai sen jälkeen. Erilaisten kemikaalien päästöt ympäristöön ovat haaste ympäristövaikutusten arvioinnille. Mitkä tuhansista kemikaalipäästöistä ovat haitallisimpia ihmiselle ja ympäristölle? Miten suhteuttaa eri ympäristön osiin kohdistuvia päästöjä toisiinsa? Onko pieni päästö myrkyllistä yhdistettä (esim. monet torjunta-aineet) vesistöön haitallisempaa kuin suuri päästö haitattomampaa ainetta (esim. bentseeni) ilmakehään?¹ Kuinka tietoa kemikaalien jakautumisesta, kulkeutumisesta ja pysyvyydestä voidaan yhdistää laboratorioissa tehtyihin toksisuustesteihin? Tämänkaltaisiin kysymyksiin haetaan vastauksia kemikaalien riskinarvioinnin lisäksi elinkaariarvioinnissa, jossa pyritään arvioimaan tuotteen valmistuksen, käytön ja hävityksen aikaisten päästöjen vaikutuksia ihmiseen ja ympäristöön (ISO 14044).

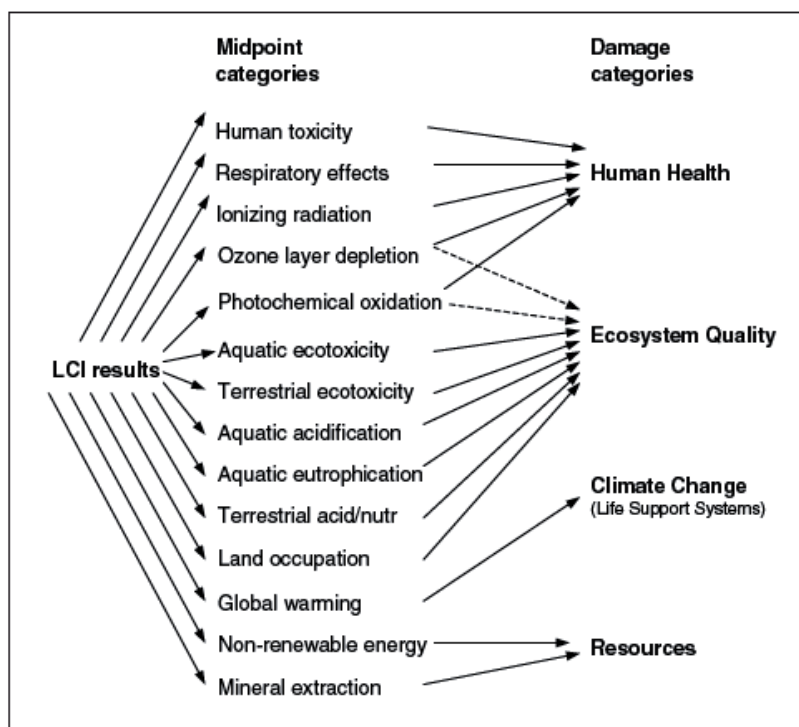
Elinkaariarviointi (*life cycle assessment, LCA*) on menetelmä, jossa pyritään hahmotamaan ihmistoiminnan vaikutuksia ympäristöön yksittäisten prosessien, tuotteiden tai palveluiden aiheuttamien vaikutusten kautta. Se liittyy olennaisesti pyrkimykseen kohti kestävästä yhteiskunnasta, ekologista tuotekehittelyä ja ekotehokasta tuotantoa (UNEP LCA initiative, Jolliet *ym.* 2004). Ekologisesta jalanjäljestä tai selkäreputa poiketen, elinkaariarvioinnissa huomioidaan useita ympäristövaikutuksia kerralla. Analyysi etenee tuotteen raaka-aineketjun, valmistuksen, käytön ja loppusijoituksen aiheuttamien päästöjen kartoittamisesta (inventaariovaihe, *life cycle inventory, LCI*) vaikutusarviointiin, jossa päästöt muutetaan potentiaalisiksi ympäristövaikutuksiksi (elinkaarinen vaikutusarviointi, *life cycle impact assessment, LCIA*). Vaikutusarvioinnin tavoitteena on kytkeä yksittäiset päästöt (esimerkiksi 1 kg lyijyä maaperään) päätöksenteon kannalta merkityksellisiin ympäristöongelmiin (ekotoksisuus). Päästöjen ja ympäristöongelmien kytkentä tehdään joihin vaikutustasoa kuvaavan indikaattorin avulla. Indikaattori kuvaa usein välivaikutusta (toksisuusnormalisoitu pitoisuusmuutos ympäristössä) loppuvaikutuksen (lajin todennäköisyys päätyä sukupuuttoon) sijaan, koska loppuvaikutusten arviointiin liittyy menetelmällistä epävarmuutta (Kuva 1) (Jolliet *ym.*, 2004). Indikaattorin valinta on osin subjektiivinen kompromissi tuloksen edustavuuden ja epävarmuuden välillä. Välituloksia käytettäessä tulosten ympäristöpoliittisen merkityksen arviointi jää tutkimuksen lukijan omien arvojen varaan.

Elinkaariarvioinneissa puhutaan ympäristövaikutusluokista ympäristöongelmien sijaan. Yleisiä vaikutusluokkia ovat esimerkiksi rehevöityminen, ilmastonmuutos ja happamoituminen. Kansainvälinen elinkaariarviointiyhteisö on tuottanut erilaisia

¹ Kemikaalien riskinarviointi on lähtenyt aiemmin siitä, että laboratoriossa määritellään myrkyllisyys, pysyvyys ja biokertyvyys, joiden perusteella aineet jaetaan haitallisiin ja haitattomiin. Haitallisten aineiden päästöjä seurataan tarkasti, mutta haitattomat aineet putoavat verkosta. Vasta viime aikoina huomio on kiinnittynyt aineisiin, joita tuotetaan todella paljon (*high production volume chemicals, HPVC*).

suosituksia siitä, minkälaisia vaikutusluokkia elinkaariarvioinneissa olisi syytä käyttää (Guinee ym., 2002). Kun elinkaariarvioinnissa puhutaan vaikutusluokista, jotka vastaavat suunnilleen puhemielessä vakiintuneita ympäristöongelmia, tarkoitetaan sitä, että vaikutusarvioinnista saatavat tulokset edustavat välivaikutusten indikaattorituloksia (karakterisointitulokset). Tämän keskipistearvioinnin (*midpoint*) lisäksi sovelletaan myös loppupiste (*endpoint*) arviointia, jossa indikaattorit edustavat loppuvaikutuksia eli vahinkoja (Kuva 1). Tällöin puhutaan muutamasta vahinkoluokasta yli kymmenen vaikutusluokan sijasta. Keskipistemenetelmä on edelleen yleisemmin käytetty lähestymistapa elinkaariarvioinneissa ja virallisesti myös elinkaariyhteisön suosittelema loppupistemallinnuksen epävarmuuksien vuoksi (Guinee ym., 2002). Yleinen suuntaus on kuitenkin, että vaikutusarviointia kehitetään kohti loppupistemallinnusta, jotta erilaisten indikaattorien määrää saadaan vähennettyä.

Ekotoksisuus ja humaanitoksisuus jätetään usein huomiotta elinkaariarvioinneissa niihin liittyvien metodologisten puutteiden ja epävarmuuksien vuoksi. Metodologisia puutteita on mm. torjunta-aineiden päästöjen (Birkved ja Hauschild, 2006), metallien kulkeutumisen (Strandesen ym., 2007) ja kemikaalien yhteisvaikutuksen (van de Meent ja Huijbregts, 2005) mallinnuksessa. Tässä työssä pyritään kuvaamaan haitta-aineiden elinkaarisen vaikutusarvioinnin viimeaikaista kehitystyötä, menetelmän keskeisiä ongelmakohtia ja suhdetta riskinarviointiin. Menetelmiä havainnollistetaan arvioimalla Suomen kansantalouden päästöjen vaikutuksia vuonna 2002.



Kuva 1. Elinkaariarvioinnissa käytettävän vaikutusarvioinnin periaate. Inventaariovaiheessa (LCI) lasketut päästöt muutetaan elinkaariarvioinnin vaikutusarvioinnissa (LCIA) vaikutuksiksi. Koska varsinaisten vahinkojen mallinnus on epävarmaa, vaikutukset kuvataan usein vaikutusluokkien (midpoint categories) indikaattoritulosten avulla (Jolliet ym., 2004).

Raportti on kirjoitettu vastaamaan ”Envimat – Suomen kansantalouden materiaalivirtojen ympäristövaikutukset” projektin vaikutusarvioinnin aikana heränneisiin toksisuutta koskeviin kysymyksiin (miksi metallit vaikuttavat niin haitallisilta, ovatko kaikki oleelliset päästölähteet mukana). Koska vastaaviin kysymyksiin törmätään myös muissa elinkaariarvioinneissa, tavoitteena oli koota aiheesta opittu raportiksi. Tällä raportilla on siten kaksi tarkoitusta: olla yleiskatsaus tuoreimpaan tutkimukseen haitallisten aineiden sisällyttämisestä elinkaariarviointiin ja toimia oppaana uusia elinkaariarviointeja suunnitellessa ja tuloksia tulkitessa.

Raportti on jaettu kahteen osaan: ensimmäisessä osassa käydään läpi ekotoksisten ja terveydellisten vaikutusten mallinnuksen viimeaikainen kehitys. Uusina menetelminä esitellään tilastollinen useamman aineen haitta-arviointi (msPAF), kemikaalien vaikutus ihmisten odotettuun elinikään (DALY), metallien liukoisuuden ja ionisaation huomioiminen sekä pestisidipäästöjen estimointi käytön ja pelto-ominaisuuksien perusteella. Jälkimmäisessä osassa menetelmiä sovelletaan Suomen haitta-ainepäästöjen vaikutusarviointiin ja haitallisuuden tulkintaan. Lopuksi tuloksia verrataan eurooppalaisiin tutkimuksiin ja tarkastellaan mitä voitaisiin parantaa sekä haitta-aineiden päästöjen seurannassa että haittojen mallinnuksessa.

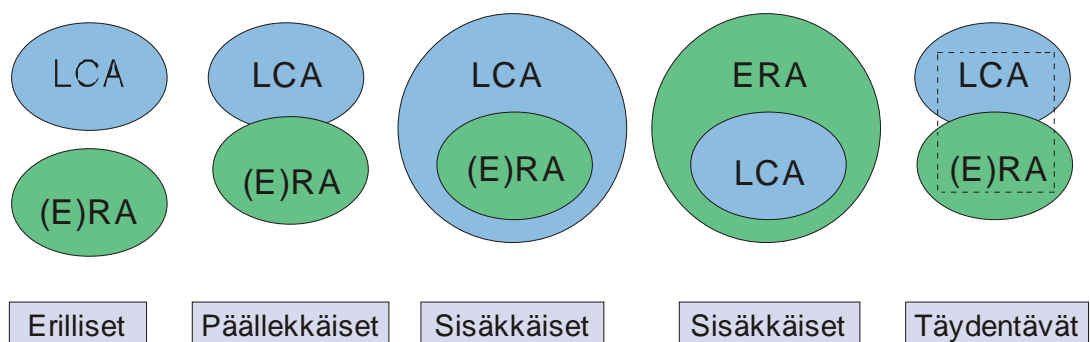
2 Ekotoksisuuden ja terveysvaikutusten mallinnus elinkaariarvioinnissa

2.1

Elinkaarianalyysin vaikutusarvioinnin suhde kemikaalien riskinarviointiin

Elinkaariarvioinnin toksisuusarviointi nojautuu vahvasti kemikaalien riskinarvioinnissa kehitettyihin menetelmiin. Riskinarvioinnissa tutkitaan, ylitetäänkö kemikaalien haitattomat pitoisuudet. Riskiä voidaan kuvata suhdeluvulla PEC/PNEC, eli arvioitu pitoisuus luonnossa (*predicted environmental concentration*, PEC) jaettuna arvioidulla haitattomalla pitoisuudella (*predicted no-effect concentration*, PNEC). Tämä on ollut myös yleisesti elinkaariarvioinnissa käytettyjen vaikutusarviointimenetelmien lähtökohtana. Kemikaalien riskinarvioinnissa pyritään usein arvioimaan pahimpia mahdollisia tilanteita, joissa riski voisi toteutua. Elinkaariarvioinnissa sen sijaan potentiaalisia ympäristövaikutuksia laskettaessa pyritään käyttämään mahdollisimman todenmukaisia malleja. Tekemisen tasolla tämä näkyy mm. siinä, että elinkaariarvioinnissa ei käytetä riskinarvioinnista tuttuja varmuuskertoimia, vaan hyödynnetään toksisuusaineistoa sellaisenaan. Menetelmällisistä eroista ja ongelman rajauksesta johtuen menetelmät voivat antaa täysin päinvastaisia tuloksia (Flemström ym., 2004). Toisaalta tämä merkitsee sitä, että menetelmiä voidaan käyttää toisiaan täydentävinä tutkimuskeinoina (Kuva 2).

Jotta yksittäisten aineiden riskinarviointiin tehtyjä monimutkaisia (ts. epälineaarisia ja monimuuttujaisia) malleja voitaisiin soveltaa useiden aineiden vaikutusten vertailuun, niitä pitää yksinkertaistaa. Elinkaariarvioinnissa mallien tulokset linearisoidaan *karakterisointikertoimiksi* (Guinee ym., 2002), jotka kuvaavat tietyn yksikköpäästön aiheuttamaa potentiaalista ympäristövaikutusta. Karakterisointiin on periaatteessa kaksi tapaa: marginaalinen ja keskimääräinen lisäys. Keskimääräisessä lisäyksessä



Kuva 2. Elinkaariarvioinnin ja riskinarvioinnin keskinäinen suhde riippuu siitä, mitä menetelmillä halutaan tutkia. Joissain tapauksissa elinkaariarvioinnin keskeisimmistä vaikutuksista on syytä tehdä riskinarvio, toisissa tapauksissa taas riskinarviota on syytä suhteuttaa muihin elinkaariin vaikutuksiin. (Flemström ym., 2004.)

esimerkiksi klooriyhdisteiden havaitut kokonaishaitat jaetaan tasan jokaiselle päästömässyksikölle. Sitä vastoin marginaalisessa lisäyksessä pyritään mallinnuksen avulla hahmottamaan, miten päästöjen pieni lisääminen muuttaisi ympäristövaikutuksia ja tätä muutosherkkyyttä käytetään kuvaamaan päästön vaikutuksia. Molemmilla tavoilla on hyvät puolensa: keskimääräinen tapa kuvaa hyvin nykytilaa (esim. Euroopan päästöjen vaikutusta luonnossa), marginaalinen kuvaa järjestelmän muutosten vaikutuksia (esim. teollisuusprosessin muutosta vähäpäästöisemmäksi).

Kun aineen a ekotoksisuutta kuvaavalla karakterisointikerroimella (ETP_a) kerrotaan kyseisen aineen päästö (P_a), saadaan päästön ekotoksisuutta kuvaava indikaattoritulos (ETI_a). Jos useat aineet aiheuttavat samanaikaisesti ekotoksisuutta, kokonaisindikaattoritulos saadaan summaamalla eri aineiden indikaattoritulokset yhteen, eli:

$$ETI = \sum_a P_a \cdot ETP_a \quad (1)$$

Haitallisten aineiden aiheuttamien ekotoksisten vaikutuksen osalta karakterisointikerroin kuvaa yksikköpäästön aiheuttamaa muutosta eliöiden kuolleisuudessa tai lisääntymisessä. Käsitteellisesti kerroin voidaan pilkkoa kahteen osaan, joista toinen kuvaa kulkeutumista (*fate factor*) ja toinen toksista vaikutusta (*effect factor*):

$$ETP_j = E_j \sum_{\text{vesi, maa, ilma}} F_{ij} \quad (2)$$

missä ETP on ekotoksinen potentiaalikerroin (karakterisointikerroin) (d/kg), E on myrkyllisyysvaste (L/g), F on kulkeutumiskerroin (d/m³), i kuvaa sitä ympäristön osaa, johon päästö kohdistuu ja j kuvaa sitä osaa jossa toksinen vaste tapahtuu. Kulkeutumiskerroin muuttaa siis tietyn päästömäärän pitoisuudeksi perustuen kemikaalin jakautumiseen ja virtauksiin ympäristössä. Myrkyllisyysvastekerroin muuttaa aiheutetun pitoisuuden myrkyllisyysvasteeksi (esim. raja-arvon ylitysriskiksi, muutokseksi lajien syntyvyydessä). Yleensä haitat on tapana suhteuttaa jonkin referenssikemikaalin päästön vaikutuksiin, esimerkiksi ilmastonmuutoksen yhteydessä puhutaan hiilidioksidiekvivalenteista (kg CO₂ eq.) säteilypakotteen sijaan (W/m²). Ekotoksisuuden ja humaanitoksisuuden osalta referenssiaineeksi on valittu (koipalloissa käytetty) 1,4-diklooribentseeni (Guinee ym., 2002), mutta laskelmat voidaan tehdä käyttäen myös muita referenssiaineita, kuten lyijyä tai etyleeniglykolia.

Humaanitoksisten terveysvaikutusten kannalta karakterisointikerroimen laskeminen on hieman monivaiheisempaa. Ensin on laskettava päästön kulkeutuminen ympäristössä, mihin käytetään samoja malleja kuin ekotoksisuuden mallintamisessa. Sen jälkeen lasketaan haitta-aineen kulkeutuminen ihmispopulaatioon ilman, ihon, juomaveden ja ravinnon kautta (*intake-fraction*). Altistus muutetaan tilastojen perusteella sairastapauksiksi, jotka muunnetaan laatukorjatuiksi eliniän lyhenemiksi (*disability adjusted life years, DALY*).

$$HTP = DF \cdot EF \sum_{\text{vesi, maa, ilma}} iF_i \quad (3)$$

missä HTP on humaanitoksinen potentiaalikerroin, iF_i on ympäristön osaan i aiheutuneen päästön aiheuttama lisäys ihmisten altistuksessa, EF (*effect factor*) on altistuksen lisäyksen aiheuttama sairastapauksien lukumäärä ja DF (*damage factor*) on sairastapauksien vakavuus. Elinkaariarvioinnissa on aiemmin ollut käytössä yksinkertaisempi PEC/PNEC -pohjainen arviointitapa, jossa ympäristöaltistus suhteutetaan turvalliseen raja-arvoon. Menettelyn ongelmana on se, että se kuvaa turvakertoimiseen pahinta mahdollista tilannetta eikä siten sovellu eri aineiden aiheuttaman marginaalisen haitallisuusmuutoksen vertailuun.

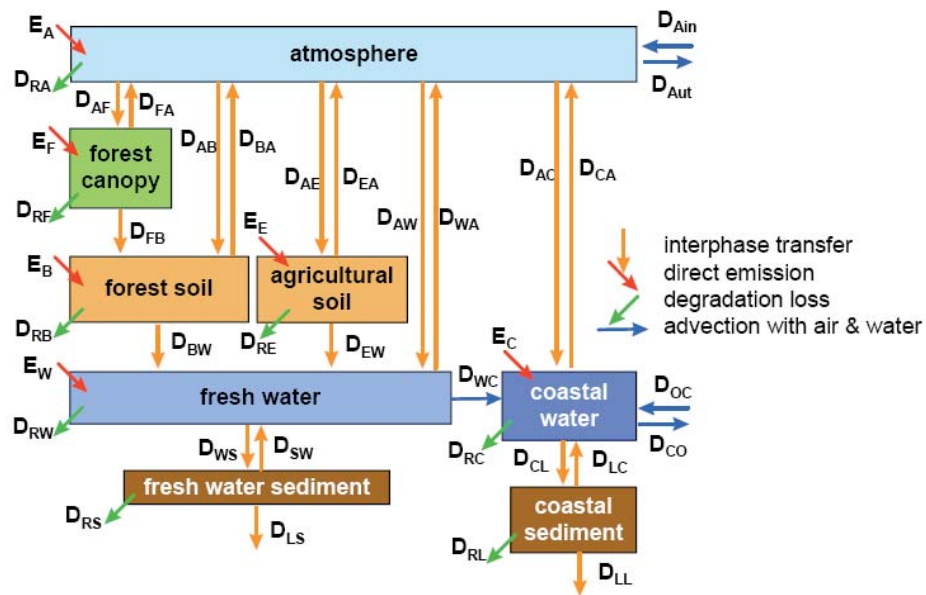
Seuraavissa kappaleissa käydään läpi toksisten päästöjen karakterisointikertoimien laskenta vaiheittain: päästöstä kulkeutumiseen ja sitä kautta vaikutuksiin ihmisille ja ekosysteemeille.

2.2

Kemikaalien kulkeutuminen

Kulkeutumismallin tehtävänä on yhdistää tiedot aineiden kemiallisista ominaisuuksista sekä ympäristön olosuhteista ja muodostaa näiden perusteella ennuste siitä, millaisia pitoisuuksia kemikaalipäästö aiheuttaa. Kemikaalin kulkeutumiseen liittyvät prosessit ovat niin monimutkaisia, ettei niiden yhteisvaikutusta voi arvioida ilman matemaattista mallia. Esimerkkinä voi mainita bromattujen palonestoaineiden (PB-DE) kulkeutumisen elektroniikkatuotteista ja tekstiileistä arktisiin valaisiin ja jääkaarihiihin. Yhdisteet haihtuvat tuotteiden pinnoilta, tarttuvat pölyyn, kulkeutuvat pölyn mukana ulkoilmaan, haihtuvat, huuhtoutuvat maapartikkelien mukana vesistöihin, sedimentoituvat, resuspendoituvat, päätyvät eliöihin, kertyvät ravintoverkoissa ja kulkeutuvat merivirtojen ja vaelluskalojen mukana – kaikkea tätä samanaikaisesti (de Wit ym., 2006). Koska kokonaisprosessi on äärimmäisen monimutkainen, pitoisuuksien laskemiseen käytetään tietokoneohjelmia jotka simuloivat yhdisteen kulkeutumista ja hajoamista malliympäristön osien välillä prosessiyhtälöiden avulla (Kuva 3).

Elinkaariarvioinnissa käytetään yleisesti USES-LCA 2.0 -kulkeutumismallia (Huibregts ym., 2005), joka sisältää kulkeutumiskertoimet ja kemialliset ominaisuudet yli 3300 yhdisteelle. Malli pohjautuu fugasiteetti-metodologiaan (Mackay, 2001), joka on kehitetty alun perin pysyvien orgaanisten yhdisteiden riskinarviointiin. Vastaavaan metodologiaan pohjautuvia malleja sovelletaan kemikaalien riskinarvioinnissa (esim. EUSES), ja ne voidaan sovittaa toimimaan myös metalleille (Diamond ym., 1992 sekä Bhavsar ym., 2004) ja ionisille yhdisteille (Breivik ja Wania, 2003). Elinkaariarvioin-



Kuva 3. Kemikaalien kulkeutumismalli simuloi kemikaalin kulkeutumista malliympäristön osien välillä, hajoamista ja kulkeutumista mallialueen ulkopuolelle. E-arvot kuvaavat päästöjä ja D-arvot kulkeutumiskertoimia. (Wania ym., 2000.)

nissa käytettäviin malleihin näitä muutoksia ei tosin vielä ole sisällytetty, vaan työ on edelleen meneillä (ks. esim. Strandesen ym., 2007). Tämän johdosta metallien ja ionisten yhdisteiden (esim. monet lääkeaineet) osalta elinkaariarvioinnissa on syytä tehdä tarkempia analyysejä, jotta voidaan tarkistaa kuvaavatko tulokset todellisuutta.

USES-LCA 2.0 -mallin etuna elinkaariarvioinnin kannalta on sen yksinkertaisuus: se toimii vakiotilaoletuksessa (*steady-state*) ja mallin yhtälöt ovat päästöjen suhteen lineaarisia. Tämän seurauksena tietyn suuruinen päästö aiheuttaa aina samansuuruisen muutoksen pitoisuuksissa, jolloin taustapitoisuuksien suuruutta ei tarvitse huomioida mallinnuksessa (Huijbregts ym., 2005). Lineaarisuuden ja vakiotilaoletuksen varjopuolena on se, että malli vastaa joidenkin kemikaalien osalta huonosti todellisuutta. Esimerkiksi metallien adsorptio kiinteisiin partikkeleihin on luonteeltaan epälineaarinen prosessi, jonka suuruus riippuu metallin pitoisuudesta eri alueilla (Di Toro ym., 2005). Vastaavasti vakiotilaoletus ei sovellu yksittäisinä pulsseina tapahtuvien päästöjen mallinnukseen. Yksinkertaisen mallin rajoituksista huolimatta malli soveltuu useimpien orgaanisten aineiden kulkeutumisen vertailuun ja kulkeutumiskertoimien laskenta on yksinkertaista: lasketaan 1 kg/d päästön aiheuttama muutos pitoisuuksiin. Malli on ladattavissa Nijmegenin yliopiston sivuilta osoitteesta: http://www.ru.nl/environmentalscience/research/life_cycle/multimedia_toxic/. Elinkaariarvioinnin käsikirja (Guinee ym., 2002) sisältää tällä hetkellä USES-LCA mallin aiemmalla versiolla valmiiksi lasketut karakterisointikertoimet.

Elinkaariarvioinnin kulkeutumismalleissa käytetään mannerkohtaisia keskiarvoja ympäristön kuvaamiseen. Tämän vuoksi Suomen erityispiirteet on hyvä pitää mielessä tuloksia tulkittaessa: vedet ovat muuta Eurooppaa humuspitoisempia, nettotuotanto ja sedimentaatio on hitaampaa sekä järvet ovat suhteellisen matalia. Lisäksi suuren osan vuodesta maa on lumen ja jään peitossa, minkä vaikutus on jätetty huomiotta useimmissa kulkeutumismalleissa (Lei ja Wania, 2004). Lisäksi keväiset sulamisvedet kuljettavat kemikaaleja vesistöön pulsseina. Uusimmissa kulkeutumismalleissa (esim. Huijbregts ym., 2005) ajoittaisten sateiden pulssimaisuus on huomioitu, mutta vuoden sisäisiä vesivarastojen vaihteluita ei ole sisällytetty yhteenkään kulkeutumismalliin tähän mennessä.

Vaikka edellä kuvattiin vain yhden kulkeutumismallin käyttöä, elinkaariarviointi ei ole menetelmänä sidottu mihinkään yksittäiseen malliin vaan kulkeutumiskertoimet voidaan johtaa minkä tahansa mallin perusteella. Mallin valinnassa on kuitenkin syytä pitää huolta, että käytetyt mallit ovat vertailukelpoisia eri kemikaaleille. Kulkeutumismallien moninaisuuden vuoksi YK:n ja SETAC:in elinkaariarviointityöryhmä (UNEP-SETAC Life Cycle Initiative) kokoaa tällä hetkellä yhdistelmää eri kulkeutumismallien tuloksista eräänlaiseksi konsensukseksi siitä, mitä kertoimia tulisi käyttää.

2.3

Kemikaalien myrkyllisyys vesi- ja maaliöille

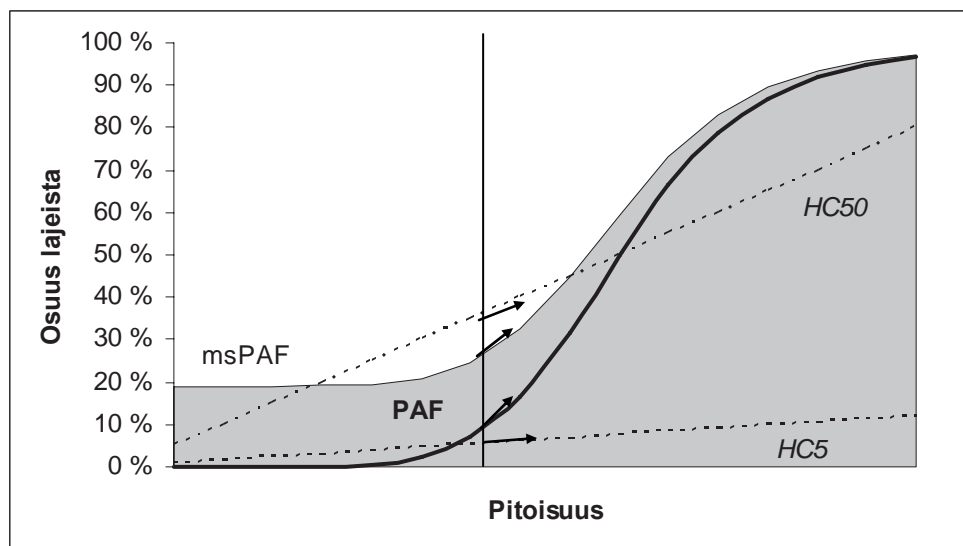
Elinkaariarvioinnissa käytetyt ekotoksisuuden arviointimenetelmät pohjautuvat riskinarvioinnin alustavaan ja tarkempaan arviointitasoon (European Community, 2003). Alustavaan tasoon pohjautuvissa menetelmissä lasketaan turvallinen pitoisuustaso (*predicted no-effect concentration*, PNEC) perustuen alimpaan tunnettuun toksisuustestin tulokseen ja arviointikertoimeen (*assessment factor*, AF). Arviointikerroin on eräänlainen turvakerroin, jonka avulla huomioidaan käytettävissä olevan testiaineiston laajuutta ja siihen liittyvää epävarmuutta. Riskinarvioinnin osalta tarkempaan arviointiin päätyvät ne yhdisteet, joilla arvioidaan PNEC-tason ylittävän. Vaikka alustavaan riskinarviointitapaan pohjautuvat keinot ovat käytössä elinkaariarvioinnissa (esim. Guinee ym., 2002) niiden käyttöä on kritisoitu, sillä ne ovat ristiriidassa vertailevan tutkimuksen vaatiman tarkimman mahdollisen arvion kanssa (Larsen

ja Hauschild, 2007). Tarkempien arvioiden käyttöä elinkaariarvioinnissa rajoittaa lähtötiedon saatavuus, siinä missä alustavat karakterisointikertoimet voidaan laskea yli 3000 yhdisteelle, tarkemmat kertoimet on tähän mennessä laskettu vasta alle 300 yleisimmälle yhdisteelle (van de Meent ja Huijbregts, 2005).

Edellä kuvatun lähestymistavan ongelmana on se, ettei se huomioi yhdisteen taustapitoisuutta eikä muiden yhdisteiden vaikutusta. Eli toksisuusvaste on laskettu olettaen, että ympäristö on täysin puhdas (Kuva 4, HC₅ käyrä). Tuoreemmissa ekotoksisuuskertoimissa (Sleeswijk ym., 2008; van de Meent ja Huijbregts, 2005) on pyritty huomioimaan keskieuropalainen taustapitoisuustaso 261 yhdisteelle. Lundie ym., 2007 sovelsivat uusia karakterisointikertoimia Australian oloihin ja Sleeswijk ym., 2008 Eurooppaan.

Kemikaalien myrkyllisyysvaste riippuu pitoisuudesta logaritmisesti (Kuva 4). Yksittäinen yhdiste on aluksi harmiton, mutta tietyn kynnsarvon ylittyttyä haittavaikutukset kasvavat, kunnes saavuttavat maksiminsa. Vaikutusta kuvataan lajiosuutena, joka reagoi tiettyyn pitoisuuteen (*potentially affected fraction, PAF*). Mikäli huomioidaan useampia yhdisteitä, toksisuusvaste noudattaa kuvassa harmaalla esitettyä msPAF-käyrää (*multi substance PAF*). (van de Meent ja Huijbregts, 2005.)

Kuten edellä olevasta kuvasta (Kuva 4) nähdään, annos-vastekäyrän perusteella voidaan tehdä useita linearisointeja. Yleisimmät tavat ovat keskimääräisen HC₅- tai HC₅₀-arvon käyttö sekä marginaalisen muutoksen laskenta joko PAF- tai msPAF-käyrän derivaattana (Larsen ja Hauschild, 2007). HC₅₀-arvon (pitoisuus joka vaikuttaa puoleen arvioiduista lajeista) käyttöä puoltaa lisäksi se, että se on tarkempi määrittää aineistosta kuin HC₅ (pitoisuus joka vaikuttaa 5 % arvioiduista lajeista), joka on herkempi oletuksille annos-vastekäyrän hajonnasta. Larsen ja Hauschild, 2007 arvioivat erilaisten toksisuuden arviointimenetelmien soveltuvuutta elinkaariarvointiin. He huomioivat soveltuvuuden lisäksi menetelmän ympäristörelevanssin, toistettavuuden, läpinäkyvyyden, aineistointensiivisyyden, aluekohtaisuuden ja epävarmuuden arviointimahdollisuudet (Taulukko 1). Kriteerien perusteella HC₅₀-arvon perusteella tehty linearisointi osoittautui käyttökelpoisimmaksi indikaattoriksi.



Kuva 4. Aineille voidaan arvioida useita haitallisuuskertoimia riippuen käytetystä linearisointimallista. Yleisimmän HC₅-linearisoinnin lisäksi linearisointi voidaan tehdä korkeammalla haitallisuustasolla (HC₅₀). (Larsen ja Hauschild, 2007) Lisäksi voidaan käyttää kemikaalin monilajista annos-vastekäyrää (potentially affected fraction, PAF) indikaattorina tai huomioida muiden kemikaalien taustavaikutus (multi-substance PAF, msPAF). (Piirretty van de Meent ja Huijbregts, 2005 esittämien yhtälöiden perusteella).

Taulukko 1. Haitattomaan pitoisuuteen (PNEC) ja lajien tilastolliseen altistumiseen (PAF) pohjautuvien ekotoksisuusmallien arviointi niiden sovellettavuuden, läpinäkyvyyden, toistettavuuden, aineiston saatavuuden, alueellisuuden ja epävarmuusarvioinnin kannalta (Larsen ja Hauschild, 2007). Arviointi on tehty asteikolla yhdestä (+, välttävä) neljään (++++, erinomainen).

	PNEC			PAF	
	Krooniseen ja akuuttiin aineistoon pohjautuva PNEC	Tilastolliseen analyysiin pohjautuva HC ₅ _{NOEC}	Marginaalinen PAF -lisäys	HC5 -linearisointi	HC50- lineaarisointi
Soveltuvuus elinkaariarviointiin	+	++	++	++	+++
Läpinäkyvyys	++++	++	+	++	++
Toistettavuus	+	++	+++	++	+++
Aineiston saatavuus	++++	++	+	++	++
Alueellisuus	+	++	+++	++	++
Epävarmuuden arviointi	+	++	++	++	++++

Edellä on käsitelty aineiden haitallisuutta ainoastaan vesieliöille. Haitallisuutta maaperäeliöille on vaikea arvioida, sillä suurin osa toksisuustesteistä on tehty vesieliöille. Yleinen tapa on muuttaa vesieliöillä tehdyt toksisuustestit maaperäeliöille soveltuviksi olettamalla samanlainen vaste maan huokosvesipitoisuuden ja vesiympäristön pitoisuuden välille (ts. kertomalla raja-arvot jakautumiskertoimella maan ja huokosveden välillä). Yleisen jakautumiskertoimen käyttö on kyseenalaista etenkin tutkittaessa metalleja, joiden liukoisuus riippuu ajallisesti ja paikallisesti hyvin vaihtelevasta maaperäkemiasta (van Beelen ym., 2003). Jakautumiskertoimiin liittyvä ongelma tulee vastaan myös sedimentissä elävien eliöiden toksisuusvasteiden mallinnuksessa (Di Toro ym., 2005). Lisäksi useimmat ekotoksisuustestit tehdään vesieliöillä, joten mallinnuksessa joudutaan lisäksi oletamaan, että sedimentti-, maaperä- ja vesieliöt reagoivat haitta-ainepitoisuuksiin samalla tavalla. Kuitenkin esimerkiksi kuparin myrkyllisyydessä pelkästään vesieliöille voi olla yli 1000 000 kertaista vaihtelua (Kuva 6).

Suomen luonnonolojen erityispiirteet vaikuttavat monilajisten annos-vastekäyrien tulkintaan. Suomen ekosysteemien lajirunsaus on alhainen, joten yhdenkin lajin häviäminen aiheuttaa suuren suhteellisen muutoksen. Lisäksi ekotoksisuusaineisto sisältää lajeja, joita ei ole Suomen luonnossa (esim. trooppiset levät, seeprakala). Lisäksi Itämeren luonne rehevöityneenä murtovesialtaana aiheuttaa muita stressitekijöitä eliöille (ionitasapainon säätely ja happikato) ja on erittäin vaikeaa arvioida haitta-aineiden ja fysiologisen stressin yhteisvaikutusta eliöiden syntyvyyteen ja kuolleisuuteen.

Ekotoksisuuspotentiaaleja käytetään elinkaariarvioinnissa niihin liittyvistä epävarmuuksista huolimatta (ks. esim. Lundie ym., 2007; Sleswijk ym., 2008). Epävarmojen tuloksien käyttöä voidaan perustella sillä, että asian jättäminen kokonaan huomiotta olisi vielä suurempi virhe. Tulosten tulkinnassa on kuitenkin syytä pitää mielessä, että maa- ja sedimenttiympäristön ekotoksisuusarviot ovat huomattavasti epävarmempia kuin vesiympäristön. Koska ekotoksisuus on huomattavasti epävarmempi vaikutusluokka kuin esimerkiksi rehevöityminen (Huijbregts, 2001), niille yhdisteille, joiden arvioidaan aiheuttavan ekotoksisia vaikutuksia, on syytä tehdä tarkempi "pika-riskinarvio". Riskinarviossa tarkastellaan onko kyseisellä aineella todettuja haittavaikutuksia Suomen luonnossa, ylittävätkö riskirajat ja mille lajeille yhdisteet aiheuttavat haittoja. Samalla on syytä pitää mielessä, että tämänhetkiset ekotoksisuusmallit eivät huomioi huippupetojen altistumista ravintoverkkokertymisen

kautta. Tämän vuoksi monet veteen huonosti liukenevat, mutta kertyvät yhdisteet (dioksiinit ja metyylielohopea) vaikuttavat haitattomammilta kuin ne todellisuudessa ovat (biokertymisestä ks. esim. Mackay ja Fraser, 2000).

2.4

Ihmisten altistuminen ja myrkyllisyysvaste

Vastaavasti kuin ekotoksisten haittavaikutusten osalta humaanitoksinen haitta voidaan pilkkoa kolmeen osatekijään: altistukseen (*intake*), vaikutukseen (*effect*) ja haittaan (*damage*) (Huijbregts ym., 2005). Matemaattisessa mielessä tekijät voi ilmaista osittaisderivaattoina (3):

$$\begin{aligned}
 HTP &= DF \cdot EF \cdot \sum_{\text{reitti}} iF_i \\
 &= \frac{\delta(\text{Haitta})}{\delta(\text{Vaste})} \cdot \left(\frac{\delta(\text{Vaste})}{\delta(\text{Tok sin enPaine})} \cdot \frac{\delta(\text{Tok sin enPaine})}{\delta(\text{Altistus})} \right) \cdot \sum_{\text{reitti}} \frac{\delta(\text{Altistus})}{\delta(\text{Päästö})}
 \end{aligned} \tag{4}$$

missä HTP on karakterisointikerroin tietylle yhdisteelle, iF on altistuserroin (väestön syömä ja hengittämä osa päästöstä, lasketaan kulkeutumismallin tiedoista), EF on vaikutuserroin altistukselle (sairastapauksien lisääntyminen) ja DF on haittakerroin vaikutukselle (elämänlaadun huononeminen). Yhdessä kolme tekijää muuntavat päästön haitaksi, joka ilmaistaan tavanomaisemmin haittakorjattuina elinvuosina (DALY, *disability adjusted life years*) (Huijbregts ym., 2005). Laskentaa ei ole pakko viedä haittatasolle, vaan menetelmällä voidaan laskea ainoastaan vaikutus sairastapauksina (McKone ym. 2006). Tämä vastaa ekotoksisuuden osalta PEC/PNEC menettelyä, mutta pitoisuuksien sijaan käytetään arvioita haitattomasta altistustasosta (Guinee ym. 2002). Koska ihmisiin kohdistuva haitaton altistustaso johdetaan tavallisesti eläinkokeiden perusteella, menetelmä on epävarmempi kuin väestöpohjainen DALY.

Edellistä DALY-metodia voi havainnollistaa esimerkillä, jossa verrataan bentso(a)pyreenin ja 2,3,7,8-tetraklooridibentso-p-dioksiinin (2,3,7,8-TCDD) haitallisuutta ihmisille (Taulukko 2). Yhdisteiden ilmapäästöiksi EU-25 alueella vuonna 2000 on arvioitu 400 t bentso(a)pyreeniä ja 6,3 kg dioksiiniekvivalenttia (Sleeswijk ym., 2008). Kun päästö määrät kerrotaan altistuskertoimella saadaan arvio Euroopan väestöön kertyneestä annoksesta: 3 200 g bentso(a)pyreeniä ja 4,2 g dioksiinia. Luvut voidaan ilmaista toksisina yksikköinä (jakamalla ED_{50} -luvulla, joka kuvaa annosta, joka vaikuttaa puoleen tutkitusta väestöstä), jolloin bentso(a)pyreeni aiheuttaa toksisten yksikköjen nousun 77 yksiköllä ja dioksiini 210 yksiköllä. Aineet liittyvät eri sairauksien syntyyn, jos tarkastellaan vain vakavinta aiheutuvaa sairautta, bentso(a)pyreeni lisää vatsasyöpiä ja dioksiinit maksasyöpiä. Vaikutuskertoimen sairaus-spesifinen osio (*Effect/Toxic unit*) kuvaa tätä ja esimerkin tapauksessa toksisen paineen kasvu lisää vatsasyöpiä 2,7 tapauksella vuodessa ja maksasyöpiä 2,95 tapauksella vuodessa. Maksasyöpä on vatsasyöpää haitallisempi, se lyhentää elinikää keskimäärin 22,1 vuodelle ja vammauttaa 0,4 vuodeksi, siinä missä vatsasyöpä lyhentää elinikää 13 vuotta ja vammauttaa 0,6 vuodeksi. Yhdisteiden päästöjen aiheuttamat eliniän lyhenemät ja vammautumiset (DALY) ovat siis 36 vuotta bentso(a)pyreenin osalta ja 67 vuotta dioksiinin osalta. Koska kertoiimiin liittyy huomattavaa epävarmuutta (johtuen mm. eläinkoetuloksien tulkinnasta) syöpäsairauksiin liittyvä epävarmuuserroin on 23, eli bentso(a)pyreenin aiheuttama DALY on 2 - 840 vuotta ja 2,3,7,8-TCDD:n on välillä 3 - 1500 vuotta.

Taulukko 2. Bentso(a)pyreenin ja 2,3,7,8-tetraklooridibentso-p-dioksiinin (2378-TCDD) haitallisuus ja altistumisarvot Euroopan tasolla laskettuna (Huijbregts ym., 2005a; Huijbregts ym., 2005b).

Kertoimet	Bentso(a)pyreeni	2378-TCDD
Altistuserroin (iF)	8 mg/kg	670 mg/kg
Vaikutuserroin (EF)		
- Vaste/Toksinen paine	0.035	0.014
- Toksinen paine/Altistus	24 kg ⁻¹	50 000 kg ⁻¹
Haittakerroin (DF)	13.6 y	22.5 y
Karakterisointikerroin (HTP)	9 · 10 ⁻⁵ y/kg	11 y/kg

DALY-pohjaisia arvioita, jotka perustuvat maailman keskiarvotilastoihin vuodelta 1990 tulee tulkita varoen silloin, kun niitä sovelletaan alueelliseen tarkasteluun. Esimerkiksi pohjoisissa teollisuusmaissa syöpien aiheuttama eliniän lyhenemä on noin puolet siitä mitä se on etelän köyhissä valtioissa ja muiden sairauksien osalta ero on huomattavasti suurempi (Huijbregts ym., 2005).

Suomessa on huomattavasti alhaisempi väestötiheys kuin Keski-Euroopassa. Tämän vuoksi Eurooppalaiset altistuskertoimet eivät sovellu suoraan Suomen oloihin vaan ne on skaalattava keskimääräisten asukastiheyksien suhteella (Taulukko 3). Lisäksi suomalaisten korkea terveydenhuollon taso, suppea perimä ja omalaatuiset sairaudet (sydän- ja verisuonitautien määrä) tekevät maailman keskiarvoihin perustuvien tilastojen soveltamisen ainoastaan suuntaa-antavaksi.

Taulukko 3. Suomen ja Euroopan keskimääräiset väestötiheydet.

	EU-25	Suomi
Väkiluku (milj.)	274	5,2
Pinta-ala (milj. km ²)	3,6	0,31
Väestötiheys (hlö/km ²)	76	17

Erityispopulaatioiden (esim. suomalaiset) ominaispiirteiden peittyminen DALY-indikaattorin vaikutustuloksissa nostaa esiin indikaattorin lähtökohtaisen ongelmallisuuden: se soveltuu suurten populaatioiden arvioimiseen, muttei paikalliseen riskinarviointiin. Paikallisella tasolla ei ole sama, lyheneekö 10 ihmisen elinikä 20 vuotta vai 1000 ihmisen elinikä 0,2 vuotta. Elinkaariarvioinnin toksisuusindikaattorit voidaan pohjata myös riskitasojen ylittymiseen (PEC/PNEC), jolloin ei oteta kantaa siihen, kuinka moni ihminen altistuu (ks. esim. Hertwich ym., 2006). Päätöksenteon kannalta ei ole triviaalia, millaiseen ihmisarvokäsitykseen (individualistiseen vai väestötilastolliseen) indikaattoritulokset pohjautuvat (ks. esim. WHO:n teos aiheesta Murray ym., 2002).

Vuonna 2004 pidettiin Portlandissa asiantuntijakokous humaanitoksisuuden sisällyttämisestä elinkaariarviointiin. Kokous antoi mm. seuraavat suositukset (McKone ym., 2006).

- Myrkyllisyysarvioita ei pitäisi perustaa arviointeihin haitattomiin pitoisuuksiin, sillä kyseisten lukuarvojen arviointi riippuu enemmän koejärjestelystä kuin kemikaalista. Suositeltavampi tapa on perustaa arviot tilastollisiin HC₁₀ tai HC₅₀ estimaatteihin
- DALY sisältää arvokatkaisuja eri sairauksien ja eliniän lyhenemän arvosta. Koska päätöksentekijöiden arvot saattavat poiketa indikaattoriin sisäänrakennetuista, lasketut eliniän lyhenemät ja sairastapaukset sekä käytetyt painotuskertoimet pitäisi ilmaista läpinäkyvästi. Mikäli indikaattori ei ole läpinäkyvä, sen käyttö päätöksenteossa muiden indikaattorien rinnalla vaikeutuu.

Eri malleilla laskettujen karakterisointikertoimien vertailua

Edellä kuvaillut kulkeutumis- ja vaikutuskertoimet voidaan yhdistää valmiiksi karakterisointikertoimiksi kaavojen (2) ja (3) avulla. Maailmalla on käytössä erilaisilla tavoilla johdettuja karakterisointikertoimia, jotka muodostavat metodologiaperustansa perusteella erilaisia karakterisointimenetelmiä. Niistä tunnetuimmat ovat CML (Guinee ym., 2002), IMPACT2002+ (Jolliet ym., 2003) ja EDIP (Hauschild ym. 1998). CML:n menetelmä käyttää toksisuuden mallinnuksessa USES-LCA mallia yhdistettynä ympäristö- ja terveysvaikutusten raja-arvoihin. CML:n kertoimien julkaisun jälkeen sekä kulkeutumis- että toksisuusmallit ovat kehittyneet ja uudempiä kertoimia on saatavilla (Huijbregts ym., 2005a, Huijbregts ym., 2005b ja van de Meent ja Huijbregts, 2005; koottu julkaisuun Sleeswijk ym., 2008). Allaolevissa taulukoissa on verrattu CML-perusmenetelmän, päivitetyn ja IMPACT2002+ mallin karakterisointikertoimia metallien, torjunta-aineiden ja tunnettujen ympäristömyrkköjen osalta sekä ekotoksisten että terveysvaikutusten kannalta (Taulukko 4, Taulukko 5).

Taulukko 4. Eri karakterisointimenetelmien kertoimien vertailua akvaattisen ekotoksisuuden kannalta (CML: Guinee ym., 2002, CML+: Sleeswijk ym., 2008, IMPACT2002+: Jolliet ym., 2003). Pestisidien (kursiivilla) osalta päästöt on kohdistettu maatalousmaahan. Lyijy on ilmoitettu karakterisointimenetelmän käyttämän referenssiaineen avulla (1,4 db = 1,4-diklooribentseeni, teg = trietyleeniglykoli), muut aineet on suhteutettu lyijyn myrkyllisyyteen (lyijy ekvivalentti kg/kg).

Yhdiste	Päästö ilmaan			Päästö veteen		
	CML	CML+	IMPACT 2002+	CML	CML+	IMPACT 2002+
Lyijy alkuperäisessä mallissa	2,4 kg 1,4 db	0,05 kg 1,4 db	40 000 kg teg	9,6 kg 1,4 db	0,46 kg 1,4 db	260 000 kg teg
Lyijy	1	1	1	1	1	1
Nikkeli	263	108	4	333	237	5
Tributyylitina				0,3	0,52	37
PAH	71	0,80	19	2 917	40	685
Bentso(a)-pyreeni	37	0,20	0,63	26 042	31	7
Dioksiinit (TEQ)	833 333	2 760	10	17 708 333	33 913	165
PCBt		1	0,14		36	11
MCPA	0,19	0,80	0,01			
Glyfosaatti	0,38	0,20	0,03			
Alfasypermetriini	83 333	55	0,24			

Vertailun perusteella karakterisointimallien tulosten välillä on merkittäviä eroja. CML:n päivitetty metodi (CML+) vaikuttaisi kuitenkin vastaavan paremmin IMPACT2002+ tuloksia kuin alkuperäinen päivittämätön. Ihmisten terveysvaikutusten osalta tosin päivitetty CML menetelmä ennustaa huomattavasti alhaisempia vaikutuksia kuin IMPACT 2002+. Vaikutukset tosin johtuvat siitä, että lyijypäästöjen on katsottu olevan huomattavasti haitallisempia kuin aiemmassa CML versiossa.

Taulukko 5. Eri karakterisointimenetelmien kertoimien vertailua humaanitoksisuuden kannalta (CML: Guinee ym., 2002, CML+: Sleeswijk ym., 2008, IMPACT2002+: Jolliet ym., 2003). Pesticidien (kursiivilla) osalta päästöt on kohdistettu maatalousmaahan. Lyijy on ilmoitettu karakterisointimenetelmän käyttämän referenssiaineen avulla (1,4 db = 1,4-diklooribentseeni, teg = trietyleeniglykoli), muut aineet on suhteutettu lyijyn myrkyllisyyteen (lyijy kg/kg).

Yhdiste	Päästö ilmaan			Päästö veteen		
	CML	CML+	IMPACT 2002+	CML	CML+	IMPACT 2002+
Lyijy	467	86 038	3	12	870	11
Lyijy	1	1	1	1	1	1
Nikkeli	75	0,01	3	27	0,19	1
Tributyylitina	16			275,8	0,00	
PAH	0,35	0,00	64	6 266	0,00	117
Bentso(a)-pyreeni		0,00	13 589		0,00	145
Dioksiinit (TEQ)	4 milj.	1 257	3 340 milj.	70 milj.	32 435	42 milj.
PCBt		0,00	13 766		0,11	136
MCPA	0,22	0,00	0,25			
Glyfosaatti	0,00	0,00	0,01			
Alfasypermetriini	11	0,01	1,63			

2.6

Metallien erityispiirteet kulkeutumisen ja myrkyllisyyden mallinnuksen kannalta

Suurin osa riskinarvioinnissa tutkituista yhdisteistä on orgaanisia aineita (EPA 2007), joten riskinarvioinnin mallinnustyökalut on tehty kuvaamaan orgaanisten aineiden kulkeutumista. Vasta viime aikoina on kehitetty malleja, jotka on suunnattu erityisesti metallien kulkeutumisen simulointiin (esim. Di Toro ym., 2005, Unit World Model).

Yhdysvaltain ympäristöhallinnon ohjeissa metallien riskinarviointiin (EPA 2007), metallien erot orgaanisiin haitta-aineisiin verrattuna kiteytettiin viiteen pääkohtaan:

1. Metallien luontaiset taustapitoisuudet vaihtelevat alueittain
2. Metallit ovat ympäristössä eri metallien seoksina (esim. Ni, Fe, Cu)
3. Jotkut metallit ovat eliöille tarpeellisia hivenaineita
4. Metallien ympäristökemia ja olomuoto vaikuttaa niiden kulkeutumiseen ja eliöiden altistukseen
5. Metallien kulkeutuminen eliöön ja eliössä (toksikokinetiikka) riippuu metallin olomuodosta sekä eliön kyvystä säädellä metallin pitoisuutta kudoksissaan

Vastaavasti elinkaariarvioinnin vaikutusarvioinnin yhteiskokouksessa (ns. Apeldoornin lausunto Heijungs ym., 2004) metallien arvioinnissa neuvotaan huomioimaan seuraavat asiat (sulkeissa viittaavuus vastaaviin riskinarvioinnin lausuntoihin):

1. Metallien *olomuoto* pitäisi huomioida sekä kulkeutumis- että toksisuuskerroimissa. Nykyiset arviointitavat yliarvioivat metallien vaikutuksia (kohdat iv. ja v.)
2. Metallit ovat *pysyviä* alkuaineita - ne eivät hajoa, mutta ne muuttuvat ajan mittaan vähemmän saataviin olomuotoihin (sulfidit, mineraalit ym.). Nykyisellään kulkeutumismallit olettavat metallien saatavuuden pysyvän vakiona. (kohta iv.)
3. Jotkut metallit ovat tarpeellisia *hivenaineita*, joten ne eivät ole myrkyllisiä vaan hyödyllisiä tietyllä pitoisuusalueella (tämä pätee eritoten valtamerissä, joissa esim. kupari on kasvua rajoittava tekijä) (kohta iii)

4. Metallien *biosaatavuus* riippuu paikallisesta vesikemiasta. Biosaatavuuden arviointiin on kehitetty mallityökaluja (*biotic ligand model*), joiden käyttö on suositeltavaa (kohta iv).
5. Metallien *myrkyllisyysaineisto on vaihtelevaa*, minkä vuoksi suositellaan että myrkyllisyysarvona käytetään tilastollisesti vakaampaa HC_{50} arvoa HC_5 arvosta sijaan
6. Metallit eivät aiheuta *samanlaisia vaikutuksia kaikissa ympäristöissä*. Mikäli ennustetut vaikutukset ovat mitättömiä (esim. hivenainetaso valtamerissä), ne tulisi poistaa tuloksista (kohdat iii ja v).
7. Metallien biosaatavuus, taustapitoisuudet ja myrkyllisyys *riippuvat tarkastelualueesta*, alueellista tarkastelua metallien osalta tulisi kehittää edelleen (kohdat i-v).

2.6.1

Metallien monimutkainen biogeokemia

Metallit voivat esiintyä vesiliuoksessa eri yhdisteissä ja olomuodoissa: liuenneina ioneina, orgaanisina komplekseina, metallihiukkasina tai kiinteinä suoloina. Eri olomuotojen (*chemical species*) välillä vallitsee dynaaminen tasapainotila yhdisteiden muuttuessa toisikseen. Tietyn olomuodon pitoisuus riippuu metallin kokonaispitoisuuden lisäksi liuoksen muista ominaisuuksista, etenkin happamuudesta ja orgaanisten kompleksien muodostajien pitoisuuksista (DOM) sekä negatiivisista kationeista (SO_4 , Cl, S, CO_3 , HCO_3 , H_2CO_3) ja positiivisista anioneista (Ca, Mg, Na, K).

Mitä tarkoitetaan metallien olomuodoilla? Seuraavassa on esitetty Bodek ym., 1988 määritelmä ympäristökemian näkökulmasta:

“Olomuoto viittaa metallin esiintymiseen erilaisissa kemiallisissa muodoissa. Nämä muodot voivat sisältää vapaita metalli-ioneita, metallikomplekseja liukoisina ja pintoihin kiinnittyneinä, sekä metalliyhdisteitä jotka ovat sakkautuneet kiinteään olomuotoon seoksina tai puhtaina. Metallin olomuoto ei vaikuta ainoastaan sen toksisuuteen vaan myös haihtuvuuteen, valohajoamiseen, sitoutumiseen, laskeumaan, happe/emäs tasapainoon, polymeroitumiseen, kompleksoitumiseen, elektroninsiirtoreaktioihin, liukoisuuteen ja sakkautumiseen, mikrobiologiseen muuntumiseen ja diffuusioon.”

Kulkeutumismallinnuksen kannalta metallien olomuotojen mallinnus on vaikeaa, sillä eri olomuodot poikkeavat toisistaan kulkeutumisominaisuuksiltaan. Tyypillinen esimerkki on elohopea, jonka metyyliomuoto on huomattavasti rasvaliukoisempi ja heikommin haihtuva kuin metallinen elohopea. Diamond ym., 1992 tekivät akvi-valenssimallin, jossa käytettiin metallin kokonaismäärää ja kokeellisia olomuotojen suhdelukuja. Lähestymistavalla laskenta on yksinkertaista, mutta suhdeluvut on laskettava erikseen jokaiselle mallinnettavalle vesistölle. Ilman mittaustuloksia mallia ei voida kuitenkaan käyttää.

Metallin olomuotojen pitoisuudet voidaan laskea fysikaalisen kemian yhtälöiden avulla, jos veden ionikoostumus ja orgaanisten kompleksimuodostajien pitoisuudet tunnetaan. Ongelmalliseksi elinkaariarvioinnin kannalta tämä tekee se, että vedenlaatu vaihtelee alueittain. Klassisessa elinkaariarvioinnissa vaikutuksia pidetään samoina riippumatta päästön sijainnista (esim. kasvihuonekaasut ja vedenkulutus). Metallien jakautuminen olomuotoihin riippuu kuitenkin paikallisista oloista, joten myös tarkastelun tulisi olla paikallista.

Metallien olomuotojakauman ennustaminen on valitettavan monimutkainen prosessi. Onneksi ilmiöllä on taloudellista merkitystä materiaalitekniikassa ja geologiassa, joten ennustamista varten on tehty ohjelmistoja ja tietokantoja (esim. MINTEQ, MINEQL, PHREEQ, WHAM). Mallinnusta varten on tiedettävä veden laatu tutkitavalla alueella, tärkeimmät muuttujat ovat pH, alkaliniteetti ja liukoisen orgaanin

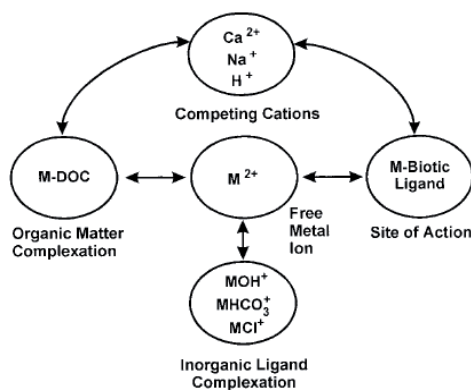
sen aineksen määrä (Strandesen ym., 2007). Muiden oleellisten ionien valinnassa voi auttaa käsitteellinen malli: kova happo-pehmeä emäs (*hard acid-soft base*). Siinä anionit ja kationit jaetaan koviin ja pehmeisiin ligandeihin, jotka muodostavat keskenään voimakkaita sidoksia (kovat ioneja ja pehmeät kovalenttisia). Jako koviin ja pehmeisiin ligandeihin perustuu ionin elektroniverhon muodonmuutosherkkyyteen. Yleisimpien ionien osalta jako on esitetty Taulukko 6 (US EPA, 2007). Taulukon perusteella esim. sulfidit (S^{2-}) ovat merkittävä ligandinmuodostaja kadmiumille, kuparille ja nikkeliille, mutta eivät alumiinille, joka taas reagoi sulfaatin kanssa.

Taulukko 6. ”Kova happo – pehmeä emäs” -malli voi olla käsitteelliseksi avuksi, kun yrittää hahmottaa tietyn metalli-ionin vuorovaikutuksia vesiympäristössä. Kovat hapot muodostavat voimakkaita sidoksia kovien emästen kanssa ja pehmeät hapot pehmeiden emästen kanssa (US EPA, 2007).

Kovat hapot	Al^{3+} , Ba^{2+} , Be^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , VO^{2+}
Välimuodon hapot	Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}
Pehmeät hapot	Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^+ , Hg^{2+} , Hg^+ , CH_3Hg^+ , Tl^{3+} , Tl^+
Kovat emäkset	F, H_2O , oksyanionit: OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $C_2O_4^{2-}$, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , $H_nPO_4^{n-3}$, $H_nAsO_4^{n-3}$, SeO_4^{2-} , $H_2VO_4^-$, NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , ROH , RO^- , R_2O , CH_3COO^- , jne.
Välimuodon emäkset	Cl^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , $H_nAsO_3^{n-3}$, $C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , N_2
Pehmeät emäkset	I^- , HS^- , S^{2-} , CN^- , SCN^- , Se^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $-SH$, $-SCH_3$, $-NH_2$, R^- , C_2H_4 , C_6H_6 , RNC , CO , R_3P , $(RO)_3P$, R_3As , R_2S , RSH , RS^-
R- viittaa orgaaniseen molekyyliin	

Ekotoksisuuden kannalta pelkkä ionisaatio ei ole riittävä tarkastelutapa, sillä ainoastaan vastaanottajaeliön sitoutunut osuus voi aiheuttaa myrkyllisen vasteen. Sitoutumisesta kuitenkin kilpailee metalli-ionin kanssa myös muita ioneita, joten kaikki sitoutumispaikat eivät ole vapaita. Tämän vuoksi vapaata ioniosuutta paremmin biosaataavuutta kuvaa bioottinen ligandimalli (biotic ligand model, Di Toro ym., 2001), jossa sitoutumisen kilpailuluonne on huomioitu (Kuva 5).

Periaatteessa kompleksointiin liittyvä normalisointi pitäisi tehdä sekä toksisuustesteille että luonnosta mitatuille pitoisuuksille, sillä toksisuustestien tulokset ilmoitetaan yleensä kokonaismetallina eikä ionisena muotona. Useimmiten toksisuustestissä vaste määritetään esim. kokonaiskuparille, jolloin liukoisen kuparin osuus pitää laskea jälkikäteen vesikemian perusteella. OECD:n suositusten mukaisesti toksisuustestit tulisi tehdä standardoidussa liuoksessa (Elendt M7 liuos, OECD, 1998), mutta suuri osa testeistä tehdään tästä huolimatta vaihtelevilla vesillä (ks. US EPA ECOTOX-tietokanta). Tämän vuoksi testitulokset pitää korjata, muutoin oletetaan, että kaikki annettu metalli on ollut biosaataavassa muodossa (www.metalsriskassessment.org). Tätä kirjoitettaessa liukoisuuskorjattuja toksisuustietokantoja ei ole saatavilla, mutta niiden kehitystyö on meneillään (suullinen tiedonanto, Mark Huijbregts 7.10.2008)



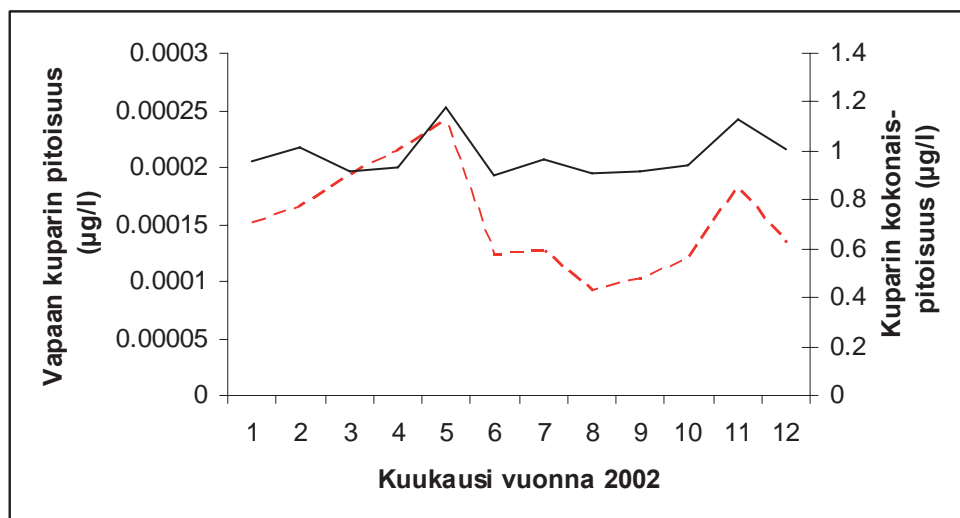
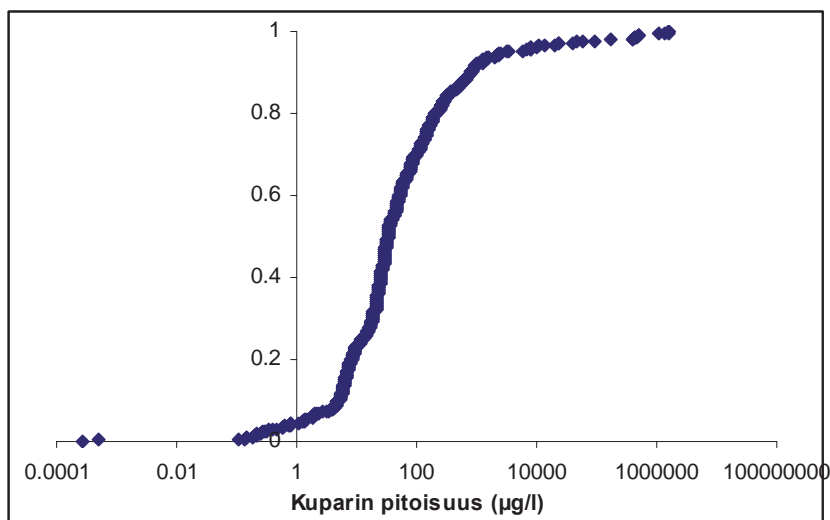
Kuva 5. Biotic Ligand Model -mallin käsitteellinen rakenne. Metallin biosaataavuutta vähentää kompleksinmuodostuksen lisäksi kilpailevien kationien sitoutuminen vastaanottajaeliön bioottisiin ligandeihin (Di Toro ym., 2001)

Metallien biosaatavuus Suomen olosuhteissa

Suomen vesikemia poikkeaa jossain määrin eurooppalaisesta. Jääkauden jäljiltä maaperä on nuorta ja rapautuminen voimakasta. Tämän seurauksena monien metallien pitoisuudet (esim. nikkeli ja kupari) ovat luonnostaan maaperässä ja vesistöissä niin korkeita, että ne aiheuttavat myrkyllistä vastetta. Esimerkiksi kuparin pitoisuus Vuoksessa on noin 1 µg/l, mikä ylittää EC50 arvon yli 5% lajeista (US ECOTOX, Kuva 1). Monien asutukseen liittyvien yhdisteiden pitoisuudet ovat vastaavasti alhaisia, raja-arvot ylittyvät lähinnä tributyylitinan osalta (suullinen tiedonanto Jaakko Mannio SYKE).

Metallien korkeita pitoisuuksia kompensoi osittain vesien neutraali pH ja humusyhdisteiden korkeat pitoisuudet, jotka vaikuttavat vapaata ionipitoisuutta vähentäen. Analyysin tulkinnan kannalta vapaan ionipitoisuuden muuttuminen vaikeuttaa tulkintaa, sillä pH ja orgaanisen aineen määrä vaihtelee vuoden aikana. Kuva 7 on esitettyinä Vuoksen vedenlaatutietojen perusteella laskettu kokonaiskuparin ja vapaan kupari-ionin pitoisuus vuoden aikana. Vapaan kuparin määrä laskee vedessä kesällä, jolloin vedessä on enemmän kompleksoivia yhdisteitä.

Kuva 6. Eri koetuloksissa ja eri lajeille saatujen EC50-arvojen perusteella piirretty PAF käyrä kuparille. Y-akseli kuvaa sitä osuutta testatuista lajeista, joilla todetaan haitallisia vasteita tietyllä pitoisuudella. Kun y-akseli saa arvon 1, kaikki tutkitut lajit saavat oireita. Suomen vesissä todetut 1 µg/l pitoisuudet aiheuttavat haitallisia vasteita yli 5% lajeista (toksisuustestien lähde: US EPA ECOTOX -tietokanta).



Kuva 7. Biotic Ligand mallilla (Di Toro ym., 2001) laskettu kuparin vapaa ioninen pitoisuus (katkoviiva) ja kokonaispitoisuus Vuoksessa vuoden 2002 aikana (vedenlaatu Hertta seuranta-aineistosta).

Vaikka Biotic Ligand -malli on kattava, se soveltuu tätä kirjoitettaessa vain kolmelle metallille. Muille metalleille vapaan ionin pitoisuus voidaan laskea esim. MinTEQ fyysikaalisen kemian vesimallilla (Strandesen ym., 2007). Tarvittavat vedenlaatutiedot on löydettävissä esim. SYKEN HERTTA-aineistoista. Koska metallipäästöt ovat Suomessa keskittyneitä tietyille alueille, vedenlaatuaineisto poimittiin Raahen, Porin, Imatran, Tornion ja Koverharin läheltä. Riittävän kattava aineisto löytyi näiltä alueilta ainoastaan Tammisaaren Munajärvelle, Imatran Vuokselle ja Kokkolan Perhonjoelle.

Eri malleilla lasketut saatavuudet poikkeavat toisistaan sillä Biotic Ligand -malli huomioi sitoutumisen kiinteään aineeseen, jota MinTEQ ei tavallisesti ota huomioon (Taulukko 7). Sitoutuminen kiintoaineeseen on kuitenkin huomioituna kulkeutumiskertoimien laskennassa käytetyssä mallissa. Taulukon 7 liukoisuusosuuksien avulla voidaan korjata metallien ekotoksisuuden haitallisuuskertoimia siten, että metallien olomuoto tulee huomioiduksi. Korjaus on yksinkertaisesti aiemman karakterisointikertoimen ja liukoisuusosuuden tulo.

Taulukko 7. Eri metallien keskimääräinen biosaatavuus Suomen vesistöissä (vesitiedot Hertta-tietokannasta, mallinnus Visual MINTEQ ja Biotic Ligand Malleilla). Prosenttiosuus kuvaa sitä osuutta liukoisesta metallista, joka on ionisessa muodossa ja siten eliöiden saatavilla.

	BLM	MinTEQ
Kupari Cu ²⁺	0,03 %	7 %
Kadmium Cd ²⁺	40 %	74 %
Sinkki Zn ²⁺	5 %	66 %
Nikkeli Ni ²⁺		71 %
Lyijy Pb ²⁺		4 %
Koboltti CoOH ²⁺		100 %
Vanadiini VO ²⁺		0,7 %
Kromi Cr ²⁺		1,4 %

3 Suomen kansantalouden päästöjen toksisuusvaikutusten arviointi

3.1

Päästöarviot

Suomi raportoi tiettyjen haitta-aineiden päästöarviot vuosittain EUn EPER-rekisteriin (*European Pollutant Emission Register*). Rekisteriin kerätään maakohtaisesti päästötiedot raskasmetalleista ja perinteisistä orgaanisista ympäristömyrkyistä. Dioksiinien osalta EMEP ylläpitää päästöestimaatteja eri maille. Näistä rekistereistä saadaan päästöt 21 tunnetusti haitalliselle aineelle, mutta tuhansien kemikaalien päästöt jäävät tuntemattomiksi.

Merkitävimpänä yksittäisenä haitta-aineryhmänä päästöreisteristä puuttuu EU:n vesipuitedirektiivissa (2000/60/EC) määritetyt 33 prioriteettiainetta. Prioriteettiaineiden päästöjä joudutaan arvioimaan paikallisesti vain, jos laatumormit ylitetään. Suomen osalta laatumormien ylityksiä tapahtuu todennäköisesti ainoastaan tributyylitinan, elohopean ja mahdollisesti polybromattujen difenyylietterien osalta (suullinen tiedonanto Jaakko Mannio/SYKE). Tässä työssä käytettiin asiantuntija-arviota tributyylitina-päästöjen suuruudesta (A. Kultamaa/SYKE), muiden aineiden osalta päästöarvioita ei ollut saatavilla.

Prioriteettiaineiden lisäksi rekisterin tietoja täydennettiin torjunta-aineiden (herbisidit, fungisidit ja insektisidit) päästöillä. Torjunta-aineet ovat tunnetusti myrkyllisiä ja niitä levitetään ympäristöön tarkoituksella. Useiden pestisidien käyttöä on jouduttu rajoittamaan niiden aiheuttamien ympäristöongelmien vuoksi (esim. DDT, lindaani ja trifluraliini). Elinkaariarvioinnissa on kaksi menettelytapaa pestisidipäästöjen vaikutusten arviointiin. Koko käytetty tehoainemäärä voidaan kohdistaa maaperään kohdistuvaksi päästökseksi (Sleeswijk ym., 2008 sekä Lundie ym., 2007) tai päästökseksi voidaan lukea ainoastaan pellolta poistunut osuus (Birkved ja Hauschild, 2006). Jälkimmäistä tapaa puoltaa se, että torjunta-aineiden aiheuttamat ekotoksiset muutokset pellolla ovat tarkoituksellisia eikä niitä koeta ongelmiksi. Ympäristöongelmia sen sijaan aiheutuu torjunta-aineiden käytön seurauksena aiheutuneista tahattomista vaikutuksista pellon ulkopuolella sekä mahdollisesta kertymisestä elintarvikkeisiin. Torjunta-aineiden aiheuttamat tahattomat muutokset muissa pellon eliöissä kuin torjuttavassa kohde-eliössä jäävät tosin tällöin huomiotta ekotoksista haittapotentiaalia laskettaessa, mutta ne voidaan huomioida erillisellä riskinarvioinnilla. Seuraavassa esitetään PestLCI-mallilla (Birkved ja Hauschild, 2006) lasketut päästökertoimet, itse mallin esittely on tehty liitteessä 1.

3.1.1

Päästökertoimet Suomessa käytetyille torjunta-aineille

Suomessa myytiin vuonna 2002 yhteensä 123 eri tehoainetta (Savela ym., 2003). Näistä 57 aineelle oli saatavissa päästökertoimen laskemisessa tarvittavat muuttujat (71 % tehoainemäärästä), 45 aineelle oli saatavilla karakterisointikertoimet CML 2002 ja Huijbregts ym. (2005) perusteella (75 % ainemäärästä). Näiden perusteella saatiin laskettua päästöt ja vaikutukset 34 torjunta-aineelle (67% tehoainemäärästä). Ilman Huijbregts ym. (2005) perusteella laskettuja karakterisointikertoimia olisi saatu huomioitua noin 55 % tehoainemäärästä.

Merkittävänä tarkastelun ulkopuolisena aineryhmänä ovat pienannosaineet: mekopropi-P ja dikloropropi-P, joiden tehoainemäärä oli 8 % vuonna 2004 myydyistä torjunta-aineista. Näille aineille voitaisiin myöhemmissä tutkimuksissa laskea päästökertoimet täydentämällä PestLCI tietokantaa.

PestLCI mallilla laskettiin päästökertoimet kaikille arvioitavissa oleville tehoaineille. Koska pellon kasvillisuus vaikuttaa päästökertoimiin, kaikille aineille määritettiin suosituksien perusteella (Ajankohtaisia kasvinsuojeluohjeita) viljelykasvilaji ja kasvin kasvuaste (esim. "Vilja I –oraalle tulo").

Tulokset ja niiden vertailu elinkaariarvioinnin peruspäästökertoimiin on esitettyinä Taulukossa 8.

Taulukko 8. PestLCI mallilla lasketut päästökertoimet Suomessa vuosina 2002 ja 2004 myydyille torjunta-aineille, joille oli riittävästi lähtötietoja laskelman tekoon. Vertailun vuoksi on esitetty myös elinkaariarvioinnissa yleisesti käytetyllä USES-LCA 2.0 mallilla lasketut päästökertoimet.

Tehoaine	USES-LCA 2.0 päästökerroin veteen (%)	Päästö veteen (%)	Päästö ilmaan (%)
Alpha-cypermethrin	0.05 %	1.7 %	2.3 %
Bentazone	14.51 %	5.0 %	1.4 %
Chlormequat chloride	4.00 %	0.1 %	3.2 %
Clopyralid	14.73 %	6.8 %	12.4 %
Desmedipham		0.3 %	0.5 %
Dicamba	9.26 %	1.2 %	4.2 %
Diflufenican		7.6 %	2.0 %
Dimethoate	11.13 %	0.1 %	0.5 %
Diquat	8.88 %	13.6 %	1.9 %
Etephon	15.19 %	0.2 %	14.8 %
Ethofumesate	6.68 %	3.0 %	1.2 %
Fluroxypyr	12.17 %	0.2 %	1.3 %
Glufosinate-ammonium	15.54 %	0.2 %	0.9 %
Glyphosate	0.58 %	2.6 %	1.1 %
Ioxynil	3.57 %	0.2 %	4.5 %
Iprodione	2.16 %	0.2 %	3.2 %
Lambda-cyhalothrin	0.02 %	0.4 %	1.8 %
Linuron	3.97 %	8.9 %	1.1 %
Malathion	1.03 %	0.1 %	11.5 %
Mancozeb	0.24 %	0.2 %	1.2 %
MCPA	7.81 %	0.6 %	1.8 %
Metamitron	7.11 %	0.2 %	0.0 %
Methabenzthiazuron	7.16 %	5.9 %	1.1 %
Metribuzin	2.15 %	7.2 %	0.4 %
Metsulfuron-methyl	10.57 %	0.2 %	0.6 %
Pendimethalin		6.7 %	47.4 %
Phenmedipham	0.27 %	0.4 %	0.7 %
Pirimicarb	8.45 %	0.9 %	0.7 %
Prochloraz	1.22 %	8.9 %	0.9 %
Propiconazole		12.8 %	0.0 %
Pyridate	0.06 %	0.1 %	1.2 %
Rimsulfuron	15.56 %	0.1 %	1.0 %
Terbutylazine	1.99 %	6.8 %	2.8 %
Tribenuron-methyl		0.3 %	0.0 %
Trifluralin	0.25 %	5.1 %	34.2 %

Lasketut päästökertoimet trifluraliinille ovat huomattavan suuria ilmapäästöjen osalta. Ne ovat kuitenkin samaa suuruusluokkaa aiemmissa tutkimuksissa saatujen päästöjen kanssa (Grover ym., 1997). Pendimetaliniin osalta suuri ilmapäästön osuus johtuu haihtumisesta kasvin pinnalta.

3.1.2

Päästörekisterien täydentäminen

Suomen päästörekisterien tietoa täydennettiin torjunta-aineiden osalta PestLCI-mallin laskelmilla ja tributyyliitin osalta asiantuntija-arviolla (Taulukko 9). Muiden prioriteettiaineiden kuin TBT:n osalta ei ollut käytettävissä kattavia arvioita, mutta viemärien kautta kulkevat vesipäästöt arvioitiin VAHTI-tietokannan ja Vesi ja viemärlaitosyhdistyksen raportin avulla (VVY (Vesi- ja viemärlaitosyhdistys), 2008).

Elinkaariarvioinnin vaikutusarvioinnin kannalta on tärkeää määritellä, kohdistuvatko päästöt sisävesiin vai valtameriin. Suomen osalta on perusteltua rajata kaikki päästöt kohdistumaan sisävesiin, sillä Itämeren rannikoiden olosuhteet (syvyys, veden viipymä, sameus, ym.) vastaavat enemmän sisävesiä kuin valtameriä. Tämän perusteella oletettiin kaikkien vesipäästöjen kohdistuvan makeisiin vesiin.

Päästöestimaatissa on mukana perinteisten haitta-aineiden lisäksi torjunta-aineita, mutta esimerkiksi EU:n prioriteettiaineet jäävät puuttumaan muutoin kuin lyijyn, nikkelin, elohopean, PAH yhdisteiden ja TBT:n osalta. Prioriteettiaineet kattavat 33 tunnetusti haitallista ainetta, joiden päästöjä EU:ssa rajoitetaan vesipuitedirektiivin perusteella. Päästöaineistoa voidaan täydentää myöhemmin, kun työkaluja prioriteettiaineiden päästöjen estimointiin tulee saataville (EU-projektit SOCOPSE ja ScorePP).

Prioriteettiaineiden lisäksi listalta puuttuvat maankäytön aiheuttamat päästöt sekä kotitalouskemikaalit. Esimerkiksi metsätalouden avohakkuut aiheuttavat Suomessa elohopean huuhtoutumista avohakkuilta (Porvari ym. 2003) ja toisaalta monia PAH yhdisteitä huuhtoutuu kaupunkien pinnoilta sadeveden ja lumenkeruun mukana (Prevedouros ym., 2008). Kotitalouksien päästöt ovat määrällisesti huomattavasti pienempiä kuin teollisuuspäästöt, mutta toisaalta ne sisältävät tunnetusti biologisesti aktiivisia aineita (lääkkeet) sekä vesieliöille myrkylliseksi suunniteltuja yhdisteitä (klooriyhdisteet, desinfiointiaineet ja biosidit). Näiden puutteiden vuoksi päästöestimaattia voi pitää ainoastaan suuntaa-antavana.

Taulukko 9. Suomen kansantalouden aiheuttamat haitta-ainepäästöt vuonna 2002 Lähteet: Envimat-projekti, viemäripäästöt VVY (2008), pestisidien myyntitilastot (Savela ym., 2003), tributyyliitina A.Kultamaa.

	Päästö ilmaan (kg/a)	Päästö veteen (kg/a)	Pestisidien myynti (kg/a)
Antimoni	0	3	
Arseni	3 343	1 732	
Dioksiinit ja furaanit	0	0	
Elohopea	517	171	
Fenoliset yhdisteet	0	4 180	
Hiilimonoksidi	559 773	0	
Kadmium	1 067	695	
Koboltti	0	1 065	
Kromi	34 579	3 482	
Kromi(VI)	0	202	
Kupari	26 760	9 391	
Lyijy	34 459	2 227	

	Päästö ilmaan (kg/a)	Päästö veteen (kg/a)	Pestisidien myynti (kg/a)
Nikkeli	33 360	13 907	
NM-VOC	142 181	0	
PAH-yhdisteet	15 567	0	
Sinkki	84 629	55 389	
Tina	0	6	
Tolueeni	0	2	
Vanadiini	57 906	323	
Vetyfluoridi	731	0	
Vinyylikloridi	0	55	
Tributyylitina	0	4 000	
Alpha-cypermethrin	10	7	439
Bentazone	46	159	3 208
Chloromequat chloride	1 246	33	38 498
Clopyralid	400	219	3 224
Dicamba	6	2	134
Dimethoate	206	50	38 707
Diquat	94	659	4 832
Etephon	644	7	4 354
Ethofumesate	32	78	2 560
Fluroxypyr	96	12	7 154
Glufosinate-ammonium	23	5	2 448
Glyphosate	6 536	15 312	584 679
loxynil	2	0	50
Iprodione	29	2	928
Lambda-cyhalothrin	7	2	412
Linuron	84	694	7 776
Malathion	632	5	5 476
Mancozeb	862	140	74 401
MCPA	7 472	2 382	412 852
Metamitron	0	96	54 670
Methabenzthiazuron	5	26	435
Metribuzin	14	268	3 728
Metsulfuron-methyl	0	0	65
Phenmedipham	93	49	13 674
Pirimicarb	3	4	397
Prochloraz	151	1 515	17 007
Pyridate	12	1	1 026
Rimsulfuron	1	0	102
Terbutylazine	196	477	6 993
Trifluralin	6 839	1 025	20 009

Päästöjen vaikutusten arviointi

Tässä kappaleessa sovelletaan aiempien lukujen menetelmiä Suomen kemikaalipäästöjen haitallisuuden arviointiin. Alustavana esimerkkinä menetelmästä voidaan ottaa MCPA -torjunta-aineen päästöjen ja vaikutusten mallinnus. Vuonna 2002 MCPA:ta myytiin puhtaana 354 735 kg ja erilaisissa seoksissa 58 119 kg, yhteensä 412 854 kg (Savela ym., 2003, Kemia-Kemi 30: 61-63). Yksinkertaisuuden vuoksi oletetaan, että myynti- ja käyttömäärät ovat samat (todellisuudessa osa ostoista on vasta vuodelle 2003 ja osa käytetystä aineesta on hankittu jo vuonna 2001 –tai aiemmin). Pääasiallinen käyttökohde sekä puhtaalle tehoaineelle että valmistelle on viljojen rikkakasvin-torjunta (Ajankohtaisia kasvinsuojeluohjeita). Käyttäen ruotsalaisia maaperätietoja ja meteorologiaa (FOCUS Lanna Scenario), PestLCI-mallilla saadaan laskettua MCPA:lle päästökertoimet 0,6% veteen ja 1,8% ilmaan. Tämän perusteella MCPA:n vuotuisen käytön seurauksena vesistöihin pääsi 2 382 kg ja ilmaan 7 472 kg tehoainetta.

CML:n karakterisointimenetelmä (Guinee ym., 2002) antaa veteen ja ilmaan kohdistuville päästöille makeissa vesissä elävien vesieliöiden ekotoksisuutta kuvaavat vaikutuskertoimet 27 kg 1,4-diklooribentseeniekvivalenttia/kg MCPA:ta makeaan veteen ja 1.06 kg kg 1,4-diklooribentseeniekvivalenttia/kg MCPA:ta makeaan veteen. Täten MCPA:n ilmapäästöt aiheuttivat Euroopan makeissa vesissä 64,3 1,4-diklooribentseeniekvivalenttitonnin nousun haitta-aineiden määrässä, vastaavasti ilmapäästöjen aiheuttama haitannousu oli vain 7,9 tonnia, yhteisvaikutus on 72,2 tonnia 1,4-diklooribentseeniekvivalenttia.

Tuloksia voidaan verrata Sleswijk ym. (2008) raportoimilla karakterisointiker-toimilla saatuihin (Huijbregts ym., 2005; van de Meent ja Huijbregts, 2005). Tosin vertailun tekee ongelmalliseksi se, että Sleswijk ym. (2008) raportoivat tuloksensa ainoastaan maanviljelymaahan kohdistetulle päästölle (ts. he olettavat, että kaikki käytetty tehoaine päätyy maanviljelysmaahan, eli mikään osa aineesta ei kulkeudu levitettäessä, päädy viljelykasveihin tai hajoa ennen päätymistään maaperän sy-vempiin kerroksiin). Kuitenkin koska ekotoksisuuden karakterisointikertoimet ovat kaksiosaisia, ($ETP = FF * EF$) voimme käyttää tunnettuja kulkeutumiskertoimia (FF) vaikutuskertoimen (EF) laskemiseen ja uusien karakterisointikertoimien koostami-seen. Kulkeutumiskertoimet saadaan USES-LCA 2.0 mallista (Huijbregts ym., 2005), jota on käytetty Sleswijkin raportoimien tulosten kokoamiseen. Esimerkki tulosten laskennasta on esitetty allaolevassa taulukossa (Taulukko 10).

Taulukko 10. Esimerkki Sleswijk ym. (2008) raportoimien arvojen täydentämisestä eri päästö-kohteisiin.

Aine	MCPA
Karakterisointikerroin FATPI00,ag,soil.	0.0437 kg 1,4-DCB/kg
Kulkeutumiskerroin maa-vesi (Feco-fw,ag)	4.00E-12 day/m3
Vaikutuskerroin EF	1.09E+10
Kulkeutumiskerroin vesi-vesi (Feco-fw,fw)	5.10E-11 day/m3
Kulkeutumiskerroin ilma-vesi (Feco-fw,air)	1.20E-12 day/m3
Karakterisointikerroin FATPI00,water	0.558 kg 1,4-DCB/kg
Karakterisointikerroin FATPI00,air	0.013 kg 1,4-DCB/kg

Lopputuloksena saadaan karakterisointikertoimiksi 0,558 kg 1,4-DCB/kg vesipääs-töille ja 0,013 kg 1,4-DCB/kg ilmapäästöille. Kun näillä kertoimilla lasketaan MCPA:n päästöjen ympäristövaikutukset, saadaan vesipäästöjen vaikutukseksi 1 328 kg 1,4-DCB ja ilmapäästöjen 98 kg 1,4-DCB, yhteensä 1426 kg 1,4-DCB. Tulosten raju muutos johtuu ennen kaikkea siitä, että referenssiaineen arvioitu haitallisuus on muuttunut. Jos tulokset olisi laskettu suoraan Sleswijkin maaperäkertoimilla, haitallisuus olisi

ollut 18 055 kg 1,4-DCB, eli yli 12 kertaa suurempi kuin käyttäen tarkempia päästö-kertoimia.

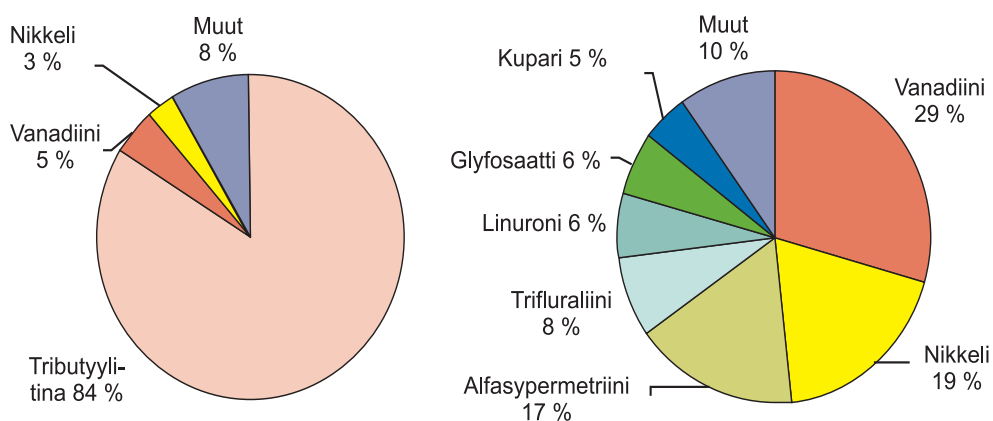
Suomen kansantalouden päästöjen arvioinnissa edettiin vaiheittain, jotta tulisi selväksi, kuinka paljon vaikutusarviointimenetelmän käyttö vaikutti saatuihin loppu-tuloksiin. Tulokset laskettiin ensin käyttäen elinkaariarvioinnin ”perusmenetelmää” CML (Guinee ym., 2002), tämän jälkeen huomioitiin metallien liukoisuuden vaiku-tukset, lopuksi käytettiin arviointiin tuoreempia karakterisointikertoimia ja verrattiin saatuja tuloksia arvioihin Euroopan haitta-ainepäästöistä (Sleeswijk ym., 2008).

3.2.1

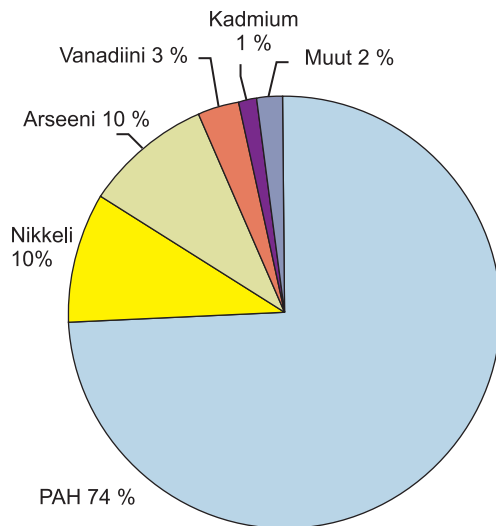
Yksinkertaistettu vaikutusarviointi

Ensimmäisessä vaiheessa käytettiin CML-kertoimia (Guinee ym., 2002) päästörekis-terin aineiden priorisointiin, metallien ionisoitumista ei huomioida. Tulokset vesieko-toksisuuden ja terveysvaikutusten osalta on esitetty alla olevissa kuvissa (Kuvat 8 ja 9). Kokonaishaittapotentiaaliksi saatiin vesiekosysteemien toksisen vasteen osalta 2,2 Mt 1,4-diklooribentseeniä veteen ja terveysvaikutusten osalta 12 Mt 1,4-diklooribent-seeniä ilmaan. Ekotoksisuuden osalta vaikutukset johtuvat pääosin tirtutyylitinasta, vanadiinista, nikkelistä ja joistain torjunta-aineista. Humaanitoksisuuden osalta pää-tekijät ovat PAH-yhdisteet, arseni, nikkeli, vanadiini ja kadmium.

Tulosten kannalta on huomattavaa, että tirtutyylitinan lisäksi raskasmetallit muo-dostavat suurimman osan toksisista vaikutuksista sekä ihmisille että vesiekosyste-emeille. Metallien vaikutusarviointi on kuitenkin huonosti mallinnettu CML:n kertoimissa (Heijungs ym., 2004), joten seuraavaksi käytämme aiemmissa luvuissa johdettuja liukoisuusosuuksia muuttamaan tulokset hieman realistisemmiksi.



Kuva 8. Suomen kemikaalipäästöjen ekotoksisten vaikutusten jakautuminen vuonna 2002 arvioi-tuna CML:n perusmetodologialla (Guinee ym., 2002). Oikealla on esitetty tulokset muiden kuin tributyyli-tinasta, vasemmalla kokonaisvaikutukset.



Kuva 9. Suomen kemikaalipäästöjen humaanitoksisten vaikutusten jakautuminen vuonna 2002 arvioituna CML:n perusmetodologialla (Guinee ym., 2002).

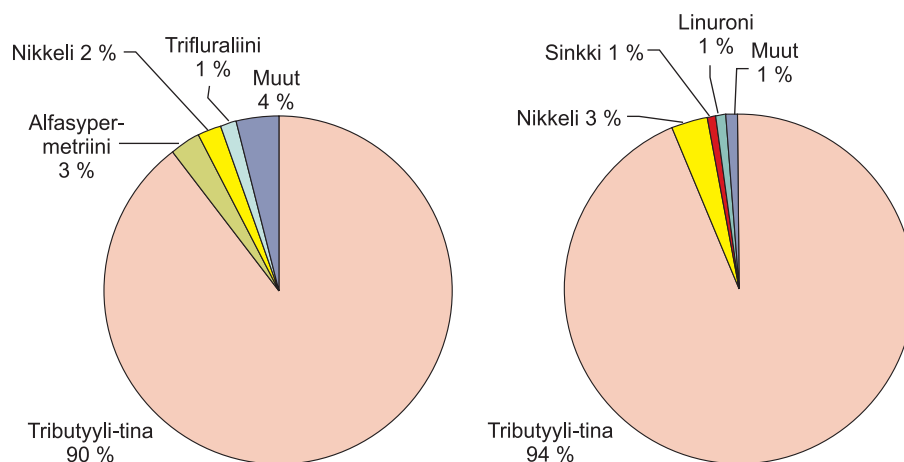
3.2.2

Metallien olomuodon huomiointi

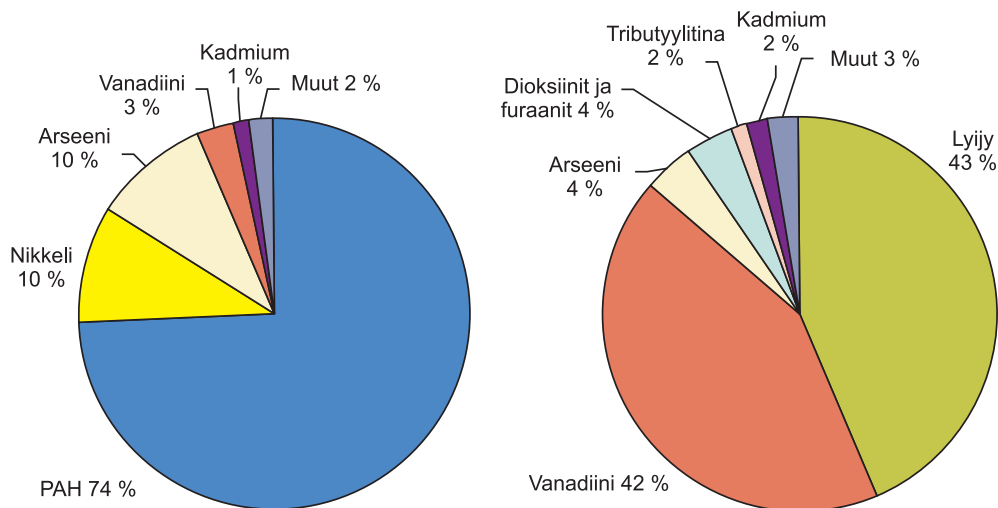
Tässä vaiheessa vaikutusarviointia huomioitiin metallien liukoisuuden vaikutukset, sekä sovellettiin kirjallisuudessa esitettyjä tarkempia vaikutusarviointikertoimia (Huijbregts ym., 2005; ; van de Meent ja Huijbregts, 2005). Tulosten perusteella (Kuvat 10 ja 11) sekä ennustettu kokonaishaitta että metallien kokonaishaitallisuus laskee huomattavasti (210 000 t 1,4-diklooribentseeniä), kun huomioidaan, että vain pieni osa metalleista on biosaatavassa muodossa.

Kun käytetään uudempiä karakterisointikertoimia kuin CML:n peruspaketissa, kokonaisekotoksisuus laskee merkittävästi (vastaa enää 35 000 t 1,4-diklooribentseeniä veteen). Tributyyli-tina on edelleen haitallisin aine, mutta metallien toksisuus kasvaa hieman ja torjunta-aineiden vähenee.

Humaanitoksisuuden osalta tulokset uudemmalla ja vanhemmalla karakterisointimenetelmällä laskettuina poikkeavat toisistaan selvästi. Vanhemmalla metodilla terveyshaitat aiheutuivat pääosin PAH-yhdisteistä ja metalleista, uudemmalla mallilla metallien merkitys kasvaa ja dioksiinit/furaanit nousevat esiin. Samalla kokonaishaitta laskee merkittävästi 1,2 miljoonasta tonnista 79 000 tonniin 1,4-diklooribentseeniä ilmaan.



Kuva 10. Mallinnetun ekotoksisen haittapotentiaalin jakautuminen kemikaaleittain, kun huomioidaan metallien ionisaatio. Vasemmalla CML:n perusmenetelmällä tehty arvio (Guinee ym., 2002), oikealla on käytetty tuoreempia kertoimia (Sleeswijk ym., 2008).



Kuva II. Mallinnetun humaanitoksisen vaikutuksen jakautuminen kemikaaleittain CML:n alkuperäisillä (Guinee ym., 2002) ja myöhemmin julkaistuilla (Sleeswijk ym., 2008) kertoimilla.

3.3

Suomen ympäristövaikutusten vertailu kansainvälisiin tuloksiin

Edellisen vaiheen tulosten perusteella metallit, torjunta-aineet ja ennen kaikkea tributyyliitina aiheuttavat suurimman osan ekotoksisista ja terveydellisistä haittavaikutuksista Suomessa. Arvio ei kuitenkaan sisällä kuin murto-osan käytetyistä ja tuotetuista kemikaaleista. Sen vuoksi tuloksia on hyvä verrata kansainvälisiin arvioihin, joissa on huomioitu useampia yhdisteitä.

Euroopan ekotoksisiksi potentiaaliksi on arvioitu 5,8 Mt 1,4-diklooribentseeniekvivalenttia vuonna 2000 (Sleeswijk ym., 2008). Humaanitoksisuuden osalta luku on 124 Mt 1,4-diklooribentseeniekvivalenttia. Suora vertailu Suomen tulosten ja eurooppalaisen arvion välillä antaa virheellisen kuvan Suomen vaikutuksista, sillä suomalainen arviomme kattaa vain 52 yhdistettä, kun eurooppalaisessa on arvioitu 860 eri päästön vaikutukset. Vaikka suora vertailu johtaisi harhaiseen tulokseen (Heijungs ym., 2007), voidaan kuitenkin katsoa, mistä eurooppalaiset haittavaikutukset johtuvat.

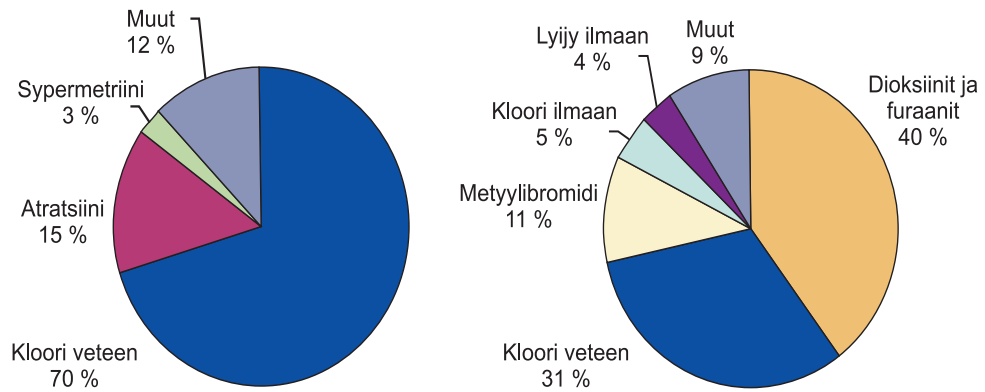
Kuvassa 12 on esitetty EU25 alueella mallinnettujen haittavaikutusten jakautuminen eri aineille (Sleeswijk ym., 2008). Ekotoksisuuden osalta haitallisuus aiheutuu pääosin klooripäästöistä sekä kahdesta pestisidistä: sypemetriinistä sekä atratsiinistä. Molemmat pestisideistä ovat kiellettyjä Suomessa ja atratsiini on nykyään vesipuitte-direktiivin nojalla kielletty koko EU:ssa. Ihmisten terveyden kannalta haitallisimpia päästöjä ovat dioksiinien ja klooripäästöjen ohella lyijyn ja metyylibromidin ilmapäästöt. Metyylibromidia on käytetty maaperän desinfiointiin kasvitautien ja rikkakasvien siementen tuhoamiseksi, mutta nykyään sen käyttöä on voimakkaasti rajoitettu.

Tulosten vertailun kannalta on merkittävää, että tributyyliitina ei aiheuta EU-tason arvioissa vaikutuksia makeisiin vesiin, sillä sen päästöt on kohdistettu kokonaan valtameriin, jossa päästöt laimenevat koko Atlantin vesimassaan. Lisäksi EU-tasolla merkittäviä klooripäästöjä ei ole arvioitu Suomessa. Klooripäästöt ovat peräisin veden desinfioinnista sekä teollisuuden AOX-päästöistä.

Suomen päästöjen vaikutusarviointia voidaan verrata myöskin hollantilaiseen prioriteettiainetutkimukseen (de Zwart ym., 2006), jossa arvioitiin 48 kansallisen prioriteettiaineen aiheuttamia haittavaikutuksia vuosien 1990 ja 2003 välillä. Tulosten perusteella ekologinen haitta laski vuosien välillä noin puoleen ja ihmisille kohdis-

tuneet haitat laskivat kolmanneksen. Ekologinen haitta aiheutui pääosin kuparista, sinkistä ja PAH-yhdisteistä.

Torjunta-aineiden haittavaikutusten mallinnuksen kannalta sekä suomalaisissa, hollantilaisissa että eurooppalaisissa vaikutusarvioinneissa on muutamia puutteita. Pesticidien annostus on tyypillisesti pulssimaista, jolloin hetkelliset pitoisuudet vesistöissä ovat huomattavasti korkeampia kuin keskimääräiset. Lisäksi kemiallisessa mielessä monet torjunta-aineet ovat ionisoituvia (organofosfaatit, hapot, yms.), jolloin niiden kulkeutuminen riippuu voimakkaasti paikallisista olosuhteista (pH, kompleksimuodostajien pitoisuus, ym.). Kasvit ottavat herbisidejä aktiivisesti sisään, jolloin ne pidättyvät vesikasvillisuuteen voimakkaammin kuin mitä mallit antavat olettaa. Lisäksi nykyinen analyysi keskittyi ainoastaan tehoaineiden haittavaikutuksiin, torjunta-aineiden lisäaineita (pintajännityksen muokkaajat, kiinnitteet, ym.) ei huomioitu. Lisäaineiden vaikutusarviointia hankaloittaa se, että torjunta-aineiden koostumus on liikesalaisuuden piiriin kuuluvaa tietoa, ainoastaan tehoainemäärä on julkista. Lisäaineiden lisäksi analyysistä jää puuttumaan torjunta-aineiden valmistuksesta aiheutuneet päästöt, jotka voivat olla merkittävä osa koko elinkaaren aikaisia haittavaikutuksia (Geisler, 2003).



Kuva 12. Haitta-aineiden vaikutusten jakautuminen EU-25 alueella makeiden vesien ekotoksisuuden (yhteensä 5,8 Mt 1,4-dcb) ja humaanitoksisuuden (yhteensä 124 Mt 1,4-dcb) osalta (piirretty Sleeswijk ym., 2008 aineiston perusteella).

4 Johtopäätökset

Haitallisten aineiden aiheuttamien ekotoksisten ja terveydellisten vaikutusten mallinnus on kehittynyt elinkaariarvioinnissa muutaman viime vuoden aikana voimakkaasti. Suunta on ollut kohti tieteellisesti perusteltuja indikaattoreita, jotka ovat käytössä muualla kemikaalien haitta-arvioinnissa (esim. kulkeutumismallit, msPAF ja DALY). Nykyiset indikaattorit mahdollistavat erilaisten kemikaalipäästöjen arvottamisen niiden kulkeutumisominaisuuksien ja haitallisuuden perusteella.

Tarkasteltaessa suomalaisia haitta-ainepäästöjä tuloksissa ilmeni, että suurin osa vaikutuksista aiheutuu vain muutamasta haitta-aineesta. Ekotoksisuuden kannalta keskeisimpiä aineita olivat tributyyliini, nikkeli, kupari ja linuroni. Ihmisten terveysvaikutusten kannalta lyijy, vanadiini, kadmium ja arseeni sekä dioksiinit ja furaanit aiheuttivat suurimman osan mallinnetusta haitasta. Haitallisuuden kokonaiskuva riippuu kuitenkin siitä, mitä arviointimenetelmää käytetään ja siitä huomioidaanko metallien ionisaatiota.

Kun tuloksia verrattiin kansainvälisiin tutkimuksiin, huomattiin että suomalaisesta päästöinventaarista puuttuu joukko haitallisia aineita, jotka ovat kansainvälisesti merkittävä osa haittavaikutusta. Osalle puuttuvista aineista on luonnollisena syynä se, että aineita ei käytetä Suomessa (kielleyt torjunta-aineet), mutta etenkin klooripäästöjä olisi syytä selvittää tarkemmin, sillä ne aiheuttivat EU-tasolla suuren osan sekä ekotoksisista että terveydellisistä haittavaikutuksista. Vertailu kansainvälisiin tuloksiin osoitti, että suomalainen kemikaalipolitiikka on ollut tuloksekasta: haitallisimmat aineet on joko kokonaan kielletty (tributyyliini, metyylibromidi, atratsiini) tai niiden käytön rajoituksia suunnitellaan (nikkeli, linuroni).

Perinteiset ympäristömyrkyt: elohopea, PCB, lyijy, dioksiinit ja furaanit eivät muodostaneet tarkastelussa merkittävää ekotoksista haittaa. Tähän on kaksi pääasiallista syytä: (1) tarkastelu keskittyy nykyisiin päästöihin, eikä siten huomioi pysyvien aineiden historiallista kuormaa, (2) ekotoksisten vaikutusten arviointimenetelmä ei huomioi aineiden kertymistä ravintoketjussa, mikä on merkittävä tekijä eritoten rasvaliukoiselle metyylielohopealle sekä dioksiineille. Elinkaariarvioinnin menetelmiä tulisi jatkossa kehittää siten, että myös ravintoverkon kautta tapahtuva altistuminen tulisi huomioida.

Lähteet

- Anton, A., Castells, F., Montero, J. & Huijbregts, M. 2004. Comparison of toxicological impacts of integrated and chemical pest management in Mediterranean greenhouses. *Chemosphere* 54: 1225-1235.
- Bhavsar, S.P., Diamond, M.L., Evans, L.J., Gandhi, N., Nilsen, J. & Antunes, P. 2004. Development of a coupled metal speciation-fate model for surface aquatic systems. *Environmental toxicology and chemistry* 23: 1376-1385.
- Birkved, M. & Hauschild, M.Z. 2006. PestLCI - a model for estimating field emissions of pesticides in agricultural LCA. *Ecological modelling* 198: 433-451.
- Bodek, I.B., Lyman, W.J., Reehl, W.F. & Rosenblatt, D.H. 1988. *Environmental inorganic chemistry: properties, processes and estimation methods*. Pergamon, New York.
- Brevik, K. & Wania, F. 2003. Expanding the applicability of multimedia fate models to polar organic chemicals. *Environmental science and technology* 37: 4934-4943.
- Di Toro, D.M., Allen, H.E., Bergman, H.L., Meyer, J.S., Paquin, P.R. & Santore, R.C. 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis. *Environmental toxicology and chemistry* 20: 2383-2396.
- Di Toro, D.M., McGrath, J.A., Hansen, D.J., Berry, W.J., Paquin, P.R., Mathew, R., Wu, K.B. & Santore, R.C. 2005. Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model: methodology and initial application. *Environmental toxicology and chemistry* 24: 2410-2427.
- Diamond, M.L., Mackay, D., Welbourn, P.M. 1992. Models of multimedia partitioning of multispecies chemicals: the fugacity/aquivalence approach. *Chemosphere* 25: 1907-1921.
- European Community 2003. Technical guidance document on risk assessment in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substance, commission regulation (EC) No. 1488/94 on risk assessment for existing substances and directive 98/8/EC of the European parliament and the council concerning the placing of biocidal products on the market. Institute for Health and Consumer Protection. European commission. ECB, JRC, Ispra, Italy.
- Flemström, K., Carlson, R. & Erixon, M. 2004. Relationships between life cycle assessment and risk assessment - potentials and obstacles. Naturvårdsverket, Stockholm. http://www.imi.chalmers.se/Publications/Relationships_between_Life_5379.pdf
- Geisler, G. 2003. Life cycle assessment in the development of plant protection products: methodological improvements and case study. Swiss federal institute of technology, Zurich.
- Grover, R., Wolt, J.D., Cessna, A.J. & Schiefer, H.B. 1997. Environmental fate of trifluralin. *Reviews in Environmental Contaminants and Toxicology* 153: 1-64.
- Guinee, J., Gorree, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., de Koning, A., van Oers, L., Sleswijk, A., Suh, S., de Haes, H., de Bruijn, H., van Duin, R., Huijbregts, M., Lindeijer, E., Roorda, A., van der Ven, B. & Weidema, B. 2002. Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO standards. Kluwer academic publishers, London.
- Hauschild, M.Z. 1999. Estimating pesticide emissions for LCA of agricultural products. In: Weidema, B.P. & Meeusen, M.J.G. (Toim.). *Agricultural data for life cycle assessments*. Agricultural economics research institute (LEI), The Hague. P. 64-80.
- Heijungs, R., De Koning, A., Ligthart, T. & Korenromp, R. 2004. Improvement of LCA characterization factors and LCA practice for metals. TNO, The Netherlands. <http://www.leidenuniv.nl/cml/ssp/projects/finalreportmetals.pdf>
- Heijungs, R., Guinee, J., Kleijn, R. & Rovers, V. 2007. Bias in normalization: causes, consequences, detection and remedies. *International Journal of LCA* 12: 211-216.
- Hertwich, E.G., Mateles, S.F., Pease, W.S. & McKone, T.E. 2006. An update of the human toxicity potential with special consideration of conventional air pollutants. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim. http://www.indecol.ntnu.no/indecolwebnew/publications/papers/workingpaper06/workingpaper1_06web.pdf
- Huijbregts, M.A.J. 2001. Uncertainty and variability in environmental life-cycle assessment. University of Amsterdam.
- Huijbregts, M.A.J., Rombouts, L.J.A., Ragas, A.M.J. & van de Meent, D. 2005. Human-toxicological effect and damage factors of carcinogenic and noncarcinogenic chemicals for life cycle impact assessment. *Integrated environmental assessment and management* 1: 181-244.
- Huijbregts, M.A.J., Struijs, J., Goedkoop, M., Heijungs, R., Hendriks, A.J. & van de Meent, D. 2005. Human population intake fractions and environmental fate factors of toxic pollutants in life cycle impact assessment. *Chemosphere* 61: 1495-1504.
- Jolliet, O., Margni, M., Charles, R., Humbert, S., Payet, J., Rebitzer, G. & Rosenbaum, R. 2003. IMPACT2002+: A new life cycle impact assessment methodology. *International Journal of LCA* 8: 324-330.
- Jolliet, O., Müller-Wenk, R., Bare, J., Brent, A., Goedkoop, M., Heijungs, R., Itsubo, N., Pena, C., Pennington, D., Potting, J., Rebitzer, G., Stewart, M., Udo de Haes, H. & Weidema, B. 2004. The LCIA midpoint-damage framework of the UNEP/SETAC Life cycle initiative. *International Journal of LCA* 9: 394-404.
- Larsen, H.F. & Hauschild, M.Z. 2007. Evaluation of ecotoxicity effect indicators for use in LCIA. *International Journal of LCA* 12: 24-33.

Liite I. Pest-LCI mallin kuvaus ja sovitus Suomen oloihin

Pest-LCI: mallinnustyökalu torjunta-ainepäästöjen arviointiin

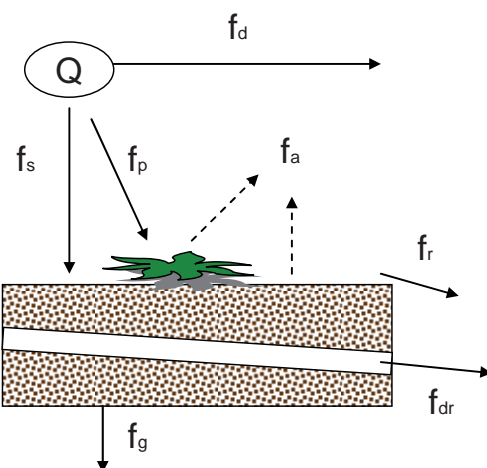
Mallin kuvaus

LCIA analyysissä pelto kuuluu teknosfääriin, joten vaikutus lasketaan vain pellolta poistuville pestisidimäärille (Hauschild, 1999). Sleeswijk ym. (2007) tekivät Huijbregts ym. (2005) perusteella toisenlaisen käsitteellisen rajauksen, jossa viljelykasvit kuuluvat teknosfääriin, mutta viljelymaa ympäristöön. Tällöin kaikki pestisidien käyttö tulkittiin viljelymaahan kohdistuvaksi päästökseksi (kasvin sisään päätyntä osuutta ei mallinnettu). Vaikutusarviointissa käytetyt kulkeutumismallit eivät kuitenkaan yleensä kuvaa maatalouden kannalta oleellisia prosesseja (kemikaalien aktiivinen sisäänotto kasveihin, salaojitus, torjunta-aineen levitystapa ja -aika, ym.) (Mackay, 2001). Tämän vuoksi on mielekästä estimoida pellolta ilmakehään ja vesistöihin kulkeutuvat päästöt erillisellä mallilla ja tämän jälkeen soveltaa yleisiä kulkeutumismalleja kuvaamaan kaikkien tuoteketjun päästöjen kulkeutumista.

Hauschild, 1999 esitti yksinkertaisen emissioiden arviointimenetelmän, joka perustuu kulkeutumiskertoimien laskemiseen erilaisille kulkeutumisprosesseille. Mallia on sovellettu mm. kasvihuonetomaattien elinkaariarvioinnissa (Anton ym., 2004). Birkved ja Hauschild, 2006 täydensivät menetelmää PestLCI-malliksi, joka mahdollistaa arviointien teon standardoidulla tavalla. Mallissa torjunta-aineen kulkeutuminen riippuu kemikaalin ominaisuuksien lisäksi mm. peltolohkon muodosta, ruiskutusmekaniikasta ja kasvuasteesta (Kuva L1).

PestLCI - malli sisältää 65 yhtälöä ja simuloi lisäksi aineen pitoisuutta ajan ja syvyysprofiilin funktiona. Mallin monimutkaisuuden vuoksi tässä käydään läpi ai-noastaan mallinnuksen pääpiirteet, kulkeutumisprosesseille käytetyt matemaattiset yhtälöt löytyvät julkaisusta Birkved ja Hauschild, 2006). Pääpiirteittäin mallinnus voidaan jakaa kolmeen osavaiheeseen:

- Primäärijakautuminen kasvin, ilman ja maaperän välille riippuu ruiskutusajankohdasta ja -olosuhteista
- Sekundäärijakautuminen maaveden, ilman ja partikkelien välille riippuu kemikaalin ja maaperän ominaisuuksista
- Kemikaalin kulkeutuminen maaprofiilissa ja huuhtoutuminen salaojiin, pinta-valuntana ja pohjavesiin riippuu pääosin ympäristön olosuhteista



Kuva L1. Torjunta-aineiden kulkeutumisprosessit pellolta sen ympäristöön (Q = kokonaismäärä, f = osuus; alaindeksit: d = tuulikulkeuma, s = maaperään, p = kasviin, a = haihtumalla ilmaan, r = pintavalunta, dr = salaojitus, g = pohjavesi). (Hauschild, 1999)

Ensimmäisessä vaiheessa lasketaan, kuinka suuri osa torjunta-aineesta kulkeutuu pois pellolta tuulen mukana käyttäen hyväksi tuulennopeuden ja pientareen etäisyyden perusteella laskettuja kokeellisia malleja erilaisille levitystavoille (lentokoneesta, matalille ja korkeille kasveille, maahansijoituksella). Pellolle jääneestä osuudesta lasketaan kasvien pinnalle päätyvä osuus perustuen viljelykasvin lehtialaan ja kasvuasteeseen. Lopun torjunta-aineen oletetaan päätyvän maaperän pinnalle.

Toisessa vaiheessa lasketaan, kuinka suuri osuus yhdisteestä ehtii haihtua, hajota ja päätyä kasvien sisään ennen ensimmäistä sadetta, jonka oletetaan huuhtovan jäljelle jääneen ainemäärän syvemmälle maakerrokseen ja pintavaluntana reunaajiin. Haihtuminen kasvien pinnalta lasketaan kemikaalin Henryn lain vakion perusteella, aktiivinen sisäänotto lehtiin lasketaan lämpötilariippuvalla Arrhenius yhtälöllä ja valohajoaminen lasketaan perustuen aikariippuvaan säteilyintensiteettiin. Koska valohajoaminen riippuu säteilyintensiteetistä, ruiskutusajankohdalla on suuri merkitys aineen kulkeutumiselle. Tällä hetkellä PestLCI huomioi ainoastaan ruiskutuskuukauden, joten vuorokaudenajan (yö/päivä) ja säätilan (pilvinen/pouta) vaikutukset jäävät huomiotta. Samoin viljelykasvin kasvun aiheuttama kasvulaimeneminen (kasvin tilavuus kasvaa, joten ainemäärän pysyessä vakiona pitoisuus pienenee) on jätetty toistaiseksi mallissa huomioimatta (ks. esim. Mackay ja Fraser, 2000).

Pintamaan osalta mallinnus on huomattavasti monimutkaisempaa kuin edellä kuvatussa kasvimallissa. Maaperän haihtumismalli on aikariippuva fugasiteettimalli (ks. Mackay, 2001), joka simuloi haihtuvan ainemäärän seuraavaan sadekuuroon saakka. Maaperässä hajoamisen oletetaan tapahtuvan biologisten prosessien kautta, joten biohajoamisnopeus riippuu sekä lämpötilasta että kosteudesta. Tällöin kuivassa maaperässä hajoaminen hidastuu. Malli olettaa maaperän pysyvän aerobisena vaikka vesimäärä kasvaa. Pohjoisissa olosuhteissa etenkin tiivistynyt maaperä voi kuitenkin muuttua hapettomaksi, jolloin biohajoaminen hidastuu myös hyvin kosteissa olosuhteissa.

Se osuus torjunta-aineesta, joka ei ole hajonnut tai haihtunut ensimmäiseen sadekuuroon mennessä on alttiina huuhtoutumiselle, jota tapahtuu sekä horisontaalisesti (pintavalunta) että vertikaalisesti (maaprofiilin sisään). Pintavalunnan osuus riippuu maaperän läpäisevyydestä, kemikaalin sitoutumiskyvystä (K_{oc}), pellon kaltevuudesta ja sademäärästä. Maaprofiilissa osa kemikaalista pidättyy maakerrokseen ja osa valuu lävitse. Pidättyminen riippuu kemikaalin sitoutumisvakion lisäksi maaperän happamuudesta (kilpailevat protonit) ja kemikaalin dissosiaatiosta ioniseen ja neutraaliin osaan. Kemikaali biohajoaa maaprofiilissa, mutta sitä hitaammin, mitä syvemmillä maassa ollaan. Hajoamisen hidastumisesta ja pitkistä pidätysajoista johtuen aineiden viipymät maaprofiilissa ovat huomattavasti pidempiä kuin muissa mallin osissa. Torjunta-aineen käytön ja päästön pohjavesiin välillä voi olla kuukausien, jopa vuosien välinen viive. Tämä hankaloittaa torjunta-aineiden riskinarviointia, mutta ei muodostu ongelmaksi elinkaariarvioinnissa, jossa vaikutukset huomioidaan samanaikaisesti riippumatta siitä, milloin ne tapahtuvat (integrointi ajassa ja paikassa) (Guinee ym., 2002). Elinkaariarvioinnissa ei siis huomioida aineen kulkeutumisen pulssimaista luonnetta, vaan keskitytään ainoastaan aineen kokonaispäästöön, riippumatta siitä tapahtuuko päästö päivän vai vuoden aikana.

Mallin soveltaminen suomalaisiin olosuhteisiin

PestLCI malli kuvaa sellaisenaan tanskalaisia sääolosuhteita ja maaperää. Tulosten soveltamiseksi Suomeen mallin parametrejä muokattiin vastaamaan suomalaisia olosuhteita. Maaperä vaihdettiin savipitoisemmaksi, salaojitusta syvennettiin, keskilämpötilaa alennettiin ja sadantaa lisättiin. Suomea vastaavat tiedot poimittiin pestisidien hyväksynnässä käytetyn FOCUS mallinnuksen Lanna-skenaarioista, jotka pohjautuvat ruotsalaisiin koetuloksiin (Taulukko L1).

Taulukko LI. PestLCI mallin parametreihin tehdyt muutokset ruotsalaisten maaperätietojen perusteella (Focus Lanna skenaario).

	PestLCI	Lanna
Salaojen syvyys (m)	0.54	1.00
Keskilämpötila (°C)	7.6	6.1
Pintamaan savipitoisuus	18.2 %	47 %
Orgaanisen aineen osuus pintamaassa	3 %	2 %
Sadanta	546 mm	701 mm
Vesitase	34 mm	213 mm

Lanna-skenaariossa pestisidin sekoittumissyvyytenä käytetään 0.1 mm ja PestLCI:ssä pestisidin penetraatiosyvyytenä 1 cm. Mallien dokumentoinnista päätellen syvyyksillä tarkoitetaan kuitenkin eri asioita. FOCUS-mallissa syvyys tarkoittaa sadeveden välitöntä sekoittumista, PestLCI:ssä se kuvaa pintamaan pestisidipitoisuutta. Parametrin pienentäminen kaksinkertaistaisi haihtuvan pestisidin osuuden, joten se pidettiin alkuperäisessä arvossaan. Trifluraliinille käytettiin penetraatiosyvyytenä kuitenkin 2 cm, sillä aine mullataan käytössä välittömästi noin 4 cm syvyyteen. Siementen peittäyksessä käytettäville aineille penetraatiosyvyytenä käytettiin 4 cm viljoille ja 2 cm piensiemienille. Salaojitetun pellon osuus pidettiin 55 %, joka on tanskalainen keskiarvo.

Mallista keskusteltiin MTT:n torjunta-ainetiimin jäsenien kanssa. Heidän mukaansa malli jäsentää hyvin ajattelua, mutta siitä puuttuu muutamia pohjoisissa oloissa tyypillisiä tilanteita: ennen kaikkea maan jäätyminen, lumipeite ja pohjaveden nousu salaojakerrosta korkeammalle vaikuttavat aineiden kulkeutumiseen tavalla, jota on erittäin haasteellista mallintaa kvantitatiivisesti.

KUVAILULEHTI

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)			Julkaisu-aika Helmikuu 2009
Tekijä(t)	Tuomas Mattila			
Julkaisun nimi	Haitallisten aineiden vaikutusten ja päästöjen mallinnus elinkaariarvioinnissa			
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 6/2009			
Julkaisun teema				
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut				
Tiivistelmä	<p>Raportissa käydään läpi elinkaariarvioinnin viimeaikaista menetelmäkehitystä ja sovelletaan tiedeyhteisön kehittämää menetelmiä Suomen haitta-ainepäästöjen haitallisuuden arviointiin. Kirjallisuuskatsauksessa tarkastellaan sekä kemikaalien kulkeutumisen että myrkyllisyyden mallinnusta, erityisesti Suomen pohjoiset olosuhteet huomioon ottaen. Ekotoksisuuden osalta tarkastellaan tilastollista toksisuustestausta (msPAF) sekä metallien biosaatavuuden arviointikeinoja. Terveysvaikutuksissa esitetään menetelmä haitta-ainepäästöjen kytkemiseksi laatu- ja eliniänodotteeseen (DALY).</p> <p>Suomen haitta-ainepäästöt arvioitiin aiemmin raportoitujen lähteiden lisäksi torjunta-aineiden myyntimääristä sekä vedenpuhdistamoiden raporteista. Tulosten perusteella suurimmat ekotoksisten vaikutusten aiheuttajat ovat tributyylitina, metallit sekä muutamia torjunta-aineita (alfasypermetriini, trifluraliini, linuroni ja glyfosaatti). Arvioitujen terveysvaikutukset aiheutuivat pääosin polyaromaattisista hiilivedyistä (PAH-yhdisteet) sekä raskasmetalleista. Tulosten perusteella voidaan arvioida haitta-ainepäästöjen kokonaisvaikutuksia sekä tunnistaa kehityskohteita kemikaalihaittojen mallinnuksessa.</p>			
Asiasanat	Elinkaariarviointi, ekotoksikologia, kemikaalien riskinarviointi, mallinnus			
Rahoittaja/ toimeksiantaja	Ympäristöministeriö			
	ISBN	ISBN 978-952-11-3373-2 (PDF)	ISSN	ISSN 1796-1726 (verkkokj.)
	Sivuja 39	Kieli Suomi	Luottamuksellisuus julkinen	Hinta (sis.alv 8 %) –
Julkaisun myynti/ jakaja				
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus (SYKE) PL 140, 00251 Helsinki Puh. 020 610 123 Sähköposti: neuvonta.syke@ymparisto.fi , www.ymparisto.fi/syke			
Painopaikka ja -aika				

PRESENTATIONSBLAD

Utgivare	Finlands miljöcentral (SYKE)			Datum Februari 2009
Författare	Tuomas Mattila			
Publikationens titel	Haitallisten aineiden vaikutusten ja päästöjen mallinnus elinkaariarvioinnissa (Modellering av effekter och utsläpp av skadliga ämnen i livcykelanalys)			
Publikationsserie och nummer	Finlands miljöcentrals rapporter 6/2009			
Publikationens tema				
Publikationens delar/andra publikationer inom samma projekt				
Sammandrag	<p>Rapporten är en översyn till de nyaste metoder i analys av toxikologiska effekter i livcykelanalys. Metoder testades i en fallstudie om effekterna av Finlands utsläpp. Översynen handlar om modellering av kemiska transportet och toxicitet, med särskilt inriktning på effekten av den nordliga klimatet. Ekotoxikologiska analys är baserad av statistiska metoder (msPAF) och toxikolog bygger på förkortning av livslångt (DALY).</p> <p>Rapporten också innehåller en analys av de effecten av utsläppen av farliga ämnen, som samlades in från miljö-databaser, avloppsreningsverk och bekämpningsmedel försäljningsstatistik. Baserat på resultaten, de flesta av de ekotoxikologiska trycket orsakades av tributyltin, metaller och några bekämpningsmedel (alfacypermetrin, trifluralin, linuron och glyfosat). Toksikologiska effekterna orsakades av polycykliska aromatiska kolväten (PAH) och tungmetaller. Resultaten kan användas både för att bedöma de totala effekterna av utsläppen och att utveckla ytterligare analysmetoder.</p>			
Nyckelord	livcykelanalys, ekotoxikologi, skadliga ämnen, modellering			
Finansiär/uppdragsgivare				
	ISBN	ISBN 978-952-11-3373-2 (PDF)	ISSN	ISSN 1796-1726 (online)
	Sidantal 39	Språk Finska	Offentlighet Offentlig	Pris (inneh. moms 8 %) –
Beställningar/distribution				
Förläggare	Finlands miljöcentral (SYKE) PB 140, 00251 Helsingfors Tfn. +358 20 610 123 Epost: neuvonta.syke@ymparisto.fi, www.miljo.fi/syke			
Tryckeri/tryckningsort och -år				

DOCUMENTATION PAGE

<i>Publisher</i>	Finnish Environment Institute (SYKE)			<i>Date</i> February 2009
<i>Author(s)</i>	Tuomas Mattila			
<i>Title of publication</i>	Haitallisten aineiden vaikutusten ja päästöjen mallinnus elinkaariarvioinnissa (Modelling the effects and emissions of hazardous substances in life cycle assessment)			
<i>Publication series and number</i>	Reports of the Finnish Environment Institute 6/2009			
<i>Theme of publication</i>				
<i>Parts of publication/ other project publications</i>				
<i>Abstract</i>	<p>The report includes a review of the state-of-the-art in assessing ecotoxicological and human toxicological impacts in life cycle assessment. The reviewed methods are also applied to a case study of the Finnish emissions. In the review, modeling of chemical transport and toxicity are covered, with a special focus on the effect of the northern climate on relevant processes. Ecotoxicological impacts are assessed based on a statistical species distributio approach (msPAF) and human toxicological effects are assessed on the level of reduction in the disability adjusted life year expectancies (DALY).</p> <p>In addition the report contains a preliminary inventory of the Finnish emissions of hazardous substances, which were collected from environmental databases, sewage treatment plant reports and estimated from pesticide sales statistics. Based on the results, most of the ecotoxicological pressure was caused by tributyltin, followed by ionic metals and a few pesticides (alpha cypermethrin, trifluralin, linuron and glyphosate). Human toxicological impacts were caused mainly by polyaromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals. The results can be used to assess the total impacts of emissions and to identify possible development sources in further modeling studies.</p>			
<i>Keywords</i>	Life cycle assessment, ecotoxicology, chemical risk assessment, environmental modeling			
<i>Financier/ commissioner</i>				
	ISBN	ISBN 978-952-11-3373-2 (PDF)	ISSN	ISSN 1796-1726 (online)
	<i>No. of pages</i> 39	<i>Language</i> Finnish	<i>Restrictions</i> Public	<i>Price (incl. tax 8 %)</i> –
<i>For sale at/ distributor</i>				
<i>Financier of publication</i>	Finnish Environment Institute (SYKE) P.O.Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland Tel. +358 20 610 123, fax +358 20 490 2190 Email: neuvonta.syke@ymparisto.fi, www.environment.fi/syke			
<i>Printing place and year</i>				



ISBN 978-952-11-3373-2 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokj.)