

Haitallisten aineiden pitoisuudet puhdistetuissa jätevesissä ja jätevesien ekotoksisuus

Tarja Nakari, Eija Schultz, Päivi Munne, Pirjo Sainio
ja Noora Perkola



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN
RAPORTTEJA 7 | 2012

Haitallisten aineiden pitoisuudet puhdistetuissa jätevesissä ja jätevesien ekotoksisuus

**Tarja Nakari, Eija Schultz, Päivi Munne, Pirjo Sainio
ja Noora Perkola**

Helsinki 2012

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUS



S Y K E

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 7 | 2012
Suomen ympäristökeskus
Tutkimus- ja innovaatiolaboratorio

Taitto: Pirjo Lehtovaara

Kansikuva: Timo Vänni

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

ISBN 978-952-11-3994-9 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkoj.)

SISÄLLYS

1 Johdanto	5
2 Näytteet	6
3 Fysikaalis-kemialliset tutkimukset	8
4 Fysikaalis-kemiallisten määritysten tulokset	9
Raskasmetallit	12
Orgaaniset tinayhdisteet.....	14
Fenoliset yhdisteet.....	15
Endosulfaani.....	16
Dioksiinit, furaanit ja dioksiinien kaltaiset PCB-yhdisteet.....	17
Klooriparafiinit.....	21
Bromatut palonestoaineet	22
Perfluoratut yhdisteet.....	24
5 Biotestit	26
6 Biotestien tulokset	28
Akuutit testit.....	28
Pitkäaikaisvaikutukset.....	29
7 Tulosten tarkastelu	36
8 Johtopäätökset	38
Kiitokset.....	39
Liite. Tutkittujen yhdisteiden ominaisuuksia ja käyttökohteita	40
KUVAILULEHTI	42
PRESENTATIONSBLAD	43
DOCUMENTATION PAGE.....	44

1 Johdanto

Suomen ympäristökeskus (SYKE) koordinoi vuosina 2009 - 2011 Itämeren rantavaltioiden yhteistä projektia Control of Hazardous Substances in the Baltic Sea Region (COHIBA). Projektin tavoitteena oli tukea Itämeren suojeleohjelman (Baltic Sea Action Plan, BSAP) täytäntöönpanoa kehittämällä toimenpiteitä, joilla voitaisiin estää ja vähentää haitallisten aineiden pääsyä Itämereen ja siten edistää Itämeren ekosysteemien hyvinvointia. Projektin tavoitteena oli tunnistaa HELCOM:n suojeleohjelmassa mainitun 11 haitallisen aineen päästölähteitä, kehittää yhteisiä arviointimenetelmiä jätevesien ekotoksisuudelle, laatia HELCOMin käyttöön suositukset jätevesien toksisuustestaukselle (WEA, Whole Effluent Assessment) sekä toksisuuteen perustuvat raja-arvot puhdistetuille jätevesille.

Tällä hetkellä useimmat päästöjen rajoittamistoimenpiteet perustuvat yksittäisten aineiden pitoisuuksien määrittämiseen. Suurin osa jätevesistä kuitenkin sisältää monien aineiden seoksia. On mahdotonta tunnistaa kaikkia näitä aineita ja niiden muuntumistuotteita. Siksi on välttämätöntä täydentää kemiallisia analyyssejä, arvioimalla suoraan jätevesien biologisia vaikutuksia.

Yksi projektin tärkeä tavoite oli myös yhdenmukaistaa kemiallisia ja ekotoksikologisia menetelmiä Itämeren alueella. Kaikista projektiin osallistuneista maista valittiin tutkimuskohteet siten, että tulosten avulla saatiin melko kattava kuva Itämereen joutuvien jätevesien ominaisuuksista.

Projektityö oli jaettu kuuteen työpakettiin (WP1–6), ja tämä raportti on yhteenveto WP3:n Suomen tuloksista. COHIBA-projektin kaikkien työpakettien tulokset kootaan projektin www-sivuille (www.cohiba-project.net), missä WP3:n englanninkieliset tulosraportit ovat jo käytettävissä.

2 Näytteet

Kaikki projektissa tutkitut suomalaiset jätevedenpuhdistamot, kaatopaikka- ja huleveden näytteenottopisteet valittiin Itämeren rannikkoalueelta; kolme kunnallista puhdistamo (MWWTP1, MWWTP2, MWWTP3) sekä kaksi teollisuuslaitosta (IWWTP1, IWWTP2). Puhdistettuja jätevesinäytteitä otettiin kuusi kertaa vuoden aikana, joka toinen kuukausi. IWWTP2:n toiminnasta johtuen näytteet otettiin projektin aikana vain neljä kertaa. Näytteenottoaikkojen perustiedot on esitetty taulukossa 1.

Hulevesinäytteet otettiin Helsingistä Porolahden puron suulta, jonne sadevesiviemäri kerää pintavaluntavesiä varsin laajalta teollisuusalueelta. Näytteenottopisteessä vesi ei kuitenkaan ole vain pelkkää hulevettä, sillä siihen sekoittuu jonkin verran myös muita valumavesiä puron noin 1,3 km² laajuiselta valuma-alueelta. Hulevesinäytteet otettiin kerran kylmän ja kerran lämpimän kauden aikana. Kaatopaikan suotovesinäytteet samoin kuin puhdistamolietenäytteet otettiin samoin kahdesti projektin aikana, kerran kylmän ja kerran lämpimän kauden aikana.

Kahdella ensimmäisellä näytteenottokierroksella määritettiin ainoastaan jätevesien myrkyllisyys. Seuraavina neljänä näytteenotokertana määritettiin sekä myrkyllisyys että selvitettiin 11 haitallisen aineen esiintyminen. Kahdella viimeisellä kerralla tehtiin vain kemialliset analyysit. Lietenäytteistä tehtiin vain kemialliset analyysit.

Kaikki jätevesinäytteet otettiin noin 30 l:n muovikanistereihin. Kunnallisilla puhdistamoilla kanisterit pidettiin näytteenkeräyksen ajan jääkaapissa (+4 °C). Kaikki nämä näytteet otettiin 24 h virtaamapainotteisina kokoomanäytteinä. Kaatopaikan suotovesi ja teollisuuslaitosten näytteet otettiin 24 h:n kokoomanäytteinä suhteutettuna aikaan. Kaatopaikan suotovesi otettiin laitoksen tasausaltaasta. Kanisterit pidettiin kylmässä ja pimeässä näytteenoton ajan.

Taulukko 1. Näytteenottoaikat.

Puhdistamo	Perustamisvuosi	Puhdistusmenetelmä	Virtaama m ³ /d	Keskim. asukasvastineluku	Kunnall. : teollis.	Purkupaikka
MWWTP1	2008	Mekaaninen, kemiallinen, biologinen, tehostettu typenpoisto	120 000	280 000	93:7	Satama lähellä rantaviivaa
MWWTP2	1969	Mekaaninen, kemiallinen, biologinen, tehostettu typenpoisto	106 314	295 000	92:8	n. 9 km rantaviivasta
MWWTP3	1994	Mekaaninen, kemiallinen, biologinen, tehostettu typenpoisto	270 000	780 000	85:15	n. 7 km rantaviivasta
IWWTP1		Mekaaninen, kemiallinen, biologinen	564		0:100	Rantaviiva
Hulevesi		Ei mitään				Puron kautta rantaviiva
Suotovesi		Ei mitään				Kunnallinen puhdistamo
IWWTP2		Mekaaninen, kemiallinen			0:100	Kunnallinen puhdistamo

Hulevesinäytteet otettiin kerta­näytteinä. Näytteenotto aloitettiin noin tunnin sisäl­lä sateen alkamisesta. Hule- ja suotovesinäytteet suodatettiin ennen toksisuustestejä liiallisen kiintoaineen poistamiseksi. Lietenäyte otettiin ennen mädätysvaihetta.

Vesinäytteet tuotiin laboratorioon näytteenoton jälkeen samana päivänä, sekoitettiin huolellisesti ja jaettiin eri analyysiin meneviin näytepulloihin. Näytteet esikäsiteltiin tarpeen mukaan. Analysoivat laboratoriot ohjeistivat näytteiden käsittelyn. Osa kemian analyyseista tehtiin ulkomaisissa laboratorioissa, joihin näytteet lähetettiin lentorahtina. Toksisuustestinäytteet jaettiin sopiviin eriin muovipulloihin, pakastettiin välittömästi ja säilytettiin pakastettuina analysointiin saakka. Pakastus­eli näytteen säilytysaika ei kuitenkaan saanut ylittää kuukautta.

3 Fysikaalis-kemialliset tutkimukset

Näytteistä määritettiin Itämeren suojeleohjelmassa mainittujen 11 haitallisen aineen lisäksi muutamia muita samoilla menetelmillä analysoitavia aineita. Taulukkoon 2 on koottu kyseiset aineet tai aineryhmät sekä analyyseistä vastannut laboratorio. Liitteestä löytyy lisätietoa kyseisten aineryhmien tärkeimmistä ominaisuuksista ja käyttökohteista. Analyysimenetelmät on kuvattu osallistujamaiden kansallisissa raporteissa sekä ring-testiraporteissa (www.cohiba-project.net).

Taulukko 2. Analysoidut aineet tai aineryhmät sekä analyysit tehnyt laboratorio.

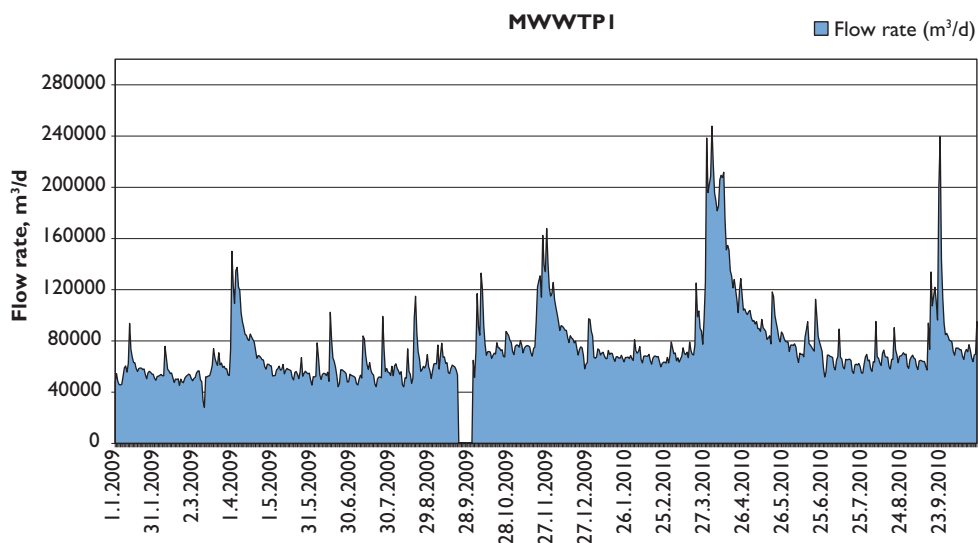
Aine	Analysoiva laboratorio
Kadmium (Cd)	Suomen ympäristökeskus, SYKE
Elohopea (Hg)	Swedish Environmental Research Institute, IVL
Orgaaniset tinayhdisteet (mmTBT / TPhT)	Swedish Environmental Research Institute, IVL
Dioksiinit, furaanit ja polyklooratut bifenyylit (PCDD, PCDF, PCB)	Terveyden ja Hyvinvoinnin laitos, THL
Fenoliset yhdisteet (μ PINPE / OP / OPE / BPA)	Suomen ympäristökeskus, SYKE
Bromatut palonestoaineet (PBDE / HBCD)	Suomen ympäristökeskus, SYKE
Perfluoratut yhdisteet (PFOS / PFOA)	Suomen ympäristökeskus, SYKE
Endosulfaani	Institute for Ecology of Industrial Areas, IETU, Puola
Klooriparafiinit, lyhytketjuiset (SCCP)	Institute for Ecology of Industrial Areas, IETU, Puola
Klooriparafiinit, keskipitkäketjuiset (μ CCP)	Institute of Non-ferrous Metals, INM, Puola

Vesinäytteistä määritettiin lisäksi biologinen ja kemiallinen hapenkulutus, virtaama, kiintoaine, pH, johtokyky sekä kokonaistypen ja kokonaisfosforin pitoisuudet. Nämä tulokset saatiin projektiin osallistuvilta laitoksilta.

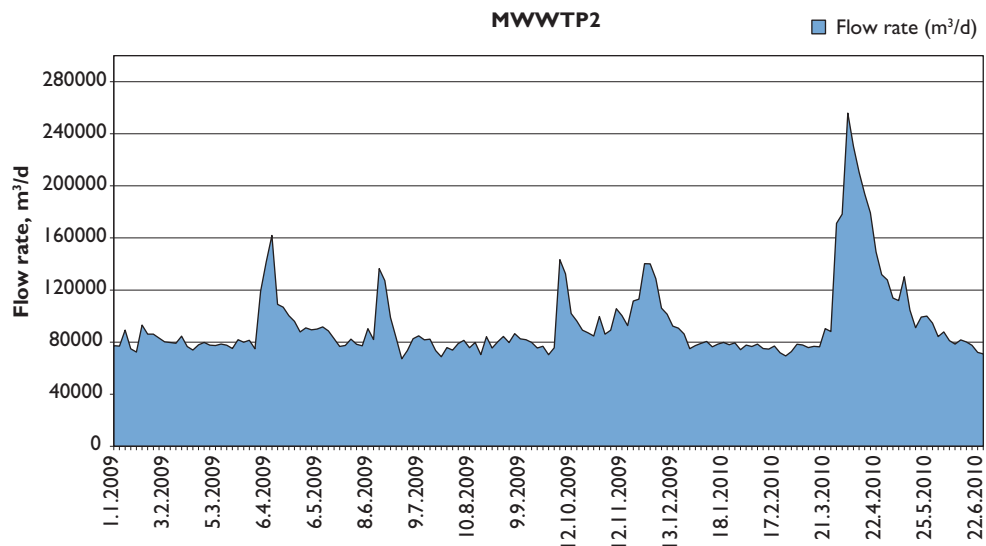
4 Fysikaalis-kemiallisten määritysten tulokset

Jäteveden virtaamat vaihtelivat suuresti eri laitoksissa riippuen niiden koosta sekä vallitsevasta vuodenajasta (Kuvat 1 - 5). Myös huleveden virtaama vaihteli luontaisesti varsin paljon (7 - 81 l/s), sillä puron vesimäärä on pitkälti riippuvainen sen valuma-alueelta peräisin olevista vesistä. Keskimääräiseksi virtaamaksi Porolahden purossa on mitattu 13 l/s (Tarvainen ym., 2005, Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja 7/2005).

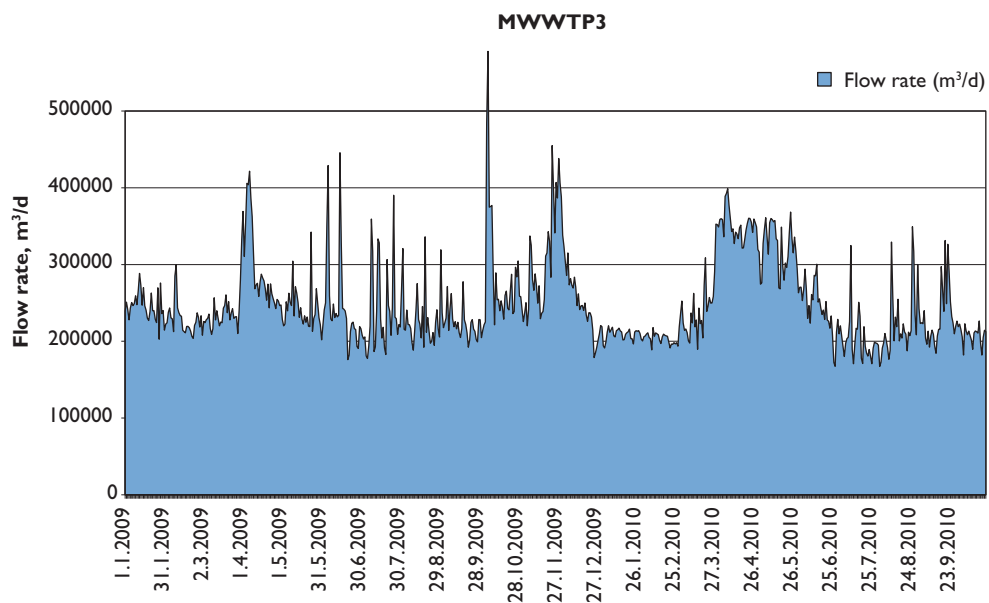
Kaikilla kunnallisilla jätevedenpuhdistamoilla virtaamat olivat suurimmillaan syksyllä ja keväällä, jolloin haihtuminen ja suotautuminen on vähäistä ja etenkin keväällä myös lumien sulamisvedet lisäävät virtaamahuippuja. Jäteveden viipymä kunnallisilla puhdistamoilla oli melko lyhyt, vain noin 14 - 24 tuntia. Teollisuuslaitoksen puhdistamolla (IWWTP1) keskimääräinen viipymäaika oli huomattavasti pitempi, noin 6 - 8 vuorokautta. Fysikaalis-kemiallisten perusmääritysten tulokset jäte- ja suotovesistä on esitetty taulukossa 3.



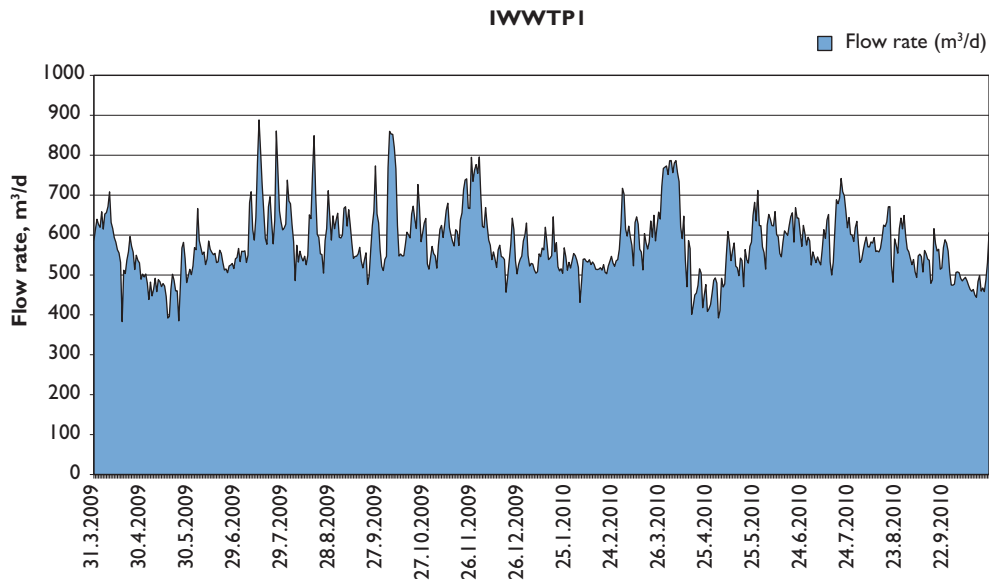
Kuva 1. Päivittäinen virtaama (2009 – 2010) kunnallisella jätevedenpuhdistamolla MWWTPI.



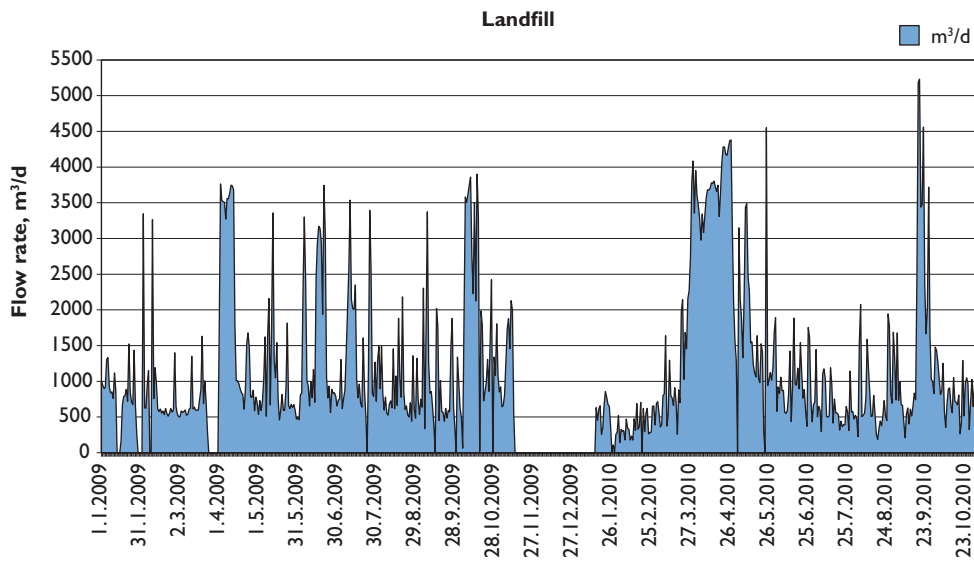
Kuva 2. Päivittäinen virtaama (2009 - 2010) kunnallisella jätevedenpuhdistamolla MWWTP2.



Kuva 3. Päivittäinen virtaama (2009 - 2010) kunnallisella jätevedenpuhdistamolla MWWTP3.



Kuva 4. Päivittäinen virtaama (2009 - 2010) teollisuusjätevedenpuhdistamolla IWWTPI.



Kuva 5. Kaatopaikan suotoveden virtaama aikavälillä 2009 - 2010.

Taulukko 3. Jätevesien, suotoveden ja huleveden perusmääritysten tulokset vuosikeskiarvoina. Vaihteluväli on ilmoitettu suluisa. Jätevesitulokset perustuvat päivittäistarkkailutuloksiin ja suotovesitulokset kuukausittain tehtyihin määrittelyihin. Huleveden tiedot ovat keskiarvoja kolmelta viimeiseltä vuodelta, yhteensä kaikkiaan kuudelta määrittyskerralta.

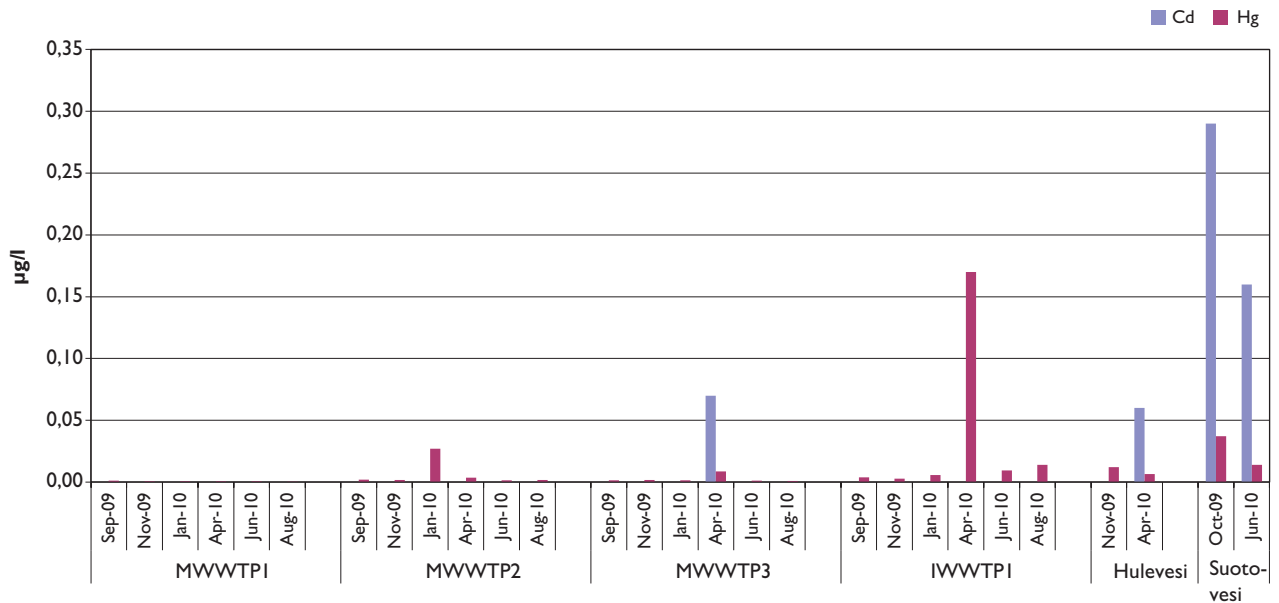
	BOD (mg/l)	COD Cr (mg/l)	Kiintoaine (mg/l)	pH	Kokonais-P (mg/l)	Kokonais N (mg/l)	Johtokyky (mS/m)
Lupaehdot (vuoden ka)	< 10 mg O ₂ /l	< 75 mg/l	< 15 mg/l		< 0,3 mg/l		
MWWTP1	2 (1-4)	41 (19-69)	3 (2-17)	7.0 (6,6-7,8)	0.18 (0,10-0,70)	12 (5-35)	79 (53-100)
MWWTP2	5 (2-30)	45 (15-92)	5 (2-57)	7.4 (6,9-7,7)	0.30 (0,17-1,50)	15 (9-27)	60 (43-73)
MWWTP3	6 (3-27)	43 (27-87)	6 (3-38)	7.1 (6,7-7,5)	0.22 (0,12-0,81)	4 (2-9)	63 (44-94)
IWWTP1		54 (28-402)	7.2 (2-54)	7.3 (6,4-8,4)	0.22 (0,05-0,89)	9 (2,0-35,0)	
Suotovesi	610 (14-6100)	430 (110-1100)	140 (38-760)	7.6 (7,2-8,0)	5.2 (1,0-24,0)	1700 (250-8100)	600 (92-1100)
Hulevesi		10 (7,4-12,5)	9.7 (8,7-12,7)	7.2 (7,0-7,4)	0.08 (51-135)	1.5 (1013-1600)	49 (9-65)

Raskasmetallit

Kadmiumia (Cd) havaittiin vain yhdellä jätevedenpuhdistamolla, hulevedessä ja kaatopaikan suotovedessä (Kuva 6). Korkeimmat pitoisuudet määritettiin suotovesinäytteestä (0,16 - 0,29 µg/l). Elohopeaa (Hg) havaittiin kaikissa näytteissä paitsi yhden kunnallisen puhdistamon näytteissä (MWWTP1). Korkein pitoisuus 0,17 µg/l mitattiin teollisuuspuhdistamolla (IWWTP1) huhtikuussa 2010, joka myös ylitti valtioneuvoston asettaman ympäristölaatumormin (EQS, VN asetus 868/2010) MAC-EQS-arvon (0,07 µg/l). Valtioneuvoston asettamia ympäristölaatumormeja analysoiduille aineille on esitetty taulukossa 4. Kadmiumin ja elohopean vuosikeskiarvot jäte- ja hulevesinäytteissä on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 4. Vuosikeskiarvoon perustuvia EQS-arvot ja kvantitointirajat (LOQ) eräille prioriteettiaineille. Kvantitointiraja on johdettu EQS-arvosta siten, että $LOQ_{max} = 30\% EQS$.

Aine	AA-EQS Muut pintavedet	LOQ_{max} Muut pintavedet
	ng/l	ng/l
PBDE	0.2	0.06
Endosulfaani	0.5	0.15
Tributyyltina yhdisteet	0.2	0.06
HBCD	0.8	0.24
PFOS	0.13	0.039
	µg/l	µg/l
Nonyylifenoli	0.3	0.1
Oktyylifenoli	0.01	0.003
Cadmium ja sen yhdisteet	0.2	0.06
SCCP	0.4	0.12
Elohopea ja sen yhdisteet	0.05	0.015



Kuva 6. Jätevesistä, hulevedestä ja kaatopaikan suotovedestä mitatut raskasmetallipitoisuudet.

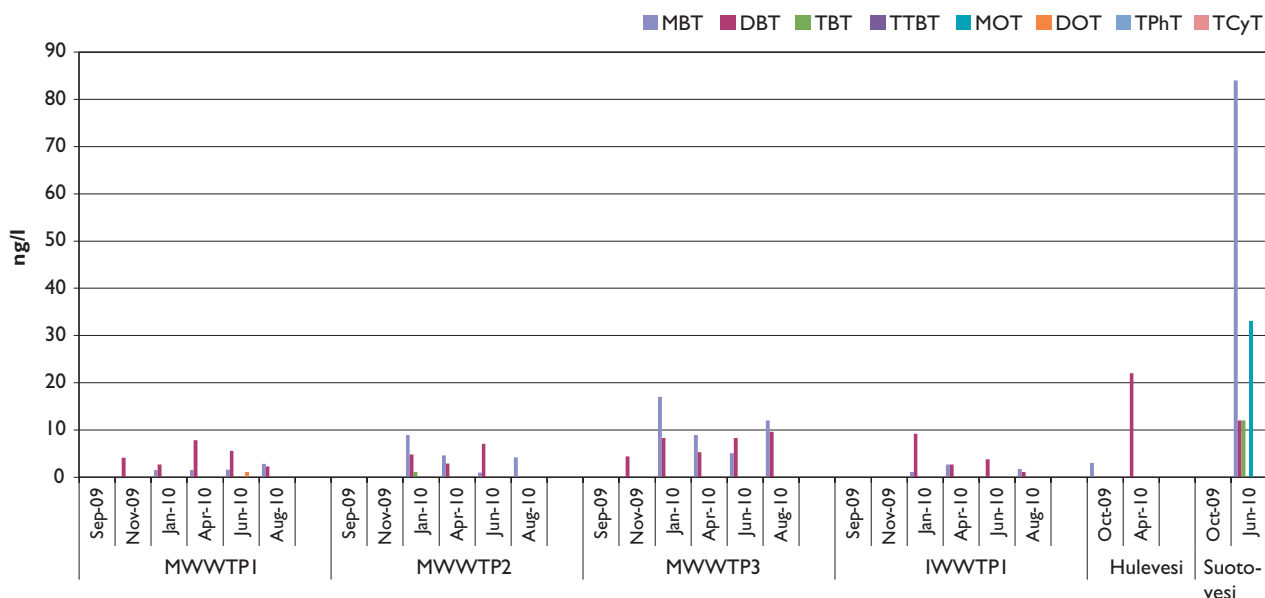
Taulukko 5. Kadmiumin ja elohopean vuosikeskiarvot jäte- ja hulevedessä (µg/l).

	MWWTPI	MWWTP2	MWWTP3	IWWTPI	Hulevesi
Cd	0,0375	0,0375	0,0450	0,0375	0,055
Hg	0,0007	0,0062	0,0026	0,0343	0,009

Lietteestä löytyi sekä kadmiumia että elohopeaa molempina näytteenotokertoina. Tammikuussa 2010 kadmiumin pitoisuus oli 0,59 mg/kg ja elohopean 1,0 mg/kg, ja vastaavasti kesäkuussa 2010 0,69 ja 0,63 mg/kg. Cd:n ja Hg:n pitoisuuksia voidaan verrata raja-arvoihin (3,0 mg/kg ja 2,0 mg/kg), jotka on annettu valtioneuvoston päätöksellä (282/1994) maataloudessa käytetylle puhdistamolietteelle. Tässä tutkimuksessa mitatut kadmiumin ja elohopean pitoisuudet eivät ylittäneet puhdistamolietteen maatalouskäyttöön esitettyjä sallittuja pitoisuuksia.

Orgaaniset tinayhdisteet

Jätevesissä mono- and dibutyylitinayhdisteet (MBT & DBT) olivat yleisimmin havaittuja organotinayhdisteitä (Kuva 7). Tributyylitinaa (TBT) löytyi vain MWWTP2:n jätevedestä tammikuussa 2010 (1,1 ng/l).



Kuva 7. Jätevesistä sekä hule- ja suotovedestä mitattujen organotinayhdisteiden pitoisuudet.

Taulukko 6. Tinayhdisteiden vuosikeskiarvot jäte- ja hulevedessä (ng/l).

	MWWTPI	MWWTP2	MWWTP3	IWWTPI	Hulevesi
MBT	1,4	3,3	7,3	1,2	1,8
DBT	3,8	2,7	6,1	3,0	11
TBT	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5
TTBT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MOT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
DOT	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
TPhT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
TCyT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

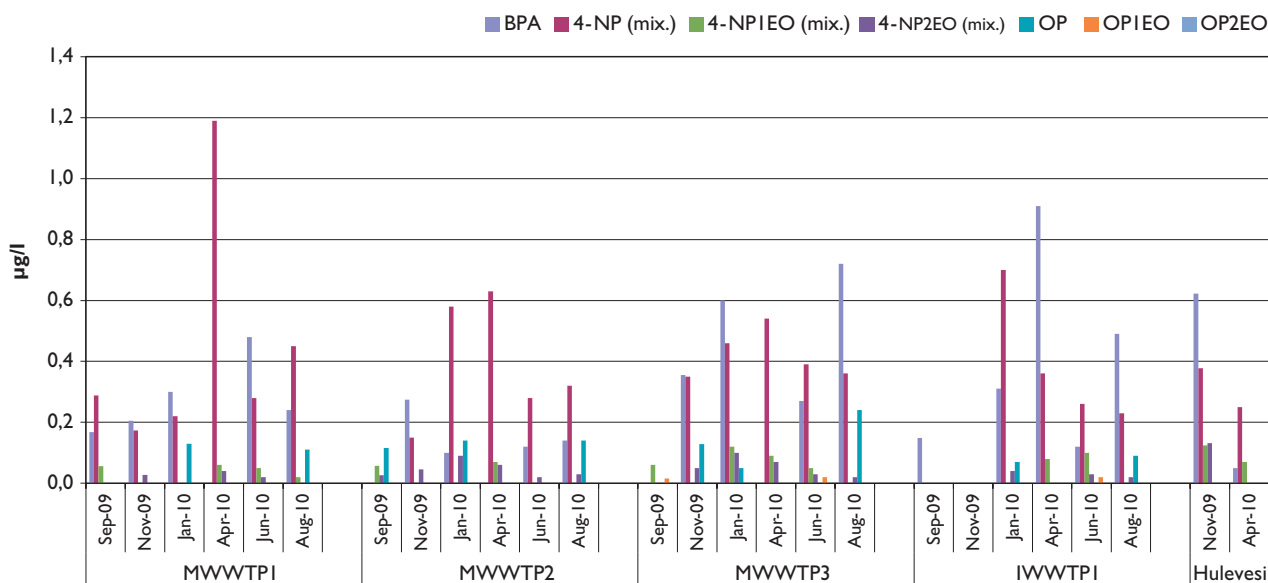
TBT:n kohdalla vuosikeskiarvoihin perustuvat AA-EQS-arvot (0,2 ng/l) ylittyivät 2-3 -kertaisesti, kaikissa näytetyypeissä (Taulukko 6.). Lietteessä mono- ja dibutyylitinapitoisuudet olivat suurimmat, mutta myös tributyylitinaa ja mono- ja dioktyylitinä (MOT & DOT) löydettiin (Taulukko 7). Tetrabutyylitinaa (TTBT) ei analysoitu lietteestä ja trisykloheksyylitina (TCyT) analysoitiin vain kesäkuussa 2010.

Taulukko 7. Lietteestä mitattujen organotinayhdisteiden pitoisuudet (µg/kg).

	MBT	DBT	TBT	MOT	DOT	TPhT	TCyT
Tammik.-10	740	600	7,9	200	160	<5	
Kesäk.-10	700	490	9,1	190	250	<1	<1

Fenoliset yhdisteet

Lähes kaikista vesinäytteistä löytyi nonyylifenoleita (4-NP) ja nonyylifenolietoksy-laatteja (4-NP1EO, 4-NP2EO) (Kuva 8). Huhtikuussa 2010 MWWTP1:n jäteveden nonyylifenolipitoisuus oli huomattavasti korkeampi kuin muiden jätevesinäytteiden. Jätevesistä ja hulevedestä löytyi silloin tällöin merkkejä oktyylifenolista (OPFO & OP2EO) ja oktyylifenolietoksy-laateista. Useissa näytteissä bisfenoli A (BPA) oli vallitseva fenolinen yhdiste; MWWTP1:n jätevedessä kesäkuussa 2010, MWWTP2:n jätevedessä marraskuussa 2009, MWWTP3:n jätevedessä tammi- ja elokuussa 2010, IWWTP1:n jätevedessä huhti- ja elokuussa 2010 ja hulevedessä lokakuussa 2009.



Kuva 8. Jätevesistä ja hulevedestä mitattujen fenolisten yhdisteiden pitoisuudet.

Taulukko 8. Fenolisten yhdisteiden vuosikeskiarvot (µg/l) jäte- ja hulevesissä.

	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	IWWTP1	Hulevesi
BPA	0,24	0,24	0,44	0,30	0,40
4-NP	0,39	0,32	0,38	0,29	0,28
4-NP1EO (mix.)	0,07	0,09	0,09	0,09	0,09
4-NP2EO (mix.)	0,04	0,04	0,05	0,04	0,08
4-NP (total toxicity)	0,44	0,38	0,45	0,35	0,36
OP	0,09	0,09	0,11	0,09	0,09
OPIEO	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
OP2EO	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

Kunnallisilla puhdistamoilla nonyylifenolien vuosikeskiarvo (nonyylifenolin ja mono- ja dietoksy-laattien toksisuusekvivalenttien laskennallinen summa) ylitti 1,7–1,5 kertaisesti AA-EQS –arvot (0,3 µg/l, Taulukko 8.).

Bisfenoli A:n (BPA) pitoisuudet puhdistamattomassa kaatopaikan suotovedessä olivat paljon suurempia kuin jätevesissä (Taulukko 9). BPA:n pitoisuus myös vaihteli melko paljon näinä kahtena näytteenotokertana. Syksyllä otettu näyte oli huomattavasti kesäistä laimeampaa ajankohdan suuremmasta sadannasta johtuen.

Taulukko 9. Suotovedestä mitattujen fenolisten yhdisteiden pitoisuudet (µg/l).

	BPA	4-NP	4-NPIEO	4-NP2EO	OP	OPIEO	OP2EO
Lokak-09	86	1,7	0,21	0,08	nd	0,07	nd
Kesäk.-10	302	1,36	nd	0,07	0,26	0,04	nd

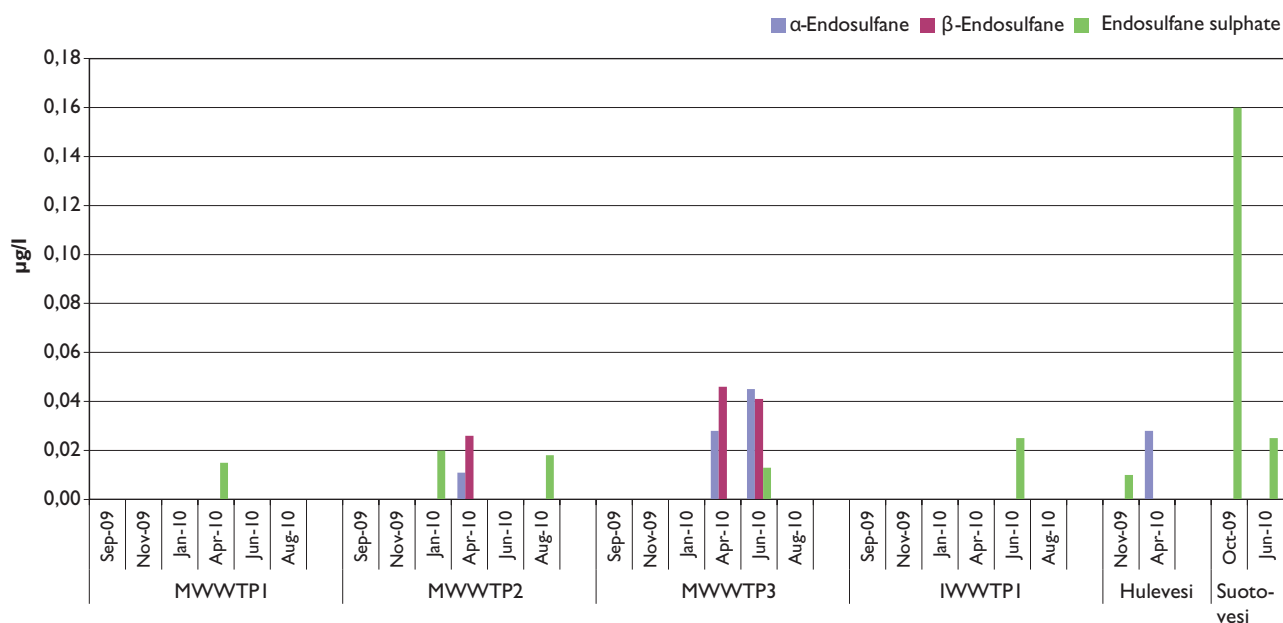
Lietteessä 4-nonyylifenoli ja 4-nonyylifenolimoetoksylaattit olivat vallitsevia fenolisia yhdisteitä (Taulukko 10). Lietteestä löytyi myös 4-nonyylifenolidietoksylaattia, oktyylifenolia ja oktyylifenolimoetoksylaattia.

Taulukko 10. Lietteestä mitattujen fenolisten yhdisteiden pitoisuudet (mg/kg).

	BPA	4-NP	4-NPIEO	4-NP2EO	OP	OPIEO	OP2EO
Tammik.-10	nd	8,97	2,38	0,22	0,47	0,05	nd
Kesäk.-10	nd	11,95	3,40	0,43	1,34	0,20	nd

Endosulfaani

Endosulfaaneita löytyi kaikista määritetyistä vesinäytteistä (Kuva 9). MWWTP1:n ja IWWTP1:n jätevesistä sekä kaatopaikan suotovedestä löytyi vain endosulfaanisulfaattia. Endosulfaanisulfaatin määrä kaatopaikan suotovedessä oli lokakuussa 2010 paljon suurempi kuin kesäkuussa 2010. MWWTP2:n jätevedestä endosulfaanisulfaattia havaittiin tammi- ja elokuussa 2010, kun taas huhtikuussa 2010 löytyi α - ja β -isomeerejä. MWWTP3:n jätevedestä löytyi kaikkia kolmea endosulfaanin muotoa, mutta vain kesäkuussa 2010.



Kuva 9. Jätevesien huleveden ja kaatopaikan suotoveden endosulfaanipitoisuudet.

Taulukko II. Endosulfaanin vuosikeskiarvot ($\mu\text{g/l}$) jäte- ja hulevedessä.

	MWWTPI	MWWTP2	MWWTP3	IWWTPI	Hulevesi
α -Endosulfaani	0,005	0,006	0,016	0,005	0,017
β -Endosulfaani	0,005	0,009	0,018	0,005	0,005
Endosulfaani ($\alpha+\beta$)	0,01	0,015	0,033	0,01	0,022
Endosulfaani sulfaatti	0,007	0,01	0,006	0,008	0,008

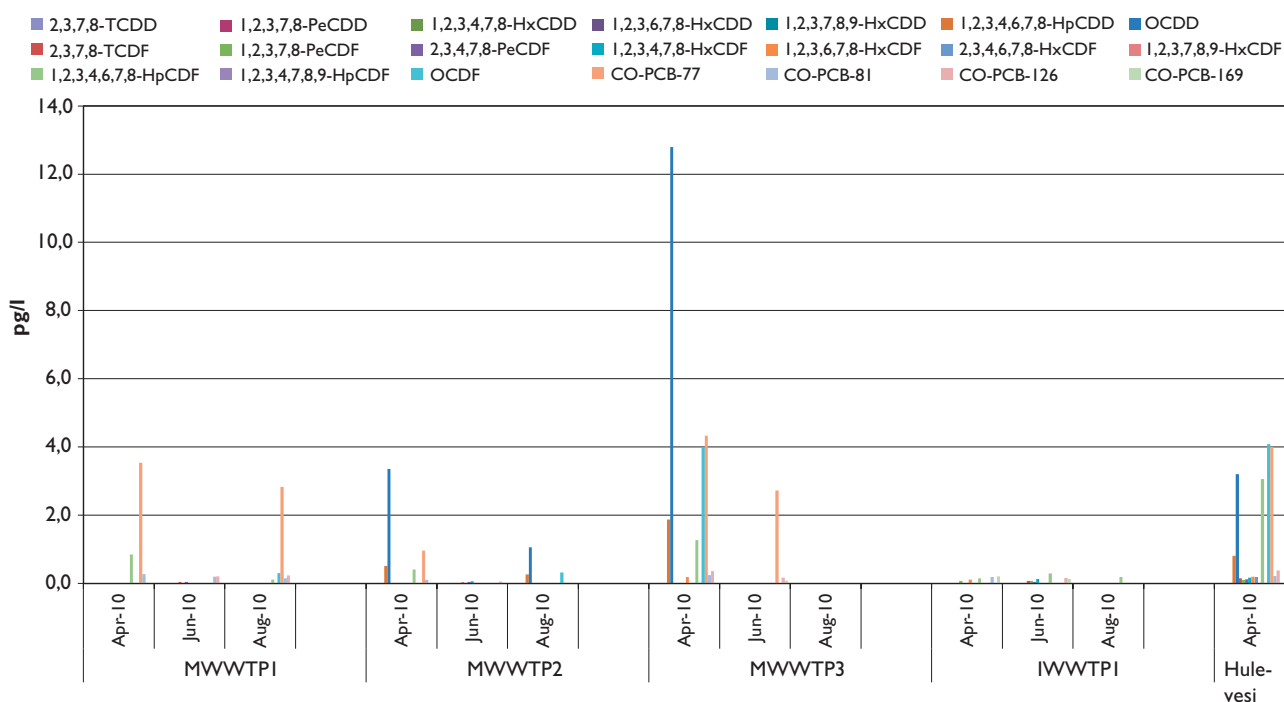
Endosulfaanin kohdalla ($\alpha+\beta$) AA-EQS-arvot ($0,0005 \mu\text{g/l}$) ylittyivät kaikissa näytetyypeissä 20–66-kertaisesti (Taulukko 11). Endosulfaanien pitoisuudet lietenäytteissä on esitetty taulukossa 8. Tammikuussa 2010 löytyi α - ja β -endosulfaania, mutta endosulfaanisulfaatin pitoisuudet olivat alle määrittäysrajan (LOQ). Kesäkuussa 2010 α - ja β -endosulfaanien pitoisuudet olivat alhaisemmat kuin tammikuussa 2010, mutta endosulfaanisulfaatin, α - ja β -endosulfaanien muuntumistuotteen pitoisuus oli suurempi.

Taulukko 8. Endosulfaanipitoisuudet lietteessä (mg/kg).

	α -Endosulfaani	β -Endosulfaani	Endosulfaani sulfaatti
Tammik.-10	0,86	0,64	<0,001
Kesäk.-10	0,60	0,22	0,72

Dioksiinit, furaanit ja dioksiinien kaltaiset PCB-yhdisteet

Dioksiineja ja furaaneja löytyi hulevesinäytteistä ja kaikista jätevesinäytteistä paitsi MWWTP3:n elokuun 2010 näytteestä (Kuva 10). Huhtikuussa 2010 MWWTP3:n jäteveden dioksiinien, furaanien ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden (co-PCB) pitoisuudet olivat korkeita, verrattuna muihin näytteisiin tai eri näytteenottokertojen

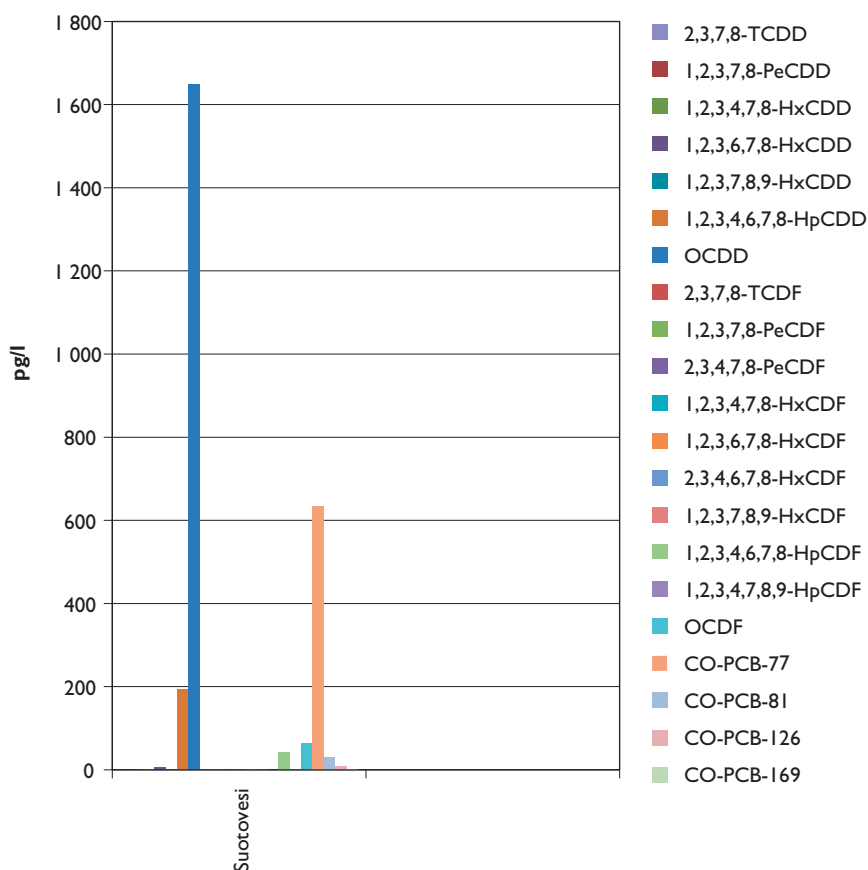


Kuva 10. Jätevesissä ja hulevedessä esiintyneiden dioksiinien furaanien ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuudet (pg/l).

näytteisiin erityisesti OCDD:n pitoisuus oli korkea. Kongeneerien tyyppi ja määrä vaihtelivat puhdistamojen ja näytteenottokierrosten näytteiden välillä. Alhaisimmat pitoisuudet havaittiin IWWTP1:n jätevesinäytteissä. Kunnallisissa jätevesissä ja hulevesissä yleisimmin esiintyneet kongeneerit olivat OCDD, 1,2,3,4, 6,7,8-HpCDF, OCDF ja co-PCB-77. Näiden lisäksi kunnallisissa jätevesissä esiintyi yleisesti kongeneeriä 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD.

Kaatopaikan suotovedestä löytyi kaikkia muita kongeneereja paitsi 2,3,7,8-TCDD ja 1,2,3,7,8,9-HxCDF. Tärkeimmät havaitut kongeneerit olivat OCDD, co-PCB-77 ja 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (Kuva 11). Yleensä dioksiinien, furaanien ja co-PCB-yhdisteiden määrät kaatopaikan suotovedessä olivat paljon suuremmat kuin jätevesissä tai hulevedessä.

Lietteessä oli kaikkia muita dioksiineja, furaaneja ja dioksiinin kaltaisia PCB-yhdisteitä, paitsi 1,2,3,7,8,9-HxCDF, ja joidenkin yhdisteiden pitoisuudet olivat jopa melko korkeita (Taulukko 13).



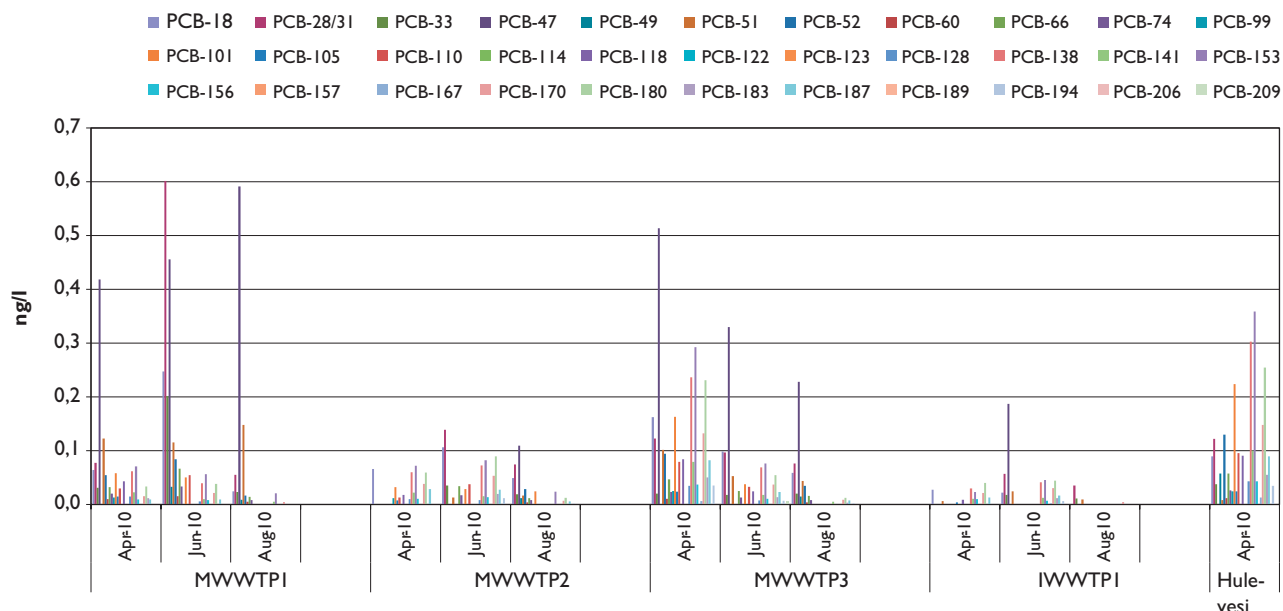
Kuva 11. Kaatopaikan suotovedessä esiintyneiden dioksiinien furaanien ja dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuudet (pg/l).

Taulukko 13. Lietteessä esiintyneiden dioksiinien, furaanien ja dioksiinin kaltaisten PCB-yhdisteiden (co-PCB) pitoisuudet (ng/kg) kesäkuussa 2010.

Aine	ng/kg	Aine	ng/kg	Aine	ng/kg	Aine	ng/kg
2,3,7,8-TCDD	0,17	OCDD	568,44	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,61	co-PCB-77	634,12
1,2,3,7,8-PeCDD	0,70	2,3,7,8-TCDF	1,14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0,20	co-PCB-81	30,98
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,44	1,2,3,7,8-PeCDF	0,59	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	40,99	co-PCB-126	8,69
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3,58	2,3,4,7,8-PeCDF	1,74	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,40	co-PCB-169	0,66
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,40	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,47	OCDF	131,50		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	62,45	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,02				

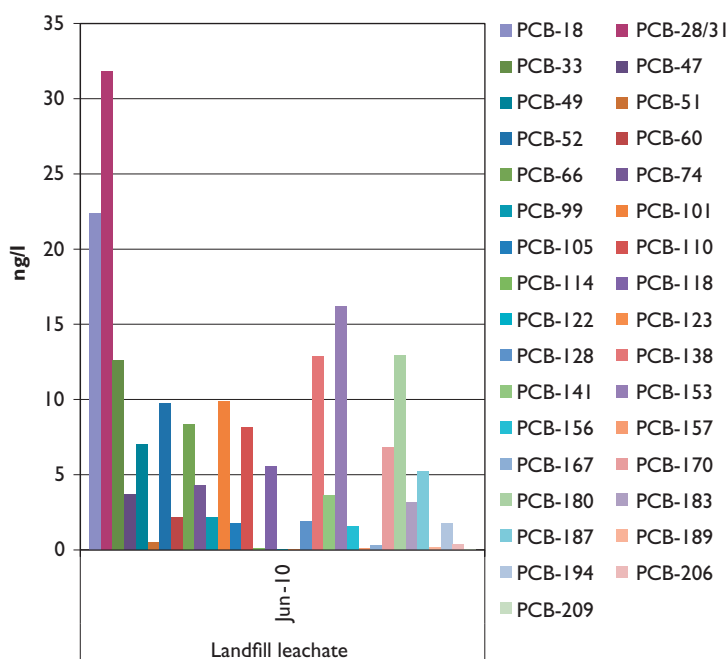
Muita PCB-yhdisteitä kuin co-PCB:ä havaittiin pääasiassa MWWTP1:n ja MWWTP2:n jätevesissä (Kuva 12). Hulevedessä määrä oli suurempi kuin MWWTP2:n jätevedessä. Alimmat pitoisuudet olivat IWWTP1:n jätevedessä. Kunnallisissa jätevesissä pääasiassa havaitut kongeneerit olivat PCB-18, PCB-28/31, PCB-33, PCB-47, PCB-49 ja PCB-51. MWWTP3:n jätevedessä oli myös melko suuria määriä PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-170 ja PCB-180.

Kaatopaikan suotovedestä löytyi kaikkia PCB-yhdisteitä (Kuva 13). Suotoveden pitoisuudet olivat suuremmat kuin jätevesien tai huleveden. Pääkongeneerit olivat PCB-18, PCB-28/31 and PCB-153.



Kuva 12. PCB-yhdisteiden pitoisuudet (ng/l) jätevesissä ja hulevedessä.

Lietteestä löytyi kaikkia muita mitattuja PCB kongeneereja paitsi PCB-122 ja PCB-123. (Taulukko 14). Pääasialliset kongeneerit olivat PCB-18, PCB-28/31, PCB-138, PCB-153 ja PCB-180.

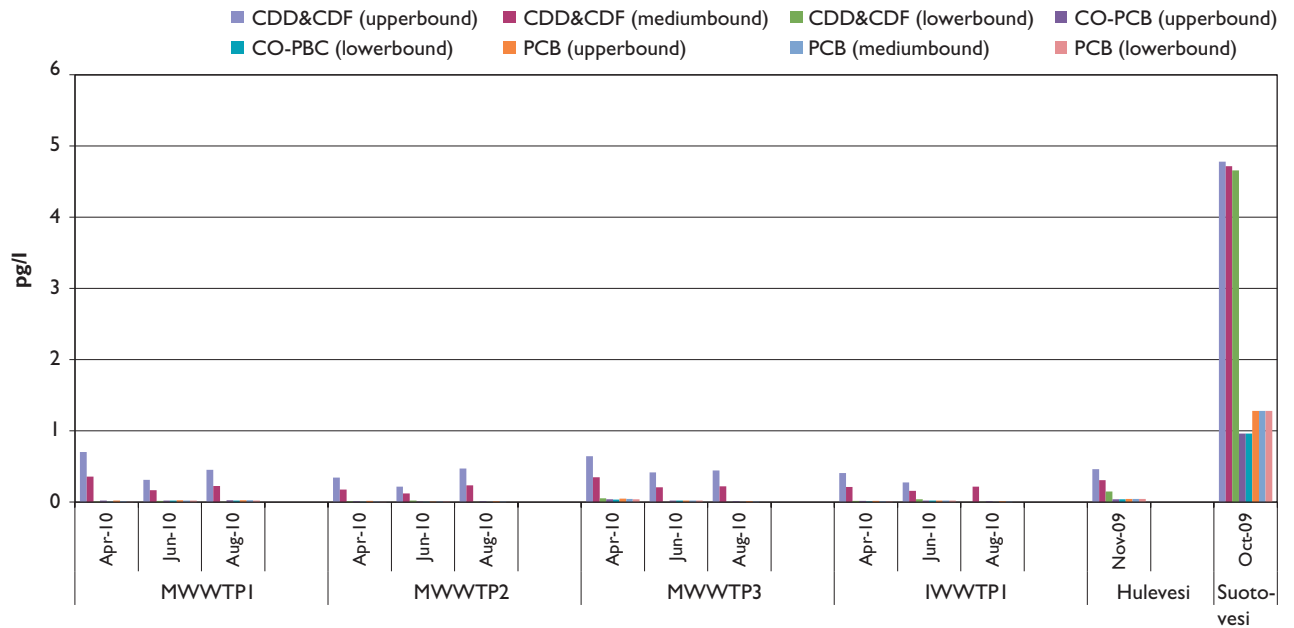


Kuva 13. Kaatopaikan suotoveden PCB-pitoisuudet (ng/l).

Taulukko 14. Lietteen PCB-pitoisuudet (ng/kg).

	Kesäk.-10		Kesäk.10		Kesäk.-10
PCB-18	8,62	PCB-101	4,99	PCB-156	1,13
PCB-28/31	11,82	PCB-105	0,70	PCB-157	0,10
PCB-33	3,25	PCB-110	3,54	PCB-167	0,22
PCB-47	1,11	PCB-114	0,08	PCB-170	4,99
PCB-49	2,55	PCB-118	2,38	PCB-180	9,41
PCB-51	0,23	PCB-122	<0,029	PCB-183	2,14
PCB-52	4,11	PCB-123	<0,025	PCB-187	3,32
PCB-60	0,85	PCB-128	0,88	PCB-189	0,13
PCB-66	2,63	PCB-138	8,01	PCB-194	1,29
PCB-74	1,58	PCB-141	1,91	PCB-206	0,21
PCB-99	0,80	PCB-153	11,09	PCB-209	0,09

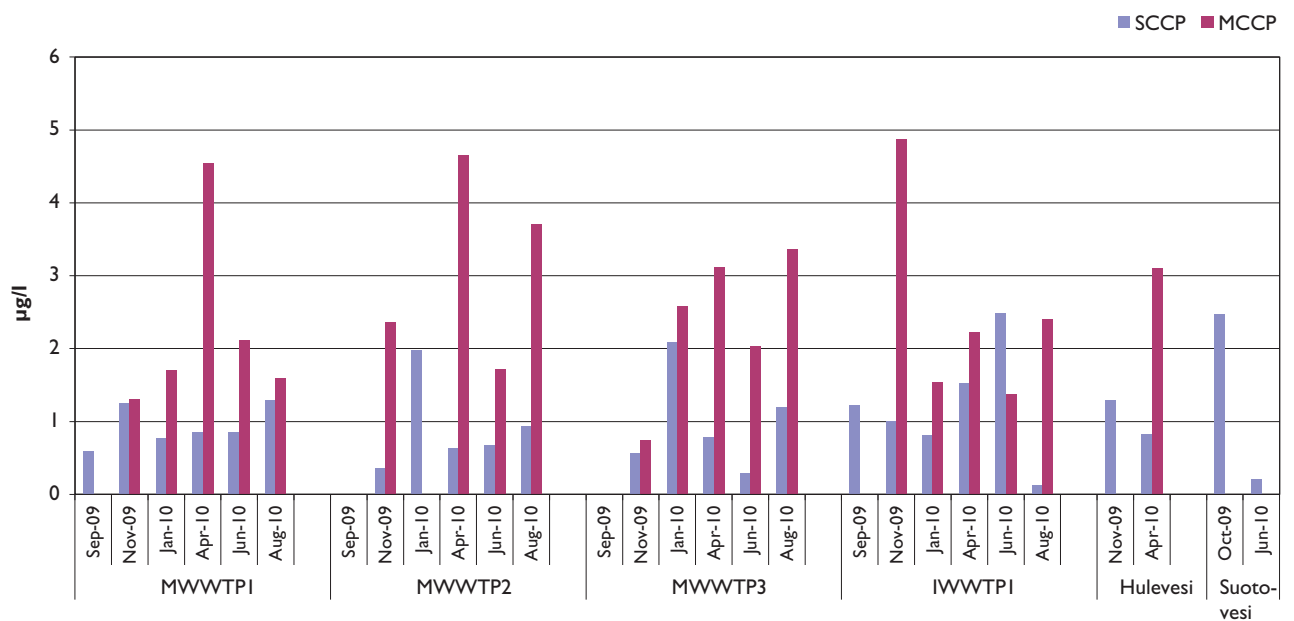
Dioksiinit esiintyvät yleensä useiden erilaisten dioksiinien ja dioksiinin kaltaisten yhdisteiden seoksina, joilla jokaisella on oma toksisuusasteensa. Kansainvälinen toksisuusekvivalentti- (TEQ) järjestelmä on kehitetty ilmaisemaan tällaisen seoksen yleistä toksisuutta yhdellä numerolla. On kuitenkin huomattava, että TEQ-järjestelmä viittaa ainoastaan yhden mekanismin aiheuttamiin haittavaikutuksiin, jotka johtuvat aineiden sitoutumisesta Ah-reseptoriin. TEQ-arvojen pääpainona on ollut suojata ihmistä. Muita dioksiinien ja dioksiinin kaltaisten yhdisteiden toksisia vaikutuksia ei TEQ-järjestelmä määritä. Näytteiden WHO-TEQ-arvot on esitetty kuvassa 14. Lisätietoja TEQ-järjestelmästä ja dioksiinien määrittämisestä löytyy kansallisen raportin englanninkielisestä versiosta (www.cohiba-project.net).



Kuva 14. Dioksiinien, furaanien, co-PCB- ja muiden PCB-yhdisteden WHO-TEQ-arvot.

Klooriparafiinit

Jätevesinäytteistä löytyi sekä lyhyt- että keskipitkäketjuisia klooriparafiineja (SCCP, MCCP) (Kuva 15). Kaatopaikan suotovesinäytteistä sekä hulevesinäytteestä löytyi lokakuussa 2009 vain SCCP. Kaikissa muissa näytteissä löytyi molempia yhdisteitä, vaikkakin MCCP:n määrä oli suurempi. MCCP ei mitattu syyskuussa 2009 otetuista näytteistä.



Kuva 15. Jätevesien, huleveden ja kaatopaikan suotoveden klooriparafiinipitoisuudet.

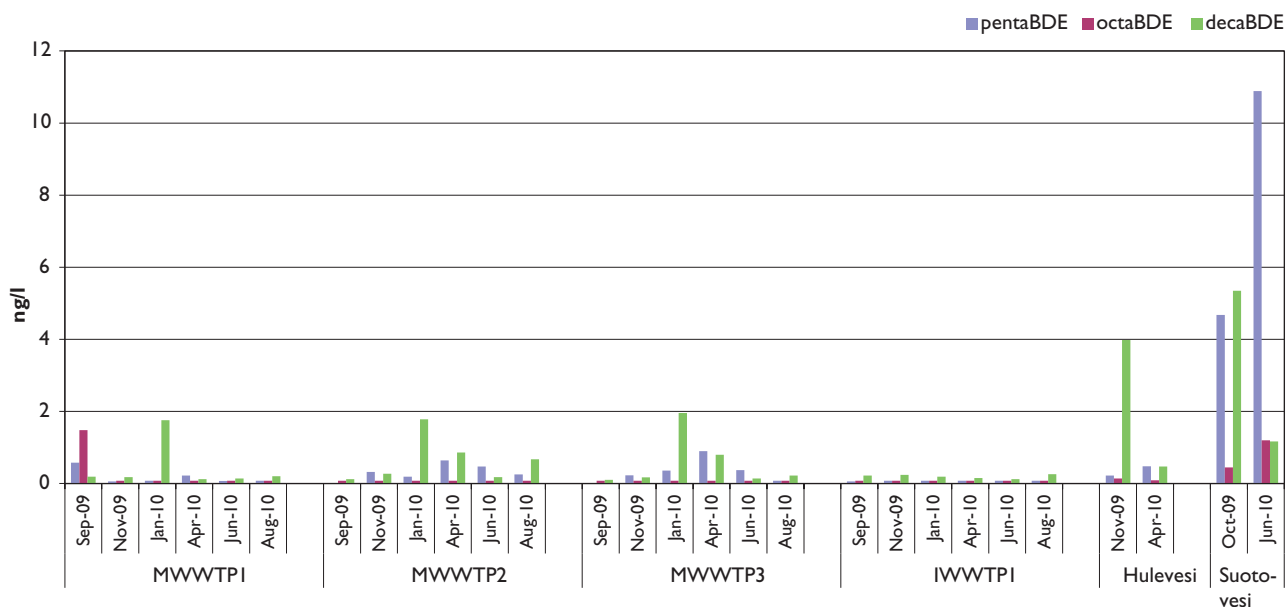
Taulukko 15. Klooriparafiinien vuosikeskiarvot ($\mu\text{g/l}$) jäte- ja hulevedessä.

	MWWTPI	MWWTP2	MWWTP3	IWWTPI	Storm water
SCCP	0,90	0,85	0,99	1,20	1,06
MCCP	2,30	2,55	2,37	2,48	1,71

Jätevesien ja huleveden klooriparafiinipitoisuuksien vuosikeskiarvot on esitetty taulukossa 15. Vuosikeskiarvopitoisuudet olivat 2,1–3 -kertaiset verrattuna AA-EQS (Taulukko 4). Lietteessä SCCP:a löytyi sekä tammikuun 2010 (11,6 mg/kg), että kesäkuun 2010 näytteestä (4,90 mg/kg). MCCP:a löytyi vain kesäkuun 2010 näytteestä (2,35 mg/kg).

Bromatut palonestoaineet

Bromatuista difenylieettereistä dekaBDE:tä havaittiin useimmissa jätevesinäytteissä. Kunnallisissa jätevesissä korkeimmat pitoisuudet mitattiin tammikuun 2010 näytteistä (Kuva 16). MWWTP1:n jätevedessä octaBDE oli pääkongeneeri syyskuussa 2009. Hulevedessä ja kaatopaikan suotovedessä penta-, okta- ja dekaBDE löytyi molempien näytteenottokertojen näytteissä. Hulevedessä dekaBDE oli vallitseva. Lokakuussa 2009 kaatopaikan suotovedessä oli lähes yhtä paljon penta- ja deca-BDE:ä, kun taas kesäkuussa 2010 pentaBDE:ä oli eniten. MWWTP1:n jätevedessä ja kaatopaikan suotovedessä esiintyi myös pieniä määriä kahta muuta BDE-kongeneeriä, BDE-66 ja BDE-85 (Liitteet B ja G, kansallisen raportin englanninkielinen versio (www.cohiba-project.net)). Kaatopaikan suotovedessä oli myös BDE-17.



Kuva 16. Jätevesien, huleveden ja kaatopaikan suotoveden PBDE-pitoisuudet (ng/l).

PBDE:n vuosikeskiarvot on esitetty taulukossa 16. Ympäristölaatumormi koskee yhdisteiden nro 28, 47, 99, 100, 153 ja 154 summaa, ja ainoastaan pentaBDE on yksilöity vaaralliseksi prioriteettiaineeksi. AA-EQS-arvo pentaBDE:lle (0,2 ng/l) ylittyi kahden kunnallisen puhdistamon näytteissä sekä hulevedessä (Taulukko 16.).

Lietteessä decaBDE:n pitoisuus oli suurin, mutta myös penta- and octaBDE:a löytyi (Taulukko 17.). Lietteestä löytyi myös pieniä määriä kolmea muuta BDE-kongeneeriä; BDE-17, BDE-66 ja BDE-85 (Liite E kansallisen raportin englanninkielinen versio (www.cohiba-project.net).

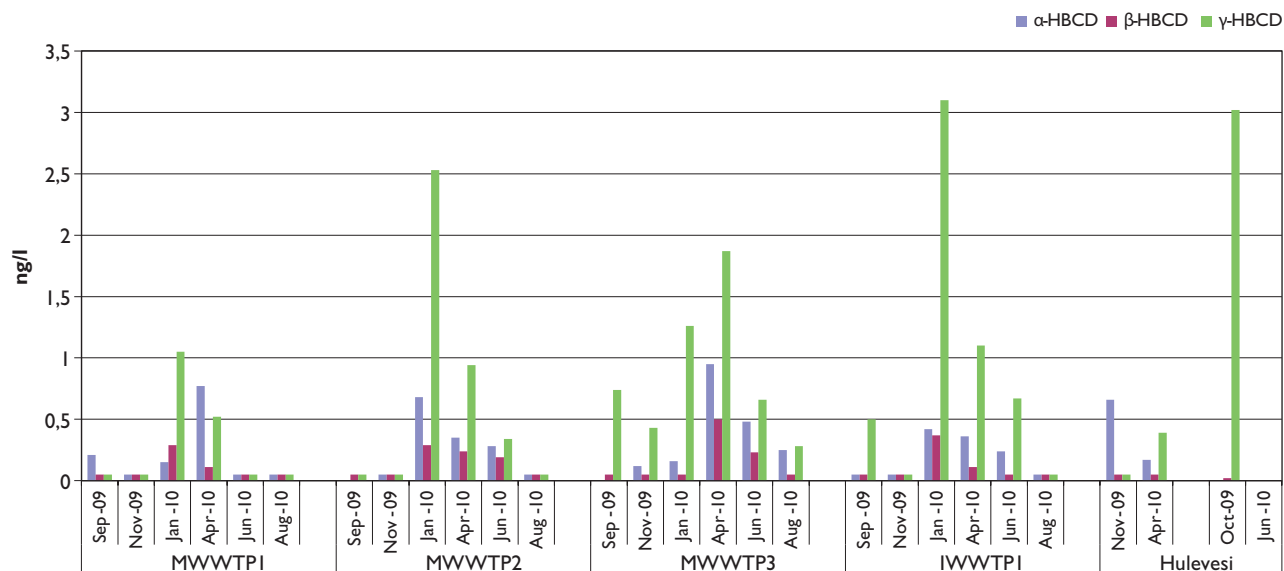
Taulukko 16. Polybromattujen difenyyliettereiden vuosikeskiarvot (ng/l) jäte- ja hulevedessä.

	MWWTP1	MWWTP2	MWWTP3	IWWTP1	Hulevesi
pentaBDE	0,18	0,34	0,34	0,07	0,35
octaBDE	0,31	0,08	0,08	0,08	0,12
decaBDE	0,43	0,65	0,57	0,20	2,23

Taulukko 17. Penta-, octa- ja decaBDE-pitoisuudet lietteessä (µg/kg).

	pentaBDE	octaBDE	decaBDE
Tammik.-10	62	2,3	500
Kesäk.-10	54	2,5	600

Heksabromosyklododekaaneja (HBCDt) löytyi kaikista näytetyypeistä (Kuva 17). Kolmesta analysoidusta isomeeristä (α , β , γ) valtaosassa näytteitä γ -HBCD oli vallitseva isomeeri. Jätevesissä korkeimmat pitoisuudet havaittiin tammikuussa ja huhtikuussa 2010. Suotovedessä, lokakuussa 2009, vallitseva isomeeri oli α -HBCD, mutta huhtikuussa 2010 γ -HBCD. Kaatopaikan suotovedessä vallitseva isomeeri oli γ -HBCD. Lietteessä γ -HBCD oli vallitseva isomeeri, mutta myös α - ja β -isomeerejä löytyi (Taulukko 18.).



Kuva 17. Jätevesien, huleveden ja kaatopaikan suotoveden HBCD-pitoisuudet (ng/l).

Taulukko 18. Lietteen HBCD-pitoisuudet ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD
Tammik.-10	2,6	3,1	10,7
Kesäk.-10	9,8	nd	116,7

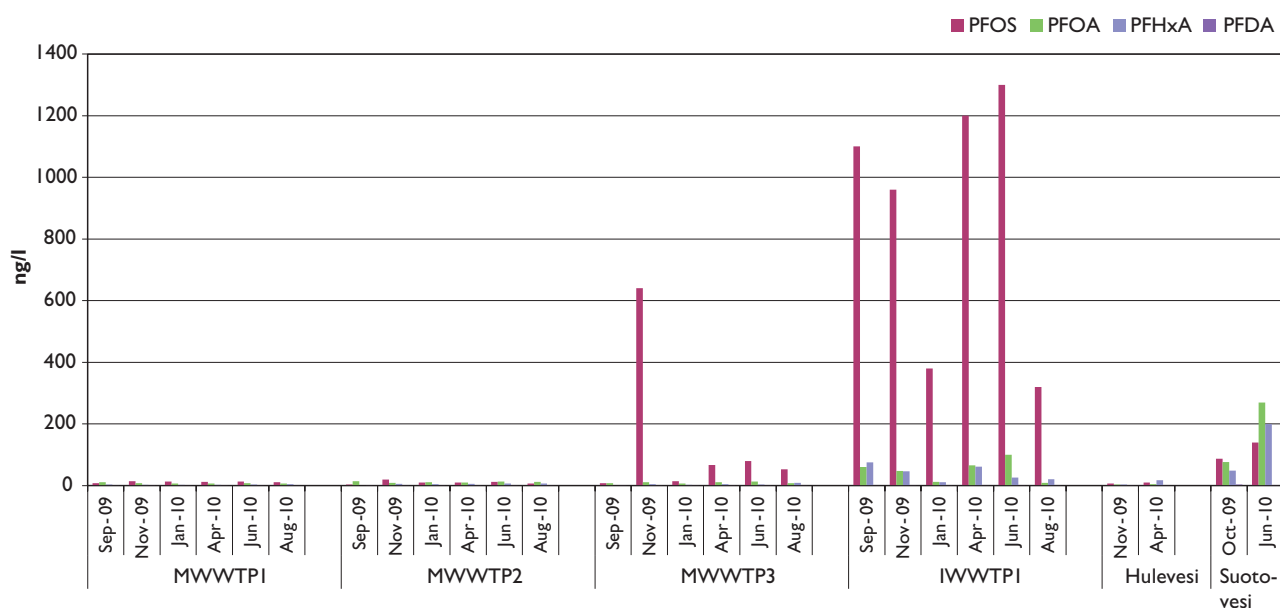
Bromatuista palonestoaineista HBCD summa AA-EQS (0,8 ng/l) ylittyi kahdella kunnallisella puhdistamolla ja teollisuuslaitoksella (ks. taulukko 19.).

Taulukko 19. HBCD:n vuosikeskiarvot jäte- ja hulevedessä (ng/l).

	MWWTPI	MWWTP2	MWWTP3	IWWTPI	Hulevesi
α -HBCD	0,21	0,28	0,43	0,20	0,42
β -HBCD	0,10	0,15	0,16	0,11	0,05
γ -HBCD	0,30	0,66	0,87	0,91	0,22
SUMMA	0,61	1,08	1,46	1,22	0,69

Perfluoratut yhdisteet

Perfluorattuja yhdisteitä (PFOS, PFOA, PFHxA, PFDA) löydettiin kaikista näytteistä. Korkeimmat pitoisuudet mitattiin MWWTP3:n ja IWWTP1:n lähteivistä jätevesistä ja kaatopaikan suotovedestä (Kuva 18). Näistä yhdisteistä oli eniten perfluorioktaanisulfonaattia (PFOS). PFOS-pitoisuus oli korkein IWWTP1:n jätevedessä, jossa oli myös kohtuullisia määriä (muihin näytteisiin verrattuna silti suuria) PFOA:a ja PFHxA:a sekä pieniä määriä PFDA:a. Suurimmat pitoisuudet PFOA:a ja PFHxA:a mitattiin kaatopaikan suotovedestä.



Kuva 18. Jätevesien huleveden ja kaatopaikan suotoveden perfluoriyhdisteiden pitoisuudet (ng/l).

Perfluoratuista yhdisteistä PFOS:n AA-EQS-arvo (luonnos, 0,13 ng/l) ylittyi 14–1350-kertaisesti (Taulukko 20). Suurimmat ylitykset havaittiin teollisuusjätevedenpuhdistamon näytteissä (IWWTP1), joissa pitoisuudet olivat jopa suotoveden pitoisuuksia korkeammat.

Taulukko 20. Perfluorattujen yhdisteiden vuosikeskiarvot (ng/l) jäte- ja hulevedessä.

	MWWTPI	MWWTP2	MWWTP3	IWWTPI	Hulevesi
PFOS	12	10	144	877	8,2
PFOA	8,0	12	9,9	49	4,3
PFHxA	3,4	6,2	4,7	40	10
PFDA	0,47	0,95	0,85	1,0	0,43

Teollisuuslaitoksen IWWTP2:n tiedetään käyttävän PFOS:ia ja täällä jäteveden PFOS pitoisuudet vaihtelivat 1 400 µg/l ja 18 000 µg/l välillä (Taulukko 21). PFOS:n pitoisuudet olivat niin suuret, että ne häiritsivät muiden perfluorattujen yhdisteiden määrittämiä. Nämä jätevedet johdetaan kunnalliselle jätevedenpuhdistamolle (MWWTP3).

Taulukko 21. IWWTP2:n jäteveden perfluorattujen yhdisteiden pitoisuudet (µg/l).

	PFOS	PFOA	PFHxA	PFDA
Marrask.-09	5 600	0,027	0,009	-
Maalisk.-10	6 500	-	-	-
Huhtik.-10	18 000	-	-	-
Syysk.-10	1 400	-	-	-

Lietteestä löytyi kaikkia perfluoriyhdisteitä (Taulukko 22). PFOS oli selvästi vallitseva ja muiden tutkittujen perfluoriyhdisteiden pitoisuudet olivat keskenään samaa suuruusluokkaa.

Taulukko 22. Lietteen perfluoriyhdisteiden pitoisuudet (µg/kg).

	PFOS	PFOA	PFHxA	PFDA
Tammik.-10	16	0,9	0,4	1,0
Kesäk.-10	110	0,6	0,7	0,7

5 Biotestit

Projektiin osallistuneiden laboratorioiden biotestimenetelmistä (akuutit) ja tulosten vertailtavuudesta saa lisätietoa projektin yhteydessä tehdyn vertailukokeen (ring-test) raportista (www.cohiba-project.net).

Projektihakemuksen mukaan *Vibrio fischeri* valobakteeritesti, *Daphnia magna* akuutti toksisuustesti ja viherlevän kasvun estymistesti olivat pakollisia kaikille osallistuville osapuolille. Testeihin laboratoriot käyttivät omia standardoituja ja validoituja testausmenetelmiään. Tulokset laskettiin inhibitiiona ja EC50-arvoina.

Valobakteeritesti tehtiin ISO 11348-3 standardin ja valmistajan ohjeiden mukaisesti käyttäen pakastekuivattuja valobakteereita, (NRRL B-11177) ja BioTox reagensseja (Aboatox, Suomi). Bakteerit altistettiin tutkittaville näytteille 30 min ajan ja näytteiden ja kontrollien valon tuottoa verrattiin keskenään tuloksia laskettaessa. Vertailukemikaaleina käytettiin 3,5-dikloorifenolia (DCP) ja kaliumdikromaattia.

Valobakteeritesti on yksi yleisimmistä jätevesien myrkyllisyyden arviointiin käytetyistä testeistä. Tämä menetelmä soveltuu monenlaisten vesinäytteiden; mm. pinta- ja pohjavesien, jätevesien, vesiuutteiden ja suotovesien testaukseen.

Vesikirpun (*Daphnia magna*) akuutti myrkyllisyystesti tehtiin standardin, ISO 6341, mukaisesti. Standardin mukaan vesikirppuja (*Daphnia magna*, Straus, *Cladocera*, *Crustacea*) altistetaan 24-h ja 48-h tunnin ajan testattavissa näytteissä.

Levätestit tehtiin mukaillen ISO 8692 standardia. Tämä standardi määrittelee menetelmän jonka avulla testataan vesi- tai jätevesinäytteissä olevien aineiden myrkyllisyyttä (kasvun estyminen) yksisoluiselle viherlevälle. Nopea jätevesien seulontatesti on esitetty standardin liitteessä A.

Hakemuksessa suositeltiin, että jätevesien mahdollisten haittavaikutusten osoittamiseen osallistujat testaisivat näytteet myös laboratorioissaan käytössä olevien validoitujen pitkäaikaisia vaikutuksia osoittavien biotestien avulla.

Jätevesien pitempiaikaisten (kroonisia) vaikutusten osoittamiseksi SYKEN laboratoriossa käytettiin seeprakalan mäti-poikastestiä (ISO 12890), pitkäaikaista *Daphnia magna*-lisäntymistestiä (ISO 10706) ja *Lemna minor*-testiä (muunnelma ISO standardista, ISO 20079). Näytteiden perimämyrkyllisyyden osoittamiseen käytettiin umutestiä (ISO 13829). Vierasaine-ainevaihdutaa ja hormonaalisia vaikutuksia kuvaamaan käytettiin nk. biomarkkeritestejä (EROD analyysi (mukaihtu ISO/TS 23893-2) ja vitellogeninitesti (ISO standardi valmisteilla).

Lisäntymis- ja kutuaikana kalat ja vesieliöt ovat erityisen herkkiä haitallisten aineiden vaikutuksille. Myrkyllisyyden osoittaminen eläinten varhaisille kehitysvaiheille kuvaa herkemmin haittavaikutuksia kuin aikuisille tehty akuutti myrkyllisyystesti. Kuitenkin vain testien, joihin sisältyvät kaikki elinvaiheet, voidaan katsoa antavan täsmällisimmän kuvan aineiden kroonisista vaikutuksista. Euroopassa eniten mäti-poikastesteissä käytetty makean veden kalan on seeprakala *Danio rerio* (Hamilton-Buchanan) ja selkärangattomien pitkäaikaisissa lisäntymiskokeissa *Daphnia magna* vesikirppu (*Daphnia magna* Straus, *Cladocera*, *Crustacea*).

Limaskat ovat nopeasti kasvavia vesikasveja, joita esiintyy laajalti luonnossa, trooppisista arktisille alueille. Pienen kokonsa ja helposti ravintoliuoksessa kasvatettavissa olevina, niitä on helppo käyttää laboratorioeliöinä. Etenkin pikkulimaska (*Lemna minor*) on yleisesti käytetty laji. Pikkulimaskan kasvunestymistestissä haittavaikutuksia voidaan osoittaa määrittämällä lehtien lukumäärää, laskemalla niiden pinta-ala.

Parhaiten tunnettuja ympäristössä esiintyviä hormoniaineenvaihduntaa häiritseviä aineita ovat ne, jotka matkivat estrogeenien vaikutuksia. Sekä *in vivo*- että *in vitro*-menetelmiä on kehitetty ja käytetty tunnistamaan kemikaalien ja jätevesien estrogeenivaikutuksia.

Runsasruskuaisia munia tuottavilla eläimillä kuten kaloilla naaraiden maksa tuottaa normaalisti mädin ruskuaisen esiasetta vitellogeninia. Tämä vitellogeninin tuotto on estrogeenien säätelemää. Koirilla on myös vitellogenini geeni, mutta normaalisti niiden veren estrogeenipitoisuus on niin matala, ettei geenivaikutus ilmene. Jos koirat altistuvat estrogeeneille tai niiden kaltaisille aineille, kalojen maksa alkaa tuottaa tätä ruskuaisproteiinin esiasetta. Koiraskalojen tuoreina eristettyjä maksasoluja on jo pitkään käytetty kemikaalien ja jätevesien estrogeenivaikutusten osoittamiseen *in vitro*.

Kalojen vierasaine-aineenvaihduntaentsyymien aktiivisuuksia mittaamalla voidaan osoittaa ympäristössä esiintyvien haitta-aineiden vaikutuksia ennakoivasti ja täten saada tietoa altistumistasoista. Maksassa muokataan elimistölle vieraat samoin kuin omat rasvaliukoiset aineet vesiliukoiseksi ja helposti eritettäväksi. Tällä hetkellä yleinen tapa kuvata haitta-aineiden vaikutuksia kalan vierasaineaineenvaihduntaan on mitata kalan maksan etoksiresorufiini-O-de-etylaasin (EROD) aktiivisuutta.

Jätevesien genotoksisuuden määrittämiseen käytettiin umu-testiä (ISO 13829). Menetelmä perustuu genotoksisten aineiden kykyyn aiheuttaa *umuC* geenin expressoituminen. *UmuC* geeni on yksi SOS geeneistä, jotka ovat vastuussa DNA-vaurioiden korjaamisista. Testeissä käytettyyn *Salmonella* -bakteerikantaan (*Salmonella enterica* subsp. *enterica* TA1535, plasmid pSK1002) on liitetty *umuC-lacZ* geeni, jonka avulla genotoksisuus määritetään β -galaktosidaasientsyymien aktiivisuutena. Standardin mukaan näyte on genotoksinen, jos näytteen ja kontrollin β -galaktosidaasientsyymien aktiivisuuksien suhde on suurempi kuin 1,5. Joidenkin kemikaalien tiedetään tulevan genotoksisiksi, kun ne muuntuvat elävissä soluissa. Tätä ilmiötä selvitetään testissä käyttämällä entsyymivalmistetta, jossa on eläviä soluja vastaavat entsyymit (metabolinen aktivointi). Koska useat orgaaniset aineet ovat kertyviä, tutkittiin genotoksisuus myös konsentroiduista näytteistä.

6 Biotestien tulokset

Akuutit testit

Kunnallisten puhdistamoiden jätevesinäytteissä ei valobakteeritestillä toksisuutta ollut havaittavissa. Teollisuusjätevesissä sitä vastoin esiintyi jonkin verran toksisuutta. IWWTP1:n näytteistä lievää toksisuutta oli havaittavissa kerran, huhtikuussa 2010, jolloin inhibitio 80-prosenttisessa jätevedessä oli 13%. IWWTP2:n näytteet olivat kaikkein myrkyllisimpiä (Taulukko 23).

Taulukko 23. IWWTP2:n jäteveden akuuttien toksisuustestien tulokset.

	Levätesti	<i>Daphnia magna</i> -testi		Valobakteeritesti
Näytteenottoaika	EC50 (%)	testiaika, h	EC50, %	Inhibition, % at 80% test conc.
Marrask.-09	4	24 h	43	50
		48 h	32	
Maalisk.-10	ND	24 h	40	NT
		48 h	34	
Huhtik.-10	21	24 h	31	19
		48 h	31	
Heinäk.-10	11	24 h	36	ND
		48 h	34	

ND, ei määritetty; NT, ei myrkyllinen

Valobakteeritestiä on käytetty laajasti kemikaalien ja erilaisten vesinäytteiden myrkyllisyystestaukseen. Täydennettynä muilla testeille sen käyttö nopeana seulontatestinä on perusteltua, mutta saadut tulokset viittaavat siihen, että näiden eliöiden herkkyys ei ole kovin suuri. Koskien referenssiaineita testin herkkyys oli samaa tasoa kuin pikkulimaskalla.

Useimmissa tapauksissa vesikiripun EC50-arvo ei voitu laskea. Kuitenkin kunnallisen puhdistamon, MWWTP3:n, laimentamattomassa jätevedessä oli osoitettavissa lievää 24h myrkyllisyyttä sekä touko- että heinäkuussa 2009. Myös 48h-testissä, toukokuun 2009 laimentamattomassa näytteessä kuolleisuus oli 7 % ja heinäkuun näytteessä jopa EC50- arvo oli laskettavissa ja se oli 75 %. Heinäkuussa 2009 myös laimentamattomassa teollisuusjätevedessä, IWWTP1, vesikirppujen kuolleisuus oli 7 %. Testatuista näytteistä vesikirpulle myrkyllisimpiä olivat IWWTP2:n jätevedet, EC50-arvot vaihtelivat, sekä 24 h että 48 h testeissä 30 % ja 40 % välillä (Taulukko 23).

Levän kasvunestymistesti osoittautui akuuteista testeistä herkimmäksi (Taulukko 24.) Ajoittaista toksisuutta oli havaittavissa kaikkien puhdistamojen jätevesissä. IWWTP2:n jätevesinäytteille levän kasvunestymistesti oli vielä herkempi kuin vesikirpputesti (Taulukko 23), mutta on muistettava, että IWWTP2:n jätevedet johdetaan kunnalliselle jätevedenpuhdistamolle.

Taulukko 24. Levän kasvunestymistestien tulokset EC50 (%).

Näytteenottoaika	MWWTPI	MWWTP2	MWWTP3	IWWTPI
Toukok.-09	NT	NT	NT	NT
Heinäk.-09	77	79	NT	63
Syysk.-09	NT	64	NT	NT
Marrask.-09	NT	50	84	4
Tammik.-10	NT	NT	NT	89
Huhtik.-10	NT	NT	NT	NT

Kaatopaikan suotovedet olivat selvästi myrkyllisempiä kuin muut jätevedet (Taulukko 25.). Suotovesi oli puhdistamatonta ja johdetaan kunnalliselle puhdistamolle käsiteltäväksi. Kuten taulukosta 25 nähdään, toksisuus vaihteli melko paljon syksyn ja kesän näytteissä. Lokakuussa 2009 kaatopaikan suotovesi oli paljon laimeampia kuin kesäkuussa 2010.

Taulukko 25. Suotovesinäytteiden akuutit toksisuudet.

Näytteenottoaika	Levätesti	Daphnia magna-testi		Valobakteeritesti
	EC50 (%)	testiaika, h	EC50, %	EC50, %
Lokak.-09	85	24	NT*	NT**
Kesäk.-10	2	24	22	51

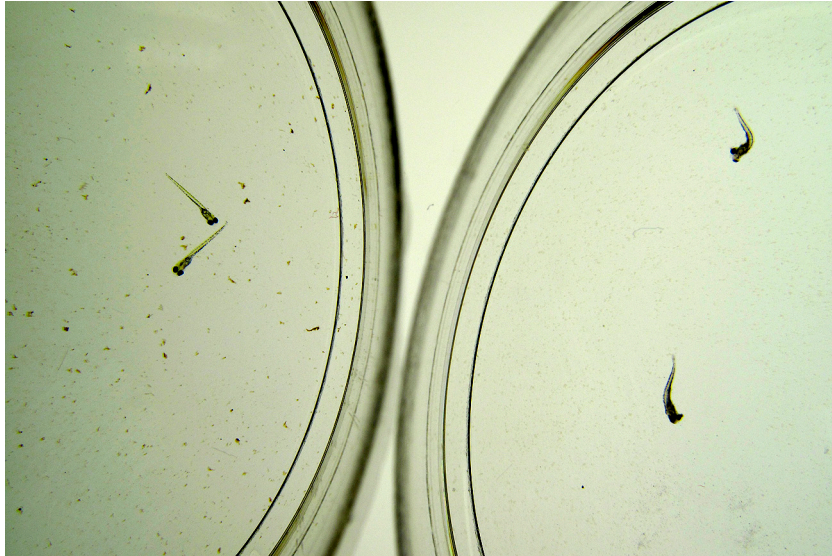
* = 7 %:n vaikutus laimentamattomassa jätevedessä
 ** = 6 % inhibitio 50 %:n testipitoisuudessa

Hulevesinäytteissä toksisuutta oli havaittavissa vain kesäkuun 2010 näytteessä. 80 %:ssa testipitoisuudessa levän kasvu estyi 33 %. Näytteenottoaikasta johtuen hulevesinäytteet sisälsivät myös muita valuma-alueen vesiä kuin pelkkää hulevettä.

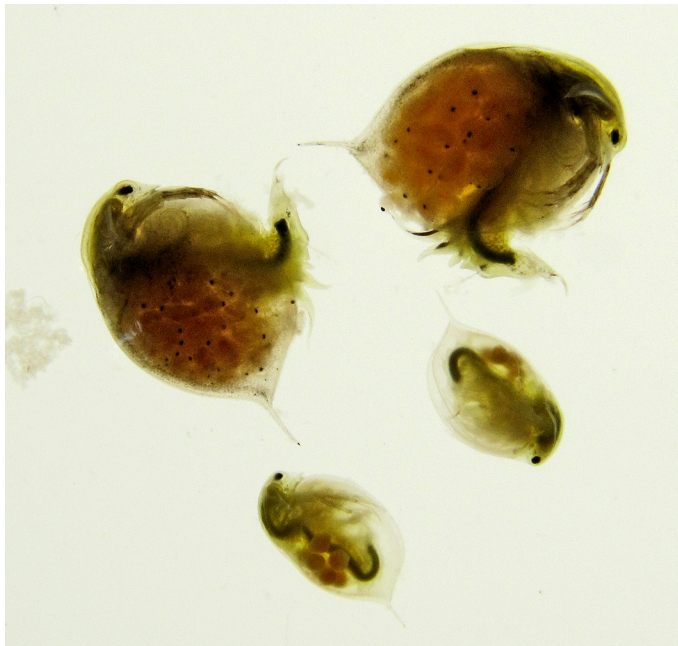
Pitkäaikaisvaikutukset

Kunnallisten puhdistamojen jätevedet eivät sanottavasti vaikuttaneet seeprakalan hedelmöityneisiin muniin tai kuoriutuneisiin poikasiin, samoin kuin eivät myöskään hulevedet. Teollisuusjätevesialtistuksissa mädin kuoriutumisaika oli jonkin verran lyhyempi kuin muissa altistuksissa. Lisäksi joitakin hermostollisia oireita (esim. epänormaalit uintiliikkeet) oli havaittavissa IWWTP2:n jätevedessä altistetuissa poikasissa. IWWTP1:n jätevedessä altistetuissa poikasissa oli havaittavissa myös jonkin verran morfologisia muutoksia (Valokuva 1). Kaatopaikan suotovesinäytteet sitä vastoin olivat myrkyllisiä molempina näytteenottokertoina. Syksynäytteessä 50 % laimennoksessa oli kokeen lopussa poikasista elossa 55 %. Kevätnäyte oli vielä myrkyllisempi; 1 prosenttisessa jätevedessä kokeen lopussa oli poikasista elossa 60 %.

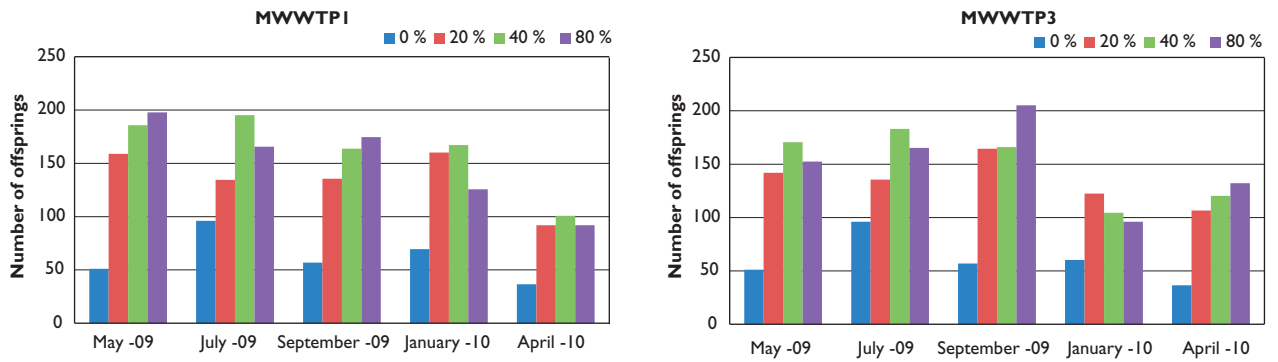
Vuodenaikaisvaihtelut näkyivät vesikirpun pitkäaikaistestien tuloksissa (Kuvat 19 ja 20). Poikasista syntyi talvella vähemmän kuin kesällä. Myös eri näytteenottoaikoina otettujen jätevesien laatu vaihteli. Yleisesti ottaen puhdistetuissa jätevesissä altistetut vesikirput tuottivat enemmän jälkeläisiä kuin kontrollivedessä altistetut (Valokuva 2).



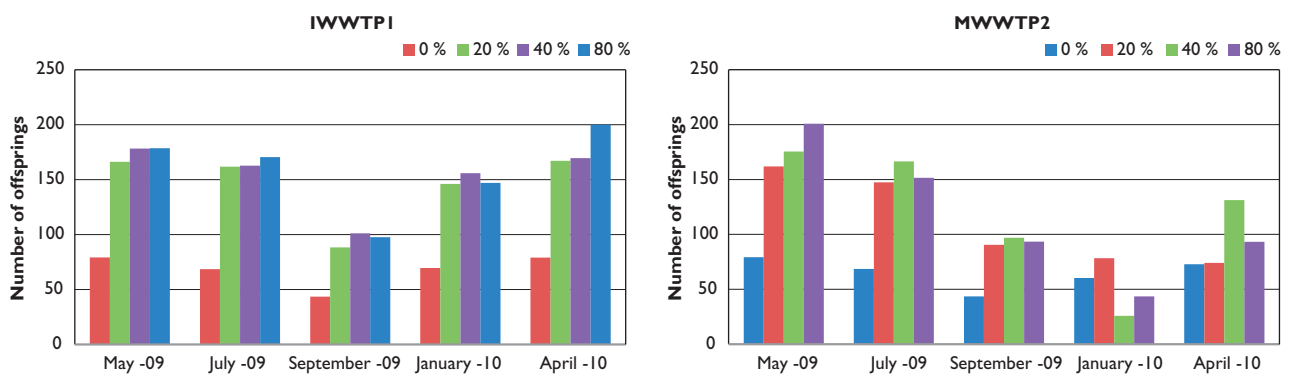
Valokuva 1. 12 päivän ikäisiä seeprakalan poikasia; vasemmalla kontrollikalat ja oikealla IWWTPI:n jätevedelle altistetut poikaset (Kuva: Timo Vänni, SYKE).



Valokuva 2. 21 päivän ikäisiä vesikirpun poikasia. Isommat ovat puhdistetussa jätevedessä altistettuja ja pienemmät kontrolleja. (Kuva: Timo Vänni, SYKE).



Kuva 19. Vesikirppujen poikastuotto kunnallisissa, MWWTP1:n ja MWWTP3:n jätevesinäytteissä.



Kuva 20. Vesikirppujen poikastuotto teollisuuslaitoksen, IWWTP1:n, ja kunnallisen jätevedenpuhdistamon, MWWTP2:n puhdistetuissa jätevesinäytteissä.

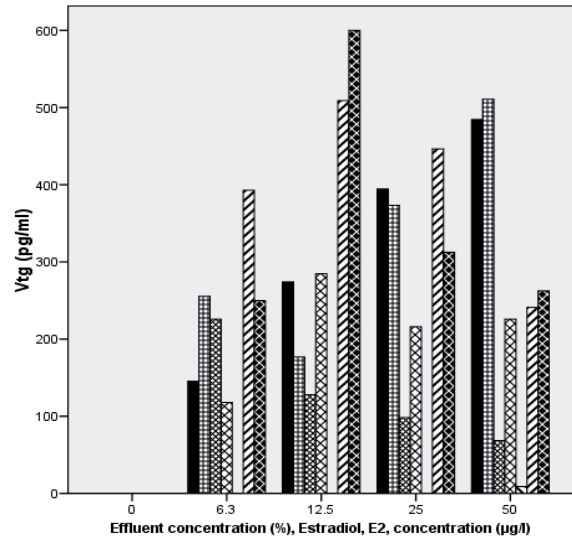
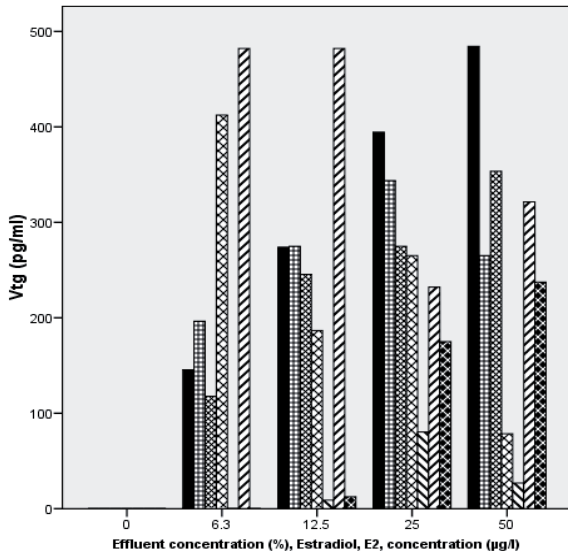
Pikkulimaskan kasvunestymistestissä vain yksi testatuista näytteistä, kesäkuun 2010, suotovesinäyte, oli myrkyllistä pikkulimaskalle. Näyte esti kasvin kasvun lähes täysin. Muilla näytteillä ei näyttänyt olevan merkittäviä haittavaikutuksia kasvuun, lukuun ottamatta hyvin vähäistä satunnaista inhibitiota. IWWTP:n näytteitä ei testattu tällä testillä.

On tunnettua, että eläinkokeisiin verrattuina, kasvitestit eivät ole yhtä herkkiä myrkyille, mistä syystä, ei ole yllättävää, että puhdistetut jätevedet aiheuttivat vain vähäisiä vaikutuksia.

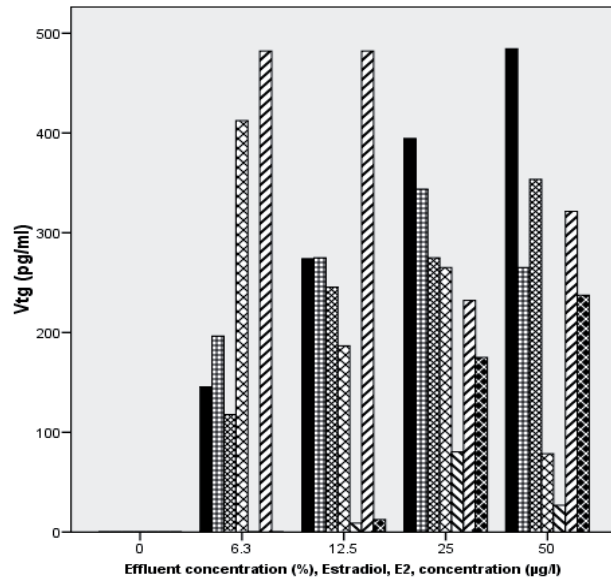
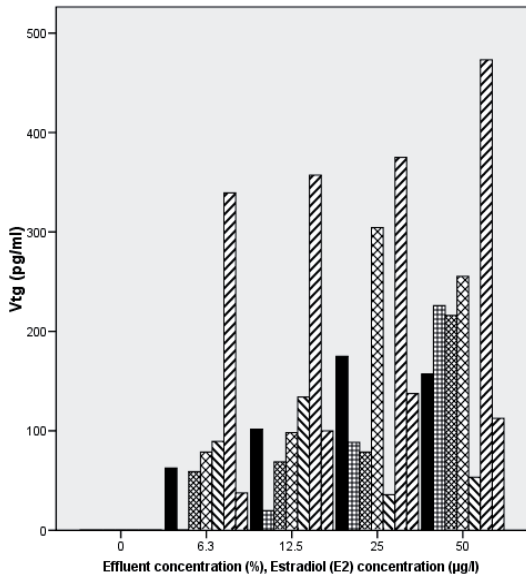
Kaikki testatut jätevesinäytteet indusoivat kalan maksasoluja tuottamaan vitellogeniä jo testi-laimennuksessa 6,3 % (Kuvat 21 - 24.). Kunnallisten ja teollisuuslaitosten jätevedenpuhdistamoiden jätevedet indusoivat maksasoluja enemmän kuin vertailuaineena käytetty 17 β -estradioli. Myös hulevesi ja kaatopaikan suotovesi indusoivat maksasoluja tuottamaan vitellogeniä, mutta vähäisemmässä määrin kuin puhdistamoiden jätevesinäytteet (Kuva 23.)

Samoin kuin akuuttien toksisuustestien tuloksissa myös *in vitro*-testien tuloksissa näkyivät jätevesien laadun vaihtelut eri näytteenotokertoina.

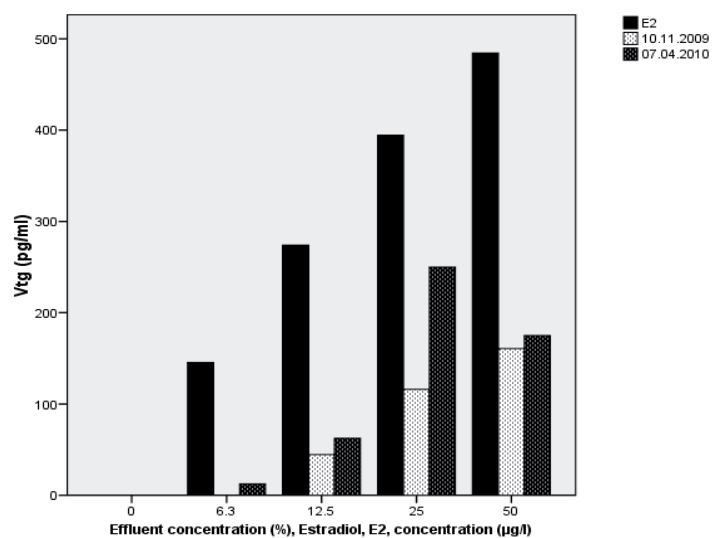
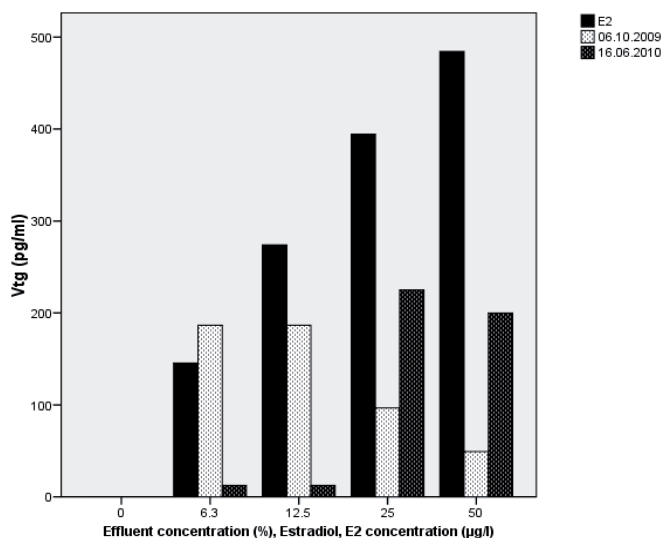
Koiraskalan maksasolujen tuottama vitellogeni osoitti selvästi jätevesien sisältäneen joko estrogeeneja tai niiden kaltaisia aineita. Korkeimmissa jätevesipitoisuuksissa havaittu vitellogeninipitoisuuden lasku oli osoitus näytteiden myrkyllisyydestä altistetuille maksasoluille.



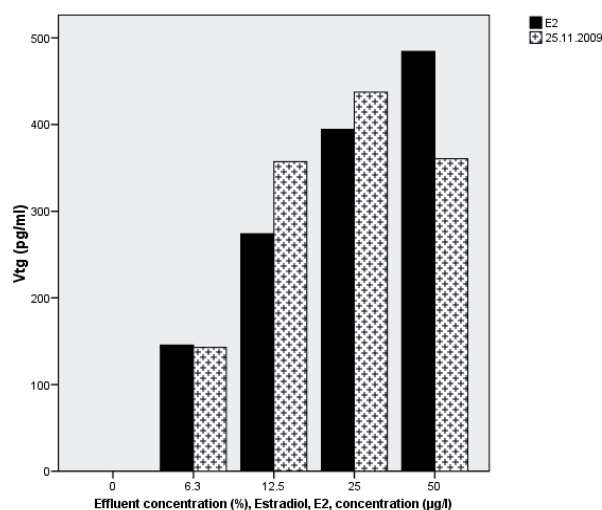
Kuva 21. MWWTP1:n (vasemmalla) ja MWWTP2:n (oikealla) puhdistetuissa jätevesissä altistettujen kalan maksasolujen tuottaman vitellogeninin määrä (pg/ml). E2 (estradioli-17 β), positiivinen kontrolli.



Kuva 22. MWWTP3:n (vasemmalla) ja IWWTP1:n (oikealla) puhdistetuissa jätevesissä altistettujen kalan maksasolujen tuottaman vitellogeninin määrä (pg/ml). E2 (estradioli-17 β), positiivinen kontrolli.



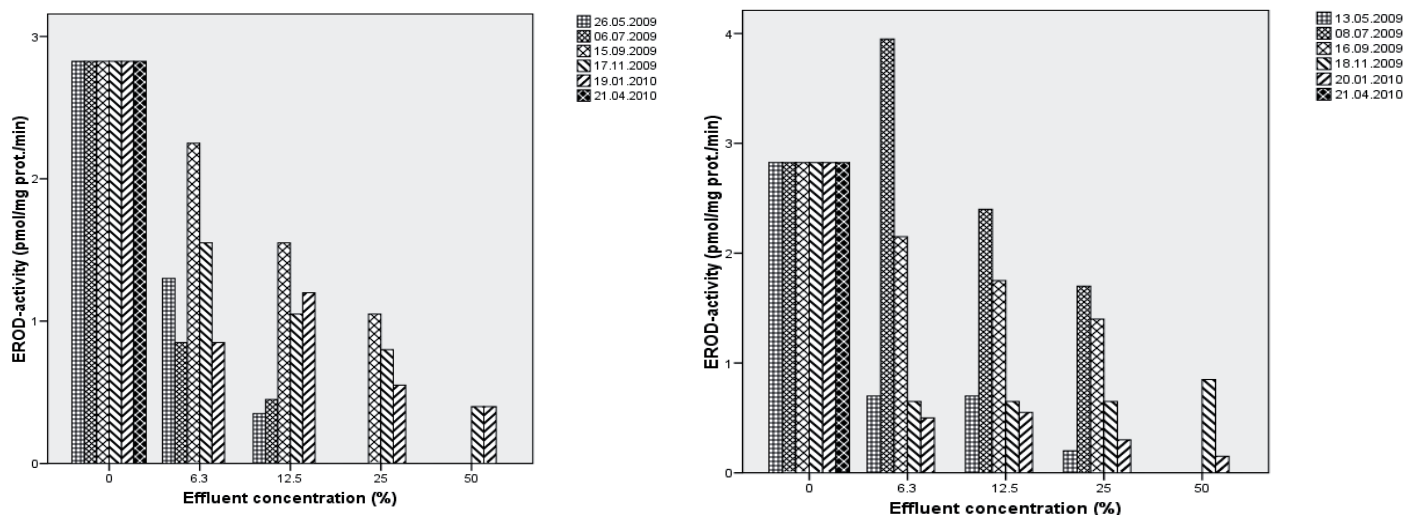
Kuva 23. Kaatopaikan suotovedessä (vasemmalla), hulevedessä (oikealla) altistettujen kalan maksasolujen tuottaman vitellogeninin määrä (pg/ml). E2 (estradioli-17β), positiivinen kontrolli.



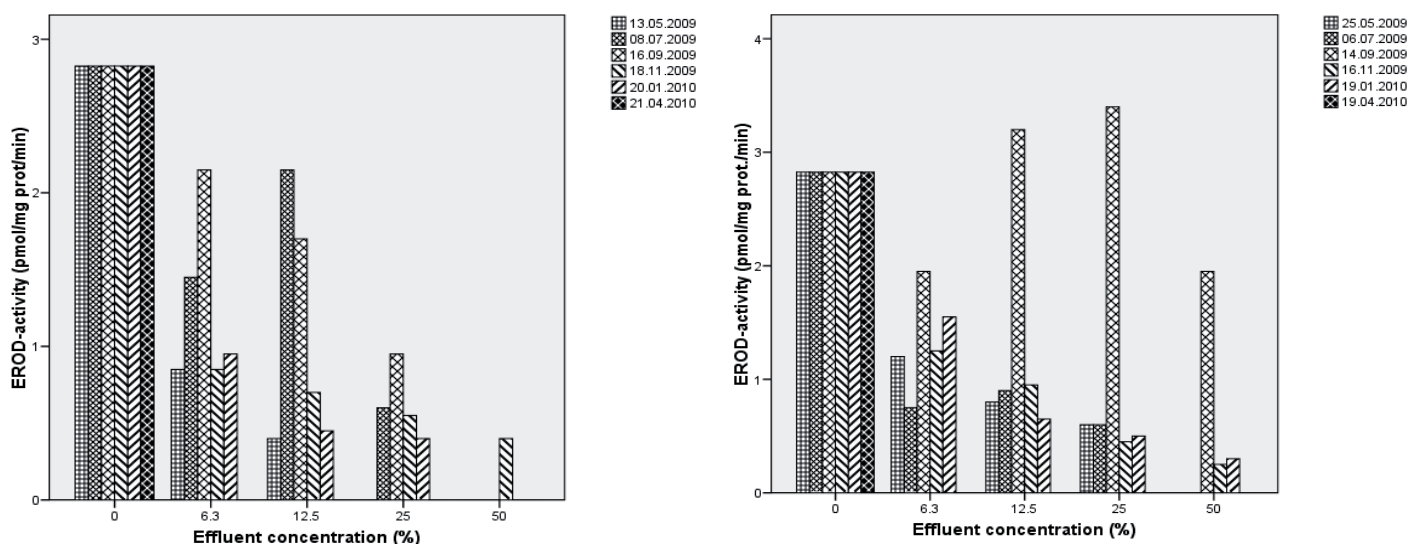
Kuva 24. IWWTP2:n jätevedessä altistettujen kalan maksasolujen tuottaman vitellogeninin määrä (pg/ml). E2 (estradioli-17β), positiivinen kontrolli.

Jätevesien laatu vaihtelut näkyivät myös maksasolujen EROD-aktiivisuustesteissä. Suurimmaksi osaksi jo 6,3 %:n laimennoksissa testatut näytteet inhiboivat maksasolujen EROD-aktiivisuutta (Kuvat 25 - 28). Entsyymiaktiivisuuden nousua havaittiin vain muutaman kerran (MWWTP2 ja IWWTP1).

Merkittävä kalan maksan EROD-aktiivisuuden nousu tai lasku voi olla osoitus haitallisille aineille altistumisesta. Niin kauan kuin vieraita aineita metaboloivia entsyymejä on tarpeeksi ja toimivat, elimistö pyrkii poistamaan haitta-aineita. Jos haitta-aineet alkavat estää entsyymitoimintoja, aineet alkavat kertyä elimistöön, mikä lopulta saattaa johtaa jopa yksilön kuolemaan. Tuloksissa havaittu EROD-aktiivisuuden lasku on osoitus puhdistettujen jätevesien myrkyllisyydestä ja niiden sisältämistä elimistölle haitallisista aineista.

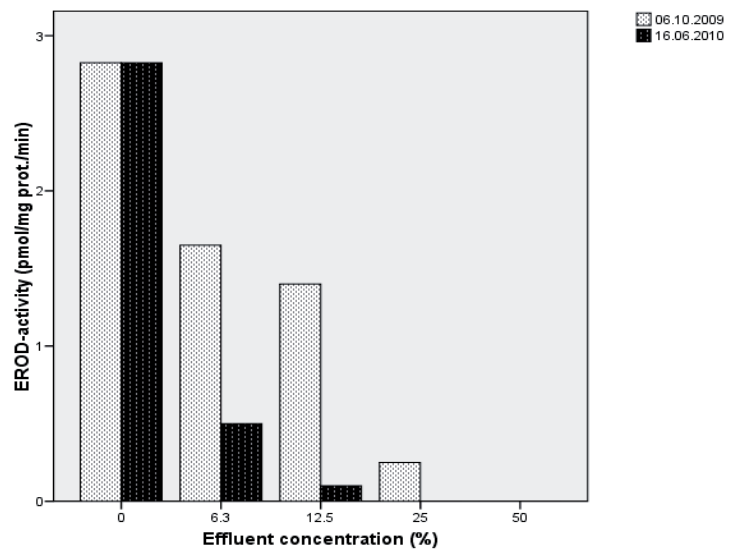
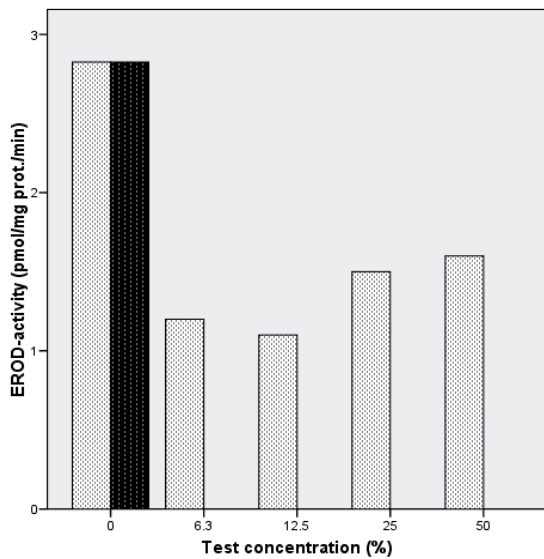


Kuva 25. MWWTP1:n (vasemmalla) ja MWWTP2:n (oikealla) puhdistetuissa jätevesissä altistettujen kalan maksasolujen EROD-aktiivisuus (pmol x mg prot⁻¹ x min⁻¹).

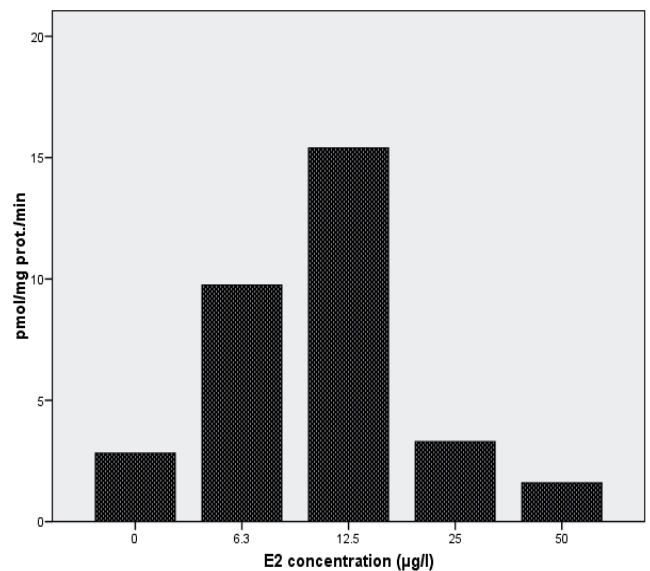
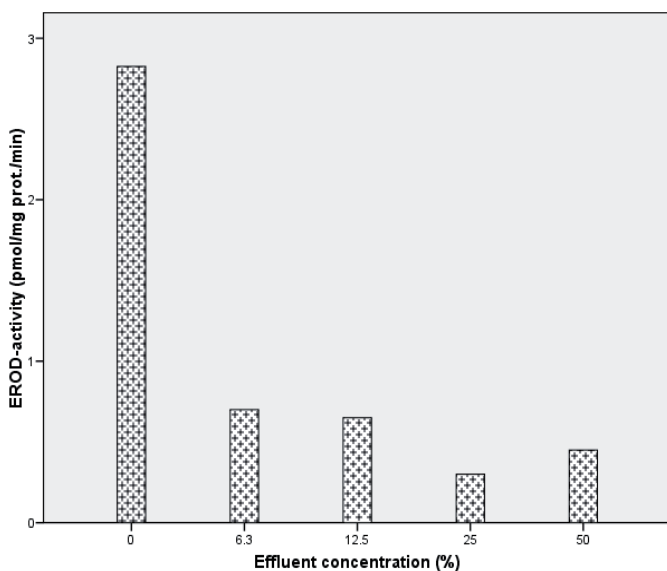


Kuva 26. MWWTP3:n (vasemmalla) ja IWWTP1:n (oikealla) puhdistetuissa jätevesissä altistettujen kalan maksasolujen EROD-aktiivisuus (pmol x mg prot⁻¹ x min⁻¹).

Kun käsittelemättömien näytteiden genotoksisuutta määritettiin umu-testillä, ei vaikutuksia havaittu metabolisen aktiivoinnin jälkeen tai ilman sitä. Kun testit tehtiin 30 -kertaisesti konsentroiduilla näytteillä, positiivisia tuloksia havaittiin MWWTP1:n, MWWTP2:n ja IWWTP1:n puhdistetuissa jätevesissä. Muiden näytteenottopaikkojen näytteet eivät konsentroidin jälkeenkään osoittaneet genotoksisuutta. Konsentroiduilla näytteillä saadut positiiviset tulokset ovat osoitus siitä riskistä, että nämä näytteet sisältävät aineita, jotka kertyessään voivat aiheuttaa haittavaikutuksia vesieläimille.



Kuva 27. Hulevedessä (vasemmalla) ja kaatopaikan suotovedessä (oikealla) altistettujen kalan maksasolujen EROD-aktiivisuus ($\text{pmol} \times \text{mg} \text{prot}^{-1} \times \text{min}^{-1}$).



Kuva 28. IWWTP2:n jätevedessä (vasemmalla) ja estradiolissa (oikealla) altistettujen kalan maksasolujen EROD-aktiivisuus ($\text{pmol} \times \text{mg} \text{prot}^{-1} \times \text{min}^{-1}$).

Yhdisteen kertyvän ominaisuuden ei tarvitse olla kovin voimakasta, sillä jotkut MWWTP2:n näytteistä; syyskuu 2009 ja huhtikuu 2010, osoittivat testeissä genotoksisuutta, kun konsentroidu näyte oli laimennettu 1:6. Tämä tarkoittaa, että viisinkertainen kertyminen eliöön olisi saattanut jo johtaa haittavaikutuksiin siinä. Monien orgaanisten aineiden bioakkumulaatiokerroin (eliöpitoisuuden suhde ympäristöpitoisuuteen) on usein tuhansien suuruusluokkaa.

7 Tulosten tarkastelu

Jätevesistä määritettyjen fysikaalis-kemiallisten vedenlaatumuuttujien arvot olivat lähes samaa tasoa niin kunnallisten kuin teollisuuslaitoksen puhdistetuissa jätevesissä. Viipymäaika kunnallisilla puhdistamoilla oli melko lyhyt, noin 14 - 24 h. Teollisuuslaitoksella (IWWTP1) keskimääräinen viipymäaika oli huomattavasti pitempi, noin 6 - 8 d.

Jätevesien laadun vuodenaikaisvaihtelu näkyi kaikilla jätevedenpuhdistamoilla. Jäteveden kokonaisvirtaama oli suurimmillaan syksyisin ja keväisin, jolloin haihtuminen on vähäistä ja lumen sulamis- ja muodostumisvedet lisäävät virtaamia. Fysikaalis-kemiallisten muuttujien vuotuiset keskiarvot olivat laitosten lupaehtojen mukaiset, mutta vaihteluvälit olivat melko suuret. Lupa-arvojen ylityksiä ei havaittu COHIBA-projektin näytteissä. Suurten vaihteluvälien vuoksi säännöllisesti otettujen näytteiden tutkiminen helpottaisi myös biologisten vaikutusten kartoitusta, minkä vuoksi myös biologista testausta tulisi tehdä säännöllisesti.

Kaatopaikan suotovesinäytteistä mitattujen perussuureiden sekä useampien tutkittujen aineiden pitoisuudet olivat paljon suuremmat kuin jätevesistä mitatuissa näytteissä. Kaatopaikan suotovesinäytteet otettiin vain kahdesti koko hankkeen aikana. Näissä kahdessa näytteessä mitatuissa pitoisuuksissa oli suuret erot, lokakuussa 2009 jätevesi oli huomattavasti laimeampaa kuin kesäkuussa 2010, koska sademäärä oli suurempi syksyllä. Suotovedet johdetaan kunnalliselle jätevedenpuhdistamolle käsiteltäviksi.

Tässä tarkastelussa tutkittuja haitta-ainepitoisuuksia on verrattu EQS-arvoihin, koska jäte- ja hulevesille ei ole asetettu yleisiä raja-arvoja kyseisille aineille. Sen tähden laimenemiskertoimia tai muita ympäristöolosuhteita (vastaanottavan vesistön vedenlaatu) ei voida ottaa huomioon. Koska kyseessä on pysyviä ja biokertyviä aineita, jotka vaikuttavat jo pienissä pitoisuuksissa, tällainen menettely voidaan katsoa perustelluksi. Monissa aineryhmissä AA-EQS-arvot ylittyivät, ja eräissä jopa moninkertaisesti kuten endosulfaanilla sekä perfluoratuilla yhdisteillä. Yllättävää oli, että endosulfaania, joka on EU:ssa kielletty, ylipäänsä havaittiin. Tuloksia tarkasteltaessa tulisi huomioida, että samassa vesinäytteessä saattoi samanaikaisesti ylittyä useamman aineen EQS-arvot. Tämä korostaa jätevesien puhdistuksen tehostamistarvetta haitallisten aineiden vähentämiseksi. Nykyisiä puhdistusmenetelmiä ei ole alun perin suunniteltu poistamaan jätevesistä haitallisia aineita, vaan niiden tarkoitus on pääasiassa vähentää jätevesien kiintoaine- ja ravinnekuormaa. Puhdistettujen jätevesien sisältämien pysyvien ja biokertyvien aineiden pitoisuuksien ylittäessä toistuvasti luonnonvesille annetut EQS-arvot, tulisi jäteveden jatkokäsittelyyn kiinnittää huomiota. Vähennystoimet voitaisiin joko kohdentaa suoraan haitallisten aineiden mahdollisiin päästölähteisiin erilaisin rajoituksin tai kielloin, tai sitten kohdentaa jatkotoimet itse puhdistamolle.

Joidenkin aineiden pitoisuudet hulevedessä olivat samaa suuruusluokkaa kuin pitoisuudet kunnallisissa jätevesissä; Cd, Hg, BPA, 4-NP, MCCP, deka-BDE ja α -HBCD. Vaikka hulevesinäytteiden lukumäärä oli vähäinen, tulos on merkittävä, sillä hulevedet päätyvät usein sellaisenaan vesistöön. Hulevesien haitallisten aineiden pitoisuuksien ylittäessä EQS-arvot, tulisi hulevesien käsittelyyn kiinnittää enemmän huomiota. Kaupungeissa osa hulevesistä on yleensä johdettu yhteisviemäröinnillä puhdistamoille, mutta kapasiteetin rajallisuudesta johtuen valtaosa hulevesistä päätyy suoraan pien- tai rantavesiin.

Lyhytaikaiset myrkyllisyystestit osoittivat jätevesien olleen ajoittain akuutisti toksisia testieliöille. Tulokset ovat tulkittavissa COHIBA WP3 yhteistyökumppaneiden kanssa laadittujen toksisuusraja-arvosuositusten (WEA suositusten) mukaisesti. Jätevesien toksisuustestisuositukset laadittiin HELCOM:in käyttöön. (Suositukset löytyvät osoitteesta www.cohiba-project.net.) Ehdotetut raja-arvot akuutille toksisuudelle olivat seuraavat: 30%:n inhibitio levän kasvunestymistestissä 80%:ssa testipitoisuudessa, 20% liikkumattomuus *Daphnia magna* akuutissa toksisuustestissä 95% testipitoisuudessa (48 h altistus), ja 30% inhibitio 30 min valobakteeritestissä 80% testipitoisuudessa. Näiden ehdotettujen raja-arvojen perusteella vaikutukset olivat riittävän vahvoja edellyttämään jatkotoimenpiteitä tulosten varmentamiseksi.

Pitkäaikaisilla biologisilla testeillä pyritään selvittämään haittavaikutuksia eliöiden herkkiin kehitysvaiheisiin. Esimerkiksi lisääntymisaikanaan vesieläimet ovat erittäin herkkiä vieraille haitallisille aineille. Joissakin tutkituissa jätevesissä seeprakalan munien tai kuoriutuneiden poikasten kuolleisuus ylitti ehdotetun raja-arvon, joka laimentamattomassa jätevedessä on 40 %. Vaikutuksia eliöiden lisääntymiseen oli osoitettavissa myös vesikirpun pitkäaikaistestillä. Altistetut vesikirput olivat suurempia ja ne tuottivat enemmän jälkeläisiä kuin kontrolliryhmän vesikirput, mikä saattaa johtua jätevesien hormonaalisista vaikutuksista. Vitellogeninitestin tulokset vahvistivat jätevesien estrogeenisuuden ja tulosten perusteella kaikki jätevedet, varsinkin kunnalliset jätevedet olivat hyvin estrogeenisia. Aikaisemmissa tutkimuksissa on osoitettu, että jätevedet voidaan muuttaa kalojen sukupuolisuhdetta ja aiheuttaa kalapopulaation femininisoitumisen (Nakari, 2004, *Environ. Toxicol.* 19, 207-215.).

Vaikka tässä projektissa ei tehty varsinaisia kertymiskokeita, *in vitro* vierasaineaineenvaihduntatesti (EROD aktiivisuus) osoitti, että jätevedet haittasivat maksasolujen kykyä poistaa vieraita aineita. Jos elimistö ei pysty tehokkaasti poistamaan vierasaineita, ne alkavat kertyä altistuneiden eliöiden kudoksiin. Biokertyvät ja genotoksiset yhdisteet saattavat aiheuttaa lisäriskiä. Genotoksisuustestillä (*umu*-testi) tehtyjen konsentroitujen näytteiden tulokset osoittivat, että joissakin näytteissä oli genotoksisia potentiaalia.

8 Johtopäätökset

Näytteenototon, käytännön kokeiden ja eri työvaiheiden perusteellinen suunnittelu ja dokumentointi luovat perustan laadukkaille kemian analyysi- ja biotestituloksille. Koska lopulliseen tulosten tulkintaan vaikuttaa näytteenottomenetelmien (kerta- vs. kokoomanäyte, näyteasiat, näytteiden esikäsittelyn (esim. suodatukset, kestäväinti), ja varastoinnin (aika, olosuhteet, lämpötila jne.) kunnollinen dokumentointi, on tehtävä erittäin huolellisesti.

Laboratoriotyössä menetelmien hallinta, hyvin laaditut laatu- ja toimintaohjeet ja henkilökunnan ammattitaito ovat perusta luotettaville ja laadukkaille tuloksille. Käytettyjen menetelmien tulee olla hyvin validoituja ja kaikki menetelmään liittyvät asiat tulee olla tiedossa ja dokumentoituina (esim. herkkyys, selektiivisyys ja tarkkuus). Menetelmän herkkyuden tulee täyttää lainsäädäntö- ja lupavaatimukset.

Korkealaatuiset analyysimenetelmät soveltuvat hyvin yksittäisten aineiden valvontaan ja kiellettyjen tai käyttörajoitettujen aineiden tunnistukseen. Koskien sekä kemiallisia että toksisuustesti-menetelmiä menetelmien kehittämistä ja testaamista jätevesien valvontaan soveltuviksi olisi jatkettava.

Nykyaikaisten ja tehokkaasti toimivien jätevedenpuhdistamojen puhdistetusta vedestä löytyy yhä edelleen tutkittuja haitallisia aineita. Vaikka aineiden pitoisuudet olivat pieniä, suurin osa aineista on ominaisuuksiltaan erittäin pysyviä ja biokertyviä, minkä vuoksi ne myös vaikuttavat ympäristössä varsin pieninä pitoisuuksina. Haitallisten aineiden kontrolloinnissa ensisijaiset toimenpiteet tulisi kohdentaa niiden päästölähteisiin. Myös jäteveden puhdistusmenetelmien tehostaminen on tärkeää, sillä suuri osa kemikaalien käytöstä on edelleen hallitsematonta (esim. kuluttajakemikaalit, tuontitarvikkeet).

Kokonaisjätevesien toksisuustestauksen (WEA) tehokas käyttö tarjoaa toimivan välineen jätevesien laadun arviointiin. WEA antaa kattavan arvion sekä tunnistettujen että tunnistamattomien aineiden mahdollisista riskeistä ja vaikutuksista. WEA:n käyttö yhdessä kemiallisten analyysien kanssa mahdollistaa haitallisten aineiden lähteiden tunnistamisen sekä ennaltaehkäisevien toimien suunnittelun. Tämä menettely olisi tehokas keino lisätä Itämeren suojelutasoa ja parantaa sen ekologista tilaa.

KIITOKSET

Kirjoittajat haluavat kiittää kaikkia niitä henkilöitä, jotka ovat ottaneet osaa ja auttaneet meitä tässä työssä. Kaikista näytteisiin ja näytteenottoihin liittyvästä avusta haluamme kiittää osallistuvien laitosten yhteistyökumppaneita aakkosjärjestyksessä: Tommi Fred, Saara Hakala, Mari Heinonen, Raimo Laaksonen Eija Lehtinen, Nina Leino, Mirva Levomäki, Kari Murtonen, Paula Nurmi, Katja Pellikka, Outi Piirainen, Monique Pillet, Jari-Pekka Pääkkönen, Tuomas Rantala, Markku Suominen, Essi Suortti, Vuokko Tarvainen, Mari Valtari ja Henrik Westerholm. Kirjoittajat haluavat myös kiittää tämän työn valmistumisesta monia muita kollegoita, ketään erikseen mainitsematta, mutta ketään myöskään unohtamatta. Viimeisenä mutta ei vähäisimpänä suuret kiitokset kuuluvat SYKEN laboratorion kemiallisten analyysien ja biotestien tekijöille, jälleen aakkosjärjestyksessä: Anitra Ahonen, Kaisa Heinonen, Ilse Heiskanen, Sami Huhtala, Hannele Leskinen, Anne Markkanen, Jari Nuutinen, Helena Pyykönen, Timo Sara-Aho, Minna Sepponen ja Helena Tanttu.

Projektia rahoitti EU:n Baltic Sea Region Program.

Liite. Tutkittujen yhdisteiden ominaisuuksia ja käyttökohteita.

Tutkituista raskasmetalleista elohopeaa (Hg) joutuu jätevesiin mm. hammaslääkäreiden vastaanotoilta, sekä erilaisista kulutustavaroista kuten esim. paristoista ja energiansäästölamppuista. Kadmiumia (Cd) puolestaan käytetään muun muassa nikkeli-kadmium-akuissa, teräksen pintakäsittelyssä, erilaisissa väripigmenteissä sekä PVC-muoveissa.

Organotinayhdisteistä monobutyylitinaa (MBT) ja mono-oktyylitinaa (MOT) käytetään PVC-muovin lämpöstabilointiin. Difenyylitinaa (DPhT) käytetään polymeerien ja polyuretaanin valmistuksessa, ja silikonin kovettamisessa. Tributyylitinaa (TBT) on käytetty teollisuuden biosidina, esim. tekstiili- ja paperituotteissa, sellu- ja paperitehtaiden prosesseissa fungisidina. Tributyylitinaa on käytetty myös limanestoaineena venemaaleissa, mutta niiden myrkyllisyyden johdosta Kansainvälinen merenkulkujärjestö on asettanut TBT:tä sisältäville venemaaleille maailmanlaajuisen käyttökiellon. Trifenyylitinaa (TPhT) käytetään torjunta-aineissa ja fungisidina maaleissa.

Polyklooratut dibentsodioksiinit (PCDD, dioksiinit) ovat ryhmä polyhalogenoituja yhdisteitä, joita on kaikkiaan 75. Rasvaliukoisuudesta johtuen dioksiinien on osoitettu kertyvän ihmisiin ja eläimiin. Niillä on teratogeenisiä (sikiölle epämuodostumia aiheuttavia) ja perimää vaurioittavia ominaisuuksia, ja ne ovat mahdollisesti karsinogeenisiä eli syöpää aiheuttavia aineita. Dioksiineja syntyy ainoastaan sivutuotteina orgaanisten klooria sisältävien yhdisteiden (esim. PVC muovi) palaessa, paperin valkaisuissa sekä tulivuorten purkauksissa ja metsäpaloissa. Polyklooratut dibentsofuraanit (PCDF, furaanit) ovat erittäin myrkyllisiä kemikaaleja, joiden ominaisuudet ja kemialliset rakenteet vastaavat dioksiinien ominaisuuksia. Furaaneja esiintyy pieniä pitoisuuksia mm. kivihiilitervassa, ja niitä muodostuu myös tupakanpoltossa.

Fenoliyhdisteistä 4-nonyylifenoleihin kuuluu useita isomeerejä, joiden hiilivetyketju voi olla joko suora tai haarautunut. 4-Nonyylifenolia (4-NP) käytetään esim. maali- ja muoviteollisuudessa, pesuaineiden sekä nonyylifenolietoksylaattien tuotannossa. Nonyylifenolietoksylaatit (NPE) ovat pinta-aktiivisia, ionittomia seoksia, joita muun muassa käytetään pesu- ja emulgointiaineina, kostutusaineina sekä vaahdonestoaineina. Nonyylifenolien ja nonyylifenolietoksylaattien käyttöä on rajoitettu Euroopan unionissa niiden ympäristöhaitallisuuden ja terveystaakkojen takia.

Oktyylifenoleja käytetään pääasiassa fenolihartsien tuotannossa auton renkaiden valmistuksessa. Oktyylifenolietoksylaateilla on monia käyttötarkoituksia. Pääasiassa niitä käytetään puhdistusaineiden valmistuksessa mutta pienempiä määriä myös monissa muissa käyttökohteissa, kuten torjunta-aineissa, maaleissa ja lakoissa.

Oktyyli- ja nonyylifenolien ohella fenoliyhdisteistä määritettiin myös bisfenoli A. Nonyylifenolietoksylaateilla ja bisfenoli A:lla on hormonaalisia vaikutuksia. Bisfenoli A voi vaikuttaa vesieliöiden kasvuun, kehitykseen ja lisääntymiseen.

Bromatuista palonestoaineista polybromattuihin difenyyliettereihin (PBDE) kuuluu 209 yhdistettä (kongeneeria), jotka poikkeavat toisistaan bromin määrän sekä kemiallisten ominaisuuksien ja biologisten vaikutusten suhteen. PBDE:tä käytetään palonestoaineina monissa tuotteissa. Pentabromidifenyylietterin (pentaBDE) ja oktabromidifenyylietterin (octaBDE) käyttö on kielletty EU:ssa, mutta niitä tulee unionin alueelle tuontitavaroissa kuten virtapiireissä, tekstiileissä ja muoveissa. Kaupalliset PBDE:t ovat eri yhdisteiden sekoituksia. PentaBDE:n tärkeimmät yhdisteet ovat kongeneerit 28, 47, 99, 100, 153 ja 154, jotka kaikki määritettiin myös tässä projektissa. OctaBDE:n tärkeimmät kongeneerit ovat puolestaan 183, 196, 197, 203, 206 ja 207 mutta vain kongeneerit 183 ja 203 analysoitiin. DecaBDE sisältää pääasiassa yhdistettä 209, joka niin ikään kuului projektissa analysoitujen kongeneerien joukkoon. Edellä mainittujen kongeneerien lisäksi analysoitiin vielä kongeneerit 17, 66 ja 85.

Heksabromosyklododekaaneja (HBCD) käytetään rakennusteollisuudessa lämpöeristeiden palonestoaineena, puristemuoveissa ja polystyreenivaahdossa. HBCD:t ovat bromattuja sykloalkaaneita, joista on 16 mahdollista stereoisomeeriä. Isomeereillä on keskenään erilaisia kemiallisia ominaisuuksia ja biologisia vaikutuksia. HBCD:t ovat lämpöherkkiä yhdisteitä, joiden isomeerisuhteet muuttuvat yli 160 °C lämmössä. Siksi on tärkeää, että analyysivaiheen olosuhteet eivät vaikuta isomeerisuhteisiin. Tukholman yleissopimuksen puitteissa tehdään parhaillaan uudelleenarviointia HBCD:ien käytöstä. HBCD:t on määritelty BSAP:ssa Itämeren kannalta erityistä huolta aiheuttaviksi aineiksi. Tekninen HBCD sisältää pääasiassa γ -isomeeriä, mutta myös α - ja β -isomeerejä.

Perfluoraturat yhdisteet ovat suuri ryhmä täysin fluorattuja alkaaneja, joihin on liitetty erilaisia funktionaalisia ryhmiä (esim. happo- tai sulfonaattiryhmä). Perfluorooktaanisulfonaatti (PFOS) ja perfluoro-oktaanihappo (PFOA) ovat BSAP:n mukaan Itämeren kannalta erityistä huolta aiheuttavia aineita. PFOA:n ja PFOS:n lisäksi tämän projektin näytteistä analysoitiin myös perfluorohexaanihappo (PFHxA) ja perfluorodekaanihappo (PFDA). PFOA ja PFOS ovat pysyviä yhdisteitä eivätkä näin ollen hajoa kemiallisesti tai biologisesti. Perfluoroyhdisteitä käytetään laajasti mm. sähkö- ja elektroniikkaosissa, valokuvakehiteissä, hydraulikkaneesteissä ja tekstiileissä. Sammutusvaahdoissa niiden käyttö kiellettiin kesäkuussa 2011. PFOS ja sen suolat sekä perfluorooktaanisulfonyylifluoridi on mainittu Tukholman sopimuksen luettelossa pysyvistä orgaanisista yhdisteistä ja niiden valmistamista rajoitetaan. Myös PFOS:ien markkinointia ja käyttöä on rajoitettu Euroopassa.

Endosulfaani on orgaaninen yhdiste, jota käytetään hyönteismyrkkinä. Endosulfaani esiintyy kahtena isomeerinä, α - ja β -endosulfaanina. Teknisissä tuotteissa isomeerien suhde α : β on noin 2:1. Endosulfaani on myrkyllinen, biokertyvä aine ja sen on todettu häiritsevän eliöiden hormonitoimintoja, minkä takia se on kielletty EU:ssa ja sen maailmanlaajuista käyttökieltoa harkitaan Tukholman sopimuksen puitteissa. Endosulfaani muuttuu ympäristössä endosulfaanisulfaatiksi ja endosulfaanidioliksi.

Klooriparafiinit ovat ryhmä n-alkaaneja, joiden hiiliketjut ovat eripituisia ja sisältävät eri määriä klooria. Yhdisteitä on useita tuhansia ja niiden ominaisuudet riippuvat hiiliketjun pituudesta ja kloorin määrästä. Lyhytketjuiset klooriparafiinit (SCCPt, C₁₀-C₁₃) ja keskipitkäketjuiset klooriparafiinit (MCCPs, C₁₄-C₁₇) ovat nestemäisiä aineita. SCCP:neja saa käyttää vain kaivosteollisuudessa kuljetushihnoissa, mutta MCCP:neja käytetään mm. palonestoaineina kumi-, muovi- ja tekstiilituotteissa.

KUVAILELEHTI

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus			Julkaisu-aika Huhtikuu 2012
Tekijä(t)	Tarja Nakari, Eija Schultz, Päivi Munne, Pirjo Sainio ja Noora Perkola			
Julkaisun nimi	Haitallisten aineiden pitoisuudet puhdistetuissa jätevesissä ja jätevesien ekotoksisuus			
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 7/2012			
Julkaisun teema				
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetistä: www.ymparisto.fi/julkaisut			
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen koordinoiman COHIBA-projektin (Control of Hazardous Substances in the Baltic Sea Region) yhden työpaketin (työpaketti 3, WP3) tavoitteena oli kartoittaa HELCOMin Itämeren suojeleohjelmassa (BSAP, Baltic Sea Action Plan) määriteltyjen II vaarallisen aineen päästölähteitä ja soveltaa myrkyllisyyden arviointiin tarkoitettujen biologisten testien soveltuvuutta kokonaisjätevesille. Tutkittaviksi kohteiksi valittiin Itämereen päätyvien kunnallisten puhdistamojen sekä teollisuuslaitosten jätevesiä, kaatopaikkojen suotovesiä, kaupunkialueiden hulevesiä sekä puhdistamolietetteitä. Projektin biotestitulosten ja kirjallisuustiedon perusteella ehdotettiin ekotoksisuustesteille raja-arvoja, joita voitaisiin käyttää HELCOMin piirissä. Haitallisten aineiden analysoinnin lisäksi jätevesistä kerättiin fysikaalisia ja kemiallisia perustietoja.</p> <p>Vaikka eri laitosten jätevesistä määritetyt perusmuuttujat (BOD, COD Cr, kiintoaine, pH, kokonaisfosfori, kokonaistyyppi ja johtokyky) eivät eronneet merkittävästi, niin jätevesien laatu vaihteli kaikissa puhdistamoissa eri vuodenaikoina. Vaihtelu näkyi myös määritettyjen haitallisten aineiden ja biotestien tuloksissa. Lyhytaikaiset (akuutit) myrkyllisyydestit osoittivat jätevesien olleen ajoittain akuutisti myrkyllisiä testieliöille. Pitkäaikaiset testit osoittivat useammin ja vakavampia haittavaikutuksia. Kemialliset tutkimukset osoittivat, että HELCOM:in II prioriteettiainetta löytyi kaikista näytetyypeistä. Vaikka näitä haitallisia aineita todettiin kaikissa näytetyypeissä, niiden pitoisuudet olivat pieniä. Yksittäisen aineen haittavaikutusta jätevedestä on mahdotonta osoittaa, koska vesiympäristössä aineet vaikuttavat kaikki yhdessä. Toisaalta projektin tarkoituksenaan ei ollut selvittää näiden II aineen haittavaikutuksia vaan aineiden mahdollisia päästölähteitä. Biotestien tarkoituksena oli osoittaa niiden hyöty kokonaisjätevesien haittojen selvittämiseksi ja vähentämistoimien tueksi.</p>			
Asiasanat	jätevesi, hulevesi, suotovesi, ekotoksisuus, päästöt, haitalliset aineet			
Rahoittaja/ toimeksiantaja				
	ISBN	ISBN 978-952-11-3994-9 (PDF)	ISSN	ISSN 1796-1726 (verkkoi.)
	Sivuja 44	Kieli suomi	Luottamuksellisuus julkinen	Hinta (sis. alv 8 %)
Julkaisun myynti/ jakaja				
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus (SYKE), PL 140, 00251 Helsinki			
Painopaikka ja -aika				

PRESENTATIONSBLAD

Utgivare	Finlands miljöcentral			Datum April 2012
Författare	Tarja Nakari, Eija Schultz, Päivi Munne, Pirjo Sainio och Noora Perkola			
Publikationens titel	Haitallisten aineiden pitoisuudet puhdistetuissa jätevesissä ja jätevesien ekotoksisuus (Halter av skadliga ämnen i renat avloppsvatten och ekotoxicitet hos avloppsvatten)			
Publikationsserie och nummer	Finlands miljöcentrals rapporter 7/2012			
Publikationens tema				
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig endast på internet: www.ymparisto.fi/julkaisut			
Sammandrag	<p>Målet för ett av arbetspaketerna (arbetspaket 3, WP3) i COHIBA-projektet (Control of Hazardous Substances in the Baltic Sea Region) som koordineras av Finlands miljöcentral var att kartlägga utsläppskällorna för de 11 farliga ämnen som definieras i HELCOMs aktionsplan för Östersjön (BSAP, Baltic Sea Action Plan) och tillämpa biologiska test avsedda för bedömning av ekotoxicitet på avloppsvattnet i helhet. Som mål för studien valdes avloppsvattnet från kommunala reningsverk och industrianläggningar som rinner ut i Östersjön, deponilakvattnet, dagvattnet från urbana områden och avloppsslam. På basis av projektets biotestresultat och litteraturinformation föreslog man gränsvärden för ekotoxicitetstesten som skulle kunna användas inom HELCOM. Förutom att man analyserade skadliga ämnen samlade man också fysikaliska och kemiska bakgrundsdata.</p> <p>Trots att basvariablerna (BOD, COD Cr, sediment, pH, totalfosfor, totalkväve och ledningsförmåga) inte skiljde sig så mycket, varierade avloppsvattnets kvalitet i alla reningsverk under alla årstider. Variationen syntes också i resultaten för de analyserade skadliga ämnena och biotesten. Testen av kortvarig (akut) toxicitet visade att avloppsvattnet tidvis hade varit akut giftiga för testorganismerna. Långvariga test visade på mer frekventa och allvarigare skadliga effekter. Kemiska undersökningar visade att de 11 ämnen som HELCOM prioriterat fanns i alla provtyper. Trots att de här skadliga ämnena kunde påvisas i alla provtyper var halterna dock små. Det är omöjligt att påvisa skadeverknigen av ett enskilt ämne i avloppsvatten eftersom alla ämnen samverkar i vattenmiljön. Å andra sidan var ju inte syftet med projektet att utreda de skadliga effekterna av dessa 11 ämnen, utan att utreda de eventuella utsläppskällorna. Syftet med biotesten var att påvisa deras nytta när det gäller att klargöra de skadliga effekterna av avloppsvattnet i sin helhet och som stöd för minimiåtgärder.</p>			
Nyckelord	avloppsvatten, ekotoxicitet, dagvatten, deponilakvatten, utsläpp, skadliga ämnen			
Finansiär/ uppdragsgivare				
	ISBN	ISBN 978-952-11-3994-9 (PDF)	ISSN	ISSN 1796-1726 (online)
	Sidantal 44	Språk finska	Offentlighet offentlig	Pris (inneh. moms 8 %)
Beställningar/ distribution				
Förläggare	Finlands miljöcentral, PB 140, 00251 Helsingfors			
Tryckeri/tryckningsort -år				

DOCUMENTATION PAGE

<i>Publisher</i>	Finnish Environment Institute			<i>Date</i> April 2012
<i>Author(s)</i>	Tarja Nakari, Eija Schultz, Päivi Munne, Pirjo Sainio and Noora Perkola			
<i>Title of publication</i>	Haitallisten aineiden pitoisuudet puhdistetuissa jätevesissä ja jätevesien ekotoksisuus (Concentrations of hazardous substances in treated effluents and ecotoxicity of effluents)			
<i>Publication series and number</i>	Reports of the Finnish Environment Institute 7/2012			
<i>Theme of publication</i>				
<i>Parts of publication/ other project publications</i>	The publication is available in the internet: www.ymparisto.fi/julkaisut			
<i>Abstract</i>	<p>The aim of work package 3 (WP3) under the COHIBA project (Control of Hazardous Substances in the Baltic Sea Region), coordinated by the Finnish Environment Institute, was to identify the sources of the 11 hazardous substances specified in the HELCOM Baltic Sea Action Plan (BSAP). The aim was also to attest to the applicability of biological tests, designed for toxicity assessment, to whole effluents (WEA). Research was conducted on effluents from municipal and industrial waste water treatment plants, landfill leachates, urban storm water, and sludges from municipal treatment plants, which are eventually discharged to the Baltic Sea. Based on the results of the biotests performed and scientific literature, limit values were proposed for ecotoxicity tests, to be used within HELCOM. In addition to analysis of hazardous substances, some physical and chemical basic parameters were also measured from effluents.</p> <p>No significant differences were found in the basic parameters (BOD, COD Cr, suspended solids, pH, total phosphorus, total nitrogen and conductivity) measured from the effluents of various treatment plants, but there were seasonal variations in effluent quality in all plants. These variations were also visible in the results of the specified hazardous substances and biotests. Short-term toxicity tests showed occasional acute toxicity. Long-term tests indicated more frequent and more severe effects. Chemical studies showed that the 11 HELCOM priority substances were present in all sample types. Although these hazardous substances were observed in all sample types, their concentrations were low. It is impossible to demonstrate the effects of an individual substance in waste water, because of the combined effects of all substances in the aquatic environment. However, the purpose of the project was not to determine the effects of the 11 substances but to identify their potential sources. The biotests were performed in order to show their usefulness in determining the hazardous effects of effluents and in supporting measures aimed at their reduction.</p>			
<i>Keywords</i>	effluent, storm water, landfill leachate, ecotoxicity, emissions, hazardous substances			
<i>Financier/ commissioner</i>				
	ISBN	ISBN 978-952-11-3994-9 (PDF)	ISSN	ISSN 1796-1726 (online)
	<i>No. of pages</i> 44	<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, P. O. Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland			
<i>Printing place and year</i>				

Itämeren hyvinvointi huolestuttaa, mutta mitä voidaan tehdä tilanteen parantamiseksi? Itämereen johdetaan puhdistettuja jätevesiä ja valumavesiä, joiden mahdollisista haitta-vaikutuksista ei juurikaan tunneta. Ravinteiden lisäksi näissä vesissä on tunnettuja haitallisia aineita, joiden pitoisuuksista ja päästölähteistä tarvitaan lisää tietoa toimenpiteiden ja päätösten tueksi. Vuosina 2009–2011 toteutettiin Itämeren rantavaltioiden yhteinen projekti (Control of Hazardous Substances in the Baltic Sea Region, COHIBA), jonka tavoitteena oli tukea Itämeren suojeleohjelman täytäntöönpanoa. Tässä raportissa esitetään vuosina 2009–2011 otettujen COHIBA -projektin jätevesi-, kaatopaikan suoto-vesi-, hulevesi- ja lietenäytteiden kemiallisten analyysien ja ekotoksisuustestien tulokset Suomen osalta.

Hankkeessa osoitettiin biotestien hyöty kokonaisjätevesien haittojen selvittämiseksi ja vähentämistoimien tueksi sekä HELCOM:in II prioriteettiaineen esiintyminen tutkituissa näytetyypeissä.



COHIBA



PART FINANCED BY THE EUROPEAN UNION
(EUROPEAN REGIONAL DEVELOPMENT FUND)



ISBN 978-952-11-3994-9 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkköj.)