

Anni Vilkki

PER- JA POLYFLUORATUT AL- KYYLIYHDISTEET KAUPUNKIEN HULE- VESISSÄ

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: Marja Palmroth
Huhtikuu 2023

TIIVISTELMÄ

Anni Vilkki: Per- ja polyfluoratut alkylyyhdisteet kaupunkien hulevesissä
Per- and polyfluoroalkyl substances in urban storm water
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma, ympäristö- ja energiatekniikka
Huhtikuu 2023

Per- ja polyfluoratut alkylyyhdisteet eli PFAS-yhdisteet ovat joukko synteettisiä teollisuudessa ja kulutustuotteissa laajasti käytettyjä fluoria sisältäviä orgaanisia yhdisteitä, joista suuri osa liukenee helposti veteen ja kulkeutuu sen mukana. PFAS-yhdisteillä on myös pinta-aktiivisia ominaisuuksia ja ne ovat hyvin stabiileja. Ympäristöön ja eliöihin joutuessaan ne kertyvät sedimentteihin ja kudoksiin aiheuttaen haittaa luonnollisiin prosesseihin ja eliöiden elintoihintoihin. Kertymiseen vaikuttavat yhdisteen sorptiotaipumus ja bioakkumulaatiopotentiaali. Työn tavoitteena oli kuvata hulevesissä esiintyvien PFAS-yhdisteiden ominaisuuksien lisäksi niiden päästölähteitä, kulkeutumista ja vaikutuksia ympäristössä sekä löytää sopivia käsittelymenetelmiä niiden eristämiseen hulevesistä.

Hulevedet ovat kaupunkiympäristössä merkittävä haitta-aineiden kulkureitti ympäristöön. Hulevesiä syntyy läpäisemättömille pinnoille, kuten rakennusten katoille, asfaltoiduille kaduille ja pysäköintialueille päätyvien sade- ja sulamisvesien seurauksena. Hulevedet valuvat pintavaluntana painovoimaisesti huuhdellen mukanaan valuntareitille päätyneitä orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä. PFAS-yhdisteitä voi liueta hulevesiin myös rakennusmateriaaleista, maalatuilta, pestyiltä ja vahatuilta pinnoilta sekä ajoneuvoista valuvista aineista. Vaikka tietyn PFAS-yhdisteen pitoisuus litrassa hulevettä on usein joitakin kymmeniä nanogrammoja, kuorma vastaanottavaan vesistöön hajakuormituslähteistä on merkittävä. Pitoisuuksien ympäristössä oletetaan olevan nousussa yhdisteiden pysyvyyden vuoksi niin kauan kuin PFAS-yhdisteitä käytetään teollisesti ja kaupallisesti. Rajoituksia pidempikestävien yhdisteiden valmistukseen on tosin jo otettu käyttöön.

Hulevesiä on tyypillisesti kerätty hulevesikavoihin ja johdettu hulevesiviemäreitä pitkin pois tiheään rakennetulta alueelta. Lopuksi ne on purettu käsittelemättömänä vesistöön. Vanhoissa keskustoissa on yhä käytössä sekaviemärinti, jossa hulevedet sekoittuvat jäteveden kanssa päätyen jätevedenpuhdistamolle. Kumpikaan näistä ei ole PFAS-yhdisteiden aiheuttaman saastumisen kannalta hyvä ratkaisu, sillä PFAS-yhdisteet kulkeutuvat viemäreistä edelleen vesistöihin ja pohjavesiin käsittelemättömien hulevesien ja käsiteltyjen jätevesien mukana sekä sekaviemäreiden ylivuotojen seurauksena.

Luonnonmukaisempi vihreä hulevesi-infrastruktuuri, jossa hulevedet käsitellään niiden synty- paikan lähellä, vähentää hulevesien syntyä ja laadullisia ongelmia. Tyypilliset vihreän hulevesi-infrastruktuurin vain imeyttämiseen ja viivyttämiseen perustuvat ratkaisut, kuten läpäisevät päällysteet, viivytyksaltaat, yksinkertaiset kosteikot ja biosuodattimet eivät kuitenkaan ole tarpeeksi tehokkaita PFAS-yhdisteiden poistamisessa. Kun hulevesiä halutaan puhdistaa PFAS-yhdisteistä ennen pohja- ja pintavesiin päätymistä, tarvitaan usein peräkkäisiä, tarkasti suunniteltuja järjestelmiä. Monipuoliset ja alueen maankäyttöön soveltuvat järjestelmät myös palvelevat aluetta ja parantavat toimintavarmuutta. Saastuneimman alkuhuuhtouman vastaanottava rakennettu kosteikko, adsorboivalla materiaalilla muokattu biosuodatin ja niiden salaojiin kertyvien vesien jatkokäsittely ovat tehokkaita, mutta kustannuksiltaan maltillisia vaihtoehtoja. Ne perustuvat PFAS-yhdisteiden eristämiseen hulevedestä, mutta niiden huoltaminen toimintavarmuuden takaamiseksi on välttämätöntä ja saastuneet biomassat sekä sedimentit tulee käsitellä asianmukaisesti. PFAS-yhdisteiden täydellinen poistaminen vesimatriisista ja sedimenteistä on hankalaa, minkä vuoksi paras keino on estää niiden leviäminen ympäristöön.

Avainsanat: PFAS-yhdisteet, hulevesi, rakennetut kosteikot, biosuodattimet, huleveden käsittelymenetelmät

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin Originality Check –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	1
2 PFAS-YHDISTEET	3
2.1 PFAS-yhdisteiden määritelmä ja luokittelu	3
2.2 Ominaisuudet.....	4
2.3 PFAS-yhdisteiden käyttö, päästölähteet ja kulkeutuminen	8
2.4 Pitoisuudet hulevesissä.....	10
2.5 Vaikutukset ympäristössä.....	14
3 HULEVESIEN KÄSITTELYMENETELMÄT	16
3.1 Harmaa hulevesi-infrastruktuuri	16
3.2 Vihreä hulevesi-infrastruktuuri.....	17
3.2.1 Hulevesien imeyttäminen ja viivyttäminen.....	17
3.2.2 Rakennetut kosteikot	18
3.2.3 Biosuodattimet	20
3.2.4 Jatkokäsittelymenetelmät.....	22
4 JOHTOPÄÄTÖKSET	23
LÄHTEET	25
LIITE A: PFAS-YHDISTEIDEN LUOKITTELU	29

LYHENTEET JA MERKINNÄT

PFAA	perfluorialkyylihappo, perfluoroalkyl acid
PFAS	per- ja polyfluoratut alkyyliyhdisteet, per- and polyfluoroalkyl substances
PFBA	perfluoributaanihappo, perfluorobutanoic acid
PFBS	perfluoributaanisulfonaatti
PFCA	perfluorialkyylikarboksyylihappo, perfluoroalkyl carboxylic acid
PFDA	perfluoridekaanihappo, perfluorodecanoic acid
PFD _o DA	perfluoridodekaanihappo, perfluorododecanoic acid
PFDS	perfluoridekaanisulfonaatti
PFHpA	perfluoriheptaanihappo, perfluoroheptanoic acid
PFHxA	perfluoriheksaanihappo, perfluorohexanoic acid
PFHxS	perfluoriheksaanisulfonaatti
PFNA	perfluorinonaanihappo, perfluorononanoic acid
PFOA	perfluorioktaanihappo, perfluorooctanoic acid
PFOS	perfluorioktaanisulfonaatti
PFOSA	perfluorioktaanisulfonamidi
PFSA	perfluorialkyylisulfonihappo, perfluoroalkyl sulfonic acid
PFUnDA	perfluoriundeekaanihappo, perfluoroundecanoic acid

1 JOHDANTO

Asfaltoidut pinnat, rakennusten katot ja muu vettä läpäisemätön pinta kattaa usein jopa puolet kaupunkialueiden kokonaispinta-alasta (Kuntaliitto, 2012). Tämä johtaa siihen, että normaalia sade- ja sulamisvesien imeytymistä maaperään ei tapahdu ja kadut alkavat helpommin tulvia (Weathers et al., 2023). Viime vuosina lumimäärältään ja lämpötiloiltaan nopeasti muuttuvat ja poikkeukselliset talvet ovat lisänneet ongelmaa. Lisäksi kaupungeissa keskimäärin runsaamman sadannan ja pienemmän haihdunnan vuoksi pintavalunta on suurempaa ja ajalliset vaihtelut nopeampia. Hulevedet ovat näitä maan pinnalta, katoilta ja muilta pinnoilta pois johdettavia sade- ja sulamisvesiä. (Kuntaliitto, 2012)

Samalla kun hulevesivalunnan määrä kasvaa, ilmenee myös veden laadullisia ongelmia, kun kaduilta valuva vesi kuljettaa mukanaan monenlaista ihmistoiminnasta ja luonnosta peräisin olevaa ainesta. Ilmastonmuutoksen ja nopean kaupungistumisen seurauksena lisääntyneiden rankkasateiden, tulvien ja kuivuuden myötä hulevesien määrälliset ja laadulliset ongelmat ovat pahentuneet monissa maailman suurissa kaupungeissa (Weathers et al., 2023). Eniten seurattuja ja hallittuja hulevesien sisältämiä haitta-aineita ovat suspendoitunut kiintoaine, ravinteet, metallit, patogeenit, polysykliset hiilivedyt, polyklooratut bifenyylit ja eräät torjunta-aineet (Spahr et al., 2020). Hulevedet ovat kuljettamiensa aineiden vuoksi monien saasteiden kulkuväylä ympäristöön ja ne heikentävät siten myös vastaanottavien vesistöjen tilaa (Weathers et al., 2023).

Hulevesissä esiintyy edellä mainittujen lisäksi erilaisia vähemmän tutkittuja, mutta erittäin haitallisia orgaanisia vesiliukoisia yhdisteitä. Eräs tällainen haitta-aineryhmä on per- ja polyfluoratut alkylyyhdisteet eli PFAS-yhdisteet (engl. per- and polyfluoroalkyl substances). (Spahr et al., 2020) PFAS-yhdisteet ovat synteettisiä ja helposti kulkeutuvia hiiliketjuja, joissa vetyatomit on osittain tai kokonaan korvattu fluoriatomeilla. Niitä on valmistettu teollisesti 1950-luvulta alkaen ja käytetty monissa tuotteissa pinta-aktiivisina aineina. Viimeisen kolmenkymmenen vuoden aikana PFAS-yhdisteitä on havaittu ympäristöstä, kuten maaperästä, pinta- ja pohjavesistä sekä eliöistä. (Abunada et al., 2020; European Chemicals Agency, 2023)

Nykyisin PFAS-yhdisteet ovat herättäneet maailmanlaajuisia huomiota ympäristövaikutuksensa vuoksi (Abunada et al., 2020). PFAS-yhdisteiden on havaittu olevan erittäin

pysyviä ympäristössä ja altistumiseen on liitetty haitallisia vaikutuksia. Näiden havaintojen myötä muun muassa Euroopan komissio ja Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto ovat rajoittaneet PFAS-yhdisteiden käyttöä. (Podder et al., 2021)

Tässä työssä keskitytään perfluorialkyylikarboksyylihappojen (engl. perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCA) ja perfluorialkyyliulfonihappojen (engl. perfluoroalkyl sulfonic acids, PFSA) alaryhmiin, koska niihin lukeutuu joukko yhdisteitä, joita on löydetty nimenomaan hulevesistä ja sekä muista vesimatriiseista. Työssä tutkitaan PFAS-yhdisteiden päätymistä kaupunkien hulevesiin ja kulkeutumista niiden mukana kohti ympäröivää ekosysteemiä. Tutkimuksen tavoitteena on kuvata hulevesissä esiintyvien PFAS-yhdisteiden haitallisia ominaisuuksia ja vaikutuksia ympäristöön, sekä vertailla erilaisia relevantteja käsittelymenetelmiä niiden poistamisessa ennen päätymistä maaperään, pohjavesiin ja purkuvesistöön.

Toisessa luvussa kerrotaan, mitä PFAS-yhdisteet ovat ja millaisia ominaisuuksia niillä on. Luvussa kuvataan myös PFAS-yhdisteiden teollista ja kaupallista käyttöä, päästölähteitä, kulkeutumista ja pitoisuuksia hulevesissä sekä niiden haitallisia vaikutuksia vastaanottavissa vesistöissä ja muussa ympäristössä. Kolmannessa luvussa perehdytään olemassa oleviin hulevesien käsittelymenetelmiin ja niiden toimivuuteen juuri PFAS-yhdisteiden poistamisessa. Työn viimeisenä osana on johtopäätökset.

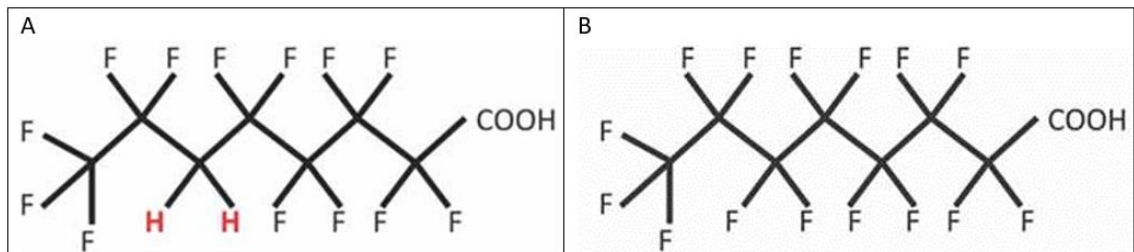
2 PFAS-YHDISTEET

Erilaisia PFAS-yhdisteitä on noin 4700 ja niillä on ympäristössä monia kulkeutumisreittejä (Arslan, 2021). Tässä luvussa esitellään ihmistoiminnasta ja kulutustuotteista peräisin olevien PFAS-yhdisteiden päätyminen kaupungin hulevesiin ja sitä kautta ympäröivään luontoon. Kulkeutumiseen ja haitallisiin ympäristövaikutuksiin vaikuttavat merkittävästi yhdisteiden kemialliset ominaisuudet ja pitoisuudet, joita käsitellään omissa alaluvuissaan. Luvun viimeisessä alaluvussa käsitellään PFAS-yhdisteiden haittoja eliöille.

2.1 PFAS-yhdisteiden määritelmä ja luokittelu

PFAS-yhdisteet ovat synteettisiä orgaanisia fluoriyhdisteitä. Kaikille PFAS-yhdisteille tyypillistä on hiiliketjuun vetyatomien paikalle liittyneet fluoriatomit. Tällaista perfluoriaalkyyliosaa merkitään kemiallisesti C_nF_{2n+1} . Lisäksi PFAS-yhdisteillä on jokin funktionaalinen ryhmä kiinnittyneenä hiiliketjuun, toisin kuin pelkillä perfluorihilivedyillä. (Buck et al., 2011)

PFAS-yhdisteitä voidaan jakaa eri luokkiin ja ryhmiin vetyatomeja korvaavien fluoriatomien määrän perusteella, hiiliketjun pituuden ja ketjuun liittyneiden funktionaalisten ryhmien perusteella. (Saawarn et al., 2022) Kaikki PFAS-yhdisteet voidaan jakaa kahteen luokkaan polymeerisiin ja ei-polymeerisiin. Luokittelua on havainnollistettu liitteessä A. Ei-polymeeristen PFAS-yhdisteiden luokkaan kuuluvissa polyfluoriaalkyyliyhdisteissä vetyatomit on osittain korvattu fluoriatomeilla (kuva 1. A) ja perfluoriaalkyyliyhdisteissä kaikki vetyatomit on korvattu fluoriatomeilla (kuva 1. B) (Buck et al., 2011). Näissä kuvan 1 yhdisteissä hiiliketjuun kiinnittyneenä funktionaalisenä ryhmänä on karboksyyliiryhmä -COOH.



Kuva 1. Kuvassa A on polyfluoriaalkyylikarboksyylihappo ja kuvassa B on perfluoriaalkyylikarboksyylihappo (PFCA).

Perfluoriaalkyyliyhdisteiden alaluokkaan kuuluvista yhdisteistä erityisesti perfluoriaalkyylihappoja (engl. perfluoroalkyl acids, PFAA) kutsutaan usein pitkä- tai lyhytketjuisiksi.

Buck et al. (2011) määritelmän mukaan pitkäketjuinen tarkoittaa PFCA-yhdisteitä, joissa on vähintään kahdeksan hiiliatomiä eli vähintään seitsemän perfluorattua hiiltä ja PFSA-yhdisteitä, joissa on vähintään kuusi hiiltä eli vähintään kuusi perfluorattua hiiltä. Muitakin perfluorialkyyliketjuja, joissa on vähintään seitsemän hiiltä, voidaan kutsua pitkäketjuisiksi (Buck et al., 2011).

2.2 Ominaisuudet

PFAS-yhdisteiden hiiliketjut voivat olla lineaarisia, joissa hiili on sitoutunut vain yhteen tai kahteen muuhun hiiliatomiin tai haarautuneita, jossa hiiliatomi on sitoutunut useampaan kuin kahteen muuhun hiiliatomiin. Esimerkiksi perfluorioktaanisulfonaatti (engl. perfluorooctane sulfonate, PFOS) voi esiintyä ympäristössä seoksena, joissa on molempia isomeerejä. PFAS-yhdisteitä valmistettaessa telomerointimenetelmällä, syntyy pääasiassa lineaarisia ketjuja, kun taas sähkökemiallinen fluorausprosessi tuottaa molempia runkoisomeerejä. (Buck et al., 2011)

Pinta-aktiivisina aineina PFAS-yhdisteet sisältävät hydrofiilisen eli veteen liukenevan ja hydrofobisen eli polaarittomiin liuottimiin liukenevan osan. Pinta-aktiiviset aineet alentavat nesteen pintajännitystä kaasufaasin kanssa tai rajapintajännitystä kahden nesteen tai nesteen ja kiinteän aineen välillä. (Buck et al., 2011) Pidempiketjuisilla PFAS-yhdisteillä on suurempi hydrofobisuus pidemmästä perfluorialkyylioson sisältävästä hiiliketjusta johtuen (Nguyen et al., 2020). Pidempiketjuisilla PFAS-yhdisteillä on myös suurempi akuutti toksisuus eli välitön myrkyllisyys kuin lyhyketjuisilla PFAS-yhdisteillä. Tämän vuoksi pitkäketjuisia yhdisteitä, erityisesti PFOS:ia ja perfluorioktaanihappoa (engl. perfluorooctanoic acid, PFOA), alettiin korvaamaan lyhyketjuisilla. (Podder et al., 2021) Näin teki esimerkiksi suurin PFAS-yhdisteiden tuottaja 3M vuonna 2000 vähentäessään ja lopulta lopettaessaan PFOS-tuotannon. Korvaavaksi yhdisteeksi valittiin lyhyketjuinen perfluoributaanisulfonaatti (engl. perfluorobutane sulfonate, PFBS). (Lorenzo et al., 2016) PFOS ja PFOA ovat maailmanlaajuisestikin laajimmin tuotettuja ja eniten vesiympäristöissä havaittuja PFAS-yhdisteitä (Abunada et al., 2020).

Ioniset PFAS-yhdisteet kuten PFCA:t ja PFSA:t ovat yleensä vesiliukoisempia ja niillä on alhaisemmat happovakiot eli pKa-arvot kuin neutraaleilla PFAS-yhdisteillä. Taulukon 1 yhdisteillä pKa-arvo on kaikilla alle neljän. pKa-arvon ollessa pienempi kuin 4, PFAS-yhdiste esiintyy vesiliuoksessa normaalissa pH:ssa lähes kokonaan dissosioituneena, negatiivisesti varautuneena anionina. Vesiliukoisuus riippuu lämpötilasta. (Interstate Technology & Regulatory Council, 2022) Koska hulevedet ovat usein kylmiä, kuten esimerkiksi Suomen olosuhteissa, taulukossa esitetyt liukoisuuden arvot eivät päde suo-

raan hulevesille. Taulukosta 1 voidaan kuitenkin havaita, että esimerkiksi perfluoriheksaanihapolla (engl. perfluorohexanoic acid, PFHxA) ja PFOA:lla on suuret vesiliukoisuudet. Höyrynpaineet kertovat yhdisteen haihtuvuudesta. Mitä suurempi on höyrynpaine, sitä haihtuvammasta yhdisteestä on kyse. Höyrynpaineet ovat myös lämpötilariippuvaisia ja ne ovat ionisilla PFAS-yhdisteillä alhaisemmat kuin neutraaleilla PFAS-yhdisteillä. Alhaisen höyrynpaineen ja suuren vesiliukoisuuden vuoksi ioniset PFAS-yhdisteet ovat usein veteen liuenneena tai sitoutuvat hiukkasiin, kerääntyvät eliöihin ja sedimentteihin. (Ahrens, 2011) Neutraalit yhdisteet vaikuttavat kuitenkin myös ionisten PFAS-yhdisteiden suurempiin pitoisuuksiin, koska ne voivat hajota ympäristössä muodostaen juuri esimerkiksi PFOA:a ja PFOS:ia. (Murakami et al., 2009)

Yhdisteiden liikkuvuuden mittarina voidaan käyttää vesiliukoisuuden lisäksi sorptiotaipumusta, joihin molempiin vaikuttaa molekyylin polaarisuus. Polaarisessa molekyylissä on vahvat dipolit eli negatiivisesti varautuneet elektronit ovat jakautuneet epätasaisesti rakenteeseen. (Reemtsma et al., 2016) Sorptiotaipumus kuvaa yhdisteen taipumusta poistua nesteestä tai kaasusta adsorboitumalla kiinteiden hiukkasten pintaan tai absorboitumalla hiukkasten sisälle. Sorptiotaipumuksen avulla voidaan tehdä suuntaa antavia päätelmiä yhdisteen bioakkumulaatiopotentiaalista eli kyvystä konsentroitua eliön kudokseen ja sitä voidaan arvioida oktanolin ja veden välisellä jakautumiskertoimella K_{ow} . Lyhytketjuisille PFAS-yhdisteille tyypillinen matalampi $\log K_{ow}$ -arvo viittaa suureen liikkuvuuteen vedessä, mutta arvon ollessa suurempi kuin 3, aine luokitellaan kertyväksi. Mikäli $\log K_{ow}$ on suurempi kuin 5 aine luokitellaan jo erittäin kertyväksi. (Ympäristöministeriö, 2014; Reemtsma et al., 2016) Taulukon 1 yhdisteitä viisi on erittäin kertyviä, neljä kertyviä ja vain yhtä ei luokitella $\log K_{ow}$ -arvon perusteella kertyväksi. Taulukon 1 lukuja vertaamalla, havaitaan myös $\log K_{ow}$ -arvon kasvavan ketjun pituuden ja moolimassan kasvaessa. Tämän perusteella voidaan arvioida pidempiketjuisilla PFAS-yhdisteillä olevan suurempi sorptiotaipumus ja bioakkumulaatiopotentiaali.

Taulukko 1. Hulevesissä havaittujen PFCA- ja PFSA-yhdisteiden ominaisuuksia. Taulukossa on ilmoitettu lämpötilariippuvaisen suureen perässä sulkeissa, missä lämpötilassa mittaus tulos on saatu, mikäli lämpötilatieto on ollut saatavilla.

Aineen lyhenne	Kemiallinen kaava ^a	Moolimassa ^a (g/mol)	Liukoisuus (mg/L)	pKa ^a	Höyrynpaine (mm Hg)	Log K _{ow} ^a
Lyhytketjuiset PFCA:t						
PFHxA	C ₆ HF ₁₁ O ₂	314,1	15 700 (25 °C) ^c	-0,16	1,98 (25 °C) ^e	4,06
PFHpA	C ₇ HF ₁₃ O ₂	364,1	3,65 (25 °C) ^c	-0,19	0,133 (25 °C) ^c	4,67
Pitkäketjuiset PFCA:t						
PFOA	C ₈ HF ₁₅ O ₂	414,1	2 290 (24 °C) ^c	-0,2– 3,8	3,16 · 10 ⁻² (25 °C) ^c	5,3
PFNA	C ₉ HF ₁₇ O ₂	464,1	6,25 · 10 ⁻² (25 °C) ^e	-0,21	8,3 · 10 ⁻² (25 °C) ^c	5,48
PFDA	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	514,1	260 (22,4 °C) ^d	2,61	1,53 · 10 ⁻³ b	6,5
PFUnDA	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	564,1	92,3 (22,9 °C) ^d	3,12	6,74 · 10 ⁻⁴ b	7,15
PFDODA	C ₁₂ HF ₂₃ O ₂	614,1	-	-	5,14 · 10 ⁻⁵ b	7,77
Lyhytketjuiset PFSA:t						
PFBS	C ₄ HF ₉ O ₃ S	300,1	344 (25 °C) ^c	0,14	2,68 · 10 ⁻² (25 °C) ^c	1,82
Pitkäketjuiset PFSA:t						
PFHxS	C ₆ HF ₁₃ O ₃ S	400,1	6,2 (25 °C) ^c	0,14	4,6 · 10 ⁻³ (25 °C) ^c	3,16
PFOS	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	500,1	3,2 · 10 ⁻³ (25 °C) ^c	-3,27	2 · 10 ⁻³ (25 °C) ^c	4,49

^a= Podder et al., 2021, ^b = Saawarn et al., 2022, ^c = Gagliano et al., 2020, ^d = Rahman et al., 2014, ^e = PubChem, 2023, perfluorihexaanihappo PFHxA, perfluoriheptaanihappo PFHpA, perfluorioktaanihappo PFOA, perfluorinonaanihappo PFNA, perfluoridekaanihappo PFDA, perfluoriundekaanihappo PFUnDA, perfluoridodekaanihappo PFDODA, perfluoributaanisulfonaatti PFBS, perfluorihexaanisulfonaatti PFHxS, perfluorioktaanisulfonaatti PFOS

PFAS-yhdisteiden ainutlaatuisiin ominaisuuksiin vaikuttaa myös hiili- ja fluoriatomien välissä oleva kovalenttinen sidos. C–F-sidos on orgaanisen kemian vahvin sidos, mikä johtuu fluorin elektronegatiivisuuden arvosta. Se on korkeampi kuin millään muulla alkuaineella. Fluoriatomilla on elektronegatiivisuudestaan johtuen kyky vetää elektroniheyttä puoleensa ja se tekee C–F-sidoksesta myös erittäin polaarisen. Sidoksen erimerkkisten osittaisvarausten muodostaman sähköstaattisen vetovoiman vuoksi sidos on erityisen luja ja stabiili, ja aine voi siten kestää esimerkiksi korkeita lämpötiloja. Näiden ominaisuuksien vuoksi PFAS-yhdisteet eivät hajoa luonnossa helposti. (O’Hagan, 2008; Saawarn et al., 2022; European Chemicals Agency, 2023) Esimerkiksi PFOA:n arvioitu fotokemiallinen puoliintumisaika pintavesissä on 256–25 000 vuotta (Vaalgamaa et al., 2011). Ihmisen veressä pitoisuuden puoliintumiseen menee noin 2,47 vuotta (Li et al., 2022).

2.3 PFAS-yhdisteiden käyttö, päästölähteet ja kulkeutuminen

PFAS-yhdisteitä käytetään yleisesti elintarvikepakkausmateriaaleissa, kuten pikaruoka- ja kertakäyttöastioissa, popcornpussissa ja leivinpaperissa. Niissä PFAS-yhdisteiden pinta-aktiiviset ominaisuudet parantavat pakkausten kosteuden- ja öljynkestävyyttä ja siten lisäävät ruuan säilyvyyttä. Elintarvikepakkausmateriaaleissa esiintyy esimerkiksi PFHxA:ta, perfluoriheptaanihappoa (perfluoroheptanoic acid, PFHpA) sekä fluoritelo-meerialkoholeja. Kotitaloustuotteet kuten erilaiset kyllästys-, voitelu-, puhdistus- ja kiillotusaineet sekä maalit ja musteet sisältävät usein myös PFCA- ja PFSA-yhdisteitä. Lisäksi niitä käytetään turkistuotteissa, Gore-Tex®-kengissä ja ulkoiluvaatteissa vettä ja likaa hylkivien ominaisuuksiensa vuoksi. Nämä ominaisuudet tekevät PFAS-yhdisteistä hyödyllisiä käytettäviksi myös lattiapäällysteissä, rakennusmateriaaleissa ja tiivisteissä. (Phong Vo et al., 2020; Tuomisto, 2020; Podder et al., 2021) PFOA:a on myös käytetty polytetrafluorieteenin eli Teflonin® valmistuksessa (Vaalgamaa et al., 2011). Myös sukivoiteiden valmistuksessa käytetään PFAS-yhdisteitä (Saawarn et al., 2022).

Vesipohjaiset kalvoa muodostavat sammutusvaahdot ovat yksi merkittävä päästölähde ympäristöön, sillä niissä käytetään vaihtelevia seoksia eri PFAS-yhdisteitä, kuten PFCA- ja PFSA-yhdisteitä. Nämä sammutusvaahdot on suunniteltu tukahduttamaan ja sammuttamaan nestemäisiä syttyviä hiilivety-yhdisteitä. (Saawarn et al., 2022) Niitä käytetään sammutustöiden lisäksi palontorjuntakoulutuksissa ja sotilaallisissa kohteissa, joista vaahtojen sisältämät PFAS-yhdisteet päätyvät hule-, pinta- ja pohjavesiin sekä maaperään (Nguyen et al., 2020).

PFAS-yhdisteiden päästölähteet ympäristöön voidaan jakaa pistemäisiin päästölähteisiin ja hajakuormitukseen (Abunada et al., 2020). Tyypillisiä pistekuormituksen aiheuttajia ovat jätevedenpuhdistamot, jätteenkäsittelylaitokset ja kaatopaikat, teollisuuslaitokset ja PFAS-yhdisteitä sisältäviä sammutusvaahtoja käyttävät toimijat (Saawarn et al., 2022). Hulevedet voivat sekaviemäröidyllä alueella lisätä jätevedenpuhdistamon aiheuttamaa kuormitusta. Lisäksi pistekuormitusta voi tulla maa-alueilta, joissa käytetään jätevedenpuhdistamon lietettä maanparannusaineena (Junttila et al., 2019). Pistekuormitus on yleisin PFAS-yhdisteiden kulkuväylä vesistöihin (Podder et al., 2022). Hajakuormitukseen eli ei-pisteellisiin päästölähteisiin lukeutuvat kaupunkien, katujen ja muiden liikenneväylien hulevedet, jotka keräävät ja kuljettavat yhdisteitä sekä ilmakehästä tuleva saastelaskeuma (Spahr et al., 2020; Saawarn et al., 2022).

Teollisuuden aloilta erityisesti metalli-, paperi- ja elektroniikkateollisuus aiheuttavat pis-temäistä PFAS-kuormitusta eri ympäristömatriiseihin, kuten alueen hulevesiin ja jäteve- siin. Esimerkiksi kromauksessa syntyvät teollisuusjätevedet sisältävät PFAS-yhdisteitä. (Junttila et al., 2019; Phong Vo et al., 2020) Niitä käytetään lisäksi lankojen valmistuk- sessa sekä kankaiden ja nahan pintakäsittelyssä. Valmistus, käyttö ja loppusijoitus ai- heuttavat kaikki päästöjä veteen ja ilmakehään. (Saawarn et al., 2022) Kotitalous- ja te- ollisuustuotteiden päätyessä kaatopaikoille PFAS-yhdisteet kulkeutuvat suotovesiin. Suotovedet yleensä käsitellään jätevedenpuhdistamolla tai ne voivat imeytyä maaker- roksen läpi pohjavesiin. Jätevesien sisältämät PFAS-yhdisteet erottuvat pääosin sellai- sinaan käsiteltyyn ja purettavaan jäteveeteen, koska tavanomaiset jätevedenkäsittelypro- sessit ovat tehottomia poistamaan niitä yhdisteiden kemiallisten ominaisuuksien vuoksi. (Podder et al., 2021; Saawarn et al., 2022)

Hajakuormitukseen luettavissa hulevesissä kotitalous- ja teollisuustuotteista peräisin olevat PFAS-yhdisteet voivat olla liuenneena veteen tai sitoutuneena hiukkasiin (Page et al., 2019). Liikennöidyiltä kaduilta, raskaanliikenteen kulkuväyliltä ja pysäköintialueilta otettujen näytteiden korkeat PFOA-pitoisuudet viittaavat ajoneuvoista peräisin oleviin lähteisiin (Kim & Kannan, 2007). Autoissa käytettävät tuulilasinpesunesteet, polttoainei- den lisäaineet, maalipintojen kiillotusaineet ja vahat sisältävät usein PFAS-yhdisteitä tai niiden esiasteita (Murakami et al., 2009). Liikenteen aiheuttamien hiukkasten ja ilmake- hässä muuntuneiden esiasteiden kuten fluoritelomeerialkoholien muodostama tiepöly on itsessään yksi PFAS-yhdisteiden lähde huleveeteen (Murakami et al., 2009; Pramanik et al., 2020).

PFAS-yhdisteitä voi huuhtoutua sateiden seurauksena huleveeteen lisäksi rakennus- ja putkimateriaaleista sekä erilaisilta maalatuilta, pestyiltä, kiillotetuilta ja voidelluilta pin- noilta. Myös hiihtoladuille jääneet suksivoiteiden jäämät ja niiden sisältävät PFAS-yhdis- teet päätyvät lumen sulamisvesien mukana ympäristöön. (Saawarn et al., 2022) Ulkona käytettävien PFAS-yhdisteitä sisältävien tuotteiden arvioitiin aiheuttavan sateella yhdis- teiden huuhtoutumista ja virtaamista kohti vesistöjä, joten hulevedet voivat olla merkittävä PFAS-yhdisteiden lähde esimerkiksi jokivedessä (Zushi et al., 2008).

Hajakuormituksen ja hulevesien vaikutus läheisten vesistöjen korkeampiin PFAS-pitoi- suuksiin todetaan muissakin tutkimuksissa. Erityisesti PFCA-yhdisteet pintavesissä voi- vat olla peräisin hulevesistä (Murakami et al., 2009). Kimin ja Kannanin (2007) tutkimuk- sessa pintavalunnan todettiin olevan merkittävä tekijä järvien PFOA-saastumisessa, sillä tutkimukseen valitut järvet eivät vastaanottaneet lainkaan jätevedenpuhdistamon purku- vesiä. Lisäksi järviveden ja huleveden PFAS-koostumuksissa havaittiin yhtäläisyyksiä, mikä viittaa kyseisessä tutkimuksessa erityisesti PFOA:n samoihin lähteisiin. (Kim &

Kannan, 2007) Myös Murakami et al. (2009) havaitsivat tutkimuksessaan, että pintavesien PFAS-kuormituksen lähdettä voidaan arvioida eri havaittujen yhdisteiden suhteellisilla osuuksilla, sillä hulevesien eri yhdisteiden suhteelliset osuudet poikkeavat jätevesinäytteiden osuuksista. Hulevesissä on tutkimuksen mukaan vähemmän PFOS:ia kuin jätevedessä, mutta enemmän pitkäketjuisia PFCA-yhdisteitä, joissa on parillinen määrä hiiliatomeja verrattuna jäteveteen (Murakami et al., 2009).

Ilmakehän PFAS-yhdisteet tulevat maahan ja pintavesiin kuivalaskeumana eli pudoten vapaasti kiinteiden ja kaasumaisten hiukkasten mukana tai märkälaskeumana eli sateen tai lumen mukana (World Meteorological Organization, 2022). PFOA:a ja perfluorinonahappoa (engl. perfluorononanoic acid, PFNA) on havaittu pieniä pitoisuuksia sateesta. Sadeveden merkittävästi pienemmät PFOA-pitoisuudet verrattuna järviveteen viittaavat kuitenkin märkälaskeuman olevan vain pieni osa PFOA-kontaminaatiosta kaupunkien järvissä. (Kim & Kannan, 2007) Ilmakehässä olevista PFAS-hiukkasista kertoo se, että ensimmäisen sadetapahtuman sadevesinäytteessä on tyypillisesti enemmän PFAS-yhdisteitä. Ne ovat peräisin pisaroista, jotka sisältävät liuennutta PFAS:ia sekä pilvien alapuoliseen ilman hiukkasista, joihin PFAS-yhdisteet ovat olleet adsorboituneina. (Podder et al., 2021) Märkä- ja kuivalaskeuman merkityksestä yhdisteiden leviämisessä kertoo myös se, että PFAS-yhdisteitä on löydetty esimerkiksi hyvin syrjäisten seutujen lumimassoista (Ahrens, 2011).

Hajakuormitusta ovat myös ympäristössä ja eliöissä abiottisesti tai bioottisesti tapahtuvat PFAS-yhdisteiden esiasteiden hajoamiset, muuntumiset ja muodostumiset. Esimerkiksi polyfluorialkyyliyhdisteillä on mahdollisuus muuttua sopivissa olosuhteissa perfluorialkyyliyhdisteiksi ja suuremmat perfluorialkyyliosat sisältävät polymeerit voivat hajota abiottisesti PFOS- ja PFOA-yhdisteiksi. (Buck et al., 2011) Ilmakehässä olevat PFAS-yhdisteet ovat tyypillisemmin neutraaleja, helpommin haihtuvia esiasteita, jotka voivat hajota valokemiallisesti, hydrolyysissä tai biologisesti (Ahrens, 2011). Ioniset PFAS-yhdisteet hulevesissä voivat siis olla peräisin myös esiasteiden muuntumisesta ja ilmakehän laskeumasta.

2.4 Pitoisuudet hulevesissä

Yksittäisen PFAS-yhdisteen pitoisuudet vesiympäristössä ovat yleensä välillä pg–ng/L (Ahrens, 2011). PFAS-yhdisteiden pitoisuuksia ilmassa, sadevedessä, lumessa, valumavedessä ja järvivedessä on selvitetty Kimin ja Kannanin (2007) tutkimuksessa. Yhdysvalloissa sijaitsevan Albanyn kaupungin alueella edellä mainituissa ympäristömatrifeissa PFOA:n osuus oli suurin, vähintään 35 % tutkittujen PFAS-yhdisteiden summasta. Sateesta ja lumesta muodostuneiden hulevesien PFAS-pitoisuudet vaihtelivat

välillä 1,11–81,8 ng/L, keskiarvo oli 15,1 ng/L. Summaan ei otettu mukaan kahta tutkimuksessa analysoitua fluoritelomeerisulfonaattia. Toiseksi eniten hulevesistä todettiin PFOS:ia ja toista fluoritelomeerisulfonaattia, 6:2 FtS:ää. Kaikki tutkitut yhdisteet olivat PFHpA, PFOA, PFNA, perfluoridekaanihappo (engl. perfluorodecanoic acid, PFDA), perfluoriundekaanihappo (engl. perfluoroundecanoic acid, PFUnDA), perfluoridodekaanihappo (engl. perfluorododecanoic acid, PFDoDA), perfluoriheksaanisulfonaatti (engl. perfluorohexane sulfonate, PFHxS), PFOS, perfluoridekaanisulfonaatti (engl. perfluorodecane sulfonate, PFDS), perfluorioktaanisulfonamidi (engl. perfluorooctanesulfonamide, PFOSA), 6:2 fluoritelomeerisulfonaatti ja 8:2 fluoritelomeerisulfonaatti, joista ainoastaan PFDS:ää ei havaittu hulevesissä. (Kim & Kannan, 2007). Samansuuntaisiin tuloksiin päätyivät tutkimuksessaan myös Xiao et al. (2012). PFAA-yhdisteiden kokonaispitoisuudet vaihtelivat Yhdysvaltojen Minnesotan kaupungin liike- ja asuinalueiden hulevesissä välillä 14,3–96,0 ng/L. Tässä tutkimuksessa kaupunkien liike- ja asuinalueiden suurimmat pitoisuudet olivat PFOS:illa 42,5 ng/L ja PFOA:lla 30,6 ng/L. Teollisuusalueella PFOS-pitoisuudet olivat merkittävästi suurempia kuin muualla. Taulukon 2 korkea PFOS-pitoisuus on mitattu teollisuusalueelta, muut sarakkeen luvut ovat liike- ja asuinalueilta mitattuja. (Xiao et al., 2012)

Isossa-Britanniassa tehdyssä tutkimuksessa löydettiin PFOA:a ja PFNA:ta katujen hulevesistä enimmillään 1160 ng/L ja 647 ng/L, jotka vastasivat 8,52 ja 3,09 kertaisia määriä samassa tutkimuksessa tutkittuihin jätevedenpuhdistamon purkuvesiin verrattuna. Katujen hulevesinäytteistä analysoitiin PFOA-, PFOS-, PFNA- ja PFBS-pitoisuudet ja ne otettiin moottoriteiden läheisyydestä Ison-Britannian eteläosan kaupungeista Eghamista ja Aldershotista. Eghamista löytyi kaikkia neljää yhdistettä ja Aldershotista havaittiin PFOA:a ja PFNA:ta suurina pitoisuuksina. (Taulukko 2). (Wilkinson et al., 2016)

Japanissa kaupunkialueen läpi virtaavan Tsurumi-joen varrelta tehdyssä tutkimuksessa määritettiin PFOS-, PFHxA-, PFHpA-, PFOA-, PFNA- ja PFDA-pitoisuudet yksikössä ng/L ja kuormitukset yksikössä g/h. Hulevesien aiheuttama kuormitus jokeen määritettiin mittaamalla pitoisuudet neljä kertaa sateiden aikana, jolloin joen virtausnopeus oli korkeampi ja neljä kertaa normaalin virtausnopeuden aikana sateettomalla säällä. Hulevesistä aiheutuneet kuormitukset saatiin näiden kuormien erotuksena. Näin arvioitiin hulevesistä peräisin olevien PFAS-yhdisteiden kuormituksen jokeen olevan 2–11 kertaa suurempaa kuin jätevedenpuhdistamosta peräisin olevan purkuveden kuormituksen. (Zushi et al., 2008) Myös Murakami et al. (2009) päätyivät Japanissa tehdyssä tutkimuksessaan vastaaviin tuloksiin. Erityisesti pitkäketjuisten PFCA-yhdisteiden pitoisuudet hulevesissä olivat vähintään yhtä suuria kuin jätevesien pitoisuudet. Toisaalta PFOS-pitoisuudet olivat alhaisemmat kuin jätevesien purkuvesien pitoisuudet. Hulevesissä oli PFOA:n ja

PFNA:n lisäksi PFDA:ta, PFUnDA:a, PFDoDA:a ja PFOS:ia, kuten taulukosta 2 on havaittavissa. (Murakami et al., 2009)

Taulukko 2. Kaupunkien hulevedestä mitattuja PFAS-yhdisteiden maksimipitoisuuksia yksikössä ng/L.

PFAS-yhdiste	Albany, Yhdysvallat ^a	Minnesota, Yhdysvallat ^b	Tokio ja Okayama Japani ^c	Egham ja Aldershot Iso-Britannia ^d
PFHpA	6,44	6,8	-	-
PFOA	29,3	30,6	174	1160
PFNA	5,90	10,7	70	647
PFDA	8,39	10,6	77	-
PFUnDA	1,99	2,9	45	-
PFDoDA	1,6	-	73	-
PFBS	-	-	-	79,1
PFHxS	13,5	-	-	-
PFOS	14,6	155,8	50	8,97

^a= Kim & Kannan, 2007, ^b = Xiao et al., 2012, ^c = Murakami et al., 2009, ^d = Wilkinson et al., 2016, perfluoriheptaanihappo PFHpA, perfluorioktaanihappo PFOA, perfluorinonaanihappo PFNA, perfluoridekaanihappo PFDA, perfluoriundekaanihappo PFUnDA, perfluoridodekaanihappo PFDoDA, perfluoributaanisulfonaatti PFBS, perfluoriheksaanisulfonaatti PFHxS, perfluorioktaanisulfonaatti PFOS

Kanadan kasvavassa Saskatoon-nimisessä kaupungissa tutkittiin kevään sulamisvesien PFAS-pitoisuuksia jokeen purettavista hulevesiviemäriputkien päistä. Seitsemästätoista tutkitusta yhdisteestä havaittiin hulevesissä yksitoista. Huleveden PFAS-yhdisteiden keskimääräinen summa oli 9,0 ng/L, joka vastaa suuruusluokaltaan muiden Kanadan kaupunkien vastaavaa pitoisuuslukua (6,5–16 ng/L). Yksittäisistä PFAS-yhdisteistä havaittiin eniten PFOA:a, PFHpA:ta ja PFHxS:ää, mutta näistä ei ollut tarkkoja pitoisuuksia saatavilla. (Codling et al., 2020)

Pramanik et al. (2020) tutkimuksessa Australian Melbournessa kerättiin tiepölynäytteitä vilkkaasti liikennöidyltä teiltä ja teollisuusalueilta PFAS-yhdisteiden määrittämistä varten. PFOS-pitoisuudet tiepölyssä vaihtelivat 0,3–1,4 ng/kg tiepölyä ja teollisuusalueiden näytteiden pitoisuuserot arvioitiin johtuvan muun muassa liikennemäärien ja tien päällystetyypin eroista. Muiden tutkittujen PFAS-yhdisteiden pitoisuudet olivat tiepölyssä alle havaintorajan. Teiden hulevesistä otettiin myös näytteet, mutta niiden PFAS-pitoisuudet olivat myös alle havaintorajan 0,5 ng/L. (Pramanik et al., 2020) Liikennemäärien lisäksi kaupungin toiminnot ja väestötiheys korreloivat usein korkeampien pitoisuuksien kanssa

(Ahrens, 2011). Kimin & Kannanin (2007) tutkimuksessa havaittiin PFAS-yhdisteiden pitoisuuksien asteittaista laskua siirryttäessä kaupunkialueelta maaseudun suuntaan. Suuremman väestötiheyden, asuin- ja teollisuusalueiden vaikutukset korkeampiin PFAS-pitoisuuksiin tietyillä näytteenottoalueilla havaittiin myös Martinez et al. (2022) tutkimuksessa.

Hurrikaani Dorianin vaikutuksia PFAS-yhdisteiden leviämisessä Floridan rannikolla tutkittiin Martinez et al. (2022) tutkimuksessa. Keskimääräiset PFOS-pitoisuudet nousivat pintavesissä jopa 177 % ja palasivat ennalleen muutaman päivän kuluttua myrskyn jälkeen. Hurrikaanin aikana PFAS-yhdisteiden pitoisuuksien summa nousi ennen myrskyä havaitusta 2,47 ng/L pitoisuudesta myrskyn aikana mitattuun pitoisuuteen 4,69 ng/L. Kaksi päivää myrskyn jälkeen pitoisuudet olivat laskeneet arvoon 3,76 ng/L. PFOS oli merkittävin yksittäinen yhdiste, jonka pitoisuus pintavesissä nousi myrskyn aikana. Muiden PFAS-yhdisteiden pitoisuuksissa ei havaittu merkittäviä muutoksia. Kaikista 49 kerätystä pintavesinäytteestä havaittiin ja kvantifioitiin PFOS, PFBS, PFHxA, PFHpA ja PFOA. (Martinez et al., 2022)

Jokiin, järviin ja muihin pintavesiin päätyvä PFAS-kuormitus on riippuvainen niihin johdetusta hulevesimäärästä. Vaikka PFAS-yhdisteiden pitoisuus hulevedessä olisi pieni, pidemmällä aikavälillä kuormitus on kuitenkin merkittävä. Hulevesimäärä taas on riippuvainen sademäärästä. Sademäärä riippuu sateen kestosta ja intensiteetistä. Sateettomalla säällä PFAS-kuormituksen arvioidaan johtuvan pääosin jätevedenpuhdistamoiden purkuvesistä. Kaiken kaikkiaan hulevesiä tulee pintavesiin määrällisesti yleensä vähemmän kuin jätevedenpuhdistamon purkuvettä, mutta katujen hulevesistä aiheutuva PFAS-kuormitus pintavesiin on suurempaa kuin peltojen ja viheralueiden salaojituksista tuleva kuormitus. (Zushi et al., 2008; Kuntaliitto, 2012; Wilkinson et al., 2016)

Suomessa suurimmat PFAS-pitoisuudet vesistössä on mitattu Vantaanjoesta, jossa yhdisteiden on arveltu olevan osaksi peräisin lentoaseman paloharjoitusalueelta, jossa sammutusvaahtoja on käytetty. Pitoisuus jokivedessä on ylittänyt paikoin 100 ng/L. Samoin Varkaudessa ja Porvoon Kilpilahdella paloharjoitusalueiden läheisyydestä mitatut korkeat pitoisuudet pintavesissä viittaavat sammutusvaahdoista peräisin oleviin lähteisiin. Kilpilahdella vuonna 2021 mitattiin pintavedestä PFAS-yhdisteiden yhteispitoisuus 73 µg/L, Lappeenrannan paloharjoitteluradan ojasta mitattiin vuonna 2014 yli 44 µg/L ja Varkauden lentoaseman ojasta vuonna 2014 yli 76 µg/L. Yksittäisistä yhdisteistä PFOS:in ja PFOA:n osuudet olivat suurimpia. (Lundell, 2023)

Näytteenottoapaikan sijainnin lisäksi pitoisuuksiin vaikuttaa ajankohta, jolloin näyte on otettu. Kuivalle ja kylmälle ilmastolle tyypilliset kevään sulamisvedet ja kesäsateet voivat

aiheuttaa voimistunutta, pinnoille kerääntyneiden yhdisteiden liikkumista, hulevesien PFAS-pitoisuuksien nousua ja siten myös pintavesien saastumista PFAS-yhdisteillä (Codling et al., 2020). Alkuhuuhtouma on hulevesivalunnan ensimmäinen vaihe, kun kuivan kauden aikana pinnoille ja maaperään kerääntyneet ja sedimentoituneet saasteet lähtevät veden mukana liikkeelle (Kuntaliitto, 2012). Ensimmäisten sateiden ja sulamisvesien aiheuttamassa alkuhuuhtoumassa PFAS-pitoisuudetkin voidaan ajatella olevan korkeimmillaan, koska sateen ja hulevesivalunnan pitkittyessä hulevesi usein laimenee. Monissa tutkimuksissa PFOS ja PFOA sekä muut pitkäketjuiset PFCA- ja PFSA-yhdisteet olivat useimmin havaittuja. Tutkimuksissa on usein määritetty vain muutamien tai muutamien kymmenten PFAS-yhdisteiden pitoisuudet vedessä. Kuten alussa onkin jo mainittu, nykyisen määritelmän mukaan PFAS-yhdisteisiin lukeutuu tuhansia yhdisteitä, eikä niiden kaikkien pitoisuuksista hulevesissä ole vielä tarkkaa tietoa.

2.5 Vaikutukset ympäristössä

PFAS-yhdisteiden bioakkumulaatiopotentiaalin vuoksi ne voivat kerääntyä eläinten kudoksiin ja kasvien solukkuun. PFOA:n on todettu kerääntyvän enemmän kasveihin ja PFOS:in eläimiin. (Sinclair et al., 2020) Kaloissa PFAS-yhdisteet sitoutuvat kudosten tiettyihin proteiineihin. Espanjan kahdelta joelta otetuissa kalanäytteissä kaloista löytyi 12 eri PFAA-yhdistettä tai niiden esiastetta. Yleisimmät kalanäytteissä olivat PFOS ja PFOA. (Lorenzo et al., 2016) Suomessa tehdyssä tutkimuksessa ahven- ja silakka-näytteistä löydettiin 23:n eri PFAS:in yhteispitoisuuksia välillä 0,22–31 µg/kg (Junttila et al., 2019). PFOS:in sallittu enimmäispitoisuus näille kalalajeille on 9,1 µg/kg kalan tuorepainosta (Valtioneuvoston asetus 1308/2015, 2015). Keski-Euroopassa kaloista on löydetty PFOS:ia jopa 61 µg/kg (Junttila et al., 2019).

PFOS:illa on todettu olevan suurempaa toksisuutta makean veden organismeihin kuin PFOA:lla (Sinclair et al., 2020). Kaloilla altistuminen saattaa vaikuttaa seuraavan sukupolven suurempaan kuolleisuuteen (Ahrens & Bundschuh, 2014). LC50-arvo (engl. 50 % lethal concentration) kuvaa sitä pitoisuutta, jossa 50 % populaatiosta kuolee tietyssä ajassa. Tätä arvoa on tutkittu eri vesieliöillä. Esimerkiksi makeassa vedessä PFOS:in pitoisuus 2,5 mg/L aiheuttaa kirjolohipopulaatiossa 50 %:n kuolleisuuden 96 tunnin altistuksen jälkeen. (Sharpe et al., 2010; Sinclair et al., 2020). Pienten vesieliöiden syntymiseen, eloonjäämiseen ja kuolleisuuteen vaikuttavat jo 100 µg/L pitoisuudet. Herkkyyteen vaikuttavat PFAS-yhdisteiden lisäksi myös muut elinympäristössä esiintyvät orgaaniset ja epäorgaaniset haitta-aineet. (Ahrens & Bundschuh, 2014)

PFAS-yhdisteiden kertymisestä kasveihin on vähemmän tietoa, mutta erityisesti PFOA saattaa kasvin ottaman veden mukana siirtyä kasvien solukkoon ja aiheuttaa fytotoksisia vaikutuksia. Niitä ovat kasvun rajoittuminen ja kasvitaudit. Oksidatiivinen stressi eli hapetusstressi voi olla myös PFAS-yhdisteiden aiheuttama haitta kasvin soluille. Syötävien kasvien kautta PFAS-yhdisteet voivat siirtyä muihin eliöihin ja ihmiseen. PFAS-yhdisteiden on todettu kerääntyvän myös selkärangattomiin ja linnunmuniin sekä villieläimiin, ja siten ne vaikuttavat koko elinympäristön toimintaan ja rikastumiseen ravintoverkossa. Vaikutuksia voi olla myös mikro- ja makro-organismien välisessä vuorovaikutuksessa. (McCarthy et al., 2017; Melo et al., 2022) Kasvien kyvyllä kerätä itseensä PFAS-yhdisteitä voi toisaalta olla käyttöä veden puhdistukseen liittyvissä sovelluksissa.

Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston US EPA:n suositeltu raja-arvo PFOS- ja PFOA-yhdisteiden yhteispitoisuudelle vesistöissä on 70 ng/L, joka perustuu elinikäiselle altistukselle, jos vettä käytettäisiin juomavetenä. Tämä ylittyy melko usein varsinkin kaupunkien hule- ja pintavesissä. Suomen valtioneuvoston asetuksen 1308/2015 (2015) mukaan sisämaan pintavesille sallittu PFOS:in enimmäispitoisuus on 36 µg/L. Kun pintavesiä käytetään monissa suurkaupungeissa raakaveden lähteenä, PFAS-yhdisteet päätyvät juomaveteen (Podder et al., 2021). Kuitenkin merkittävin PFAS-yhdisteiden lähde on ravinto (Airaksinen et al., 2018). PFAS-yhdisteille voidaan altistua myös hengityksen ja ihon kautta. Kroonisen altistumisen vaikutuksista verrattuna lyhytaikaiseen altistumiseen ei kuitenkaan vielä ole paljoa tietoa. (Podder et al., 2021) Akuutit vaikutukset ovat lyhytaikaisia ja usein ohimeneviä, mutta krooniset vaikutukset ilmenevät vähitellen kasvavan kuormituksen seurauksena. Sedimentteihin, kiintoainekseen ja eliöihin vähitellen kerääntyvät haitta-aineet aiheuttavat tyypillisemmin kroonisia vaikutuksia ja vesiliukoiset akuutteja. (Kuntaliitto, 2012)

PFAS-yhdisteiden arvioidaan vaikuttavan haitallisesti sekä ihmisten että eläinten terveyteen, kuten kolesterolitasoihin, maksan toimintaan ja immuunijärjestelmään sekä syövän kehittymiseen, ja yhdisteistä erityisesti PFOS:ia ja PFOA:a on havaittu ihmisen verestä (Abunada et al., 2020; Terveiden ja hyvinvoinnin laitos, 2023). Viikoittaisen raja-arvon ihmisen PFOS-, PFOA-, PFNA- ja PFHxS-altistukselle arvioidaan olevan 4,4 ng painokiloa kohti ilman merkittäviä terveysriskejä, kun huomioidaan koko elämänaikainen altistuminen (European Food Safety Authority, 2020). Haitallisten vaikutustensa vuoksi PFOS ja sen johdannaisien yleinen käyttö on ollut kielletty EU:n toimesta vuodesta 2009, kun se lisättiin kansainvälisen Tukholman yleissopimuksen pysyvien orgaanisten aineiden (POP) listaan. PFOA kiellettiin POP-asetuksen nojalla vuonna 2020. Viime vuonna listaan sisällytettiin myös PFHxS. (Ahrens, 2011; European Chemicals Agency, 2023).

3 HULEVESIEN KÄSITTELYMENETELMÄT

Hulevesien käsittely voidaan jakaa harmaaseen ja vihreään hulevesi-infrastruktuuriin (Spahr et al., 2020). Tässä työssä harmaalla hulevesi-infrastruktuurilla tarkoitetaan kauduilla olevia hulevesikaivoja ja niistä alkavia rakennettuja uomia, maanalaisia hulevesiverkostoja ja sekaviemäreitä, joiden päätehtävä on alueen nopea kuivatus johtamalla vedet pois alueelta. Hulevesien määrällisten ongelmien lisäksi laadulliset ongelmat ovat luoneet tarpeen kehittää harmaan hulevesi-infrastruktuurin rinnalle uusia vihreän hulevesi-infrastruktuurin käsittelymenetelmiä. Ne perustuvat vesien poisjohtamisen sijaan käsittelyyn mahdollisimman lähellä huleveden syntypaikkaa. Tässä luvussa käsitellään erityisesti niitä vihreän hulevesi-infrastruktuurin menetelmiä, joilla on potentiaalia poistaa myös PFAS-yhdisteitä hulevesistä.

3.1 Harmaa hulevesi-infrastruktuuri

Perinteisesti hulevedet on johdettu kaupunkien läpäisemättömiltä pinnoilta hulevesikaivoihin ja -viiemäreihin. Vanhoissa keskustoissa on vielä sekaviiemäreitä, joissa hulevesi sekoittuu jäteveteen ja vedet johdetaan jätevedenpuhdistamolle. (Kuntaliitto, 2012) Tämä on ollut haitallista jätevedenpuhdistamoiden toiminnalle ja puhdistustehokkuudelle, sillä jätevesien koostumus ja lämpötila muuttuvat hulevesien takia. Laimentunut ja viilentynyt jätevesi aiheuttaa esimerkiksi aktiiviiieteprosessin toiminnan hidastumista. Lisäksi hulevedet jätevesiverkostossa lisäävät ylivuodon riskiä ja siten puhdistamattoman jäteveden pääsyä ympäristöön. (Helsingin seudun ympäristöpalvelut, 2023) Puhdistamoja ei ole myöskään suunniteltu poistamaan hulevesien haitta-aineita, joten esimerkiksi PFAS-yhdisteet eivät poistu, vaan päätyvät purkuvesiin (Saawarn et al., 2022).

Uudemille alueille on rakennettu erillisiä hulevesiverkostoja, joissa hulevedet johdetaan pois kaupunkialueelta avo-ojia ja maanalaisia viiemäreitä pitkin ja puretaan lopulta jokiin, järviin ja meriin. Vedet saattavat kulkea joidenkin viivytysrakenteiden kautta, mutta varsinaista puhdistusta vesille ei yleensä tehdä. (Helsingin seudun ympäristöpalvelut, 2023) Ne kuitenkin mahdollistavat tiiviisti rakennettujen kaupunkialueiden nopean veden poisjohtamisen ja kuivatuksen sateiden ja lumen sulamisen yhteydessä, jolloin alueet pysyvät käyttökelpoisina ja siisteinä. (Kuntaliitto, 2012)

3.2 Vihreä hulevesi-infrastrukturi

Virheässä hulevesi-infrastruktuurissa hulevesien syntyä pyritään ensisijaisesti ehkäisemään. Jo syntyneet hulevedet pyritään hyötykäyttämään, käsittelemään ja viivyttämään mahdollisimman lähellä niiden syntypaikkaa. Tällöin veden laatua ja määrää on helppompaa hallita. Hulevesien mahdollinen johtaminen alueellisille käsittelyalueille pyritään toteuttamaan viivyttävillä järjestelmällä. Tällaisia vihreän hulevesi-infrastruktuurin ratkaisuja ovat läpäisevät päällysteet, viherkatot, viivytyksaltaat, kosteikot ja biosuodattimet, joista vesi lopulta johdetaan pintavesiin tai se päättyy täydentämään pohjavesivarantoja. (Kuntaliitto, 2012) Yksinkertaiset vihreän hulevesi-infrastruktuurin ratkaisut eivät kuitenkaan aina ole tarpeeksi tehokkaita poistamaan vedestä orgaanisia haitta-aineita (Spahr et al., 2020).

3.2.1 Hulevesien imeyttäminen ja viivyttäminen

Läpäisevät päällysteet vähentävät huleveden muodostumista, mutta niillä ei ole puhdistavaa vaikutusta hulevesiin. Ne sopivat esimerkiksi alueille, jossa on vähän liikennettä. Jos hulevesi on erityisen saastunutta ja PFAS-pitoisuudet korkealla, haitta-aineet pääsevät pohjavesiin läpäisevän päällysteen läpi. Myös imeyttämisessä esimerkiksi imeytyspainanteissa on samanlainen ongelma. Imeyttämisessä hulevesivaluntaa pyritään muuttamaan pintakerros- ja pohjavesivalunnaksi, joka vähentää syntyvien hulevesien määrää. Ennen imeyttämistä maaperään tarvitaan likaisten hulevesien kohdalla jonkinlaista esikäsittelyä tai biosuodatusta eli maaperää ja sen mikro-organismeja hyödyntävää suodatusta. Suodatus on myös tärkeää, jottei imeytysrakenne tukkeudu. (Kuntaliitto, 2012)

Viivyttäminen viherkattojen, rakennettujen altainen, lammikoiden, viivytykskaivantojen, -painanteiden ja kosteikkojen avulla viivyttää ja varastoi vettä tietyn aikaa, jonka jälkeen se vapautetaan. Viivyttäminen ehkäisee liian korkeiden virtaamahuippujen syntymistä ja siten tulvimista. (Kuntaliitto, 2012) Jos viivytyksrakenteen toiminta perustuu ainoastaan hydrauliseen viipymään ja sen ansiosta tapahtuvaan kiintoaineksen laskeutukseen, se ei ole tarpeeksi tehokas PFAS-yhdisteiden poistamisessa. Etenkin jos yhdisteen sorptiotaipumusta kuvaava $\log K_{ow}$ -arvo on pienempi kuin 4, se on liuenneena vedessä eikä siten pääse laskeutumaan. (Spahr et al., 2020) Kuitenkin laskeutukseen perustuvilla yksinkertaisilla viivytyksaltailla on tarvetta esimerkiksi ennen rakennettua kosteikkoa. Jos rankkasateiden aikainen voimakas virtaama ja vesimäärä tulee suoraan kosteikkoon, kosteikon toiminta häiriintyy kasvillisuuden irrotessa pohjan eroosion vuoksi. Yksinkertaisen ennen kosteikkoa olevan laskeutusaltaan pohjalle laskeutunutta kiintoainesta on

myös helpompi kaivaa altaan pohjalta pois verrattuna kosteikon pohjan ruoppaamiseen. (Björninen, 2023)

3.2.2 Rakennetut kosteikot

Rakennetut kosteikot on suunniteltu viivyttämisen lisäksi puhdistamaan hulevesiä ja siten ehkäisemään kroonista haitta-ainekuormitusta ympäristöön. Ne koostuvat maaperästä ja sedimentistä, monipuolisesta kasvillisuudesta, mikrobibiomassasta ja vesifaa-sista. Rakennetun kosteikon puhdistunut vesi imeytyy maaperään ja pohjaveteen tai purkaantuu suuren ylivirtaaman aikana hallitusti ylivuotoreittiä tai purkuputkea pitkin ennalta suunniteltuun paikkaan. (Imfeld et al., 2009; Kuntaliitto, 2012) Rakennetun kosteikon alle on voitu rakentaa myös salaoja, josta vedet voidaan ohjata vielä jatkokäsiteltäviksi reaktiivisella materiaalilla muokattuun biosuodattimeen (Spahr et al., 2020).

Rakennetut kosteikot toimivat hulevesien saasteiden poistamisessa niiden kasvillisuuden, maaperän ja mikro-organismien ansiosta (Awad et al., 2022). Rakennettuihin kosteikoihin istutetut kasvit saattavat olla tarkoin valittuja ja veden syvyys vaihtelee kosteikon eri kohdissa myös ajallisesti. Kosteikon koko, virtausnopeudet ja viipymä on mitoitettu tarkoituksenmukaisesti. (Kasvio et al., 2016; Vahtera et al., 2022) Niissä tapahtuu yhtäaikaaisesti biologista hajoamista, sorptiota ja fytoimediaatiota eli kasvien avulla tapahtuvaa puhdistusta (Imfeld et al., 2009).

Tutkimuksissa on saatu näyttöä rakennettujen kosteikoiden tehokkuudesta PFAS-yhdisteiden poistamisessa, mutta kosteikon todelliseen toimivuuteen vaikuttavat monet tekijät, kuten haitta-ainekoostumus, ympäristöolosuhteet ja kosteikon koko ja tyyppi (Imfeld et al., 2009; Yin et al., 2017). Viisiosaisen kosteikkojärjestelmän toiminta kaatopaikan suotovesien puhdistuksessa antoi kuitenkin lupaavia tuloksia ja poistotehokkuus kaikkien mitattujen PFAS-yhdisteiden kohdalla oli 61 %. Mitattujen yhdisteiden joukko muodostui PFAA-yhdisteistä ja niiden esiasteista. Kyseisessä tutkimuksessa kosteikkoon tulevan suotoveden PFAS-pitoisuus vaihteli 1269–7661 ng/L välillä. PFAA-yhdisteistä pitkäketjuiset poistuvat pääosin sorptiolla, lyhytketjuiset kasveihin kertymisen kautta ja esiasteet biologisen hajoamisen kautta. (Yin et al., 2017) Huleveden PFAS-pitoisuus on usein kaupunkialueella matalampi, mikä varmasti vaikuttaisi myös tämäntyyppisen kosteikon poistotehokkuuteen hulevesiä käsiteltäessä.

Rauta (III):n pelkistysprosessilla kosteikossa on todettu olevan yhteys orgaanisten haitta-aineiden poistumisen kanssa. PFOA:n ja PFOS:in poistumista kosteikon sedimentistä on pystytty tehostamaan lisäämällä kosteikkoon ammoniumioneja, aktiivihiehtiä tai

sakkaroosia, jotka lisäävät rautaa pelkistävien bakteereiden määrää ja siirtävät elektroneja pelkistysprosessissa. Ammoniumionit elektronin luovuttajina rauta (III):n pelkistysprosessissa toimivat parhaiten erityisesti PFOA:n poistossa vähentäen sedimentin PFOA-pitoisuutta 2000 ng:sta/g 722,3 ng:aan/g, joka oli 30,2 % parempi poistotehokkuus verrattuna tilanteeseen ilman lisäainetta. (Kang et al., 2022) PFOA:n ja PFOS:in poistumista kosteikon vesifaasista rautaa pelkistävän mikrobitoiminnan seurauksena on pystytty parantamaan lisäämällä kosteikkoon magnetiittia, joka on rautamineraali. Alkupitoisuus vedessä oli noin 50 µg/L. Poistotehokkuudet olivat PFOS:illa 57,2 % ja PFOA:lla 63,9 % ja mineraalin lisääminen poisti PFOS:ia 35 % ja PFOA:a 36,8 % enemmän kuin kontrollitilanteessa, jossa rautamineraalilisäystä ei tehty. Myös rautamineraali kosteikossa kasvatti rautaa pelkistävien mikrobien määrää. Raudan pelkistykseen kykenevien bakteerilajien on myös todettu vähentävän haitta-aineiden pitoisuuksia vedessä. Esimerkiksi eräät *Pseudomonas*-suvun bakteerit kykenevät hajottamaan PFAS-yhdisteitä katkaisemalla PFAS-yhdisteiden vahvan C-F-sidoksen. (Ma et al., 2023)

Rakennetut kelluvat kosteikkorakenteet on myös todettu käyttökelpoisiksi PFAS-yhdisteiden poistamisessa. Niissä kasvit istutetaan kosteikon pohjan sijasta kelluviin rakenteisiin ja kasvien juuret roikkuvat vapaasti kasvien kasvaessa hydroponisesti vedessä. Epäpuhtauksien lisäksi ne poistavat vedestä ravinteita kuten tavallisissa kosteikoissa. Rakennetut kelluvat kosteikkorakenteet ovat myös käytännöllisiä siitä syystä, että ne voidaan asentaa jälkikäteen olemassa oleviin viivytysaltaisiin ja lammikoihin puhdistamaan hulevesiä. (Awad et al., 2022) Kasvilaji, juuripinta-ala ja juurten kasvunopeus vaikuttavat kasvin kykyyn imeä vedessä olevia PFAS-yhdisteitä. Myös kasvin nuorempi ikä tehostaa kosteikkorakenteen toimintaa, joten kasvit on säännöllisesti vaihdettava. (Yin et al., 2017; Awad et al., 2022)

PFAS-yhdisteistä PFOA:n todettiin kertyvän paremmin kasvin versoihin ja PFOS:in juuriin. Versoihin PFOA:a voi kertyä tutkimuksen mukaan enimmillään 0,55 µg ja juuriin 0,68 µg per gramma kasvisolukkoa huleveden PFOA:n ja PFOS:in yhteispitoisuuden vaihdeltaessa 0,2–30 µg/L välillä. Järviruoko eli *Phragmites australis* on todettu tehokkaaksi kasvilajiksi PFOA:n ja PFOS:in poistamisessa vedestä. Koska lyhytketjuiset PFAS-yhdisteet poistuvat vedestä paremmin kasvien rakenteisiin kertymällä, pidempiketjuisten PFAS-yhdisteiden poistumista vedestä voisi tehostaa lisäämällä kelluvaan kosteikkorakenteeseen aktiivi- tai biohiilestä valmistettua sorptiomateriaalia. (Awad et al., 2022) Yhdisteen log K_{ow} -arvon avulla voidaan arvioida, kuinka helposti yhdiste kertyy kasvin solukkoon. Mikäli arvo on suurempaa kuin 4, yhdisteen ei katsota olevan kasvin versosolukkoon kertyvä. (Imfeld et al., 2009)

Koska monet PFAS-yhdisteet kerääntyvät kosteikkokasvien juuriin ja versoihin sekä sedimenttiin, kosteikkoa kunnostettaessa on huomioitava pilaantuneen biomassan ja maan aineksen jatkokäsittely (Vahtera et al., 2022). Rakennettujen kosteikkojen etuja ovat monipuolinen eliöstö, alueen viihtyvyyden parantaminen ja vähäinen energian kulutus ja siten myös kustannustehokkuus. (Spahr et al., 2020) Ne myös poistavat hulevedestä sameutta ja kiintoainetta, sekä estävät tulvimista ja eroosiota kosteikon alapuolissa vesistöissä (Kasvio et al., 2016).

3.2.3 Biosuodattimet

Biosuodattimet ovat painanteeseen tai maanalaiseen suodatuskammioon johdetun huleveden käsittelyrakenteita, jossa vesi puhdistuu kulkiessaan orgaanisen maakerroksen läpi. Biosuodatusalueista puhuttaessa tarkoitetaan nimenomaan huleveden johtamista maanpinnalla olevaan painanteeseen suodattumaan ja siitä voidaan käyttää myös termiä sadepuutarha. (Kuntaliitto, 2012; Kasvio et al., 2016) Biosuodattimet muun muassa imeyttävät hulevesiä maaperään, sedimentoivat suspensiossa olevia hiukkasia, suodattavat eri kokoisia partikkeleita ja adsorboivat tai absorboivat liuenneita aineita. Biosuodattimissa tapahtuu myös hapetus- ja pelkistysreaktioita ja biologista hajoamista mikrobien toimesta. (Tirpak et al., 2021)

Biosuodatinrakenteen päällimmäisenä osana on kasveille sopiva kasvualusta, jossa voi olla seassa kompostia. Hulevesi tulee kasvualustalle pintavaluntana, putken tai luiskan kautta. Pintakerroksen kasvit ehkäisevät eroosiota ja voivat veden mukana imeä solukoonsa haitallisia aineita hulevedestä. Seuraava kerros koostuu suodattavasta ja adsorboivasta maa-aineksesta, jossa on usein paljon hiekkaa. Hiekan seassa voi olla myös kompostia ja savea, jolla säädellään vedenjohtavuus halutulle tasolle kasvien kasvun ja veden imeytymisnopeuden kannalta. (Tirpak et al., 2021) Lisäksi voidaan käyttää esimerkiksi turvetta ja soraa (Spahr et al., 2020). Vedenjohtavuuden lisäksi suodatinrakeiden hiukkaskokojakauma vaikuttaa huoltotiheyteen, tukkeutumisherkkyyteen, hydrauliseen viipymäaikaan ja reaktiivisten kohtien teholliseen pinta-alaan (Tirpak et al., 2021). Tyypilliset suodatinkerrokset poistavat hulevesien suspendoitunutta kiintoainesta ja ravinteita, mutta eivät kuitenkaan ole tarpeeksi tehokkaita adsorbentteja orgaanisten haitta-aineiden kuten PFAS-yhdisteiden poistamisessa (Spahr et al., 2020; Borthakur et al., 2022).

Hulevesi suotautuu lopulta biosuodattimen kerrosten läpi imeytyen maaperään ja päätyen lopulta pohjavedeksi. Toisena vaihtoehtona on kerätä suodattimen läpi kulkenut vesi alimpana olevan salaojan kautta jatkokäsittelyä tai uudelleen käyttöä varten. (Kasvio

et al., 2016; Spahr et al., 2020) Ennen salaojakaivoa voi olla sen tukkeutumista estävä rakenne (Tirpak et al., 2021). Kaiken kaikkiaan biosuodatusrakenne ei vie paljoa tilaa verrattuna esimerkiksi kosteikkoon ja siksi se on mahdollista rakentaa tiheään rakennetullekin alueelle jälkikäteen tasaamaan ja viivyttämään virtaamia ja pienentämään virtaamahuippuja sekä puhdistamaan hulevettä (Kasvio et al., 2016).

Puhdistustehokkuus riippuu monesta tekijästä, kuten ilmastosta, sademäärästä, huleveden koostumuksesta, suodatinrakenteiden kemiallisista ominaisuuksista ja suodattimen pinnan kasvilajeista (Tirpak et al., 2021). PFAS-yhdisteen ketjun pituus ja funktionaalinen ryhmä vaikuttavat siihen, kuinka helposti se tarttuu suodattimessa käytettävän adsorbenttien pintaan. Pitkäketjuiset ja karboksyyli-ryhmän sisältävät yhdisteet adsorboituvat tehokkaammin kuin lyhytketjuiset ja sulfonaattiryhmän sisältävät yhdisteet. (Phong Vo et al., 2020)

Hiilipitoisen adsorbenttien lisääminen biosuodattimen hiekkaiseen suodatinkerrokseen lisää PFAS-yhdisteiden poistotehokkuutta, sillä rakeinen aktiivihili, jauhemainen aktiivihili ja biohiili ovat toimineet PFAS-yhdisteiden poistamisessa vedestä (Tirpak et al., 2021; Saawarn et al., 2022). Hiilipitoisen adsorbenttien adsorptiokapasiteetti vaihtelee välillä 10–100 mg PFAS:ia per gramma adsorbenttimateriaalia (Phong Vo et al., 2020). Aktiivi- tai biohiili toimivat adsorbenttina myös muille muuten vaikeasti poistettaville orgaanisille haitta-aineille, sillä ne ovat huokoisia aineita ja niillä on suuri ominaispinta-ala. Biohiiltä voidaan valmistaa esimerkiksi puusta ja kasvin osista pyrolyysillä korkeissa lämpötiloissa ja se voi olla uusiutuvuuden ja kustannusten kannalta aktiivihiltä parempi vaihtoehto. (Spahr et al., 2020; Tirpak et al., 2021) Biohiilen hydrofobisuutta voidaan kontrolloida pyrolyysilämpötilaa säädellen ja korkeamman hydrofobisuuden ansiosta se poistaa tehokkaammin hydrofobisia haitta-aineita esimerkiksi juuri pitkäketjuisia PFAS-yhdisteitä (Tirpak et al., 2021). Ruoko-oljesta valmistetulla biohiilellä on saatu hyviä tuloksia myös lyhytketjuisten PFAS-yhdisteiden poistamisessa vedestä, jonka PFAS-pitoisuus on 1 µg/L. Tällainen biohiili on toiminut paremmin kuin rakeinen aktiivihili ja sen poistotehokkuus on ollut parhaimmillaan yli 90 % lyhytketjuisille PFAS-yhdisteille, kuten perfluoributaanihakonille (engl. perfluorobutanoic acid, PFBA), PFBS:lle ja PFHxA:lle. (Liu et al., 2021)

Lyhytketjuiset PFAS-yhdisteet eivät kuitenkaan välttämättä poistu tehokkaasti edes biohiilen avulla, sillä PFAS-pitoisuuden ollessa suuri, adsorptiokohdista tulee kilpailua ja pitkäketjuiset yhdisteet täyttävät adsorbenttien pinnan. Myös muut orgaaniset haitta-aineet hulevedessä voivat heikentää PFAS-yhdisteiden adsorboitumista täyttämällä adsorbenttien pinnan ja aiheuttaen sähköstaattista hylkimisvoimaa negatiivisesti varautuneita PFAS-yhdisteitä kohti. (Phong Vo et al., 2020) Adsorptiomateriaalin kyky pidättää haitta-aineita

on siis rajallinen ja materiaali pitää vaihtaa tai regeneroida eli uudelleen aktivoida säännöllisesti. Kationisten polymeerien käyttö suodatinmateriaalien in situ-regeneroinnissa on tuottanut hyviä tuloksia. Polydiallyylimetyyliammoniumkloridin (PDADMAC) on todettu lisäävän PFAS-yhdisteiden poistokapasiteettia vedestä biosuodattimessa erityisesti lyhytketjuisten yhdisteiden, kuten PFBA:n kohdalla. PFBA:n poistotehokkuus kasvoi alle 10 %:sta noin 90 %:iin. Tutkimuksessa jokaisen tutkitun PFAS:in pitoisuus vedessä oli 500 µg/L, joka on kuitenkin hyvin suuri verrattuna huleveden yksittäisten PFAS-yhdisteiden pitoisuuksiin. Kompostin korvaaminen suodatinrakenteessa bio- tai aktiivihiihellä ja PDADMAC:in käyttö regeneroinnissa voisi silti olla tehokas, mutta suhteellisen edullinen menetelmä hulevesien PFAS-yhdisteiden käsittelyssä. (Borthakur et al., 2022)

3.2.4 Jatkokäsittelymenetelmät

PFAS-yhdisteiden poistamiseksi vesimatriisista on olemassa useita monimutkaisempia ja kalliimpia tekniikoita. Niiden käyttö huleveden käsittelyssä voi tulla tarpeeseen vain, jos puhdistettua hulevettä halutaan uudelleen käyttää esimerkiksi makean veden lähteenä eri käyttötarkoituksiin tai jopa raakaveden lähteenä juomaveden valmistuksessa kuivilla alueilla vesipulan vuoksi (Spahr et al., 2020). Suomessa tällaiselle ei ole tarvetta.

Poisto perustuu yhdisteen erottamiseen ja konsentrointiin tai yhdisteen tuhoamiseen. Hiilipitoisten adsorbenttien lisäksi PFAS-yhdisteiden erottamiseksi vedestä voidaan käyttää polymeeripohjaisia ja syntetisoituja adsorbentteja sekä ioninvaihtoa. Sedimenttejä voidaan stabiloida eri lisäaineilla PFAS-yhdisteiden liukenemisen ehkäisemiseksi. (Phong Vo et al., 2020) Kalvoa hyödyntäviin tekniikoihin perustuvat käänteisosmoosi ja nanosuodatus. Käänteisosmoosi on tehokkaampi tiheämmän aktiivisen kerroksen vuoksi ja sen vuoksi käänteisosmoosimenetelmää käytetään juomaveden valmistuksessa ja suolan poistossa vedestä. Kalvomenetelmät siis poistavat vedestä paljon eri orgaanisia ja epäorgaanisia aineita. (Jin et al., 2021) Ne ovat kuitenkin suhteellisen kalliita menetelmiä, ja niiden kalvo tukkeutuu herkästi. (Phong Vo et al., 2020)

Pidempiketjuisia PFAS-yhdisteitä, kuten PFOA:a, voidaan hapettamalla esimerkiksi otsonin tai UV-valon avulla muuttaa lyhytketjuisemmiksi yhdisteiksi, kuten PFHxA:ksi (Phong Vo et al., 2020). Korkeaa jännitettä hyödyntävä plasmamenetelmä pystyy tuhoamaan PFOA:N lisäksi PFHpA:ta ja PFAS-esiasteita vesimatriisista, mutta sen käytännöllisyys ja kustannustehokkuus ovat verrattain huonoja (Saawarn et al., 2022). Terminen tuhoaminen hyödyntää korkeaa lämpötilaa, mutta ei pysty tuhoamaan yhdisteitä vesimatriisista vaan vaatii etukäteen sorption ja kalvoerotuksen. Lisäksi polttoprosessi tuottaa haitallisia kaasuja. (Phong Vo et al., 2020)

4 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä työssä keskityttiin tuhansien PFAS-yhdisteiden joukosta PFCA- ja PFSA-alaryhmien yhdisteisiin, joita on löydetty hulevesistä. Hulevesien aiheuttama PFAS-kuormitus pintavesiin on merkittävä ja se tulee todennäköisesti kasvamaan läpäisemättömien pintojen, kaupungistumisen ja rankkasateiden lisääntyessä. Työn tavoitteena oli selvittää PFAS-yhdisteiden ominaisuuksia ja päästölähteitä sekä kulkeutumisreittejä, joita pitkin PFAS-yhdisteet pääsevät hulevesiin ja edelleen ympäröivään luontoon. Lisäksi tavoitteena oli kuvata PFAS-yhdisteiden vaikutuksia eliöissä ja määrittää erilaisia keinoja niiden poistamiseen hulevesistä. Tavoitteisiin päästiin suurilta osin ja tässä luvussa kuvataan tämän kandidaatintyön tärkeimmät tulokset.

PFAS-yhdisteiden yleisyys perustuu niiden kosteutta ja likaa hylkiviin ominaisuuksiin sekä stabiilisuuteen. Niitä käytetään laajasti erilaisissa elintarvikepakkausmateriaaleissa, kotitaloustuotteissa, rakennusmateriaaleissa, maaleissa ja pinnoitteissa. Etenkin ulkona käytettävistä tuotteista PFAS-yhdisteet voivat liueta sadeveteen ja sen mukana päätyä huleveteen. Erityisesti pitkäketjuiset PFCA-yhdisteet olivat yleisiä juuri hulevesissä.

PFAA-yhdisteiden käyttö sammutusvaahdoissa ilmenee niiden korkeampina pitoisuuksina paloharjoitusalueiden ojissa ja muissa lähivesistöissä. Niissä PFOS:in ja PFOA:n yhteenlasketut pitoisuudet ylittävät usein ympäristölaatunormin mukaisen PFOS:ille asetetun sallitun enimmäispitoisuuden. Moottoriteiden ja liikenneväylien hulevesistä otettujen hulevesinäytteiden suhteellisen korkeat, yli 1 µg/L PFAS-pitoisuudet ovat todennäköisimmin peräisin kulkuneuvoista. Teollisuusalueiden korkeammat PFOS-pitoisuudet hulevesissä verrattuna asuin- ja liikealueiden hulevesiin viittaavat tuotteiden valmistuksesta peräisin oleviin päästöihin. Korkeammat pitoisuudet korreloivat myös väestötiheyden kanssa. PFAS-yhdisteitä voi päätyä hulevesiin myös ilmakehän laskeuman ja esiasteiden muuntumisen seurauksena. Pitoisuuteen hulevedessä vaikuttaa näytteenottosijainnin lisäksi näytteenottoajankohta.

PFAS-yhdisteiden ominaisuudet riippuvat hydrofobisen hiiliketjun pituudesta ja siihen kiinnittyneestä funktionaalisesta ryhmästä. Esimerkiksi lyhytketjuiset PFAA-yhdisteet kulkeutuvat helpommin vesimatriisissa, mutta ovat yleensä vaikeampia poistaa siitä, verrattuna pitkäketjuisiin PFAA-yhdisteisiin. Sorptiotaipumusta kuvaavan log K_{ow} -arvon ollessa yli 3 tai jopa yli 5 pitkäketjuisilla PFAA-yhdisteillä, ne ovat ympäristöön kertyviä ja

eliöihin rikastuvia yhdisteitä. Rikastuminen ravintoketjussa on merkittävä riski ihmistenkin terveydelle, sillä kaikkia PFAS-yhdisteiden terveysvaikutuksia ei tiedetä ja pitoisuudet esimerkiksi kalassa ylittävät sallitut enimmäispitoisuudet tietyillä alueilla. Ongelmien vähentämiseksi pitkäketjuisia PFAS-yhdisteitä on alettu korvaamaan lyhytketjuisilla. Tietyn PFAS-yhdisteen käytön kieltäminen ei välttämättä ole ratkaisu, sillä monet esiasteyhdisteet voivat muuntua ympäristössä abioottisesti tai bioottisesti haitallisempaan muotoon.

Vihreän hulevesi-infrastruktuurin ratkaisuihin rakennetut kosteikot ja adsorboivilla materiaaleilla täydennetyt biosuodattimet toimivat orgaanisten haitta-aineiden, kuten PFAS-yhdisteiden poistossa paremmin kuin esimerkiksi yksinkertaiset viivytyksaltaat, mutta niitäkään ei voida käyttää yksistään. PFAS-yhdisteiden poistotehokkuuksia kosteikkojärjestelmissä ja biosuodattimissa on tutkittu pitoisuuksien vedessä ollessa suhteellisen korkeita, noin 0,2–500 µg/L. Hulevesissä tyypillisesti PFAS-yhdisteiden yhteispitoisuudet vaihtelevat kuitenkin välillä ng–µg/L. Tosin saastuneimmista valtateiden hulevesistä ja paloharjoittelualueiden ojista on löydetty suurempiakin pitoisuuksia. Lisää tutkimusta tarvitaan eri käsittelymenetelmien tehokkuudesta, kun huleveden PFAS-pitoisuus on nanogrammojen luokkaa litrassa hulevettä.

Kosteikkojen ja biosuodattimien teho vaihtelee lisäksi ympäristöolosuhteiden, mikrobiyhteisön, maaperän, rakenteen mitoituksen ja tyyppin mukaan. Huleveden koostumus kuten muiden haitallisten aineiden osuudet vaikuttavat adsorptiokapasiteetin riittävyteen. Myös kosteikkoon valituilla kasveilla ja biosuodattimen kemiallisilla ominaisuuksilla on merkitystä PFAS:ien poistumisessa vedestä. Lyhytketjuiset PFAA-yhdisteet poistuvat yleensä kasveihin kertymällä, pitkäketjuiset sorptiolla ja esiasteet biologisen hajoamisen kautta. Koska yhdisteet eivät kokonaan katoa, vaan jäävät sedimenttiin tai biomassaan, rakenteiden huoltaminen, materiaalien vaihtaminen ja regenerointi on tärkeää.

Kaikkia PFAS-yhdisteitä ei olla myöskään tutkittu hulevesistä niiden runsaan määrän vuoksi. Käsittelymenetelmää valittaessa on otettava huomioon myös maankäyttö ja sen rajoitukset. Usein tehokkainta olisi käsitellä ensisijaisesti likaisempi alkuhuuhtouma ja käyttää useampia eri menetelmiä sarjassa, jotta voitaisiin huomioida huleveden eri yhdisteet ja niiden poistumismekanismit. Usein kaupungissa tilasta on kuitenkin puutetta ja kaikkia vihreän hulevesi-infrastruktuurin mukaisia menetelmiä ei voida rakentaa jälkikäteen alueelle. Pidempi huoltoväli ja kustannustehokkuus kuitenkin paranevat, kun järjestelmät suunnitellaan ajoissa alueelle ja mitoitetaan huolellisesti. Monilla vihreän hulevesi-infrastruktuurin käsittelymenetelmillä on myös maisemallista arvoa ja ne monipuolistavat eliöstöä. Hulevesien käsittelyssä ja PFAS-yhdisteiden poistossa tulisi pyrkiä monipuolisiin ja huolellisesti suunniteltuihin menetelmiin ja seurata niiden todellista toimivuutta käytännössä vallitsevissa olosuhteissa.

LÄHTEET

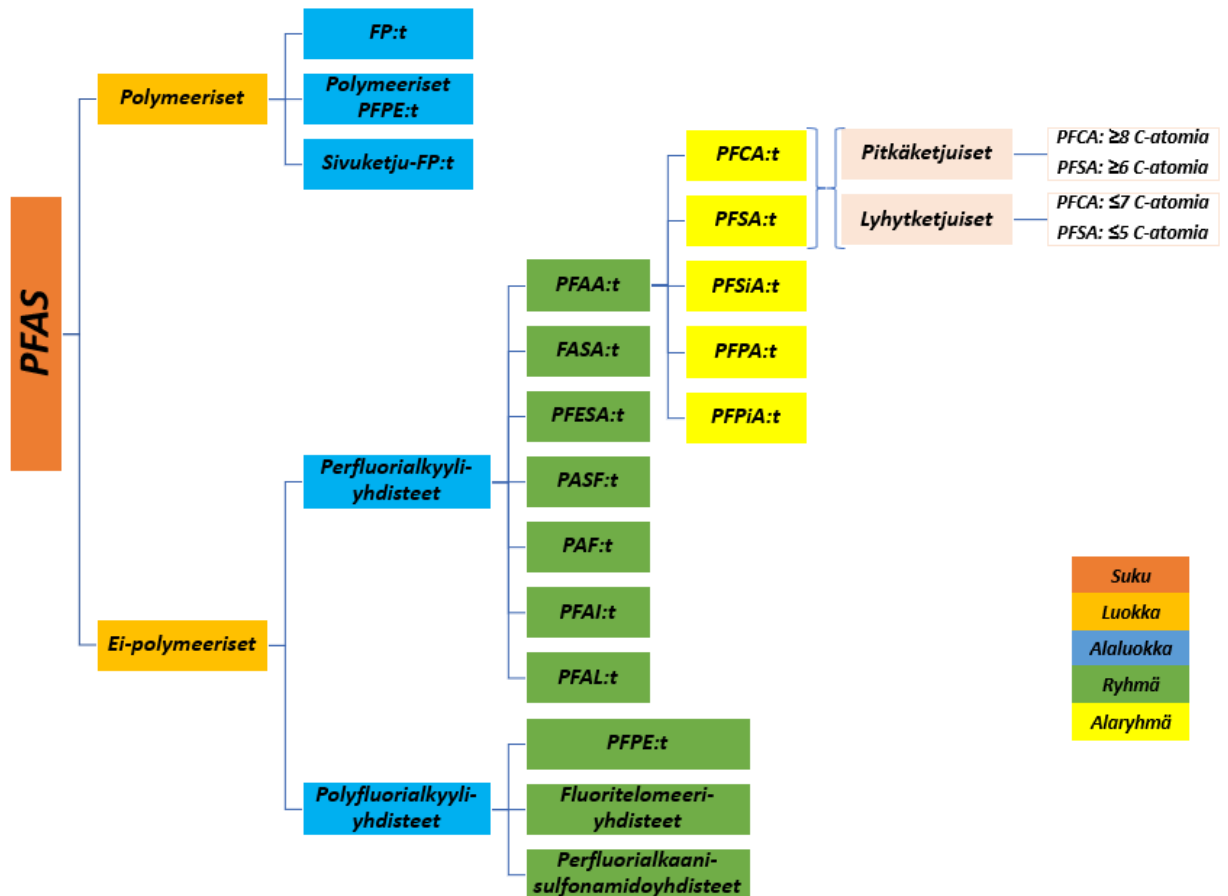
- Abunada, Z., Alazaiza, M.Y.D., Bashir, M.J.K., 2020. An Overview of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Environment: Source, Fate, Risk and Regulations. *Water (Basel)* 12, 3590. <https://doi.org/10.3390/w12123590>
- Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *Journal of environmental monitoring* 13, 2–31. <https://doi.org/10.1039/c0em00373e>
- Ahrens, L., Bundschuh, M., 2014. Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review. *Environmental toxicology and chemistry* 33, 1921–1929. <https://doi.org/10.1002/etc.2663>
- Airaksinen, R., Jestoi, M., Keinänen, M., Kiviranta, H., Koponen, J., Mannio, J., Myllylä, T., Nieminen, J., Raitaniemi, J., Rantakokko, P., Ruokojärvi, P., Venäläinen E.-R., Vuorinen, P. J., 2018. Muutokset kotimaisen luonnonkalan ympäristömyrkkypitoisuuksissa (EU-kalat III). Valtioneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja 51/2018. Valtioneuvoston kanslia. 71 s. Saatavissa (viitattu 27.3.2023): <https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/161079/51-2018-EU-kalat%20III.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Arslan, M., Gamal El-Din, M., 2021. Removal of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs) by wetlands: Prospects on plants, microbes and the interplay. *The Science of the total environment* 800, 149570–149570. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149570>
- Awad, J., Brunetti, G., Juhasz, A., Williams, M., Navarro, D., Drigo, B., Bougoure, J., Vanderzalm, J., Beecham, S., 2022. Application of native plants in constructed floating wetlands as a passive remediation approach for PFAS-impacted surface water. *Journal of hazardous materials* 429, 128326–128326. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128326>
- Björninen, H., 2023. Suullinen tiedonanto 13.3.2023. YEB.131 Soveltava hydrologia - Luento: Hulevesien hallinnan suunnittelu ja mitoitus.
- Borthakur, A., Das, T.K., Zhang, Y., Libbert, S., Prehn, S., Ramos, P., Dooley, G., Blotevogel, J., Mahendra, S., Mohanty, S.K., 2022. Rechargeable stormwater biofilters: In situ regeneration of PFAS removal capacity by using a cationic polymer, polydiallyldimethylammonium chloride. *Journal of Cleaner Production* 375, 134244. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134244>
- Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* 7, 513–541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>
- Codling, G., Yuan, H., Jones, P.D., Giesy, J.P., Hecker, M., 2020. Metals and PFAS in stormwater and surface runoff in a semi-arid Canadian city subject to large variations in temperature among seasons. *Environmental science and pollution research international* 27, 18232–18241. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08070-2>
- European Chemicals Agency. 2023. Perfluoroalkyylikemikaalit (PFAS-aineet). Euroopan unionin virasto. Saatavissa (viitattu 1.2.2023): <https://echa.europa.eu/fi/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>
- European Food Safety Authority. 2020. Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA Journal* 2020. Päivitetty: 23.11.2021. Saatavissa (viitattu 1.2.2023): <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6223>
- Gagliano, E., Sgroi, M., Falciglia, P.P., Vagliasindi, F.G.A., Roccaro, P., 2020. Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration. *Water Research* 171, 115381. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115381>
- Helsingin seudun ympäristöpalvelut. 2023. Hulevesiviemärit. HSY.fi. Saatavissa (viitattu 27.3.2023): <https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/hulevesiviemarit/>
- Imfeld, G., Braeckevelt, M., Kusch, P., Richnow, H.H., 2009. Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. *Chemosphere* 74, 349–362. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.062>
- Interstate Technology & Regulatory Council. 2022. PFAS Technical and Regulatory Guidance Document and Fact Sheets PFAS-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, PFAS Team. Päivitetty 1.6.2022. Saatavissa (viitattu: 27.3.2023): <https://pfas-1.itrcweb.org/>
- Jin, T., Peydayesh, M., Mezzenga, R., 2021. Membrane-based technologies for per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs) removal from water: Removal mechanisms, applications, challenges

- and perspectives. *Environment International* 157, 106876. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106876>
- Junttila, V., Vähä, E., Perkola, N., Räike, A., Siimes, K., Mehtonen, J., Kankaanpää, H., Mannio, J., 2019. PFASs in Finnish Rivers and Fish and the Loading of PFASs to the Baltic Sea. *Water (Basel)* 11, 870. <https://doi.org/10.3390/w11040870>
- Kang, Y., Li, M., Guo, Z., Zhang, Y., Li, W., Wu, H., Zhang, J., 2022. Effect of electron shuttles on typical perfluoroalkyl substance removal via iron oxide reduction in wetland sediment. *Journal of cleaner production* 365, 132821. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132821>
- Kasvio, P., Ulvi, T., Koskiahho J. ja Jormola J., 2016. Kosteikkojen ja biosuodatusalueiden toimivuus hulevesien käsittelyssä - HULE-hankkeen loppuraportti. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 7/2016. Suomen ympäristökeskus. 47 s. Saatavissa (viitattu 7.2.2023): <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/160201>
- Kim, S.-K., Kannan, K., 2007. Perfluorinated Acids in Air, Rain, Snow, Surface Runoff, and Lakes: Relative Importance of Pathways to Contamination of Urban Lakes. *Environmental science & technology* 41, 8328–8334. <https://doi.org/10.1021/es072107t>
- Kuntaliitto. 2012. Hulevesiopas. Suomen Kuntaliitto. 298 s. Saatavissa (viitattu 27.3.2023): <https://www.kuntaliitto.fi/julkaisut/2012/1481-hulevesiopas>
- Li, Y., Andersson, A., Xu, Y., Pineda, D., Nilsson, C.A., Lindh, C.H., Jakobsson, K., Fletcher, T., 2022. Determinants of serum half-lives for linear and branched perfluoroalkyl substances after long-term high exposure—A study in Ronneby, Sweden. *Environment international* 163, 107198–107198. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107198>
- Liu, N., Wu, C., Lyu, G., ja Li, M., 2021. Efficient adsorptive removal of short-chain perfluoroalkyl acids using reed straw-derived biochar (RESCA). *The Science of the total environment* 798: 149191–149191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149191>
- Lorenzo, M., Campo, J., Farré, M., Pérez, F., Picó, Y., Barceló, D., 2016. Perfluoroalkyl substances in the Ebro and Guadalquivir river basins (Spain). *The Science of the total environment* 540, 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.045>
- Lundell, T. 2023. Kartta näyttää, missä Suomessa on havaittu ikuisia kemikaaleja – paistinpannuista ja goretextista tutut aineet terveydelle haitallisia. *Yle Uutiset*. Saatavissa (viitattu 27.3.2023): <https://yle.fi/a/74-20018821>
- Ma, H., Kang, Y., Li, M., Dong, J., Wang, Y., Xiao, J., Guo, Z., 2023. Enhancement of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulphonic acid removal in constructed wetland using iron mineral: Performance and mechanisms. *Journal of hazardous materials* 447, 130819. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130819>
- Martinez, B., Da Silva, B.F., Aristizabal-Henao, J.J., Denslow, N.D., Osborne, T.Z., Morrison, E.S., Bianchi, T.S., Bowden, J.A., 2022. Increased levels of perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) during Hurricane Dorian on the east coast of Florida. *Environmental research* 208, 112635–112635. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112635>
- McCarthy, C., Kappleman, W., DiGuseppi, W., 2017. Ecological Considerations of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). *Curr Pollution Rep* 3, 289–301. <https://doi.org/10.1007/s40726-017-0070-8>
- Melo, T.M., Schauerte, M., Bluhm, A., Slaný, M., Paller, M., Bolan, N., Bosch, J., Fritzsche, A., Rinklebe, J., 2022. Ecotoxicological effects of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and of a new PFAS adsorbing organoclay to immobilize PFAS in soils on earthworms and plants. *Journal of hazardous materials* 433, 128771–128771. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128771>
- Murakami, M., Shinohara, H., Takada, H., 2009. Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSS). *Chemosphere (Oxford)* 74, 487–493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.10.018>
- Nguyen, T.M.H., Bräunig, J., Thompson, K., Thompson, J., Kabiri, S., Navarro, D.A., Kookana, R.S., Grimison, C., Barnes, C.M., Higgins, C.P., McLaughlin, M.J., Mueller, J.F., 2020. Influences of Chemical Properties, Soil Properties, and Solution pH on Soil–Water Partitioning Coefficients of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). *Environmental science & technology* 54, 15883–15892. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05705>
- O’Hagan, D., 2008. Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C-F bond. *Chemical Society reviews* 37, 308–319. <https://doi.org/10.1039/b711844a>
- Page, D., Vanderzalm, J., Kumar, A., Cheng, K.Y., Kaksonen, A.H., Simpson, S., 2019. Risks of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) for Sustainable Water Recycling via Aquifers. *Water (Basel)* 11, 1737. <https://doi.org/10.3390/w11081737>

- Phong Vo, H.N., Ngo, H.H., Guo, W., Hong Nguyen, T.M., Li, J., Liang, H., Deng, L., Chen, Z., Hang Nguyen, T.A., 2020. Poly-and perfluoroalkyl substances in water and wastewater: A comprehensive review from sources to remediation. *Journal of Water Process Engineering* 36, 101393. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101393>
- Podder, A., Sadmani, A.H.M.A., Reinhart, D., Chang, N.-B., Goel, R., 2021. Per and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) as a contaminant of emerging concern in surface water: A transboundary review of their occurrences and toxicity effects. *Journal of hazardous materials* 419, 126361–126361. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126361>
- Pramanik, B.K., Roychand, R., Monira, S., Bhuiyan, M., Jegatheesan, V., 2020. Fate of road-dust associated microplastics and per- and polyfluorinated substances in stormwater. *Process safety and environmental protection* 144, 236–241. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.020>
- PubChem. 2023. Explore Chemistry. National Library of Medicine. Saatavissa (viitattu 7.2.2023): <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Rahman, M.F., Peldszus, S., Anderson, W.B., 2014. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review. *Water Research* 50, 318–340. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.045>
- Reemtsma, T., Berger, U., Arp, H.P.H., Gallard, H., Knepper, T.P., Neumann, M., Quintana, J.B., Voogt, P. de, 2016. Mind the Gap: Persistent and Mobile Organic Compounds – Water Contaminants That Slip Through. *Environmental science & technology* 50, 10308–10315. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03338>
- Saawarn, B., Mahanty, B., Hait, S., Hussain, S., 2022. Sources, occurrence, and treatment techniques of per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous matrices: A comprehensive review. *Environmental Research* 214, 114004. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114004>
- Sharpe, R.L., Benskin, J.P., Laarman, A.H., MacLeod, S.L., Martin, J.W., Wong, C.S., Goss, G.G., 2010. Perfluorooctane sulfonate toxicity, isomer-specific accumulation, and maternal transfer in zebrafish (*Danio rerio*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental toxicology and chemistry* 29, 1957–1966. <https://doi.org/10.1002/etc.257>
- Sinclair, G.M., Long, S.M., Jones, O.A.H., 2020. What are the effects of PFAS exposure at environmentally relevant concentrations? *Chemosphere (Oxford)* 258, 127340–127340. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127340>
- Spahr, S., Teixidó, M., Sedlak, D.L., Luthy, R.G., 2020. Hydrophilic trace organic contaminants in urban stormwater: occurrence, toxicological relevance, and the need to enhance green stormwater infrastructure. *Environmental science water research & technology* 6, 15–44. <https://doi.org/10.1039/c9ew00674e>
- Terveiden ja hyvinvoinnin laitos. 2023. PFAS-yhdisteet. THL.fi. Päivitetty: 17.3.2023. Saatavissa (viitattu: 27.3.2023): <https://thl.fi/fi/web/ymparistoverveys/ymparistomyrkyt/pfas-yhdisteet>
- Tirpak, R.A., Afrooz, A.N., Winston, R.J., Valenca, R., Schiff, K., Mohanty, S.K., 2021. Conventional and amended bioretention soil media for targeted pollutant treatment: A critical review to guide the state of the practice. *Water Research* 189, 116648. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116648>
- Tuomisto, J. 2020. Mistä on kuravaatteet tehty?. *Duodecim Terveyskirjasto*. Saatavissa (viitattu 27.3.2023): <https://www.terveyskirjasto.fi/asy00305>
- Vaalgamaa, S., Vähätalo, A.V., Perkola, N., Huhtala, S., 2011. Photochemical reactivity of perfluorooctanoic acid (PFOA) in conditions representing surface water. *The Science of the total environment* 409, 3043–3048. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.036>
- Vahtera, H., Fjäder, P., Ahkola, H., Laitinen, J., Lehto, R., Nystén, T., Rytteri, T., 2022. KasviHAVA-hanke - Haitta-aineiden pidättyminen hulevesialtaissa. *Julkaisu 90/2022*. Vantaanjoen ja Helsingin seudun vesiensuojeluyhdistys ry. 78 s. Saatavissa (viitattu: 27.3.2023): https://www.vhvsy.fi/files/upload_pdf/10321/Julkaisu%2090-2022%20KasviHava-hanke%20loppuraportti.pdf
- Valtioneuvoston asetus 1308/2015. 2015. Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun valtioneuvoston asetuksen muuttamisesta 1308/2015. Liite 1: C2. Vesipuidedirektiivin mukaisesti vesiympäristölle vaaralliseksi ja haitalliseksi aineeksi yksilöidyn aineen ympäristölaatuormit. Saatavissa (viitattu 29.3.2023): <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20151308>.
- Weathers, M., Hathaway, J.M., Tirpak, R.A., Khojandi, A., 2023. Evaluating the impact of climate change on future bioretention performance across the contiguous United States. *Journal of hydrology (Amsterdam)* 616, 128771. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128771>

- Wilkinson, J.L., Swinden, J., Hooda, P.S., Barker, J., Barton, S., 2016. Markers of anthropogenic contamination: A validated method for quantification of pharmaceuticals, illicit drug metabolites, perfluorinated compounds, and plasticisers in sewage treatment effluent and rain runoff. *Chemosphere (Oxford)* 159, 638–646. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.039>
- World Meteorological Organization. 2022. Atmospheric Deposition. World Meteorological Organization. Saatavissa (viitattu 27.3.2023): <https://public.wmo.int/en/our-mandate/focus-areas/environment/atmospheric-deposition>
- Xiao, F., Simcik, M.F., Gulliver, J.S., 2012. Perfluoroalkyl acids in urban stormwater runoff: Influence of land use. *Water research (Oxford)* 46, 6601–6608. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.029>
- Yin, T., Chen, H., Reinhard, M., Yi, X., He, Y., Gin, K.Y.-H., 2017. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances removal in a full-scale tropical constructed wetland system treating landfill leachate. *Water research (Oxford)* 125, 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.071>
- Ympäristöministeriö. 2014. Pilaantuneen maa-alueen riskinarviointi ja kestävä riskinhallinta. Helsinki: Ympäristöministeriö, Ympäristöhallinnon ohjeita 6/2014. 235 s.
- Zushi, Y., Takeda, T., Masunaga, S., 2008. Existence of nonpoint source of perfluorinated compounds and their loads in the Tsurumi River basin, Japan. *Chemosphere (Oxford)* 71, 1566–1573. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.11.055>

LIITE A: PFAS-YHDISTEIDEN LUOKITTELU



Liite A. PFAS-yhdisteiden luokittelua, perustuu lähteeseen Saawarn et al., 2022, fluoripolymeerit FP:t, perfluoripolyeetterit PFPE:t, perfluorialkyylihapot PFAA, perfluorialkyyli-sulfonamidit FASA:t, perfluorialkyyli-etteerihapot PFESA:t, perfluorialkaanisulfonyylifluoridit PASF:t, perfluorialkyyli-fluoridit PAF:t, perfluorialkyylijodidit PFAI:t, perfluorialkyyli-aldehydit PFAL:t, perfluorialkyyli-karboksylihapot PFCA:t, perfluorialkyyli-sulfonihapot PFSA:t, perfluorialkaanisulfiinihapot PFSiA:t, perfluorialkyyli-fosfonihapot PFPA:t, perfluorialkyyli-fosfiinihapot PFPiA:t