

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 43 | 2016

Yhdyskuntajätevesilietteiden maatalouskäytön ja viher- rakentamisen riskit

RUSSOA I-III Loppuraportti

Päivi Fjäder



Yhdyskuntajätevesilietteiden maatalouskäytön ja viher- rakentamisen riskit

RUSSOA I-III Loppuraportti

Päivi Fjäder



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 43 | 2016

Suomen ympäristökeskus

Kulutuksen ja tuotannonkeskus

Julkaisun otsikko: Yhdyskuntajätevesilietteiden maatalouskäytön ja viherrakentamisen riskit
RUSSOA I-III Loppuraportti

Kirjoittaja: Päivi Fjäder

Vastaava erikoistoimittaja: Riina Antikainen

Rahoittaja/toimeksiantaja: Ympäristöministeriö

Taitto: Päivi Fjäder

Kannen kuva: Vanessa Riki, Suomen ympäristökeskus

Julkaisu on saatavana internetistä: syke.fi/julkaisut | helda.helsinki.fi/syke sekä
ostettavissa painettuna SYKEN verkkokaupasta: syke.juvenesprint.fi

ISBN 978-952-11-4652-7 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkojulk.)

Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (SYKE)

PL 140, 00251 Helsinki, puh. 0295 251 000, syke.fi

Julkaisuvuosi: 2016

TIIVISTELMÄ

Yhdyskuntalietteeseen pidättyy runsaasti orgaanista ainesta ja ravinteita, kuten fosforia, jota hyödyntämällä voitaisiin korvata kalliiden keinolannoitteiden käyttöä ja myös säästää rajallisia fosforivarantoja. Lietteiden koostumus riippuu kuitenkin pitkälti jätevedenpuhdistamolle saapuvien jätevesien koostumuksesta. Puhdistamoita ei ole nykyisellään suunniteltu poistamaan jätevesistä muuta kuin lähinnä ravinteita ja kiintoainesta, minkä vuoksi erilaiset orgaaniset haitta-aineet voivat joko kulkeutua puhdistusprosessin läpi tai pidättyä lietteeseen. Yhdyskuntalietteistä onkin havaittu lukuisia erilaisia orgaanisia haitta-aineita kuten esim. erilaisia palonsuoja-aineita, pintakäsittelyaineita, muovin pehmentimiä sekä lääkeaineita. Ympäristöön päätyessään lietteen sisältämät yhdisteet voivat vaikuttaa niin maaperään, vesistöihin kuin eliöihin.

Tämän tutkimuksen perusteella, eräiden orgaanisten haitta-aineiden on havaittu olevan pysyviä lietteiden käsittelyketjussa ja voivan näin ollen aiheuttaa haittaa ympäristölle. Toistuvien lietelevitysten seurauksena tiettyjen pysyvien yhdisteiden, kuten PBDE-yhdisteiden, maaperäpitoisuudet voivat nousta. Osa PFAS-yhdisteistä (etenkin lyhytketjuiset) sekä lääkeaineista saattaa vesiliukoisempina puolestaan joko kertyä kasveihin tai huuhtoutua maaperästä edelleen pinta- tai pohjavesiin. PFAS- ja PBDE-yhdisteet kertyvät myös lieriöihin, joista ne puolestaan voivat päätyä eteenpäin ravintoketjussa. Trikloosaanin ja ftalaattien pitoisuudet olivat myös yhdyskuntalietettä sisältävissä lannoitevalmisteissa sekä maaperässä, jonne näitä tuotteita oli levitetty, melko korkeita. Antibakteerisena yhdisteenä käytetyn trikloosaanin vaikutuksia maaperän mikrobistoon ei voida täysin sulkea pois. Sama pätee myös muihin maaperässä havaittuihin antibioottijäämiin, etenkin fluorokinololi antibiootteihin.

Asiasanat: jätevesiliete, haitalliset aineet, lääkeaineet, kertyminen, maaperä, lierot, maatalous, viherrakentaminen

SAMMANDRAG

Avloppsslammet innehåller stora mängder organiskt materia och näringsämnen, såsom fosfor. Genom att utnyttja denna fosfor skulle man kunna ersätta dyra konstgjorda gödselmedel och spara på de begränsade fosforreserverna. Slammets sammansättning beror dock långt på sammansättningen av avloppsvattnet som kommer till avloppsreningsverket. Dagens reningsverk är inte konstruerade för att från avloppsvatten avlägsna annat än främst näringsämnen och sediment. På grund av detta kan olika organiska skadliga ämnen antingen transporteras genom reningsprocessen eller stanna i slammet. Man har i avloppsslammet observerat flera olika organiska skadliga ämnen, såsom olika flamskyddsmedel, ytbehandlingsämnen, mjukgörare i plast och läkemedel. När föreningarna som slammet innehåller hamnar i miljön kan de påverka såväl marken, vatten som organismer.

På grundval av denna undersökning har man observerat att vissa organiska skadliga ämnen är fasta delar i slammets behandlingskedja och kan således skada miljön. Till följd av upprepad slamspridning kan halterna av vissa permanenta föreningar, såsom PBDE-föreningar, i marken stiga. En del PFAS-föreningar och läkemedel kan däremot i vattenlöslig form antingen ackumuleras i växter eller urlakas ur marken och hamna i yt- och grundvatten. PFAS- och PBDE-föreningar ackumuleras även i daggmaskar, genom vilka de transporteras vidare i näringskedjan. Triklosan- och ftalathalterna var ganska höga också i gödselprodukter som innehåller avloppsslam och i marken, där dessa produkter har spridits ut. Effekterna av triklosan i antibakteriell användning på mikrofloran kan inte helt uteslutas. Samma gäller även för andra antibiotikarester som observerats i marken, i synnerhet fluorokinoloner i antibiotika.

Nyckelord: avloppsslam, skadliga ämnen, läkemedel, ackumulering, mark, daggmaskar, jordbruk, grönläggning

ABSTRACT

Municipal sewage sludge contains high quantities of organic matter and nutrients, such as phosphorus, which could be used as an alternative to expensive artificial fertilisers, thereby also contributing to the preservation of limited phosphorus resources. However, the composition of sludge is largely dependent on the contents of the waste waters directed to the sewage treatment plant. Current sewage treatment facilities are primarily designed to remove only nutrients and solid substances from waste water and therefore various harmful organic substances may pass through the purification process or may be retained in the sludge. A variety of harmful organic contaminants, including flame retardants, surface treatment chemicals, plasticisers and pharmaceuticals, have been detected in sewage sludge. When entering the environment, these substances may have an effect on soil, water resources and biota.

According to this study some hazardous organic compounds are very persistent in the sludge handling processes, and may therefore cause harmful effects when entering the environment. As a result of repeated sludge applications, the levels of certain persistent compounds in soil, such as PBDEs, may increase. Due to their higher water solubility, some PFAS-compounds and pharmaceuticals, may either accumulate in vegetation or leach into surface water or groundwater from the soil. PFAS and PBDE compounds were also found to accumulate in earthworms, from which they can be biomagnified further in food chain. The concentrations of triclosan and phthalates in end products that contained sewage sludge, but also in sludge amended soils, were quite high. The actual effects of triclosan, typically used as an antibacterial agent, on the soil microbes cannot be excluded. This also applies to other antibiotics detected in soil, especially fluoroquinolones.

Keywords: sewage sludge, harmful substances, pharmaceuticals, accumulation, soil, earthworms, agriculture, landscaping

KIITOKSET

Lämmin kiitos kaikille hankkeeseen osallistuneille ja sitä avustaneille henkilöille:

Mari Heinonen (HSY), Eija Lehtinen (HSY), Kari Murtonen (HSY), Janne Nipuli (HSY), Mikko Wäänänen (HSY), Mirva Levomäki (Turun seudun puhdistamo Oy), Jarkko Laanti (Turun seudun puhdistamo Oy), Heikki Sandelin (Tampereen Vesi), Sami Ilomäki (Tampereen Vesi), Hanna Yli-Tolppa (Mäntsälän Vesi), Sari Rajajärvi (Mäntsälän Vesi), Tommi Lahtela (Mäntsälän Vesi), Tiina Oksanen (Riihimäen Vesi), Reijo Tyvijärvi (Riihimäen Vesi), Jari Kuusinen (Stara), hankkeessa mukana ollut viljelijä N.N., Anri Aallonen (Ramboll Analytics), Johanna Vainio (Ramboll Analytics), Maria Raatikainen (EVIRA), Noora Perkola (SYKE), Maarit Risto (SYKE), Eija Schultz (SYKE), Pirjo Sainio (SYKE), Matti Verta (SYKE), Lauri Äystö (SYKE), Timo Seppälä (SYKE), Minna Sepponen (SYKE), Hannele Leskinen (SYKE), Helena Pyykönen (SYKE), Jari Nuutinen (SYKE), Kirsi Rosendahl (SYKE), Helena Kutramoinen (SYKE) ja Kirsti Kalevi (SYKE).

ESIPUHE

Ympäristöministeriön rahoittama *Yhdyskuntajätevesilietteiden maatalouskäytön ja viherrakentamisen riskit* (Risks of using sewage sludge in agriculture or in landscaping) RUSSOA I–III-hankekokonaisuus täydensi kahta Suomen ympäristökeskuksessa aiemmin toteutettua hanketta: Orgaanisten haitta-aineiden esiintyminen jätevesilietteissä (Kasurinen ym. 2014) ja Puhdistamolietteen haitallisten aineiden pysyvyys ja kulkeutuminen mallinnuksen avulla (PULMA, Äystö 2014). Hankekokonaisuudessa keskityttiin tarkastelemaan yhdyskuntalietteiden maatalous- ja viherrakennuskäyttöön liittyviin mahdollisiin riskeihin.

RUSSOA-hankekokonaisuuden ensimmäisessä osassa (*Lääkeaineet lietteissä*) kartoitettiin eräiden lääkeaineiden esiintymistä kuuden erikokoisen suomalaisen jätevedenpuhdistamon lietteissä. Toisessa osassa (*Lietteen sisältämien haitallisten yhdisteiden vaikutukset ja kertyvyys maaperäeliöihin (Eisenia fetida)*) tutkittiin puolestaan eräiden lääkeaineiden sekä haitallisten orgaanisten yhdisteiden vaikutuksia ja kertyvyyttä maaperäeliöihin. Kolmannessa osassa (*Yhdyskuntalietteen sisältämien haitallisten yhdisteiden kulkeutuminen ympäristöön*) kartoitettiin eräiden lääkeaineiden sekä haitallisten orgaanisten yhdisteiden esiintymistä ympäristössä ja maaperäeliöissä sellaisilla alueilla, joissa yhdyskuntalietteistä valmistettua lopputuotetta oli käytetty lannoitteena sekä maanparannusaineena.

SANASTO

BAF	BioAccumulation Factor, biokertyvyyskerroin eli haitta-aineen kertyvyys eliöihin
BPA	Bisfenoli-A, yhdiste jota käytetään mm. muovinpehmentimenä ja lämpöpaperin valmistuksessa
DEHP	Bis(2-etyyliheksyyli)ftalaatti, käytetty muovinpehmentimenä. DEHP saattaa heikentää hedelmällisyyttä ja vaurioittaa sikiötä
DIDP	Di-isodekylyiftalaatti, käytetty muovinpehmentimenä. DIDP:llä ei ole harmonisoitua vaaraluokitusta lisääntymismyrkyllisyyden osalta. Ftalaattien terveystvaarojen tutkiminen on kuitenkin edelleen käynnissä
DINP	Di-isononylyiftalaatti, käytetty muovinpehmentimenä. DINP:llä ei ole harmonisoitua vaaraluokitusta lisääntymismyrkyllisyyden osalta. Ftalaattien terveystvaarojen tutkiminen on kuitenkin edelleen käynnissä
EC ₅₀	Effective Concentration 50 %, eli pitoisuus joka aiheuttaa tietyn vaikutuksen 50 %:lle koe-eliöistä
Kd	Maa-vesi-jakautumiskerroin
LC50	Lethal Concentration 50 %, eli ns. tappavapitoisuus johon puolet testieliöistä kuolee
MPEC	Maximum Predicted Environmental Concentration, arvioitu maksimipitoisuus ympäristössä
PBDE	Polybromatut difenyylieetterit, ryhmä yhdisteitä, joita on käytetty tai käytetään palonsuoja-aineina. Polybromattuihin difenyylieettereihin (PBDE) kuuluu yhteensä 209-yhdistettä, jotka eroavat toisistaan bromiatomien lukumäärän ja sijainnin perusteella
PEC	Predicted Environmental Concentration, arvioitu ympäristöpitoisuus
PFAS	Per- ja polyfluorialkyyliyhdisteet; alkyyliyhdisteet, joissa kaikki hiileen sitoutuneet vedyt on korvattu fluorilla (perfluorialkyyliyhdisteet), sekä sellaiset osittain (poly-) fluoratut yhdisteet, jotka sisältävät vähintään yhden perfluoratun hiilen. PFAS-yhdisteet jakautuvat pienempiin alaryhmiin, mm. Perfluorialkyylihappoihin (PFAA), joihin mm. PFOS ja PFOA kuuluvat
PNEC	Predicted No Effective Concentration, arvioitu pitoisuus, joka tietyllä todennäköisyydellä ei aiheuta vaikutuksia ympäristössä
POP	Persistent Organic Pollutant, pysyvä orgaaninen yhdiste
PPCP	Pharmaceuticals and Personal Care Products, eli lääkeaineet ja kosmeettiset yhdisteet
TCS	Triklosaani on antibakteerinen yhdiste, jota käytetty mm. erilaisissa hygieniatuotteissa

SISÄLLYS

Tiivistelmä	3
Sammandrag	4
Abstract	5
Kiitokset	6
Esipuhe	7
Sanasto	8
1 Johdanto	11
1.1 Pääkaupunkiseudun lietteet ja niiden hyödyntäminen.....	11
1.2 Yhdyskuntalietteitä sisältävien tuotteiden käyttörajoitukset.....	12
1.3 Tarkasteltavat yhdisteet.....	13
2 RUSSOA I Lääkeaineet lietteissä	16
2.1 Tarkasteltavat laitokset.....	16
2.2 Näytteenotto.....	17
2.3 Tarkasteltavat yhdisteet ja niiden analysointi.....	18
2.4 Tulokset.....	19
2.5 Tulosten tarkastelu.....	22
3 RUSSOA II Lietteen sisältämien haitallisten yhdisteiden vaikutukset ja kertyvyys maaperäeliöihin (<i>Eisenia fetida</i>)	24
3.1 Näytteenotto.....	24
3.1.1 Viikinmäen mädäte ja Metsäpirtin komposti.....	24
3.2 Tarkasteltavat yhdisteet ja niiden analysointi.....	26
3.3 Tulokset.....	27
3.3.1 Lierojen kasvu.....	27
3.3.1.1 Viikinmäki.....	27
3.3.1.2 Metsäpirtti.....	28
3.3.2 Lisääntyminen.....	30
3.3.2.1 Viikinmäki.....	30
3.3.2.2 Metsäpirtti.....	31
3.3.3 Yhdisteiden kertyvyys kompostilieroihin (<i>Eisenia fetida</i>).....	31
3.3.3.1 Viikinmäki lierot.....	31
3.3.3.2 Metsäpirtti lierot.....	32
3.3.3.3 Kasvatusmaat.....	35
3.4 Tulosten tarkastelu.....	38
4 RUSSOA III Yhdyskuntalietteen sisältämien haitallisten yhdisteiden kulkeutuminen ympäristöön	40
4.1 Tarkasteltavat yhdisteet ja niiden analysointi.....	40
4.2 Näytteenotto.....	41
4.3 Tulokset.....	41
4.3.1 Kompostointiprosessi.....	41
4.3.2 Maaperä ja lierot.....	44
4.3.2.1 Lääkeaineet, triklosaani ja ftalaatit.....	44
4.3.2.2 PFAS-yhdisteet.....	46
4.3.2.3 PBDE-yhdisteet.....	48

4.3.2.4 Akryyliamidi	49
4.4 Tulosten tarkastelu	50
5 Yhteenveto	53
6 Jatkotutkimustarpeet	55
LÄHTEET	56
Liite I	59
Liite II	62
Liite III	63

1 Johdanto

Yhdyskuntalietteeseen pidättyy runsaasti orgaanista ainesta ja ravinteita, kuten fosforia, jota hyödyntämällä voitaisiin korvata kalliiden keinolannoitteiden käyttöä ja myös säästää rajallisia fosforivarantoja. Lietettä muodostuu suomalaisessa jätevedenpuhdistuksessa vuosittain noin 150 000 kuivatonna. Muodostuvasta lietteestä valtaosa hyödynnetään viherrakentamisessa, mutta jonkin verran sitä käytetään myös maataloudessa (noin 3 %, VVY 2016). Siinä missä lietteen ensisijaisena käyttökohteena nähtiin aiemmin loppusijoittaminen, nähdään sen hyötykäytön nykyisin myös sulkevan ravinnekiertoja. Lietteistä valmistetaan mm. maanparannuskompostia sekä puutarha- ja nurmikkomultaa, joista ensimmäinen on tarkoitettu maatalouden ja viherrakentamisen sekä kaksi jälkimmäistä kotitalouksien käyttöön. Nykyisen hallituksen yhden kärkihankkeen tavoitteena on kohentaa vesistöjen tilaa lisäämällä ravinteiden talteenottoa niin, että vähintään 50 prosenttia lannasta ja yhdyskuntien jätevesilietteestä saadaan kehittyneeseen prosessointiin vuoteen 2025 mennessä. Lietteen koostumus riippuu kuitenkin pitkälti jätevedenpuhdistamolle saapuvien jätevesien koostumuksesta. Monet puhdistamot käsittelevät yhdyskuntajätevesien lisäksi, myös jonkin verran teollisuuden jätevesiä, kaatopaikkojen suotovesiä sekä hulevesiä. Puhdistamoita ei ole nykyisellään suunniteltu poistamaan jätevesistä muuta kuin lähinnä ravinteita ja kiintoainesta, minkä vuoksi erilaiset haitalliset aineet voivat joko kulkeutua puhdistusprosessin läpi tai pidättyä lietteeseen.

Lietteeseen pidättyy pääasiassa hydrofobisia (vettä hylkiviä) ja kiintoaineeseen herkästi sitoutuvia yhdisteitä, mutta jossain määrin myös vesiliukoisia yhdisteitä, sillä kuivattu liete sisältää edelleen myös jonkin verran vettä. Lisäksi osa yhdisteistä pidättyy lietteeseen ionisidoksin. Yhdisteiden (esim. lääkeainesten) suuret käyttömäärät voivat myös osaltaan vaikuttaa siihen, että niitä voi päätyä lietteeseen (Kasurinen ym. 2014). Perinteisesti puhdistamolietteen käyttöä ovat rajoittaneet lietteeseen sitoutuneet raskasmetallit. Raskasmetallipitoisuuksien laskiessa mielenkiinto lietteen sisältämiin orgaanisiin haitallisiin yhdisteisiin on kuitenkin kasvanut. Suomessa lainsäädäntö asettaa raja-arvot vain lietteen raskasmetallipitoisuuksille. Orgaanisille yhdisteille tarkkailuvelvoitteita tai raja-arvoja ei ole. Pohjoismaista ainakin Ruotsilla ja Tanskalla on kansallisessa lainsäädännössä asetettu rajoitteita tiettyjen orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksille, maatalouteen ohjattavissa lietteissä.

Ympäristöön päätyessään lietteen sisältämät yhdisteet voivat vaikuttaa niin maaperään, vesistöihin kuin eliöihin. Tehokkaasti maahan pidättyvät ja heikosti hajoavat yhdisteet voivat kertyä maaperään. Joidenkin yhdisteiden on myös todettu kertyvän maaperästä kasveihin tai eliöihin (Wu ym. 2012, Saborin ym. 2012, Karnjanapiboonwong ym. 2011, Glynn ym. 2012). Heikosti sitoutuvat yhdisteet voivat puolestaan huuhtoutua pintavaluntana tai suotautua maakerroksen läpi pohjavesiin.

1.1 Pääkaupunkiseudun lietteet ja niiden hyödyntäminen

Pääkaupunkiseudulla (Helsinki, Espoo, Vantaa, Kauniainen) yhdyskuntalietteitä muodostuu vuosittain kuivapainona noin 25 000 t (85 641 t tuorepainona). Helsingin Viikinkaivolla lietteitä muodostuu arviolta vuosittain 63 270 t (tuorepainona) ja Espoon Suomenojalla 22 371 t (tuorepainona). Tämä vastaa noin 16 % koko Suomessa muodostuvista yhdyskuntalietteiden määrästä. Pääkaupunkiseudulla lietteet mädätetään puhdistamoilla, joista ne kuljetetaan Sipooseen, Metsäpirtin kompostointikentälle. Puhdistamoilla mädäte myös kuivataan lingoilla tai suotonauhapuristimella ja siihen lisätään kuivauskemikaalina käytettyä polymeeria (polyakryyliamidi). Lietteistä valmistetaan erilaisia lopputuotteita kompostoimalla, niin julkiseen kuin yksityistenkin käyttöön (taulukko 1). Seosaineina käytetään hevostallien kuivikelan-

taa (10 000 m³/a), turvetta (180 000 m³/a), hiekkaa (100 000 t/a), biotiittiä (2 000 t/a) ja kalkkia (2 000 t/a). Maatalouteen ja viherrakentamiseen päätyvä osuus on noin 20 % kaikesta Metsäpirtissä valmistetuista lopputuotteista, kun taas yksityiseen käyttöön päätyy noin 80 %.

Taulukko 1. Arvio vuonna 2013 Metsäpirtissä valmistetuista lietetuotteista ja niiden käyttökohteista (Lähde HSY).

Tuote	Käyttökohte	määrä (m ³)	määrä (t)
Maanparannuskomposti	pelloille	11 340 m ³	9 639
Maanparannuskomposti	viherrakentamiseen	11 268 m ³	9 578
Puutarhamulta/	yksityiset	11 700 m ³	11 700
Nurmikkomulta	yksityiset	75 537 m ³	75 537
Yhteensä		109 845 m ³	106 454

Varsinainen maanparannuskomposti, jota tässä tutkimushankkeessa on tutkittu, valmistetaan siis Viikkinmäen ja Suomenojan puhdistamoiden kuivatusta lietteestä, johon on sekoitettu tukiaineeksi turvetta, suhteessa 1 t lietettä ja 0,3 kuivatonna turvetta. Seosta aumakompostoidaan ja mekaanisesti ilmastetaan niin kauan (noin 6–9 kk), että komposti voidaan todeta kypsäksi viranomaisten hyväksymällä testimenetelmällä.

1.2 Yhdyskuntalietettä sisältävien tuotteiden käyttörajoitukset

On huomioitava, että puhdistamolietettä sisältäviä, maanparannusaineena sellaisenaan käytettäviä sivutuotteita ja käsiteltyjä sakokaivolietettä sekä kuivakäymäläjätettä saa käyttää vain viljelymaalla, jolla kasvatetaan viljaa, sokerijuurikasta, öljykasveja tai sellaisia kasveja, joita ei yleensä käytetä ihmisten ravinnoksi tuoreena tai syömällä maanalainen osa (esim. tärkkelysperuna) tai eläintenrehuksi. Nurmelle niitä saa levittää vain perustettaessa nurmi suojaviljan kanssa. Viljelymaalla, jolla on käytetty puhdistamolietettä sisältäviä, maanparannusaineena sellaisenaan käytettäviä sivutuotteita tai käsiteltyä sakokaivolietettä sekä kuiva-käymäläjätettä, saa viljellä perunaa, juureksia, vihanneksia sekä juuri- ja yrttimausteita aikaisintaan viiden vuoden kuluttua lietteen käytöstä. Varoika voi olla lyhyempi kuin viisi vuotta, jos puhdistamolietepohjaiselle lannoitteelle on annettu tyyppinimivaatimuksissa¹ lyhyempi varoika (MMM asetus 12/12).

Puhdistamolietettä sisältävät tuotteet kuuluvat siis ”orgaanisten maanparannusaineiden”, ”nestemäisinä orgaanisina lannoitteina sellaisenaan käytettävien sivutuotteiden” tai ”maanparannusaineena sellaisenaan käytettävien sivutuotteiden” tyyppinimiryhmiin (Taulukko 2).

¹ EVIRAN ylläpitämä lannoitevalmisteiden luettelo, jossa on kuvaus lannoitteen ominaisuuksista, valmistusmenetelmistä, ravinnepitoisuuksista, asetetuista laatuvaatimuksista ja mahdollisista rajoituksista, (ProAgria 2013, päivitetty 2016, EVIRA 2016).

Taulukko 2. Tyyppinimiryhmät, joihin puhdistamolietettä sisältävät tuotteet kuuluvat (ProAgria 2013, päivitetty 2016, EVIRA 2016).

Orgaaniset maanparannusaineet:
Tuorekomposti
Maanparannuskomposti
Kuivarae (termisen kuivauksen jälkeen)
Hapotettu ja stabiloitu puhdistamoliete
Maanparannuslahote
Vanhennettu puhdistamoliete
Nestemäisinä orgaanisina lannoitteina sellaisenaan käytettävät sivutuotteet:
Rejektivesi, kun raaka-aineena on käytetty korkeintaan 10 % puhdistamolietettä.
Sellaisenaan maanparannusaineiksi soveltuvat sivutuotteet* :
Mädätysjäännös (biokaasulaitoksista)
Kalkkistabiloitu puhdistamoliete (kemiallisesta käsittelystä)
Kemiallisesti hapetettu puhdistamoliete (kemiallisesta käsittelystä)
Lahotettu puhdistamoliete

**Kaikki sellaisenaan maanparannusaineina markkinoitavat sivutuotteet voidaan edelleen tuotteistaa esimerkiksi kompostoimalla, termisesti kuivaamalla tai rakeistamalla, ja markkinoida orgaanisten maanparannusaineiden vaatimuksin*

Ravinnepitoisuudet rajoittavat puhdistamolietepohjaisten lannoitevalmisteiden käyttöä. Fosforin liukoisuus ja käyttökelpoisuus riippuu ennen kaikkea puhdistusprosessissa käytetystä saostusmenetelmästä sekä rauta- ja alumiinisuolojen käyttömäärästä, joilla jäteveden sisältämä fosfori sidotaan lietteeseen. Vesiliukoisien fosforin osuus kokonaisfosforista puhdistamolietteestä valmistetuissa lannoitevalmisteissa on yleensä alle 1 %. Hieman tehokkaammalla uuttoliuksella (0,1 M natriumbikarbonaatti) saadaan puhdistamolietteen liukoisien fosforin osuudeksi kokonaisfosforista puolestaan vain muutama prosenttiyksikkö. Jätevesilietteitä sisältävien lannoitevalmisteiden fosforin enimmäiskäyttömäärä peltokasveilla on 65 kg/ha vuosittain (MMM asetus 24/11 muutos 5/16). Lisäksi on huomioitava nitraattidirektiivin ja maatalouden ympäristökorvausehtojen rajoitukset Tällä hetkellä ympäristökorvauksen (2015–2020) fosforin enimmäismäärien laskennassa otetaan huomioon puhdistamolietepohjaisilla lannoitevalmisteillä 60 % kokonaisfosforista (ProAgria 2013, päivitetty 2016).

1.3 Tarkasteltavat yhdisteet

Erilaisia PPCP-yhdisteitä (Pharmaceuticals and Personal Care Products) ja niiden aktiivisia komponentteja tuotetaan maailmassa satoja tonneja vuosittain. Maailman laajuisesti ympäristöstä on havaittu 631 ihmisille ja eläimille tarkoitettuja lääkeaineita, kaikkiaan 713 tutkitusta yhdisteestä (Weber ym. 2014). Lääkeaineita on löytynyt niin pinta-, pohja-, juoma- kuin jätevesistä, maaperästä, lietteistä ja eläinten lannasta. Lääkeaineita voi päätyä ympäristöön niiden käytöstä ja valmistuksesta tai käyttämättömiin/vanhentuneiden lääkkeiden vääränlaisesta käsittelystä. Jotkut lääkeaineet voivat aiheuttaa ympäris-

töön päästyään eliöille akuutteja haittavaikutuksia, toimia hormonihäiriköinä tai edistää antibioottiresistenssin yleistymistä. Suomessa kaikki eläinten ja ihmisten terveydenhoidossa syntyvät lääkejätteet luokitellaan vaaralliseksi jätteeksi (Ympäristöministeriö 2008). Lääkejäte tulee toimittaa apteekkiin, josta se toimitetaan edelleen vaarallisen jätteen asianmukaiseen käsittelyyn. Yliopiston apteekin vuonna 2006 suorittaman kyselyn mukaan yli puolet (67 %) lääkkeitä toimitetaan asianmukaiseen jatkokäsittelyyn. Arvion mukaan lääkejätteitä päätyi vuonna 2006 kaatopaikoille ja viemäriin kuitenkin noin 33 %. Näistä epäasiallisesti käsitellyistä lääkkeistä päätyi puolestaan ympäristöön arviolta yhteensä noin 61 000 kg (Yliopiston Apteekki 2007).

Jätevesilietteiin pidättyy myös lukuisia eri lääkeaineita, kuten tulehdus-kipulääkkeitä, hormonaalisia valmisteita, epilepsia- ja psyykelääkkeitä, antibiootteja sekä sydän- ja verisuonitauteihin käytettäviä yhdisteitä. Lääkeaineiden pidättymistä lietteeseen säätelee mm. niiden hydrofobisuus (Vieno, 2007). Myös käyttömäärältään suuria ja heikosti kiintoaineeseen sitoutuvia lääkeaineita, kuten esimerkiksi parasetamolia tai ibuprofeenia, voi päätyä lietteeseen. Monilla lääkeaineilla on viime aikoina havaittu olevan vaikutuksia ympäristössä ja eliöissä. Antibiootit voivat esimerkiksi aiheuttaa mikrobiresistenssin yleistymistä (Kümmerer 2003), kun taas muut yhdisteet voivat saada aikaan esimerkiksi erilaisia eliöissä havaittavia hormonaalisia tai käyttäytymishäiriöitä (Brodin ym. 2014). Kontrolloiduissa kasvatuskokeissa, mutta myös peltomittakaavan kokeissa useiden lääkeaineiden on havaittu kertyvän maaperästä kasveihin (Wu ym. 2012, Sabourin ym. 2012, Karnjanapiboonwong ym. 2011). Joidenkin lääkeaineiden sekä haitallisten orgaanisten yhdisteiden on havaittu kertyvän erityisesti kasvien vihreisiin osiin, mutta myös jonkin verran juuriin ja hedelmiin. Lisäksi lannoitteena käytetyssä puhdistetussa jätevedessä olevien lääkeaineiden on osoitettu voivan kertyä viljan jyviin (Franklin ym. 2016).

Hankekokonaisuudessa tutkittiin myös muiden haitallisten orgaanisten yhdisteiden esiintymistä ja käyttäytymistä yhdyskuntalietteessä. Lääkeaineiden lisäksi tarkasteltiin mm. muovinpehmentiminä käytettyjä ftalaatteja ja bisfenoli-A:ta (BPA), lukuisia käyttökohteita omaavia PFAS-yhdisteitä, palonsuoja-aineena käytettyjä bromattuja difenyyliettereitä sekä antibakteerisena yhdisteenä käytettyä triklosaania.

Per- ja polyfluorialkyyliyhdisteet (PFAS) on laaja ryhmä yhdisteitä, joissa kaikki hiileen sitoutuneet vedyt on korvattu fluorilla (perfluorialkyyliyhdisteet), sekä sellaiset osittain (poly-) fluoratut yhdisteet, jotka sisältävät vähintään yhden perfluoratun hiilen. Vahvojen hiili-fluoridosten johdosta ne hajoavat ympäristössä erittäin hitaasti. PFAS-yhdisteet jakautuvat pienempiin alaryhmiin, mm. Perfluorialkyylihappoihin (PFAA), joihin mm perfluorioktaanisulfonaatti (PFOS) ja perfluorioktaanihappo (PFOA) kuuluvat. PFAS-yhdisteillä on ollut lukuisia erilaisia käyttötarkoituksia. Yhdisteitä on käytetty mm. monissa kuluttajatuotteissa niiden vettä, likaa ja rasvaa hylkivien ominaisuuksien vuoksi (paperi, nahka, tekstiilit). Lisäksi yhdisteitä on käytetty mm. sammutusvaahdoissa, metallien pintakäsittelylaitoksissa, elektroniikkalaitteissa, ja vahoissa. PFOS:n suurin yksittäinen päästölähde Suomessa olikin vuoteen 2011 saakka sammutusvaahdot, jonka jälkeen kyseinen käyttö on ollut kiellettyä. PFAS-yhdisteiden haitallisuus perustuu niiden pitkäikäisyyteen, biologisiin vaikutuksiin sekä biokertyvyyteen.

Bromatut palonsuoja-aineet eroavat merkittävästi toisistaan pysyvyyden ja kertyvyyden osalta. Nämä yhdisteet ovat pääasiassa rasvaliukoisia ja osalla on havaittu olevan vaikutusta eliöihin jo hyvin alhaisilla pitoisuuksilla. Bromattuja palonsuoja-aineita on käytetty mm. erilaisissa kuluttajatuotteissa kuten elektroniikkalaitteissa, tekstiileissä, muovituotteissa ja huonekaluissa estämään syttymistä ja hidastamaan palon etenemistä. Polybromattuihin difenyyliettereihin (PBDE) kuuluu yhteensä 209-yhdistettä, jotka eroavat toisistaan bromiatomien lukumäärän ja sijainnin perusteella. Osan yhdisteistä on todettu jossain määrin hajoavan ympäristössä, mutta osa esimerkiksi BDE-209 on etenkin maaperässä, erittäin pysyvä (UNEP 2014). Korkeamman bromausasteen omaavien PBDE-yhdisteiden hajoamisen tuloksena voi myös syntyä alemman bromausasteen yhdisteitä (UNEP 2014). Bromatuista difenyyliettereistä BDE-209 käyttö on yhä sallittu, mutta sitä on rajoitettu EU:n alueella. Kaupallisen pentaBDE- ja oktaBDE-seosten käyttö on EU:ssa puolestaan kielletty, mutta siitä huolimatta myös näitä kongeneereja löytyy edelleen jätevesilietteistä. On myös arvioitu, että lietteen levityksen kautta maaperään tulevan PBDE-kuorma on selvästi suurempaa, kuin laskeuman kautta tuleva vuotuinen kuormitus

(Kasurinen ym. 2014, Marttinen ym. 2014). PBDE-yhdisteiden on todettu kertyvän maaperään lietelevitysten seurauksena (Österås ym. 2016). Lisäksi niiden on arvioitu myös jossain määrin kertyvän maaperästä kasveihin sekä lieroihin (Marttinen ym. 2014, Vrkoslavová ym. 2010, Huang ym. 2011). Myös PBDE-yhdisteiden haitallisuus perustuu niiden pitkäikäisyyteen, biologisiin vaikutuksiin sekä bioakertyvyyteen.

Bisfenoli-A (BPA) on laajasti käytettyjen epoksihartsi- ja polykarbonaattimuovien tärkein ainesosa ja yksi eniten valmistetuista kemikaaleista. BPA:ta käytetään mm. kertakäyttöastioissa ja kuittipapereissa. BPA:ta sisältäviä epoksihartseja käytetään myös säilyke- ja virvoitusjuomatölkki- ja sisäpinnoinnissa suojaamaan metallin pintaa korroosiolta sekä kiinteistöjen vesijohtoverkoston saneerauspinnoituksessa. Suomessa BPA:ta käytetään pääasiassa lämpöherkän paperin pinnoituksessa. Suuren käytön vuoksi BPA:ta vapautuu ympäristöön kaiken aikaa, mutta sen on todettu hajoavan melko nopeasti eikä sen ole todettu olevan kovinkaan biokertyvä. BPA:n terveyshaitat ovat puolestaan edelleen kiistanalaisia, sillä sen on todettu häiritsevän eliöiden normaalia hormonitoimintaa (EEA 2012).

Ftalaatteja käytetään laajasti muovien, mm. polyvinyylikloridin (PVC), pehmentämiseen. Niitä käytetään myös mm. lääketablettien päällystämiseen, ravintolisien viskositeetin hallintaan, geelin ja filmien muodostusaineina, stabilisaattoreina, voiteluaineina jne. Esimerkkejä erilaisista ftalaatteja sisältävistä lopputuotteista ovat mm. liimat, elektroniikka, rakennusmateriaalit, hygieniatarvikkeet, lääketieteelliset laitteet, saippuat, pakkausmateriaalit, lelut², vahat, maalit, painomusteet, lääkeaineet ja tekstiilit. Ftalaattien ei ole todettu juurikaan kertyvän ravintoketjussa, mutta niiden laajan käytön vuoksi niitä pääsee ympäristöön jatkuvasti ja niille myös altistutaan päivittäin. Ftalaattien ympäristövaikutuksista ja hajoamisesta ympäristössä ei ole riittävästi yksimielistä tietoa. On huomioitavaa, että vaikka jotkut yhdisteistä hajoaisivatkin suhteellisen nopeasti ympäristössä, voi niiden jatkuva vuo ylläpitää niiden esiintymistä ja tätä kautta myös niiden mahdollisia haitallisia vaikutuksia.

Triklosaani on monissa kosmetiikkatuotteissa antibakteerisena aineena käytetty yhdiste. Sitä on lisätty 1960-luvulta asti moniin kuluttajatuotteisiin, kuten deodorantteihin, hammastahnoihin, saippuihin ja voiteisiin (Äystö 2014). Lisäksi sitä on käytetty muovisissa leikkuulaudoissa, urheiluvälineissä, tekstiileissä, kengissä, leluissa ja huonekaluissa (Bedoux ym. 2012). Triklosaani on hydrofobinen yhdiste ja voi kertyä eliöiden rasvakudokseen (Bedoux ym. 2012). Yhdiste on akuutisti ja kroonisesti myrkyllinen ympäristön eliöille jo erittäin pienissä pitoisuuksissa (Bedoux ym. 2012). Triklosaanin on havaittu voivan myös muuntua entistä haitallisemmiksi ja pysyvämmiksi yhdisteiksi kuten metyyliatriklosaaniksi (Bedoux ym. 2012).

² Leluissa ja lastenhoitotuotteissa DEHP:n, DBP:n ja BBP:n pitoisuutta on lainsäädännöllä rajoitettu lisääntymis-vaarallisuuden vuoksi. Varovaisuussyistä myös ftalaattien DINP, DIDP ja DNOP käyttöä on rajoitettu sellaisissa leluissa ja lastenhoitotuotteissa, jotka voi laittaa suuhun (Tukes 2014).

2 RUSSOA I

Lääkeaineet lietteissä

Suomessa yhdyskuntalietteiden lääkeainepitoisuuksista ei tämän hankkeen alkaessa ollut juurikaan tietoa. Muissa Pohjoismaissa pitoisuuksia on kartoitettu jonkin verran ja toisinaan joidenkin yhdisteiden havaitut pitoisuudet ovat olleet varsin suuria. Lääkkeiden käyttömäärien poiketessa selvästi toisistaan eri maiden välillä, tarvitaan luonnollisesti myös kansallista tietoa mm. juuri lietteiden turvallisen jatkokäytön arvioimiseksi.

Hankekokonaisuuden ensimmäisessä osassa kartoitettiin Suomessa yleisimmin käytettyjen lääkeaineiden ja antibakteerisena yhdisteenä käytetyn triklosaanin esiintymistä kuuden erikokoisen puhdistamon lietteissä. Suomen väestöstä kaikkiaan 31 % asuu kyseisten laitosten piirissä.

2.1 Tarkasteltavat laitokset

Tarkastelun kohteiksi valittiin yhteensä kuusi kunnallista jätevedenpuhdistamo; Viikinmäki (Helsinki), Suomenoja (Espoo), Kakolanmäki (Turku), Viinikanlahti (Tampere), Kirkonkylä (Mäntsälä) ja Riihimäki (taulukko 3). Puhdistamot valittiin siten, että joukossa olisi suuria ja hieman pienempiä laitoksia. Kyseiset puhdistamot olivat mukana myös Suomen ympäristökeskuksen VAIPPA-hankkeessa (Vesiympäristölle vaarallisten ja haitallisten aineiden päästöinventaario ja vesien kemiallinen kartoitus, Äystö ym. 2014) toteutetussa lääkeainekartoituksessa.

Turun Kakolanmäellä ja Mäntsälän Kirkonkylässä lietettä ei mädätetä, vaan se ainoastaan kuivataan ja säilötään siiloihin. Kakolanmäeltä liete menee Gasumille (ent. Biovakka Oy) jatkokäsittelyyn ja Kirkonkylästä puolestaan Labio Oy:lle (ent. Kujalan komposti Oy), josta suurin osa kompostoidusta materiaalista päätyy pelloille lannoitteeksi ja vain pieni osa (noin 10 %) muualle jatkojalostukseen (kasvualustakomposti). Labio Oy käsittelee kaupan ja kotitalouksien biojätettä noin 35 000 t/a sekä mädätettyä ja mädättämätöntä puhdistamolietettä (Lahden, Heinolan, Nastolan, Orimattilan, Hämeenkosken, Mäntsälän, Kärkölan, Myrskylän ja Padasjoen jätevedenpuhdistamoilta) noin 25 000 t/a, yhteensä kaikkiaan noin 60 000 t/a. Seosaineena käytetään tarvittaessa puutarhajätettä noin 4 000 t/a. Kompostituotteet päätyvät pääasiassa maatalouteen. Gasum (ent. Biovakka Oy) käsittelee puolestaan Kakolanmäen puhdistamolietteiden ohella myös mahdollisesti Turun, Paraisten, Kotkan ja Porvoon puhdistamoilla muodostuvat lietteet. Vuosittain biokaasulaitoksella käsiteltävän jätevesilietteen määrä on noin 75 000 t. Noin 25 % lopputuotteesta menee suoraan pelloille. Loput 75 % jatkojalostetaan viherrakennuksen ja maanparannuksen tarpeisiin.

Taulukko 3. RUSSOA I-osahankkeessa mukana olleet laitokset.

Puhdistamo	Asukkaiden määrä	Puhdistusmenetelmä	Puhdistamoa kotitalouksien lisäksi kuormittavat lääkkeiden tuotantolaitokset, sairaalat ja muut laitokset
Viikinmäki	780 000	Biologis-kemiallinen, fosforin rinnakkaissaostus, typen denitrifikaatio + nitrifikaatio	Lääkkeiden tuotantolaitoksia ei ole Sairaaloita > 25 Terveysasemat Vanhainkodit
Suomenoja	295 000	Biologis-kemiallinen, fosforin rinnakkaissaostus, typen denitrifikaatio + nitrifikaatio	Lääkkeiden tuotantolaitoksia < 5 Sairaaloita < 5 Terveysasemat Vanhainkodit
Kakolanmäki	280 000	Biologis-kemiallinen, fosforin rinnakkaissaostus, typen denitrifikaatio + nitrifikaatio, hiekkasuodatus	Lääkkeiden tuotantolaitoksia < 10 Sairaaloita < 5 Terveysasemat Vanhainkodit
Viinikanlahti	267 100	Biologis-kemiallinen, fosforin rinnakkaissaostus, typen nitrifikaatio	Lääkkeiden tuotantolaitoksia < 5 Sairaaloita < 5 Terveysasemat Vanhainkodit
Riihimäki	74 200	Biologis-kemiallinen, fosforin rinnakkaissaostus, typen denitrifikaatio + nitrifikaatio	Terveysasemat Vanhainkodit
Kirkonkylä	11 400	Biologis-kemiallinen, fosforin rinnakkaissaostus, typen denitrifikaatio + nitrifikaatio	Terveysasemat Vanhainkodit

Riihimäellä, Tampereella, Helsingissä ja Espoossa lietteet mädätetään ja kuivataan. Riihimäen puhdistamolta liete viedään kompostoitavaksi Kekkilä Oy:lle, jossa käsitellään myös Nurmijärven lietteet. Valtaosa lopputuotteesta käytetään kaatopaikan maisemointiin ja kasvukerroksiin, mutta jatkossa sitä pyritään käyttämään myös Kekkilän multatuotteissa. Tampereelta noin puolet mädätteistä päätyy puolestaan Vehkosuon kompostiin ja osa päätyy sellaisenaan maatalouteen (vuonna 2013 noin 2 900 tonnia mädätettyä lietettä). Loput mädätteistä päätyy puolestaan Pirkanmaan jätehuollolle, jossa ne jatkojalostetaan viherrakentamisen tarpeisiin. Metsäpirtin kompostointikentällä käsitellään puolestaan Viikinmäen ja Suomenojan lietteet. Maatalouteen ja viherrakentamiseen päätyvä osuus on noin 20 % kaikesta Metsäpirtissä valmistetuista lopputuotteista, kun taas yksityiseen käyttöön päätyy 80 %.

2.2 Näytteenotto

Näytteet otettiin kahdesti. Ensimmäiset näytteet otettiin alkusyksystä lokakuussa 2013 (edustivat kesän tilannetta) ja toiset alkukeväästä maaliskuussa 2014 (edustivat talven tilannetta). Talvi 2013–2014 oli äärimmäisen lauha. Sadanta ennen kumpaakin näytteenottoa oli ollut varsin vähäistä. Näytteet otettiin kertänäytteenottona lasiseen 250 ml:n purkkiin, lietteen kuivauksen jälkeen. Lietenäytteet säilytettiin pimeässä ja kylmässä ennen analysointia. Tässä hankkeessa tulokset esitetään puhdistamokodeilla, ei puhdistamoiden oikeilla nimillä.

2.3 Tarkasteltavat yhdisteet ja niiden analysointi

Lääkeaineanalytiikka lietteistä oli vasta kehitteillä, kun RUSSOA-hankekokonaisuuden ensimmäinen vaihe käynnistyi. Suomen ympäristökeskuksen laboratorio analysoi lietteistä kaikkiaan 24 eri yhdistettä (taulukko 4). Tutkitut lääkeaineet sekä triklosaani valittiin mm. niiden käyttömäärätietojen sekä ruotsalaisten kartoitusten perusteella. Lääkeaineet ja triklosaani uutettiin kylmäkuivatuista lietenäytteistä metanolilla ja dikloorimetaanilla ASE-laitteistolla (Accelerated Solvent Extraction System). Näytteet analysoitiin UPLC-MSMS -tekniikalla. Valitettavasti hankekokonaisuuden ensimmäisen vaiheen (RUSSOA I) näytteille määrittämissä rajoja ei ole saavavilla.

Taulukko 4. Tarkasteltujen lääkeaineiden ja triklosaanin, käyttötarkoitukset, käyttömäärät (Fimea, Vieno 2014 ja KETU-rekisteri) sekä havaitsemisrajat (LOD).

Lääkeaineet	Käyttötarkoitus	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$ ka)	Vuotuinen käyttö- määrä* (kg a^{-1})
Asetaminofeeni (Parasetamoli)	tulehduskipulääke	10	156 000
Ibuprofeeni	tulehduskipulääke	5	96 000
Naprokseeni	tulehduskipulääke	10	5 900
Diklofenaakki	tulehduskipulääke	10	700
Ketoprofeeni	tulehduskipulääke	10	370
Trimetopriimi	antibiootti	0,5	900
Triklosaani	antibakteerinen yhdiste	7	n. 10-130*
Metoprololi	beetasalpaaja	1	4400
Atenololi	beetasalpaaja	0,5	500
Simvastatiini	lipidejä muuntava lääke	0,1	3200
Betsafibraatti	kolesterolilääke	0,1	120
Karbamatsepiini	epilepsialääke, käytetään myös kaksisuuntaisen mielialahäiriön ja kolmoishermoston hoitoon	5	2 800
Sitalopraami	masennuslääke	0,4	610
17-α-etinyyli estradioli (EE2)	synteettinen hormoni, käytetään raskauden ehkäisyyn tarkoitetuissa valmisteissa	10	
17-β-estradioli (E2)	hormoni	2	1,72**
Estrioli (E3)	hormoni	2	21
Noretisteroni	hormoni	2	
Venlafaksiini	masennuslääke	0,1	1700
Amlodipiini	beetasalpaaja	5	400
Bisoprololi	beetasalpaaja	0,5	670
Tramadoli	kipulääke	0,5	1800
Warfariini	veren hyytymistä estävä lääke	0,1	
Enalapriili	verenpainelääke	4	540
Estroni (E1)	hormoni	0,3	

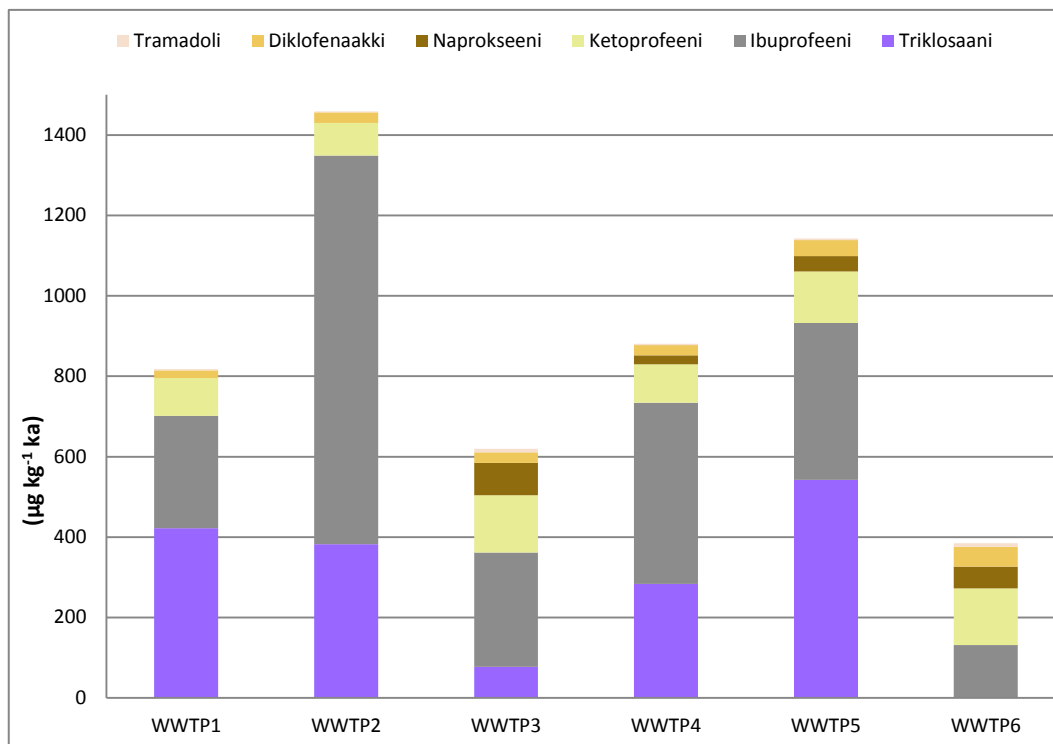
*Vuotuiset käyttömäärätiedot ovat vuosilta 2010–2014

** arvio vuosilta 2010–2014

***Vieno 2014

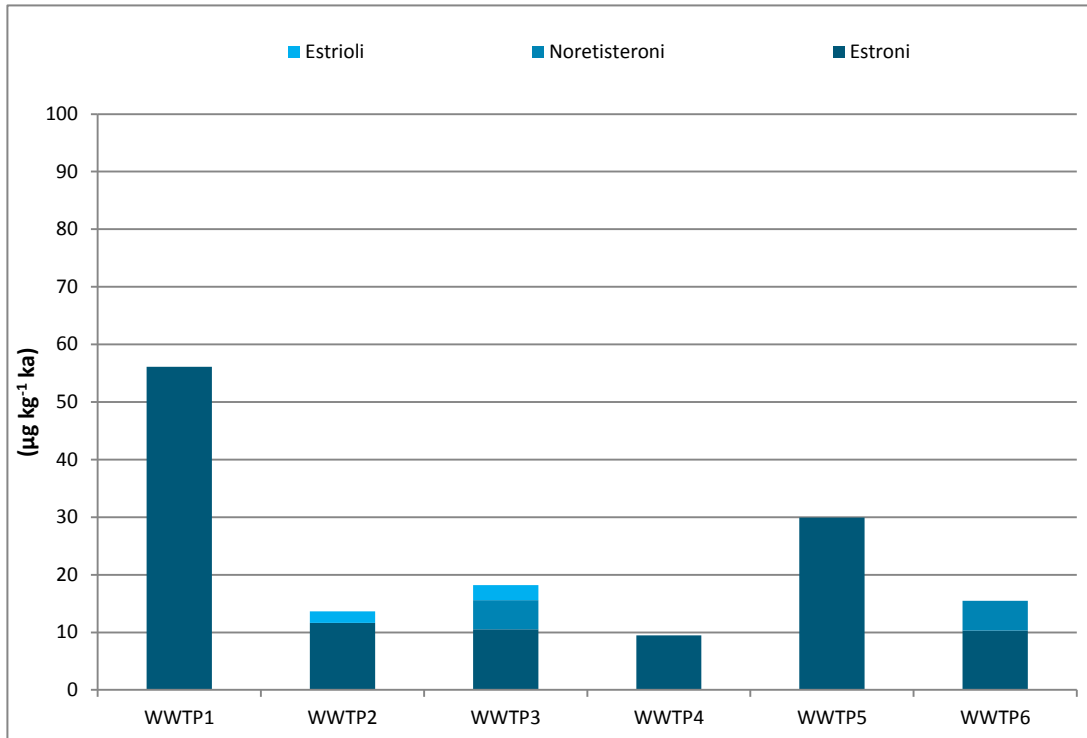
2.4 Tulokset

Tarkasteltavia yhdisteitä löytyi kaikkien puhdistamoiden lietteistä, lukuun ottamatta 17 α -etinyylestradiolia (EE2). Pitoisuuksien vaihtelu lietteessä eri näytteenotokertoina tai vuodenaikoina voi olla suurta.



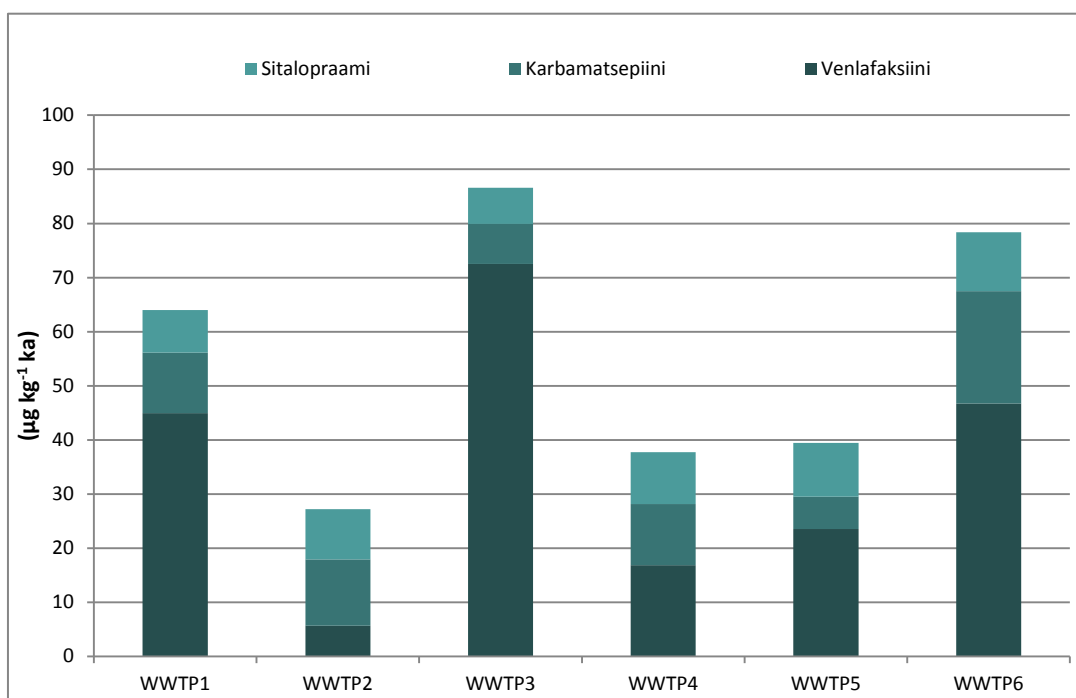
Kuva 1. RUSSOA I -hankkeessa määritettyjen kipulääkkeiden sekä triklosaanin suurimmat havaitut pitoisuudet lietteissä (ka = kuiva-aine). HUOM! Tuloksia ei ole saantokorjattu, todelliset pitoisuudet voivat siis olla esitettyjä pitoisuuksia korkeammat. Kuvasta puuttuu myös asetaminofeeni/parasetamoli, sillä sitä ei pystytty luotettavasti määrittämään.

Lietteessä havaittiin yllättävän korkeita pitoisuuksia ibuprofeenia (noin 132–970 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka, kuva 1). Vesiliukoisena yhdisteenä se ei normaalisti juuri pidäyty lietteeseen, mutta mahdollisesti suurista käyttömääristä johtuen, sitä voidaan kuitenkin sieltä havaita. Ketoprofeenista ja naprokseenista on arvioitu päätyvän lietteeseen noin 11,5 % (Vieno 2014). Niitä havaittiin lietteestä maksimissaan noin 140 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka ketoprofeenia ja 80 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka naprokseenia. Keskimääräinen ketoprofeenipitoisuus (114 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka) oli suurempi, kuin aiemmin Suomessa mädätteestä mitattu pitoisuus (16 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka, Vieno 2015). Naprokseenin keskimääräinen pitoisuus oli puolestaan 49 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka, kun Suomessa aiemmin mädätteestä mitattu keskiarvopitoisuus jäi alle määrittäysrajan < 25 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka (Vieno 2015). Triklosaanin liete-pitoisuudet olivat oletettua pienemmät (max noin 540 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka, kuva 1). Aiemmassa tutkimuksessa yhdistettä oli havaittu käsittelemättömässä lietteessä noin 550–1100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka ja mädätetyssä lietteessä 1100–1800 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka (Vieno 2015). Tramadolia havaittiin maksimissaan vain 9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka.



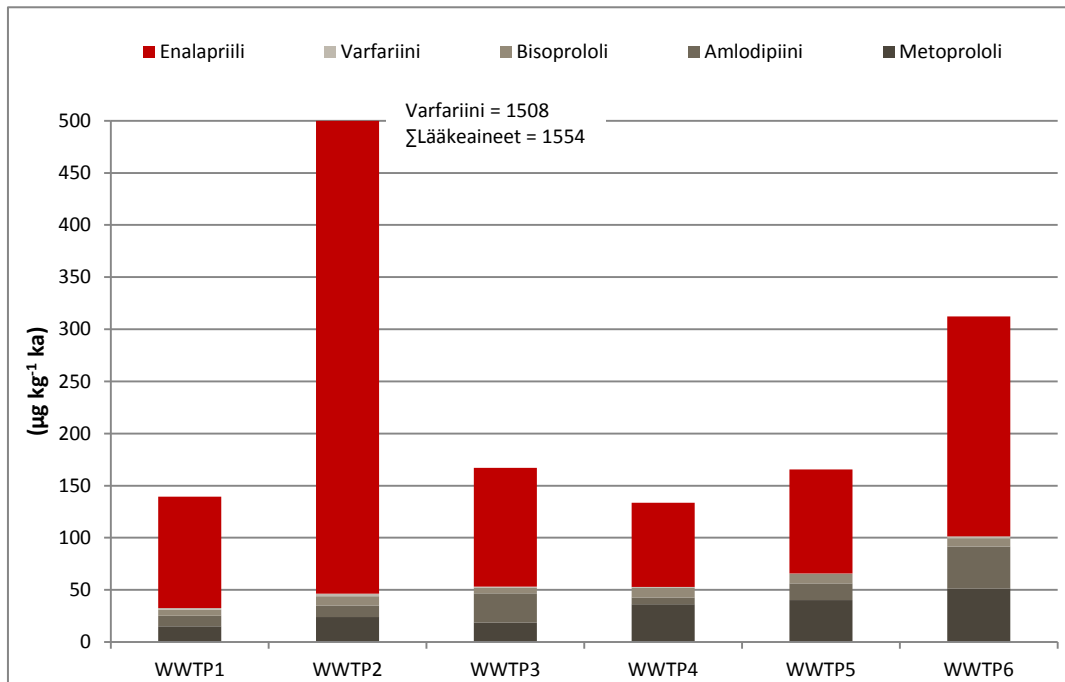
Kuva 2. RUSSOA I -hankkeessa määritettyjen hormonien suurimmat havaitut pitoisuudet (ka = kuiva-aine). HUOM! Tuloksia ei ole saantokorjattu, todelliset pitoisuudet voivat siis olla esitettyjä pitoisuuksia korkeammat.

17 α -etinyylestradiolin (EE2) arvioitu käyttömäärä Suomessa on < 2 kg vuodessa ja puhdistamoille päätyvä määrä arviolta vain noin 0,55 kg a⁻¹ (Vieno 2014). EE2 on listattu Vesipolitiikan puitedirektiivin (2000/60/EY) tarkkailulistalle, sillä se aiheuttaa vasteita eliöissä jo hyvin pieninä pitoisuuksina. Tässä hankkeessa jäteveden puhdistamoilta otetuissa lietenäytteissä EE2-pitoisuudet jäivät alle havaitsemisrajan (taulukko 2). Myöskään 17 β -Estradiolia (E2) lietteessä ei havaittu. Estronia (E1), nortisteronia ja estriolia (E3) lietteessä puolestaan oli maksimissaan noin 60 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka, 5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka ja 3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka (kuva 2). Estronin keskimääräinen pitoisuus lietteessä oli 21 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka, kun sitä aiemmin on Suomessa mädätteessä havaittu 121 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka (Vieno 2015).



Kuva 3. RUSSOA I -hankkeessa määritettyjen mielialalääkkeiden suurimmat havaitut pitoisuudet (ka = kuiva-aine). HUOM! Tuloksia ei ole saantokorjattu, todelliset pitoisuudet voivat siis olla esitettyjä pitoisuuksia korkeammat.

Karbamatsepiini hajoaa puhdistamoilla huonosti ja sen arvioidaan poistuvan pääasiassa puhdistettujen jätevesien mukana (Vieno 2014). Lietteisiin sitä arvioidaan pidättyvän vain noin 5 % (Vieno 2014). Lietteissä karbamatsepiinia havaittiin maksimissaan noin 20 µg kg⁻¹ ka (keskiarvopitoisuus 11 µg kg⁻¹ ka, kuva 3). Suomessa mädätteestä aiemmin mitattu keskiarvopitoisuus oli 108 µg kg⁻¹ ka (Vieno 2015). Masennuslääkkeinä käytettyjä venlafaksiinia ja sitalopraamia havaittiin puolestaan noin 70 µg kg⁻¹ ka ja 10 µg kg⁻¹ ka (kuva 3). Sitalopraamin keskimääräinen pitoisuus oli 9 µg kg⁻¹ ka, kun sitä on aiemmin mitattu mädätteestä Suomessa keskimäärin 111 µg kg⁻¹ ka (Vieno 2015).



Kuva 4. RUSSOA I -hankkeessa määritettyjen sydän- ja verisuonitautilääkkeiden suurimmat havaitut pitoisuudet (ka = kuiva-aine). HUOM! Tuloksia ei ole saantokorjattu, todelliset pitoisuudet voivat siis olla esitettyjä pitoisuuksia korkeammat.

Sydän- ja verisuonitautilääkkeistä eniten lietteessä havaittiin enalapriilia (max noin 1 500 µg kg⁻¹ ka, keskimäärin 353 µg kg⁻¹ ka, kuva 4). Suomessa ei aiemmin ole enalapriilia mädätteessä havaittu, sillä pitoisuus on jäänyt alle määritysrajan < 5 µg kg⁻¹ ka (Vieno 2015). Metoprololista arvellaan lietteeseen pidättyvän noin 12 % (Vieno 2014). Yhdistettävästi havaittiin lietteestä maksimissaan noin 50 µg kg⁻¹ ka (keskimäärin 31 µg kg⁻¹ ka). Suomessa metoprololia on aiemmin mitattu mädätteestä keskimäärin 103 µg kg⁻¹ ka (Vieno 2015). Amlodipiiniä, bisoprololia ja varfariinia havaittiin puolestaan maksimissaan noin 40 µg kg⁻¹ ka, 10 µg kg⁻¹ ka (keskimäärin 8 µg kg⁻¹ ka) ja 2 µg kg⁻¹ ka (keskimäärin 1 µg kg⁻¹ ka) (kuva 4). Bisoprololia on aiemmin Suomessa mitattu mädätteestä 24 µg kg⁻¹ ka, varfariinipitoisuu-den jäätyä alle määritysrajan < 5 µg kg⁻¹ ka (Vieno 2015).

2.5 Tulosten tarkastelu

Lääkeaineet käyttäytyvät elimistössä eri tavoin. Osa yhdisteistä voi hajota tehokkaasti tai muuntua erilaisiksi metaboliatuotteiksi, kun taas osa voi läpäistä elimistön lähes muuttumattomana. Elimistö pyrkii muuttamaan lääkeaineet vesiliukoisempaan muotoon, jotta niiden erittyminen olisi helpompaa (Magnér ym. 2016). Osa muuntumistuotteista voi kuitenkin muuntua takaisin isäntäaineiksi, esim. jäteveden puhdistamoilla tai ympäristössä. Tämä voi osittain selittää sitä, miksi jätevedenpuhdistamoilla tulevassa jätevedessä havaitaan joskus pienempiä pitoisuuksia joitakin lääkeaineita kuin puhdistetussa jätevedessä (Magnér ym. 2016).

Nopeasti ihmisessä muuntuvia ja näin ollen heikosti alkuperäisin yhdisteinä (< 5 %) erittyviä lääkeaineita ovat mm. ibuprofeeni, asetaminofeeni/parasetamoli, karbamatsepiini. Melko heikosti alkuperäisinä yhdisteinä erittyviä (6-39 %) ovat puolestaan sulfametoksatsoli, diklofenaakki ja simvastatiini. Melko suurina alkuperäisen yhdisteen pitoisuuksina (40-69 %) erittyviä lääkeaineita ovat mm. norflokasiini, trimetopriimi sekä bentsafibraatti. Suurina alkuperäisen yhdisteen pitoisuuksina (> 70 %) erittyviä lääkeaineita ovat puolestaan mm. siprofloksasiini ja tetrasykliini. Osa näistä em. heikosti alkupe-

räisenä yhdisteenä erittyvistä lääkeaineista on kuitenkin osoittautunut ympäristössä kaikkein hitaimmin hajoaviksi (Jjemba 2006).

Lietteestä havaittiin vaihtelevia määriä eri lääkeaineita. Havaittujen lääkeaineiden pitoisuudet voivat vaihdella eri näytteenotokertojen välillä. Lääkeaineiden esiintymiseen vaikuttavat lääkkeiden käytömäärät ja niiden ominaisuudet. Tietyt lääkeaineet pidäytyvät selvästi herkemmin lietteeseen (esim. fluorokinolonit, kuten siprofloksasiini), kun taas osa näyttäisi pysyvän enemmän vesifaasissa. Jossain määrin lietteeseen voi myös pidäytyä vesiliukoisempia yhdisteitä, sillä kuivattu liete sisältää edelleen myös jonkin verran vettä. Aiempien tutkimusten perusteella osan yhdisteistä on oletettu poistuvan tai hajoavan jäteveden puhdistusprosessissa tehokkaasti (98 % ibuprofeeni, Vieno 2014). Tähän olettamukseen tulisi kuitenkin suhtautua varauksella, sillä lääkeainemolekyylit eivät todennäköisesti prosessissa kuitenkaan hajoa, vaan voi muuntua erilaisiksi muuntumistuotteiksi. Muuntumistuotteiden laajan kirjon ja erilaisten ominaisuuksiensa vuoksi niiden pitoisuuksien määrittäminen ympäristönäytteistä on kallista, ja puhtasaineiden puuttuessa myös osittain mahdotonta. Osa syntyvistä metaboliatuotteista ei kuitenkaan välttämättä ole stabiileja, vaan ne voivat muuntua edelleen myös takaisin alkuperäisiksi yhdisteiksi joko jäteveden puhdistusprosessissa, lietteenkäsittelyssä tai ympäristössä. Useiden lääkeaineiden osalta onkin havaittu, että niiden pitoisuudet saattavat kasvaa mädätyksen aikana (Vieno 2015). Tämä saattaa johtua nimenomaan metaboliatuotteiden muuntumisesta takaisin isäntäaineiksi. Pitoisuuksien kasvuun saattaa tosin osaltaan vaikuttaa myös kiintoaineen hajoaminen (Vieno 2015). Lääkeaineiden muuntuminen erilaisiksi muuntumistuotteiksi tuo oman haasteensa yhdisteiden määrittämiseen lietteestä ja jätevedestä ja voi näin ollen antaa tällä hetkellä myös aliarvion yhdisteiden todellisista määristä.

3 RUSSOA II

Lietteen sisältämien haitallisten yhdisteiden vaikutukset ja kertyvyys maaperäeliöihin (*Eisenia fetida*)

Hankekokonaisuuden toisessa osassa testattiin laboratorio-olosuhteissa mädätteen ja kompostoidun lietteen vaikutuksia kompostilieriöihin (*Eisenia fetida*). On huomioitavaa, että Viikinmäen mädäte ei sellaisenaan sovellu lannoitekäyttöön, sillä sitä ei ole hygienisoitu vaaditulla tavalla (MMM asetus 12/12). Se kuitenkin haluttiin mukaan testaukseen vertailun vuoksi.

Yleensä peltoviljelyssä jätevesilietteitä sisältävien lannoitetuotteiden levitysmäärä sekoitetaan 20 cm:n muokkauskerrokseen. Näin ollen levitysmäärän ollessa 20 t/ha tp^3 , vastaa se pellon pintaan levittävää 2,0 mm:n kerrosta eli noin 1 %:n pitoisuutta, lietetuotteiden ja maan ominaispainon ollessa varsin lähellä toisiaan. Esimerkiksi muokkauskerroksen ominaispaino hietamaalla on ollut eräällä pellolla 1,2 kg/l (Yli-Halla ym. 2000).

Tässä hankkeessa tehdyt altistuskokeet toteutettiin sekoittamalla kenomaahan mädätettä ja maanparannuskompostia (jäljempänä myös kompostoitu liete) 10–50 % pitoisuuksina. Liettevalmisteiden suhteellinen osuus poikkesi lietetuotteiden tavallisista levitysmääristä (taulukko 5). Laboratoriokokeissa on välttämätöntä käyttää suurempia pitoisuuksia mahdollisten vasteiden havaitsemiseksi. Liian pieniä pitoisuuksia käytettäessä tulokset jäävät usein alle määritysrajan, jolloin tulos voidaan helposti tulkita siten, että yhdistettä ei ole, se ei kerry tai että siitä ei koidu haittavaikutuksia. Nämä ovat kuitenkin virheellisiä johtopäätöksiä, sillä tulos tarkoittaa ainoastaan sitä, että yhdisteen pitoisuutta ei pystytä määrittämään, mikä saattaa johtua esim. analyysilaitteesta tai käytetystä menetelmästä (Välitalo 2016). Näin ollen suurempia ja teoreettisia pitoisuuksia käyttämällä pystytään arvioimaan potentiaalista kertyvyyttä sekä voidaan mahdollisesti laskea erilaisia biokertyvyyskertoimia (BAF).

3.1 Näytteenotto

3.1.1 Viikinmäen mädäte ja Metsäpirtin komposti

Viikinmäen mädätetystä lietteestä otettiin näyte 23.4.2014 ja se säilytettiin +4 °C:ssa. Kertyvyydesti aloitettiin 5.6.2014. Mädätettä sekoitettiin kontrollimaahan (keinomaan⁴ ja kukkamullan sekoitus 1:1) pitoisuuksina 0 %, 10 %, 20 %, 30 % ja 50 % kuiva-aineena laskettuna (taulukko 5). Testimaaseosta oli 300 g / astia ja jokaisessa astiassa oli 10 lieroa. Taulukossa 6 on esitettyinä mädäte- ja kompostinäytteiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet.

Metsäpirtin maanparannuskompostista, jota oli kompostoitu noin 6–9 kk, otettiin näyte puolestaan 9.7.2014 ja se säilytettiin +4 °C:ssa. Maanparannuskompostia sekoitettiin kontrollimaahan (keinomaan ja kukkamullan sekoitus 1:1) pitoisuuksina 0 %, 20 % ja 50 % kuiva-aineena laskettuna (taulukko 5). Tämän lisäksi maanparannuskompostiin lisättiin eli spiikkattiin tutkittavia aineita kahtena pitoisuutena taulukon 7 mukaisesti. Spiikkauksella pyrittiin varmistamaan se, että yhdisteiden potentiaalinen kertyvyys lieriöihin voidaan osoittaa. Pitoisuudet laskettiin kompostoidun lietteen kuiva-ainetta kohti ($\mu\text{g kg}^{-1}$). Lisäysten jälkeen seoksia vanhennettiin viisi viikkoa + 4 °C:ssa. Massa sekoitettiin kerran viikossa. Ennen testiä näyte sekoitettiin niin ikään keinomaa-kukkamultaseokseen (1:1 kuiva-aineena). Tutkittuja

³ Tätä levitysmäärää käytetty hankkeen viimeisessä osassa

⁴ Keinomaa: 10 % turve (ilmakuivattu ja seulottu 4 mm seulalla), 20 % kaoliini, 69,5 % luonnonhiekkä (0,4-0,8 mm), 0,5 % CaCo₃

kompostipitoisuuksia molemmissa spiikkauksissa oli myös kaksi 20 % ja 50 % (laskettu kuiva-aineena ka). Testimaaseosta oli 300 g / astia ja jokaisessa astiassa oli 10 lieroa.

Taulukko 5. Altistuskokeissa käytetyt mädäte- ja kompostimäärät (tuorepainona tp ja kuiva-aineena ka) sekä teoreettiset levitysmäärät, joita koeasetelmat vastaisivat maatalouskäytössä.

g tp / 300g	g ka / 300g	%	Vastaisi todellisuudessa levitysmäärää tp*
23	7	10 (8)	168–192 t/ha**
61	18	20	420–480 t/ha***
90	27	30	630–720 t/ha****
150	45	50	1050–1200 t/ha*****

* Arvioidut levitysmäärät, todellinen määrä riippuu maan ominaispainosta, joka tässä on oletettu vaihtelevan 1–1,2 kg/l.

** Levitysmäärällä 20 t ha⁻¹ tp vastaa levitettävää määrää noin 40 vuoden aikana,

*** Levitysmäärällä 20 t ha⁻¹ tp vastaa levitettävää määrää noin 100 vuoden aikana

**** Levitysmäärällä 20 t ha⁻¹ tp vastaa levitettävää määrää 150 vuoden aikana

***** Levitysmäärällä 20 t ha⁻¹ tp vastaa levitettävää määrää 250 vuoden aikana.

Kertyvyydestissä kudospitoisuuksien määrittämistä varten näytteet otettiin heti testin alussa (ns. 0 d-kontrollilierot), 14 vuorokauden ja 28 vuorokauden kuluttua. Aikuiset lierot poistettiin testimaasta, huuhdeltiin, tyhjennettiin, kuivattiin, punnittiin ja pakastettiin. Lisääntymisen arviointia varten koetta jatkettiin vielä toiset 28 vuorokautta (yhteensä 56 vuorokautta), jonka jälkeen lierot erotettiin ja laskettiin syntyneet poikaset sekä munat.

Taulukko 6. Näytteiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet

	Mitattu suure	Viikinmäki	Metsäpirtti
	Kuivapaino, %	27,8	32,7
	Hehkutushäviö, %	55,4	55,8
	Johtokyky, mS/m	165,1	479,8
pH	Mädäte	7,0	5,3
	Kukkamulta	7,1	
	Keinomaa	6,5	
vedenpidätyskyky (%)	Kontrolli, Kukkamulta-keinomaa 1+1	176,3	174,1
	30 % liete, 20 % komposti	197,4	188,3
	50 % liete, 50 % komposti	148,8	221,7

Taulukko 7. Kompostiin lisätyt eli spiikatut yhdistemäärät.

Spiikattu pitoisuus kompostoidussa lietteessä $\mu\text{g kg}^{-1} \text{ka}$		
Yhdiste	matala spiikkaus	korkea spiikkaus
PFOS	50	500
Triklosaani	200	2 000
Karbamatsepiini	50	500
BPA	50	2 000
Diklofenaakki	50	500
Ibuprofeeni	1 000	10 000
PFHxS	50	500

3.2 Tarkasteltavat yhdisteet ja niiden analysointi

Hankekokonaisuuden toisessa osassa tarkasteltiin mm. erilaisia PPCP-yhdisteitä (ibuprofeeni, diklofenaakki, erytromysiini, karbamatsepiini, triklosaani) sekä muita haitallisia orgaanisia yhdisteitä (BPA ja PFAS, liite II). Yhdisteet valittiin kirjallisuuden perusteella aiempiin kertyvyyskokeiden tuloksiin pohjautuen (Kinney ym. 2008, Carter ym. 2014, Carter ym. 2016, Macherius ym. 2014, Bergé ja Vulliet 2015).

Perfluoratut alkylyyhdisteet (PFAS), lääkeaineet ja triklosaani sekä bisfenoli-A määritettiin Suomen ympäristökeskuksen laboratoriossa. PFAS-yhdisteet uutettiin mädäte-, komposti- ja maanäytteistä metanolilla ja uutteen puhdistettiin aktiivihiilellä. Lieronäytteet uutettiin asetonitriilillä ja puhdistettiin käänteiskiinteäfaasiuutolla. Lääkeaineet, triklosaani ja bisfenoli-A uutettiin kylmäkuivatuista mädäte-,

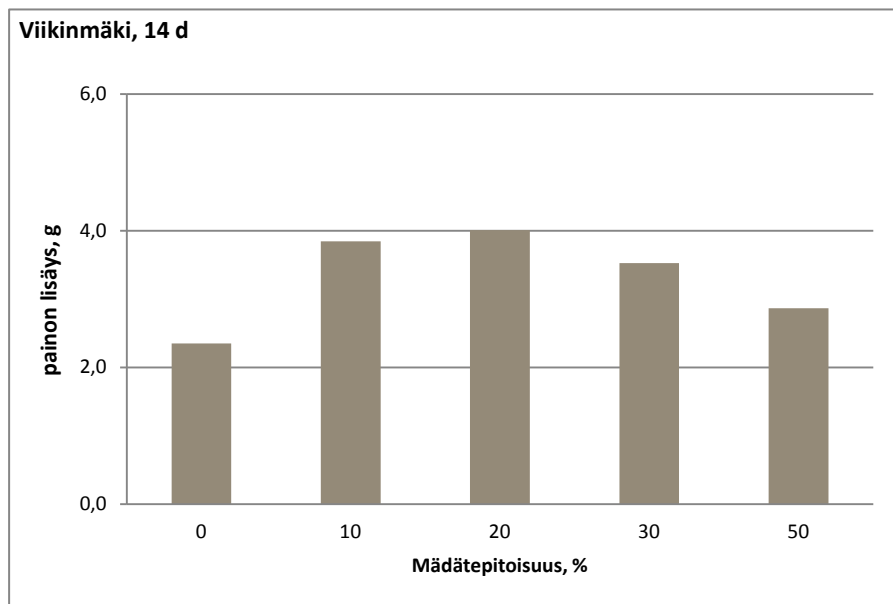
komposti-, maa- ja lieronäytteistä metanolilla ja dikloorimetaanilla ASE-laitteistolla (Accelerated Solvent Extraction System). PFAS-yhdisteet, lääkaineet ja triklosaani sekä bisfenoli-A analysoitiin UPLC-MS/MS-tekniikalla. Tarkasteltujen yhdisteiden määrittämisrajat löytyvät liitteestä I.

3.3 Tulokset

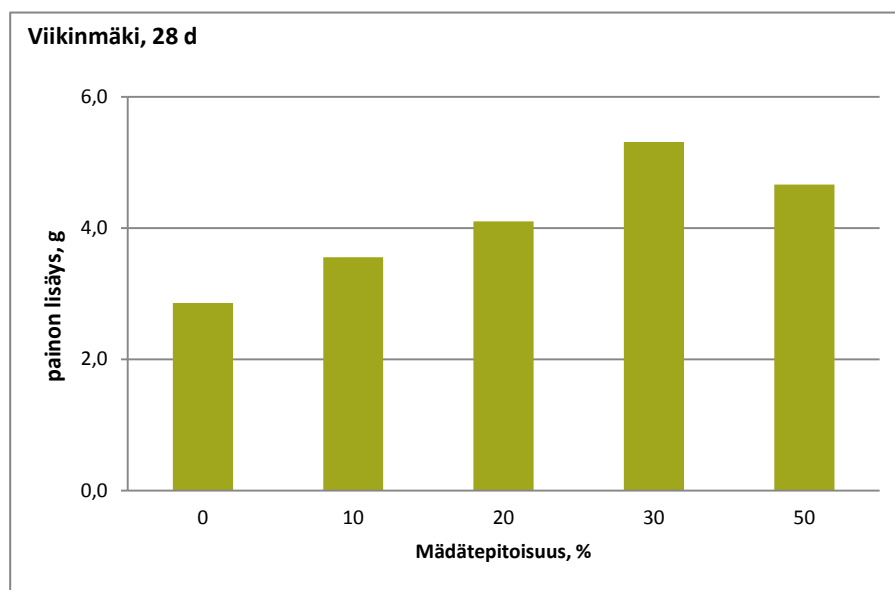
3.3.1 Lierojen kasvu

3.3.1.1 Viikinmäki

Kuvissa 5 a ja b on esitetty lierojen kasvu tuorepainoista laskettuna 14 ja 28 vuorokauden altistusten jälkeen. Pelkkä kudospainon lisäys laskettiin tyhjennettyjen lierojen painon erotuksena. Alkuhetken painona käytettiin testin alussa otettujen ns. nollahetken lierojen keskimääräistä kudospainoa (neljä rinnakkaisnäytettä, joissa kussakin 10 lieroa). Kaikki painot on ilmoitettu 10 lieron yhteispainona.



Kuva 5 a. Lierojen painon lisäys eri mädätepitoisuuksissa 14 vuorokauden kuluttua.



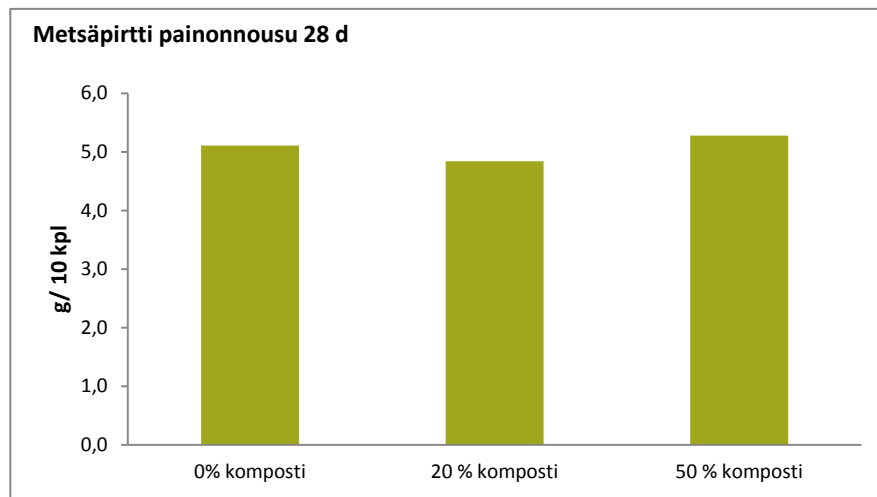
Kuva 5 b. Lierojen painon lisäys eri mädätepitoisuuksissa 28 vuorokauden kuluttua.

Painonnousu näytti kiihtyvän mädätteen läsnäolon vaikutuksesta 20–30 % pitoisuuteen asti ja taasoittuvan sen jälkeen. Painonnousu kääntyy laskuun 14 vuorokauden kohdalla jo 20 % pitoisuudessa, mutta 28 vuorokauden jälkeen vasta 30 % pitoisuudessa (kuvat 5a ja b). Tarkastellun mädätteen koostumus oli varsin sitkasta ja sen poistuminen lierojen elimistöstä tyhjennyksen aikana ei ollut täydellistä suuremmissa pitoisuuksissa. Lisäksi lietteen kuivauskemikaalina käytetty polyakryyliamidi saattoi vaikuttaa painon nousuun suuremmilla pitoisuuksilla, sillä se satoi edelleen runsaasti vettä koeasetelmista.

3.3.1.2 Metsäpirtti

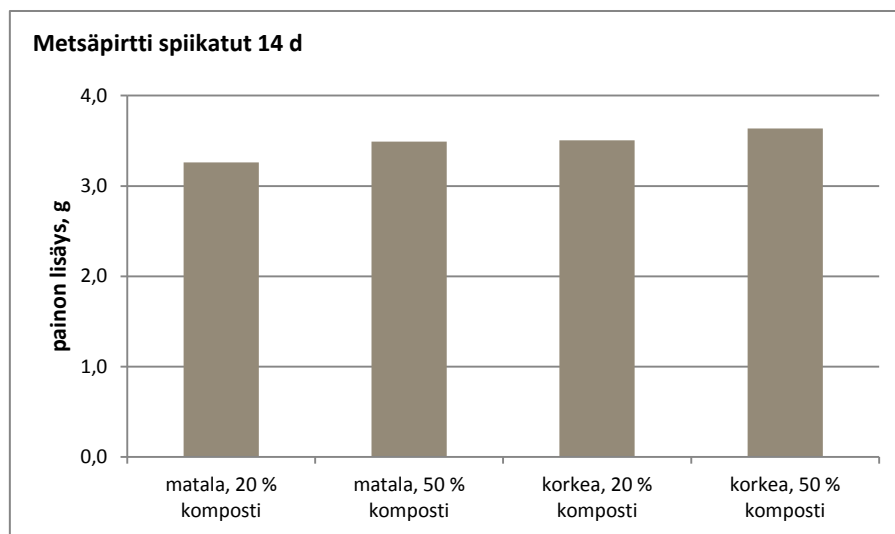
Metsäpirtin koeasetelmien kontrolleissa sekä 20 % ja 50 % kompostipitoisuuksissa kasvaneiden lierojen painonnousu mitattiin vain 28 vuorokauden kuluttua (kuva 6). Spiikatuista näytteistä lierojen painon lisäys mitattiin sekä 14 että 28 vuorokauden kuluttua (kuvat 7 ja 8).

Lierojen paino nousi 50 % kompostoitua lietettä sisältävässä testiaineessa hieman enemmän kuin pelkässä keinomaan ja kukkamullan seoksessa, mutta 20 % kompostipitoisuudessa se jäi vähän kontrolia pienemmäksi (kuva 6). Erot olivat kuitenkin varsin pieniä.



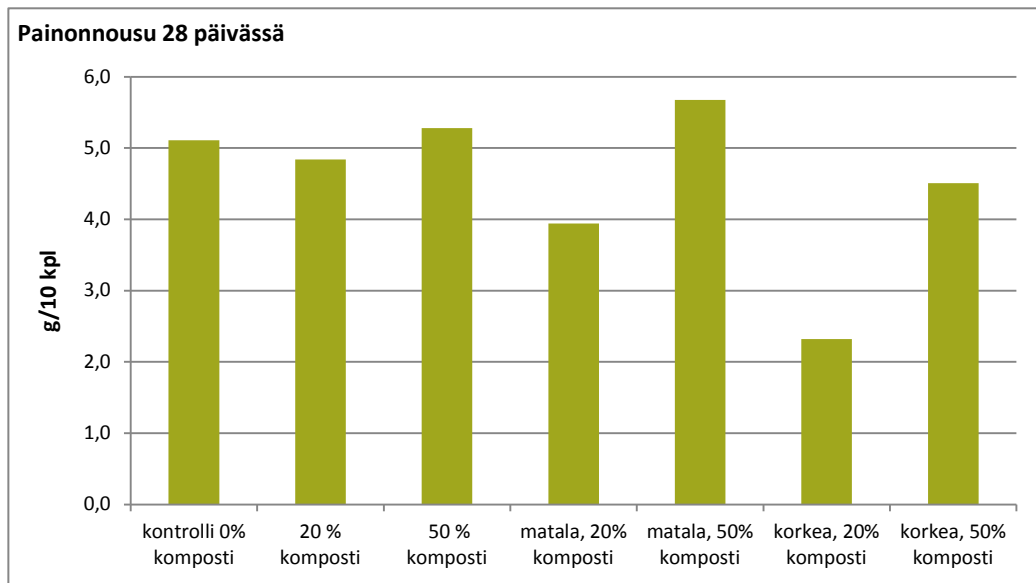
Kuva 6 Kontrolleissa sekä 20 % ja 50 % kompostinäytteissä altistettujen lierojen painon nousu mitattiin vain 28 vuorokauden kuluttua.

Spiikatuissa kompostinäytteissä lierojen paino pysyi melko tasaisena 14 vuorokauden kohdalla niin matalan spiikkauksen koeasetelmissa (20 % ja 50 % kompostipitoisuus) kuin korkeankin spiikkauksen koeasetelmissa (20 % ja 50 % kompostipitoisuus, kuva 7).



Kuva 7. Matalan ja korkean spiikkauksen koeasetelmissa tapahtuvat lierojen painon nousut 14 vuorokauden kuluttua.

Selkeämpi ero lierojen painon nousussa näkyi verrattaessa kontrolleja ja spiikkaamattomia koeasetelmia spiikattuihin näytteisiin. Korkea kemikaalipitoisuus hidasti lierojen kasvua kummassakin kompostipitoisuudessa (kuva 8). 50-prosenttisissa koeasetelmissa seos edisti kasvua jonkin verran, mutta ei kyennyt kompensoimaan kokonaan korkean kemikaalipitoisuuden aiheuttamaa kasvua hidastavaa vaikutusta. Poikastuotanto oli myös alempi korkean kemikaalipitoisuuden näytteissä, mikä tarkoittaa, että kaikki biomassa oli aikuisissa.

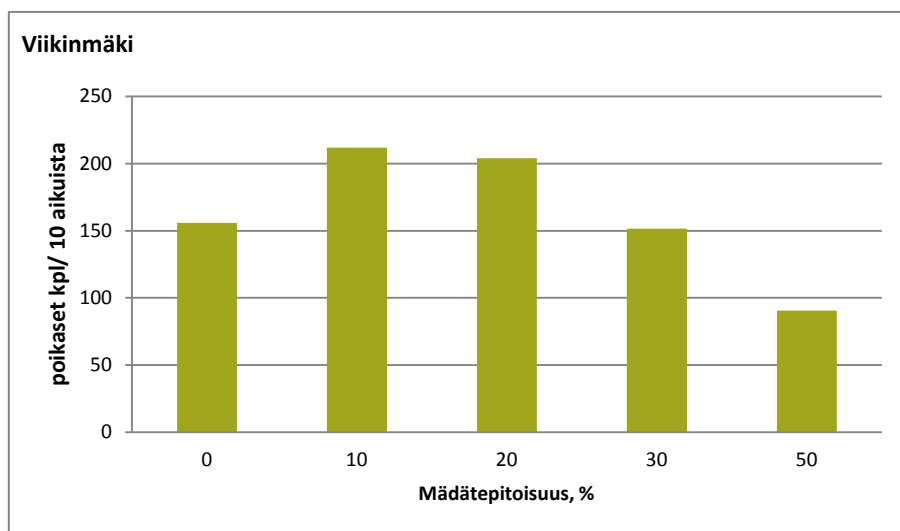


Kuva 8. Lierojen painon nousu kontrollissa, spiiikkaamattomissa koeasetelmissa (20 % ja 50 % kompostipitoisuus) sekä spiiikatuissa (matala ja korkea 20 % ja 50 % kompostipitoisuus) koeasetelmissa.

3.3.2 Lisääntyminen

3.3.2.1 Viikinmäki

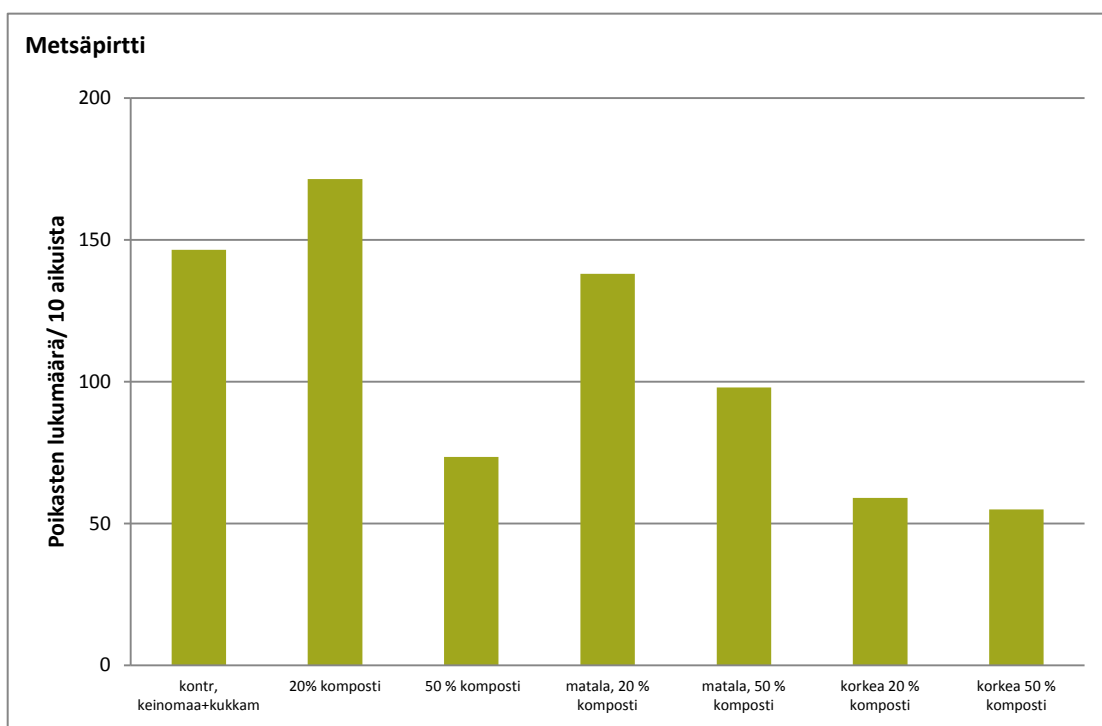
Mädätteen lisäys edisti lierojen poikasten tuottoa pienillä pitoisuuksilla, mutta alkoi vaikuttaa vähentävästi noin 30 % pitoisuudesta ylöspäin, jolloin poikastuotanto jäi pienemmäksi kuin kontrollissa (kuva 9).



Kuva 9. Lierojen keskimääräinen poikastuotto Viikinmäen mädätteessä. Tulokset on esitetty syntyneiden poikasten keskimääräisenä lukumääränä kahdesta rinnakkaisesta näytteestä laskettuna, 56 vuorokauden testiajan jälkeen.

3.3.2.2 Metsäpirtti

Metsäpirtin koeasetelmissa lierojen poikastuotanto lisääntyi hieman 20 % kompostipitoisuudessa, mutta väheni selvästi 50 % kompostia sisältävässä koe-asetelmassa (kuva 10). Poikastuotanto oli pienempää kuin kontrollissa myös kaikissa spiikatuissa näytteissä. Kemikaalien vaikutusten vertailua haittaa rinnakkaisten suuri vaihtelu. Keskiarvoja verrattaessa näyttää korkea kemikaalipitoisuus vähentävän poikastuottoa molemmissa kompostipitoisuuksissa. Toisin sanoen kemikaalien vaikutus on voimakkaampi kuin 20 % kompostin poikastuottoa lisäävä vaikutus. Matalan kemikaalipitoisuuden vaikutuksista ei voida vetää yksiselitteisiä johtopäätöksiä.



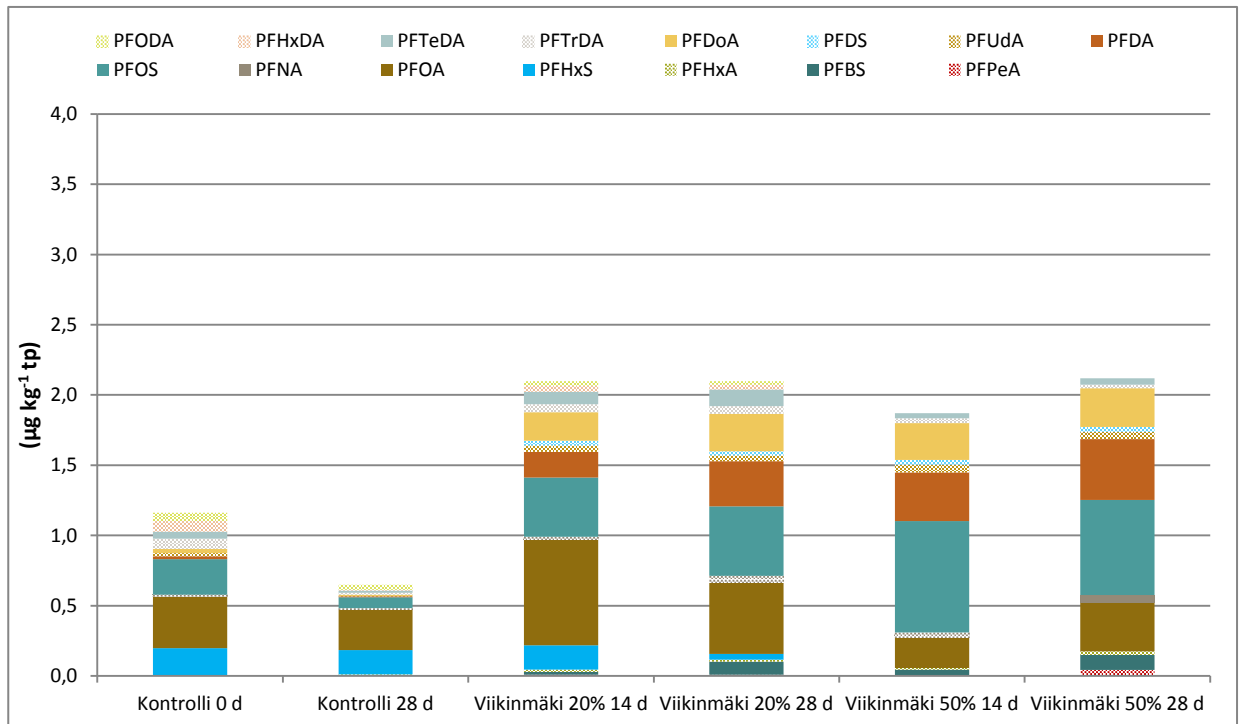
Kuva 10. Lierojen lisääntyminen Metsäpirtin kompostin eri koeasetelmissa.

3.3.3 Yhdisteiden kertyvyys kompostilieroihin (*Eisenia fetida*)

Yhdisteiden kertyvyyttä kompostilieroihin (*Eisenia fetida*) tutkittiin PFAS-yhdisteiden, bisfenoli-A:n, triklosaanin sekä eräiden lääkeaineiden osalta (ibuprofeeni, asetaminofeeni/parasetamoli, diklofenaakki, erytromysiini, karbamatsepiini, parasetamoli).

3.3.3.1 Viikinmäki lierot

Lierojen kudoksiin kertyneiden PFAS-yhdisteiden pitoisuudet määritettiin sekä toiseksi alhaisimmassa mädätepitoisuudessa (20 %) että korkeimmassa (50 %) mädätepitoisuudessa kasvatetuista lieroista (kuva 11).



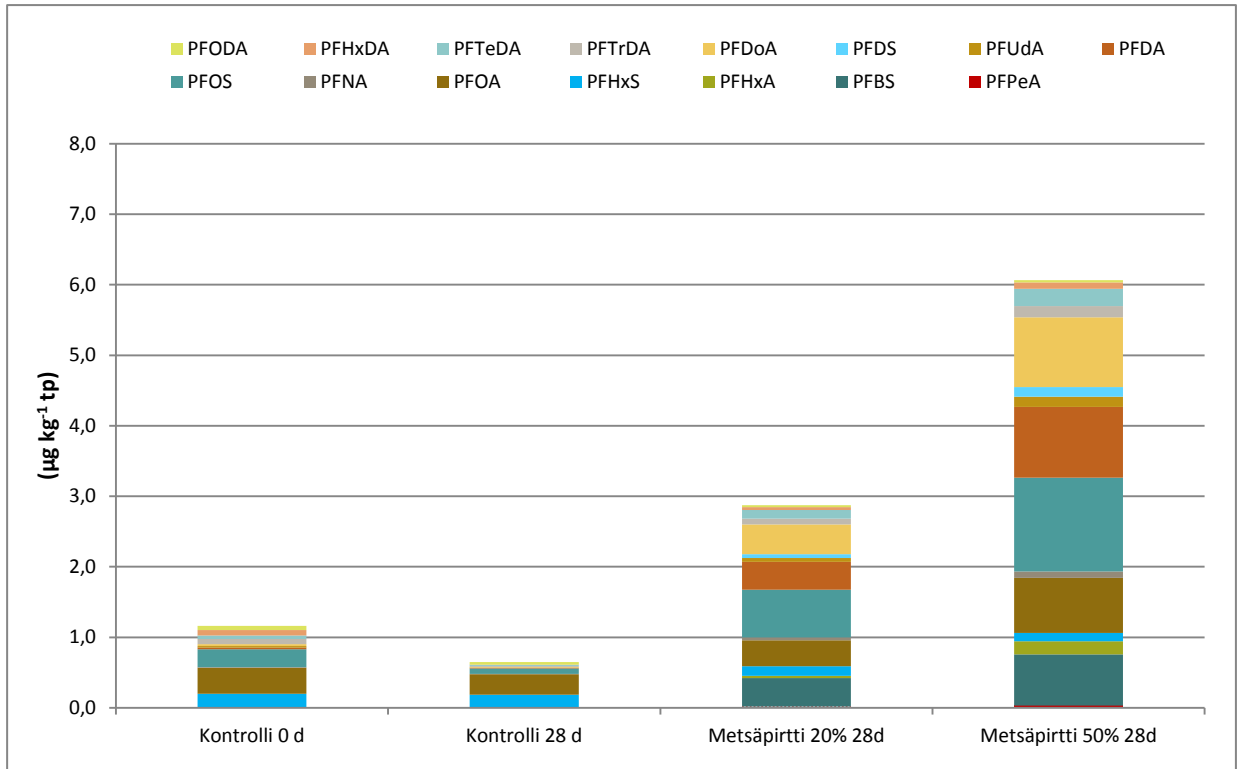
Kuva 11. PFAS-yhdisteiden kertyvyys lieroihin 20 % ja 50 % mädätepitoisuuksissa 14 ja 28 vuorokauden aikana. Tulokset on esitetty tuorepainoa kohden (tp). Rasterilla esitetyt palkit ovat alle määrittysrajan.

Viikinmäen mädätteestä eniten lierojen kudoksiin kertyi PFOS, PFOA, PFDA, PFDoA (kuva 11). Lisäksi kontrolleista ja Viikinmäen 20 % mädätepitoisuudesta lieroihin kertyi myös jonkin verran PFHxS:a. Myös kontrolleissa (keinomaan ja kukkamullan seos) kasvatetuissa lieroissa havaittiin PFAS-yhdisteitä (kuva 11). Yhdisteet ovat peräisin todennäköisesti käytetystä kukkamullasta. PFOA näytti kertyvän lieroihin Viikinmäen 20 % mädätepitoisuudesta hieman nopeammin 14 vuorokauden kuin 28 vuorokauden näytteissä. Tilanne oli päinvastainen kuitenkin Viikinmäen 50 % mädätepitoisuudessa. PFOS kertyi puolestaan nopeammin lieroihin Viikinmäen 50 % mädätepitoisuudesta 14 vuorokauden kohdalla kuin 28 vuorokauden kohdalla. Tilanne 20 % mädätepitoisuudessa oli päinvastainen. Pitkaketjuiset PFDA ja PFDoA puolestaan kertyivät tasaisemmin ja pitoisuudet lieroissa olivat suurimmillaan 28 vuorokauden kuluttua.

PFAS-yhdisteet näyttäisivät kertyvän lieroihin eri nopeudella tai sitten lierot voivat muuntaa osittain PFAS-yhdisteitä ja niiden johdannaisia aineenvaihdunnassaan. Tehokkaimmin kertyivät odotetusti PFOS, sekä pitkaketjuiset yhdisteet. PFOA:n, PFBS:n ja PFHxS:n ei ole juuri havaittu kertyvän vesieliöihin kuten kaloihin (Zhao ym. 2013), mutta niiden tiedetään kertyvän jossain määrin maalla eläviin eliöihin (Glynn ym. 2012).

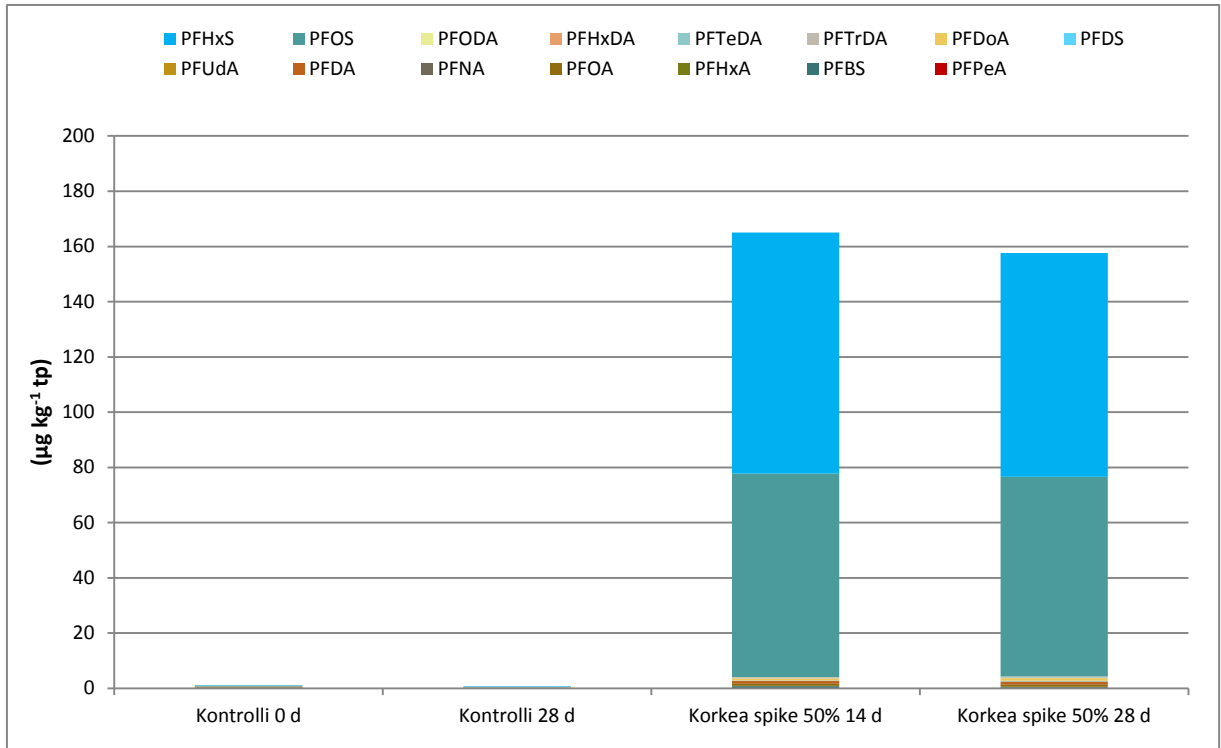
3.3.3.2 Metsäpirtti lierot

Metsäpirtin kompostin kohdalla lierojen kudoksiin kertyneiden PFAS-yhdisteiden pitoisuudet määritettiin sekä 20 % että 50 % pitoisuuksissa altistetuista lieroista ainoastaan 28 vuorokauden kuluttua (kuva 12). Lisäksi spikatusta näytteistä määritettiin vain korkeimmassa kompostipitoisuudessa (50 %) kasva-neista lieroista PFAS-yhdisteiden pitoisuudet 14 ja 28 vuorokauden kuluttua (kuva 13). Nämä valinnat tehtiin säästösyistä, sillä kaikkia näytteitä ei ollut mahdollista analysoida.



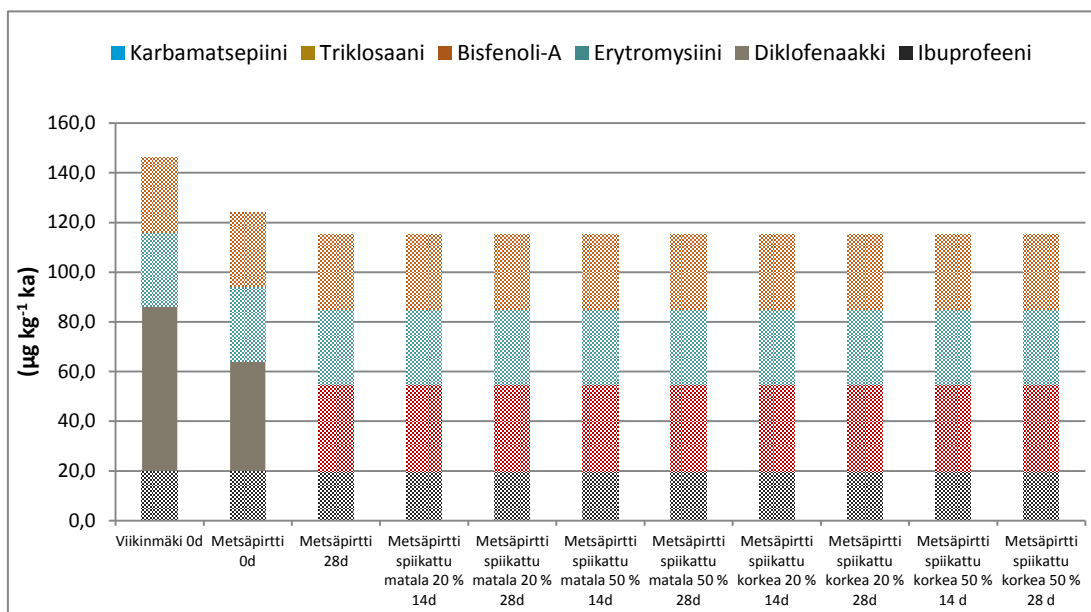
Kuva 12. PFAS -yhdisteiden kertyvyys lieroihin 20 % ja 50 % kompostipitoisuuksissa 14 ja 28 vuorokauden aikana. Tulokset on esitetty tuorepainoa kohden (tp). Rasterilla esitetyt palkit ovat alle määrittämissä olevia tuloksia.

Metsäpirtin kompostista lieroihin kertyi kaikissa näytteissä eniten PFOS:a. Spiikatuissa näytteissä kertyi myös runsaasti PFHxS:a. Seuraavaksi eniten kertyi PFDA:ta ja PFDoA:ta sekä PFOA:a (kuva 12). Eroa Viikinmäen mädätteeseen on se, että Metsäpirtin kompostista lieroihin kertyi huomattavasti enemmän myös PFBS:ä. Metsäpirtin kompostista kertyi lieroihin ylipäätään selvästi enemmän PFAS-yhdisteitä kuin Viikinmäen mädätteestä. Tämä voi johtua siitä, että yhdisteet saattavat olla näytteissä eri tavoin bioosaatavassa muodossa. Toisaalta kompostoinnin aikana joidenkin PFAS-yhdisteiden määrä saattaa myös lisääntyä, kun niiden johdannaiset eli prekursorit muuntuvat tarkasteltaviksi yhdisteiksi.



Kuva 13. Korkeasti spiiikattujen näytteiden lieroista mitatut PFAS-pitoisuudet 14 ja 28 vuorokauden altistusten jälkeen.

Lääkeaineiden kertyvyyttä lieroihin mitattiin ibuprofeenin, asetaminofeenin/parasetamolien, diklofenaakin, erytromysiinin, karbamatsepiinin, BPA:n ja triklosaanin osalta. Valitettavasti lääkaineiden pitoisuuksia ei voitu määrittää Viikinmäen mädätteessä kasvatetuista lieroista, sillä edustavaa näytettä ei ollut saatavilla.

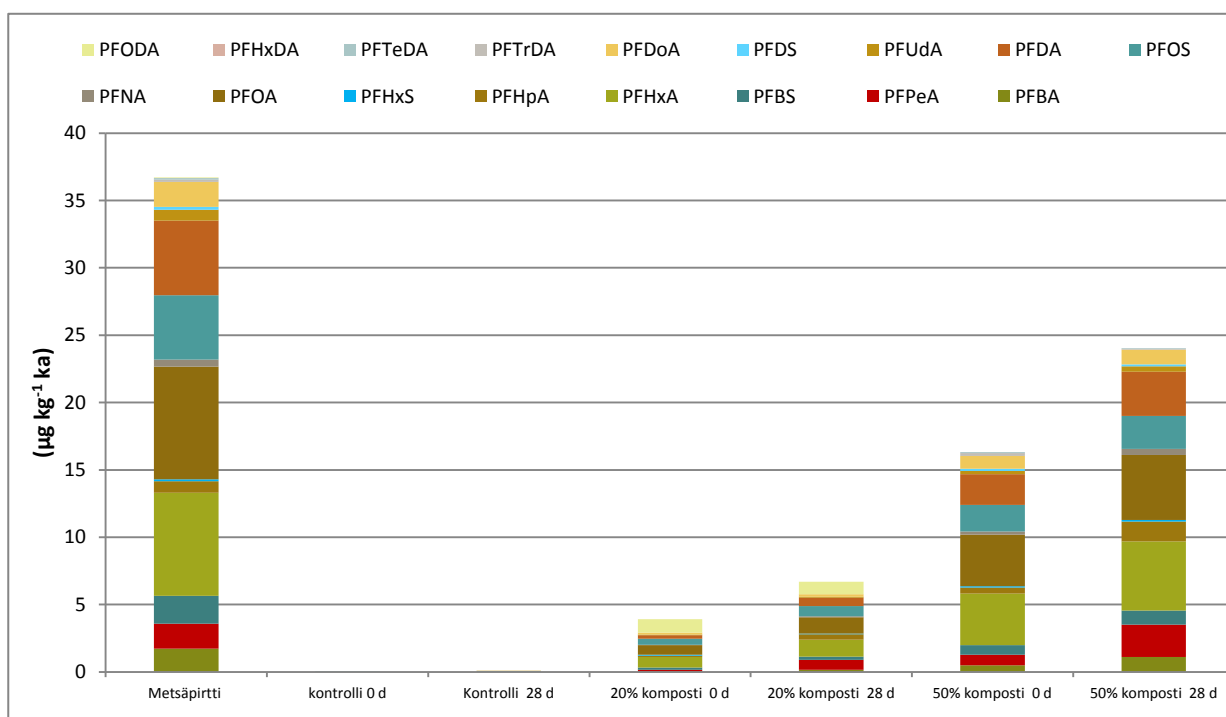


Kuva 14. Lääkeaineiden kertyvytykset lieroihin. Rasteroidut palkit ovat alle määrittämisen rajan. Käytetyt määrittämismenetelmät eivät toimineet lieroille.

Lääkeaineiden, triklosaanin ja BPA:n määrittymenetelmät eivät toimineet lieroille, määritysrajojen jäädessä verrattain korkeiksi (liite I). Tämän vuoksi todellisia kertyvyyksiä liroihiin ei pystytty arvioimaan luotettavasti (kuva 14).

3.3.3.3 Kasvatusmaat

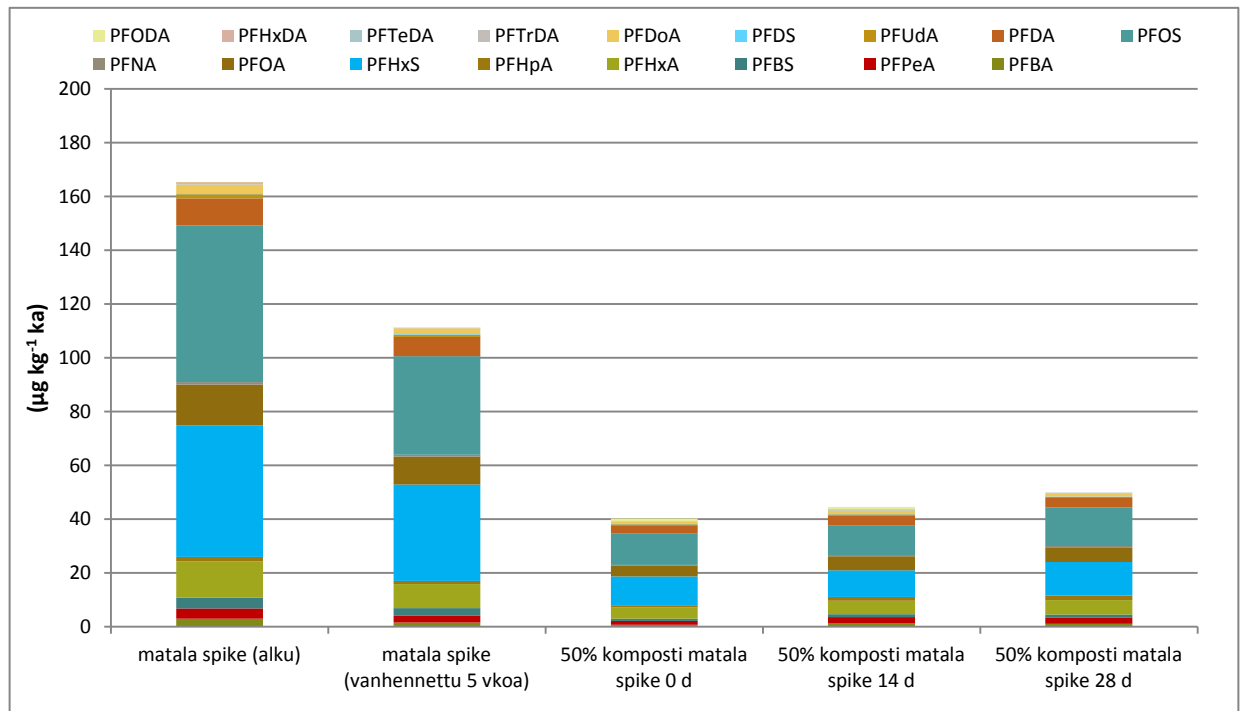
Metsäpirtin kompostille altistettujen lierojen kasvatusmaista sekä kontrolleista mitattiin niin ikään PFAS-yhdisteiden pitoisuudet kokeen alussa (0 d) ja lopussa (28 d). Molemmassa kompostinäytteissä joidenkin yhdisteiden pitoisuudet näyttäisivät kasvavan kokeen aikana (kuva 15). Tämä saattaa johtua siitä, että lierojen on havaittu aiemmissa kokeissa muuntavan maaperään päätyneitä PFAS-yhdisteitä biosaatavampaan muotoon. Toisaalta myös maan mikrobitoiminta (ja mahdollisesti lierot) voi hajottaa PFAS-yhdisteiden johdannaisia (eli prekusoreita) tutkimuksessa määritetyiksi yhdisteiksi lisäten niiden pitoisuuksia. Viikinmäen mädätteen kasvualustojen PFAS-pitoisuuksia ei määritetty.



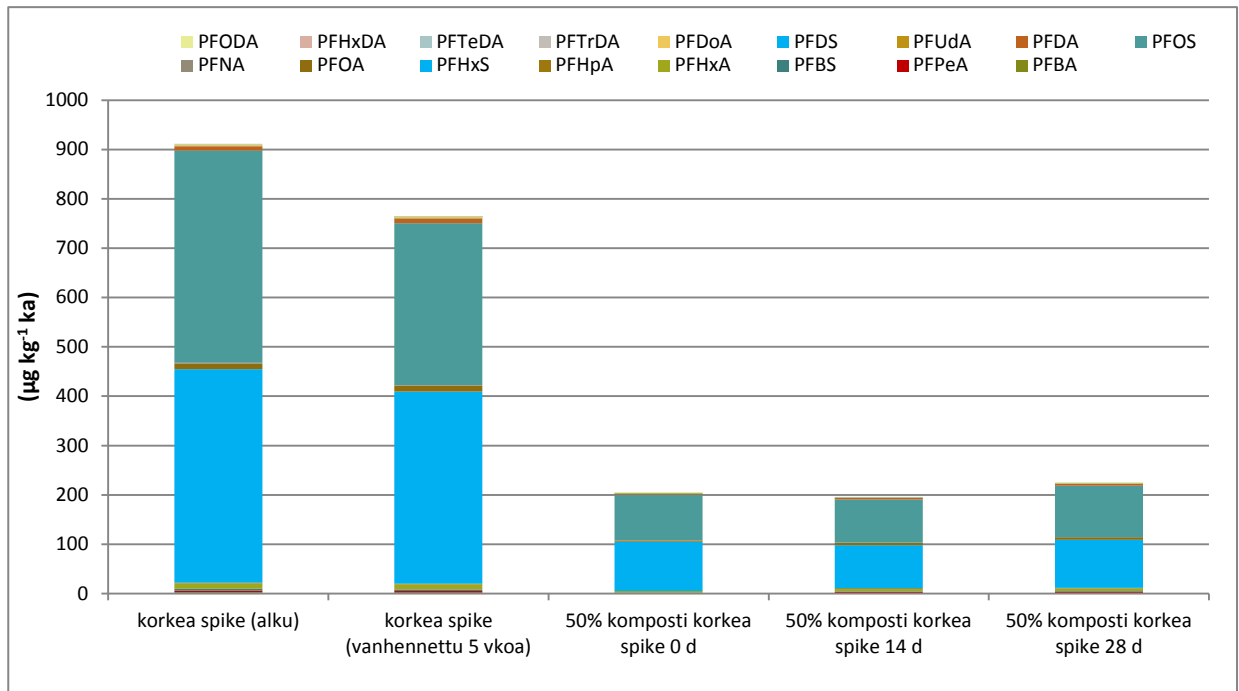
Kuva 15. Metsäpirtin kasvatusmaiden PFAS-pitoisuudet kontrolleissa sekä 20 % ja 50 % kompostipitoisuuksissa, kokeen alussa (0d) ja lopussa (28 d). Lisäksi kuvassa on vertailun vuoksi Metsäpirtin maanparannuskompostista mitatut pitoisuudet.

Samansuuntainen trendi on nähtävissä myös matalasti spiiikatuissa näytteissä. PFOS ja PFHxS eivät hajoa tai haihdu koeolosuhteissa, joten jonkin verran yhdisteet saattavat sitoutua tiukempaan muotoon (esim. orgaaniseen materiaaliin) heti kokeen alussa, näytteiden vanhentamisen aikana (kuva 16). Spiika-tuissa näytteissä maaperän pitoisuus ei laske, vaikka lierot keräävätkin itseensä PFOS- ja PFHxS-yhdisteitä (kuvat 16 ja 17). PFAS-yhdisteiden summapitoisuus korkean spiiikkauksen 50 % kompostipi-toisuudessa oli kokeen alussa $206 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ ka}$, kun se 14 vuorokauden kohdalla oli $195 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ ka}$ ja 28 vuorokauden kohdalla $226 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ ka}$. Aiempien tutkimusten perusteella lierojen on havaittu keräävän

PFAS-yhdisteitä koemaista saavuttaen tasapainon noin 24–30 vuorokauden kohdalla (Zhao ym. 2013). Kuitenkaan PFHxS:n, PFOS:n, PFDoA:n kohdalla tasapainoa ei saavutettu, vaan yhdisteet jatkoivat kertymistään lieroihin (Zhao ym. 2013). Näiden tulosten perusteella ei voida sanoa, saavutetaanko kertyvyksissä tasapaino 28 vuorokauden kohdalla vai ei.

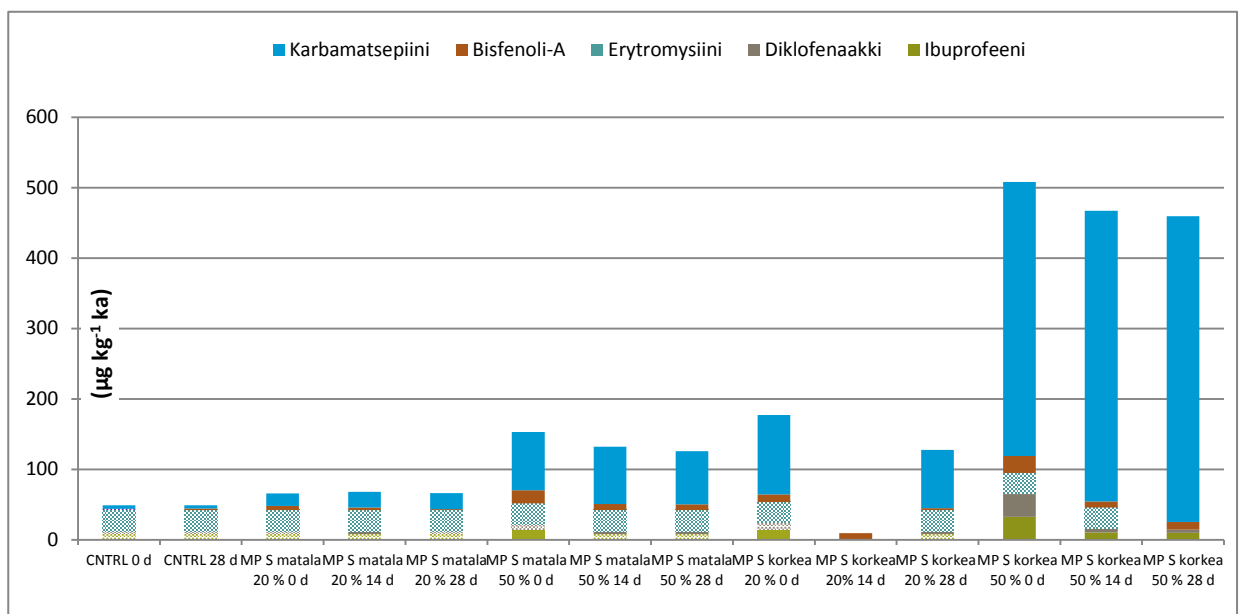


Kuva 16. Matalasti spiiikkattujen kasvatusmaiden PFAS-pitoisuudet heti spiiikkauksen jälkeen, viiden viikon vanhen-
nuksen jälkeen sekä kokeen eri vaiheissa suurimassa kompostipitoisuudessa (50 %).



Kuva 17. Korkeasti spikattujen 50 % kompostipitoisuuksien PFAS-pitoisuudet kasvatusmaissa heti spikkauksen jälkeen, viiden viikon vanhennuksen jälkeen sekä kokeen eri vaiheissa suurimassa kompostipitoisuudessa (50 %).

Kasvatusalustoista mitatuista karbamatsepiini- ja BPA-pitoisuuksista ei voi sanoa mitään varmaa, sillä joissain näytteissä niiden pitoisuus laski ja joissain puolestaan nousi (kuva 18). Diklofenaakki- ja ibuprofeenipitoisuudet näyttäisivät vähentyneen, mutta erot ovat hyvin pieniä. Triklosaanille ei saatu tulosta ja erytromysiinille menetelmä ei toiminut.



Kuva 18. Metsäpirtinkompostin (MP) kasvatusmaista ja spikatuista kasvatusmaista (MP S) mitatut lääkeaineiden pitoisuudet. Rasteroidut tulokset ovat alle määrittäysrajan. Erytromysiinille ja triklosaanille menetelmät eivät toimineet.

3.4 Tulosten tarkastelu

Mädäte ja komposti vaikuttivat lierojen kasvuun ja lisääntymiseen vain erittäin suurilla pitoisuuksilla. Koeasetelmissa oli havaittavissa myös se, että etenkin mädäte oli varsin sitkasta ja sen poistuminen lierojen elimistöstä oli hidasta. Tutkimuksessa perusteella lierojen lisääntyminen kuitenkin heikkeni erittäin suurilla mädäte- ja kompostipitoisuuksilla, joten se mitä ympäristössä todellisuudessa tapahtuu, vaatisi vielä lisätutkimuksia.

PFOS kertyi lieroihin tehokkaimmin. Lieroista havaittiin myös PFHxA, PFOA, PFHpA, PFBS ja PFHxS, joita ei huomattavasti enemmän tutkituista vesieliöistä ole aiemmin juuri havaittu. Näiden yhdisteiden kertyminen maaperäeliöihin voi kuitenkin mahdollisesti selittyä sillä, että yhdisteet kulkeutuvat lieroihin niiden ruuansulatuskanavan kautta, minkä lisäksi lierojen korkea proteiinipitoisuus voisi edesauttaa näiden yhdisteiden kertymistä (Zhao ym. 2013). Lierojen ja kasvien (vehnän) samanaikaisen esiintymisen on havaittu tehostavat PFAS-yhdisteiden biosaatavuutta (Zhao ym. 2014). Lierot ilmeisesti muokkaavat maata, tehostavat mikrobitoimintaa ja niiden aikaan saama bioturbaatio voi edesauttaa mikrobistoa hajottamaan orgaanista materiaalia tehokkaammin, jolloin siihen sitoutuneet PFAS-yhdisteet voivat vapautuvat biosaatavampaan muotoon. Samoin kasvit voivat edistää näiden yhdisteiden biosaatavuutta juuritoimintansa ansiosta (Zhao ym. 2014). Lieroihin ja kasveihin on havaittu kertyvän maaperästä hieman eri PFAS-yhdisteitä. Kasvit keräävät maaperästä helpoimmin lyhytketjuiset ja vesiliukoisimmat yhdisteet, joista osa on myös saattanut erittyä lieroista huokosveteen. Hiiliketjultaan pidempien ja näin ollen kooltaan suurempien PFAS-yhdisteiden kulkeutuminen solukalvojen läpi lienee myös kasveilla hankalampaa. Lieroihin puolestaan pitkäketjuiset ja vettä hylkivät PFAS-yhdisteet kertyvät helpommin (Zhao ym. 2014).

PFBS:a on alettu käyttää PFOS:n korvaajana ja sen pitoisuuksien on havaittu erään ruotsalaisen tutkimuksen mukaan kohonneen naisista otetuissa verinäytteissä 11 % vuosina 1996–2010 (Glynn ym. 2012). Pitoisuus kaksinkertaistui noin joka kuudes vuosi. Tämä on yllättävä tulos siinäkin mielessä, että PFBS:n puoliintumisaika on suhteellisen lyhyt (26 d), minkä vuoksi sen ei ajateltu kertyvän ihmisiin (Glynn ym. 2012). Samaan aikaan havaittiin, että naisten veren PFOS-pitoisuus laski 8,4 % vuosittain, millä lienee yhteys PFOS:n valmistuksen ja käytön rajoittamiseen. Myös PFDS- sekä PFOA-pitoisuudet olivat laskussa. Toisaalta PFNA- ja PFDA-pitoisuuksien havaittiin nousevan 4,3 % and 3,8 % vuosien 1996 ja 2010 välillä (Glynn ym. 2012). Nämä yhdisteet ovat fluoritelomeeripohjaisten yhdisteiden hajoamistuotteita, joita käytetään mm. joissain polymeereissa ja pinta-aktiivisissa aineissa (Glynn ym. 2012). Vastaavaa yleistystä ei voida lierojen osalta tehdä, sillä ne altistuvat niille yhdisteille joita lietteessä tai maaperässä esiintyy. Vastaavia yhdisteitä niiden kudoksista oli kuitenkin havaittavissa. Jätevedenpuhdistamoiden lietteeseen saattaa kertyä vielä kauan myös sellaisia yhdisteitä, joiden käyttö on jo kielletty tai rajoitettu. Yhdisteet ovat peräisin mm. pitkäikäisistä tuotteista tai jätehuollosta. Lieroista löytyi myös sellaisia pidempiketjuisia yhdisteitä (PFDoA), joita ei ihmisistä ole havaittu (Glynn ym. 2012).

Aiemmissä tutkimuksissa on havaittu, että maaperän PFOS-pitoisuus 10–120 mg kg⁻¹, voi aiheuttaa lieroissa mm. DNA-vaurioita (Xu ym. 2013). Toisessa tutkimuksessa puolestaan havaittiin, että maaperän PFOS- ja PFOA-pitoisuuksilla 100 mg kg⁻¹ lierojen eloonjääminen alkoi pienentyä (Zareitalabad 2013 b). Täydellinen kuolleisuus havaittiin maaperän PFOS- ja PFOA-pitoisuuksissa 500 mg kg⁻¹ (Zareitalabad 2013 b). Tällaisia pitoisuuksia ei tosin ympäristöstä havaita, ellei kyseessä sitten ole erittäin pahasti pilaantunut alue. Kuitenkin yhdisteiden kertyminen lieroihin tapahtuu jo huomattavan alhaisilla maaperäpitoisuuksilla. Lisäksi koeasetelmissa on merkillepantavaa se, että yhdisteiden pitoisuudet maaperässä eivät juuri laske, vaan PFAS-yhdisteitä näyttäisi vapautuvan melko tasaisesti tutkitusta mädätteestä sekä kompostista koko kokeen ajan. On mahdollista, että PFAS-yhdisteet sitoutuvat koeasetelmien orgaaniseen materiaaliin, josta niitä sitten vapautuu uudelleen biosaatavaan muotoon, mahdollisesti juuri lierojen läsnäolon vaikutuksesta.

Lääkeaineiden kertyvyydestä lieroihin ei voida tämän tutkimuksen perusteella sanoa mitään varmaa, sillä analyysimenetelmät eivät toimineet odotetulla tavalla. Aiempien tutkimusten perusteella tri-

klosaania on havaittu lieroissa 16–51 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Macherius ym. 2014), diklofenaakkia 8,4–156 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Carter ym. 2016), karbamatsepiinia 20,9–491,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Carter ym. 2014, Carter ym. 2016), asetaminofeenia/parasetamolia 8,8–100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ tp (Bergé ja Vulliet 2015, Kinney ym. 2012) erytromysiiniä 12,5–33,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ tp (Bergé ja Vulliet 2015) ja BPA:ta 195–1 700 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Bergé ja Vulliet 2015, Kinney ym. 2012). Triklosaanin osalta lieroista oli havaittu myös sen muuntumistuotetta metyyli Triklosaania jopa korkeampina pitoisuuksina 26–114 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Macherius ym. 2014). Näin ollen lääkeaineiden kertyvyys maaperäeliöihin Suomen olosuhteissa vaatii vielä lisätutkimusta. Jatkossa olisi hyvä selvittää tiettyjen yhdisteiden osalta myös niiden mahdollisten muuntumistuotteiden kertyvyys maaperäeliöihin.

4 RUSSOA III

Yhdyskuntalietteen sisältämien haitallisten yhdisteiden kulkeutuminen ympäristöön

Hankekokonaisuuden kolmannessa osassa kartoitettiin eräiden lääkeaineiden sekä pysyvien orgaanisten yhdisteiden (POP = Persistent Organic Pollutants) esiintymistä ympäristössä ja maaperäeliöissä sellaisilla alueilla, joissa yhdyskuntalietettä sisältävää lopputuotetta (maanparannuskomposti) oli käytetty lannoitteena sekä maanparannusaineena. Valitut alueet edustivat lähinnä yhdyskuntalietteestä valmistettujen lopputuotteiden maatalous- ja viherrakennuskäyttöä, eikä yksityiseen käyttöön menevien lietetuotteiden vaikutuksia arvioitu. Lisäksi hankkeessa tarkasteltiin kompostoinnin vaikutusta haitta-aineiden esiintymiseen.

Kompostinäytteet oli tarkoitus ottaa heti kompostoinnin alussa ja noin kuusi kuukautta kompostoituneesta näytteestä. Valittavasti ensimmäinen ja viimeinen näyte eivät kuitenkaan ole samasta kompostikasasta, sillä tutkittava kasa oli ennätetty laittaa eteenpäin ennen viimeistä näytteenottoa. Jälkimmäinen näyte otettiin kuitenkin samanikäisestä kompostikasasta.

4.1 Tarkasteltavat yhdisteet ja niiden analysointi

Hankkeen kolmannessa vaiheessa tarkasteltiin eräiden lääkeaineiden, ftalaattien, PFAS-yhdisteiden sekä PBDE-yhdisteiden (liite III) kulkeutumista ympäristöön ja mahdollista kertymistä lieriöihin lietteen levityksen seurauksena. Lääkeaineet ja ftalaatit määritettiin Ramboll Analytics:n laboratoriossa. Lääkeainenäytteet uutettiin asetonitriilillä ja puhdistettiin käyttäen kiinteäfaasiuuttoa. Näytteet analysoitiin UPLC/MS/MS-tekniikkaa käyttäen. Menetelmä perustui standardeihin EPA Method 1694 (mod.) ja EPA Method 1698 (mod.). Ftalaattinäytteet uutettiin asetonin ja heksaanin seoksella ja analysoitiin käyttäen GC/MS tekniikkaa. Triklosaaninäytteet puolestaan uutettiin NaOH:lla, jonka jälkeen se puhdistettiin käyttäen kiinteäfaasiuuttoa ja analysoitiin GC-MS/MS:llä. Menetelmissä ei otettu kantaa, oliko näytteissä havaittu yli toteamisrajan, mutta alle määritysrajan olevia pitoisuuksia (esim. tutkittu yhdiste $<0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ ka tarkoittaa määritysrajaa).

Perfluoratut alkyylilyhdisteet (PFAS) ja polybromatut difenyylieetterit (PBDE) määritettiin SYKEN laboratoriossa. PFAS-yhdisteet uutettiin komposti- ja maanäytteistä metanolilla ja uutteen puhdistettiin aktiivihiehillä. Lieronäytteet uutettiin asetonitriilillä ja puhdistettiin käänteiskiinteäfaasiuutolla. PFAS-yhdisteet analysoitiin UPLC-MS/MS-tekniikalla. PBDE:t uutettiin komposti- ja maaperänäytteistä dikloorimetaanilla ASE 200-laitteistolla (Accelerated Solvent Extraction). Lieronäytteistä PBDE:t uutettiin asetonihexaani-seoksella, uute haihdutettiin kuiviin ja määritettiin näytteen rasvapitoisuus. PBDE:t analysoitiin kaasukromatografi-kolmoiskvadrupoli massaspektrometrillä (GC-MS/MS). Tarkasteltujen yhdisteiden määritysrajat löytyvät liitteestä I.

Lisäksi hankkeessa tarkasteltiin lietteen kuivauskemikaalina käytetyn polyakryyliamidin mahdollista hajoamista akryyliamidiksi kompostointiprosessissa sekä maaperässä lietetuotteiden levityksen seurauksena. Nämä näytteet analysoitiin puolestaan EVIRAn laboratoriossa. Akryyliamidi määritettiin LC-MS/MS-laitteistolla. Akryyliamidin toteamisraja (LOD) oli $7,5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ka ja määritysraja (LOQ) $24 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ka.

4.2 Näytteenotto

Ensimmäinen tutkittu alue oli itäisellä Uudellamaalla sijaitseva pelto, jossa on viljelty jo useamman vuoden ajan vehnää. Lietettä sisältävää maanparannuskompostia on levitetty kyseiselle peltoalalle vuosi ennen näytteenottoa, syksyllä 2014, noin 20 t/ha ja edellisen kerran vuonna 2009 vastaava määrä 20 t/ha. Kaiken kaikkiaan maanparannuskompostia on levitetty pellolle vain kahdesti. Peltoalalle on levitetty aikoinaan myös karjan lantaa noin kymmenisen vuotta sitten (2004). Maanparannuskomposti oli mullattu heti levityksen jälkeen noin 5–6 cm:n syvyydelle. Multakerroksen alla noin 10 cm:n syvyydessä tulee vastaan savikerros. Maaperänäyte otettiin useina kokoomänäytteenä noin 0–10 cm:n syvyydestä. Lieroista otettiin kokoomänäyte kaivamalla useita maapaakkuja noin 50 x 50 cm:n alueelta ja noin 0–10 cm:n syvyydeltä, josta lierot poimittiin käsin.

Toinen tutkittu alue oli erään hoivakodin ympärille rakennettu viheralue, jonne maanparannuskompostia oli levitetty noin 20 cm:n paksuinen kerros vuonna 2014. Alueella oleva nurmi oli silmämääräisesti tarkasteltuna erittäin kuivaa, eikä siitä saatu edustavaa lieronäytettä. Maaperänäyte otettiin useina kokoomänäytteenä 0–20 cm:n syvyydestä. Lieronäytteenotossa käytettiin ns. sinappivesiuuttoa, jossa sinappijauheesta valmistettua väkevää liuosta kaadettiin muutamille noin 50 x 50 cm:n kokoisille aloille ja maasta nousseet lierot poimittiin talteen (Lawrence ym. 2002, Čoja ym. 2008, Gunn 1992). Aivan alueen reunoilta onnistuttiin keräämään vain muutamia erittäin pieniä (n. 1–2 cm:n mittaisia) lieroja. Kyseiset lierot olivat joko kasvaneet erittäin hitaasti, tai sitten olivat mahdollisesti hyvin nuoria yksilöitä.

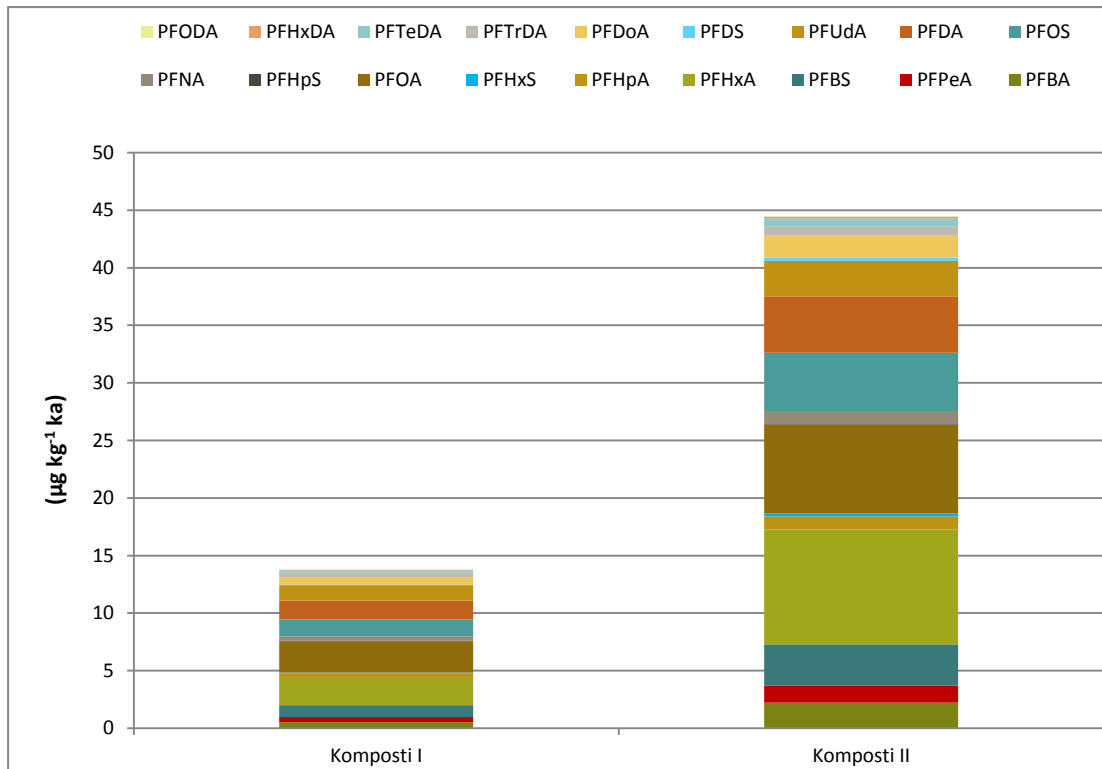
Kolmantena kohteena oli Helsingin kaupungin omistama pelto, vilkkaasti liikennöidyn Itäväylän varressa. Kyseiselle pellolle ei tiettävästi ole lietteistä valmistettuja lopputuotteita koskaan levitetty. Tällä hetkellä pellolla ei viljellä mitään. Tämä alue toimi samalla ns. referenssi- eli vertailualueena. Maaperänäytteet otettiin poistamalla ensin kasvillisuus muutamalta noin 50 x 50 cm:n alalta noin 0–10 cm:n syvyydeltä lapiolla ja homogeenisoimalla se suuremmassa näyteastiassa. Lierojen kokoomänäyte poimittiin samaisista maapaakuista.

4.3 Tulokset

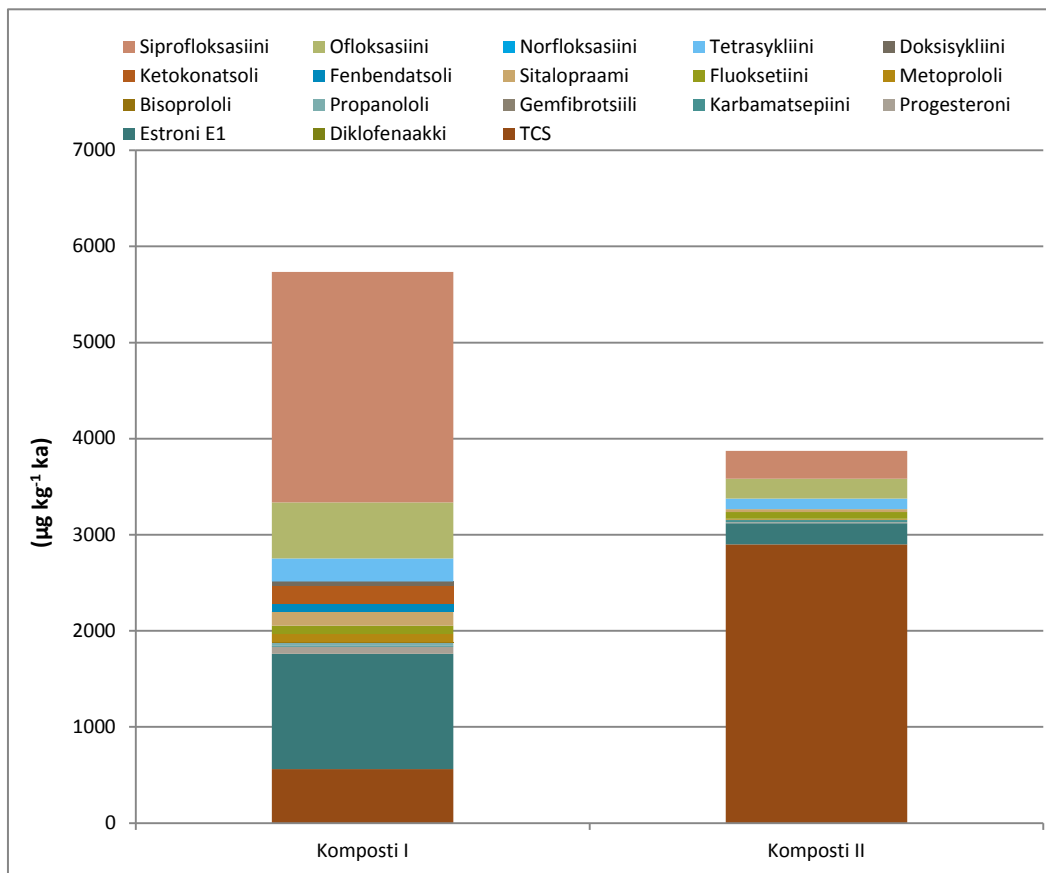
Kaikista tutkituista 110 yhdisteestä näytteissä havaittiin lähes puolet eli 41 (Liite III). Erilaisia lääkeaineita, triklosaania, ftalaatteja, PFAS- ja PBDE-yhdisteitä löydettiin komposti- ja ympäristönäytteistä niin pelto- kuin viherrakennusalueilta. Lieroista havaittiin niin PFAS- kuin PBDE-yhdisteitä. Kompostointiprosessin tuloksia tarkasteltaessa tulee huomioida, että alku ja loppuvaiheen kompostinäytteet eivät olleet täysin identtisiä.

4.3.1 Kompostointiprosessi

Kirjallisuuden perusteella joidenkin yhdisteiden pitoisuudet laskevat kompostointiprosessissa, mutta joidenkin saattavat jopa nousta. Eräiden PFAS-yhdisteiden osalta pitoisuudet näyttäisivät nousevan (kuva 19), mikä saattaa johtua niiden prekursorien eli johdannaisien hajoamisesta kompostointiprosessissa (Vieno 2015). Tämä havaittiin myös RUSSOA-hankekokonaisuuden toisessa vaiheessa. Tästä kompostierästä PFAS-yhdisteitä päätyisi peltoon yhteensä kaikkiaan 2,9 g ha⁻¹ levitysmäärän ollessa 20 t/ha.



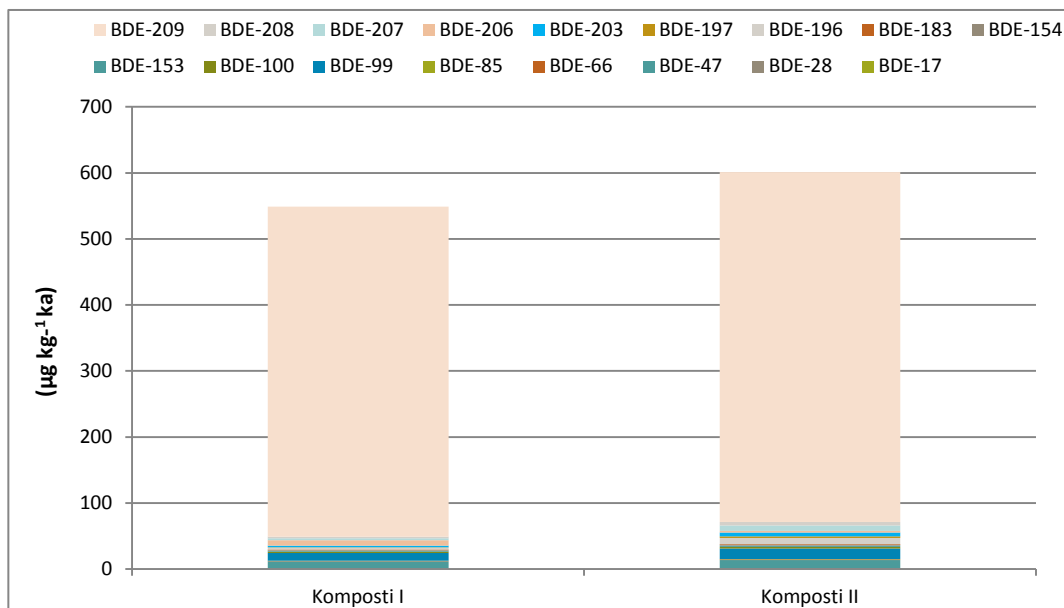
Kuva 19. Kompostinäytteistä mitatut PFAS-yhdisteiden pitoisuudet.



Kuva 20. Kompostinäytteistä mitatut lääkeaineiden ja triklosaanin (TCS) pitoisuudet.

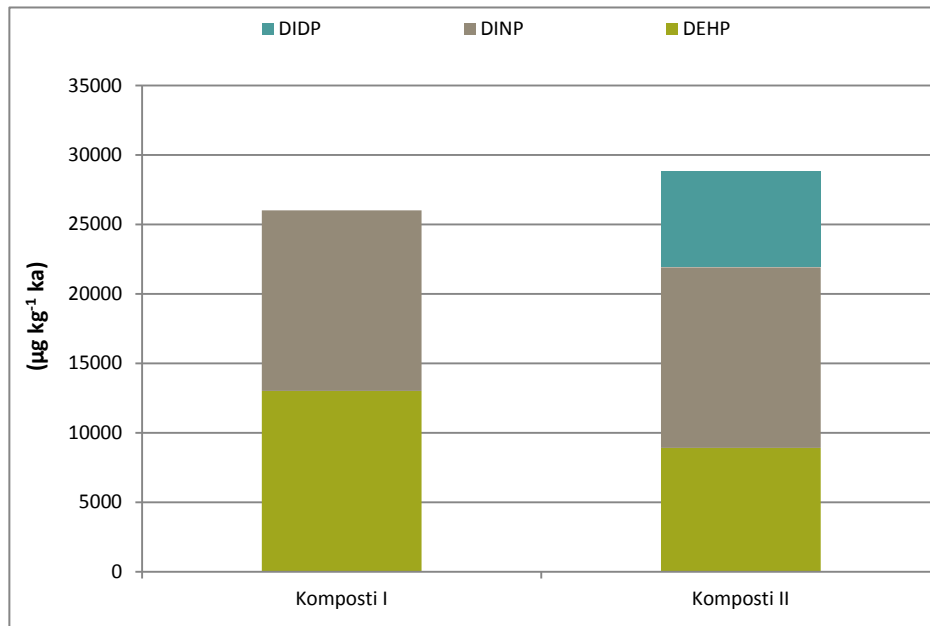
Lääkeaineiden osalta pitoisuudet näyttäisivät pääsääntöisesti pienenevän tai mahdollisesti muuntu-
van kompostointiprosessin aikana (kuva 20). Osa yhdisteistä ei kuitenkaan kokonaan häviä kompostoin-
tiprosessissa (siprofloksasiini, ofloksasiini, tetrasykliini, sitalopraami, fluoksetiini, metoprololi, pro-
panololi, progesteroni, estroni). Karbamatsepiinin sekä triklosaanin osalta pitoisuudet näyttäisivät
puolestaan jopa nousevan. Tästä kompostierästä lääkeaineita päätyisi peltoon yhteensä kaikkiaan 63 g
ha⁻¹ ja triklosaania 187 g ha⁻¹ levitysmäärän ollessa 20 t/ha.

Bromattujen difenyyliettereiden pitoisuudet näyttäisivät pysyvän melko tasaisina koko kompos-
tointiprosessin aikana (kuva 21). Pääsääntöisesti yhdisteet eivät kuitenkaan kompostointiprosessissa
hajoa. Tästä kompostierästä PBDE-yhdisteitä päätyisi peltoon yhtensä 39 g ha⁻¹ levitysmäärän ollessa 20
t/ha.



Kuva 21. Kompostinäytteistä mitatut PBDE-yhdisteiden pitoisuudet.

Ftalaattien kohdalla pitoisuudet näyttäisivät pysyvän kompostoinnin aikana niin ikään melko tasai-
sina (kuva 22). Loppuvaiheen näytteestä löytyi myös DIDP, jota ei kompostoinnin alkuvaiheessa havait-
tu. Eroihin saattaa vaikuttaa se, että ensimmäisessä näytteessä määrittäysraja oli korkeampi kuin viimei-
sen näytteen kohdalla (liite I). Tästä kompostierästä ftalaatteja päätyisi peltoon yhteensä kaikkiaan 1,9
kg ha⁻¹ levitysmäärän ollessa 20 t/ha.

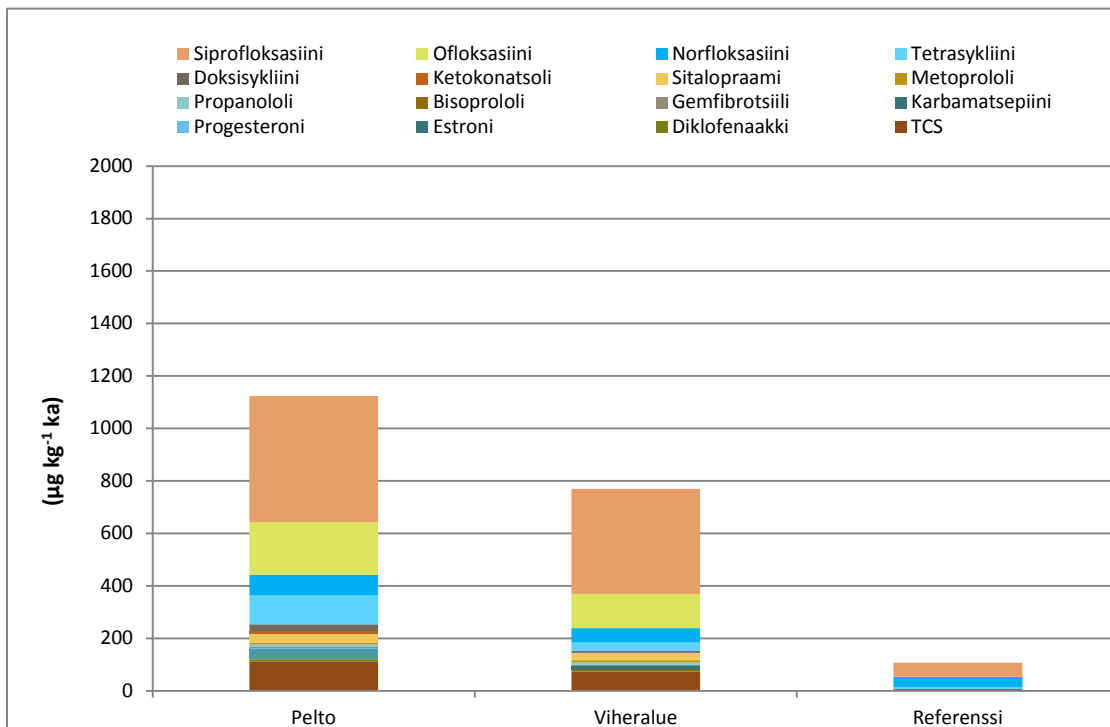


Kuva 22. Kompostinäytteistä mitatut ftalaattien pitoisuudet.

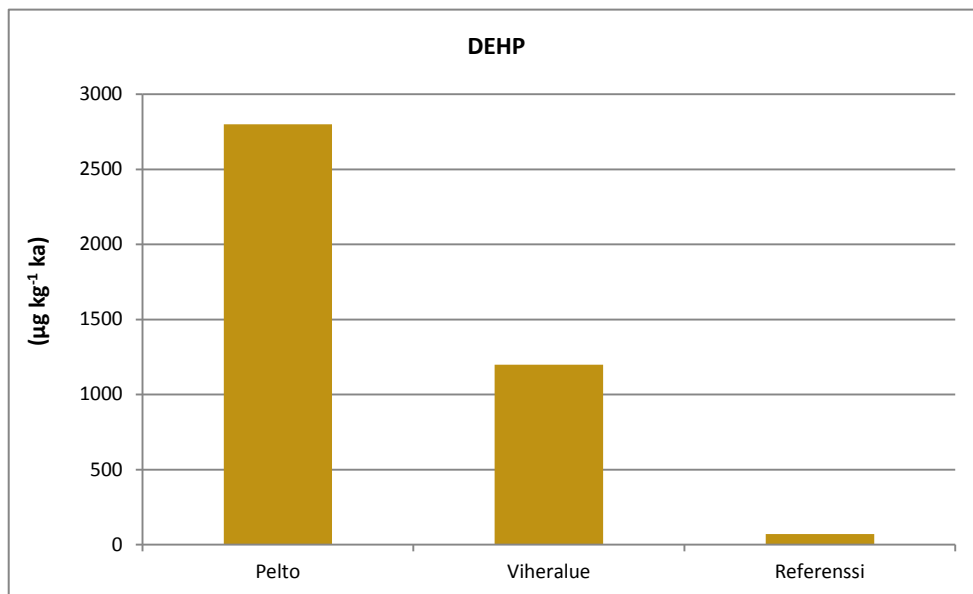
4.3.2 Maaperä ja lierot

4.3.2.1 Lääkeaineet, triklosaani ja ftalaatit

Korkeimmat lääkeaineiden (Σ 1013 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka), triklosaanin (110 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka) ja DEHP:n (2800 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka) pitoisuudet havaittiin viljapelosta (kuva 23 ja kuva 24). Vastaavat pitoisuudet viherrakennusalueella olivat triklosaanin ja DEHP:n osalta 73 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka ja 1200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka. Erilaisia lääkeaineita viherrakennusalueelta löytyi puolestaan yhteensä 696 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka. Referenssialueen maaperästä löytyi niin ikään ftalaatteja (DEHP 70 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka) sekä muutamia lääkeaineita (doksisykliini, norfloksasiini, siprofloksasiini, tetrasykliini yhteensä 107 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka). Lieroista lääkeaineiden triklosaanin tai ftalaattien pitoisuuksia ei kustannussyistä määritetty.



Kuva 23. Maaperänäytteistä havaitut lääkeaineet ja triklosaani.

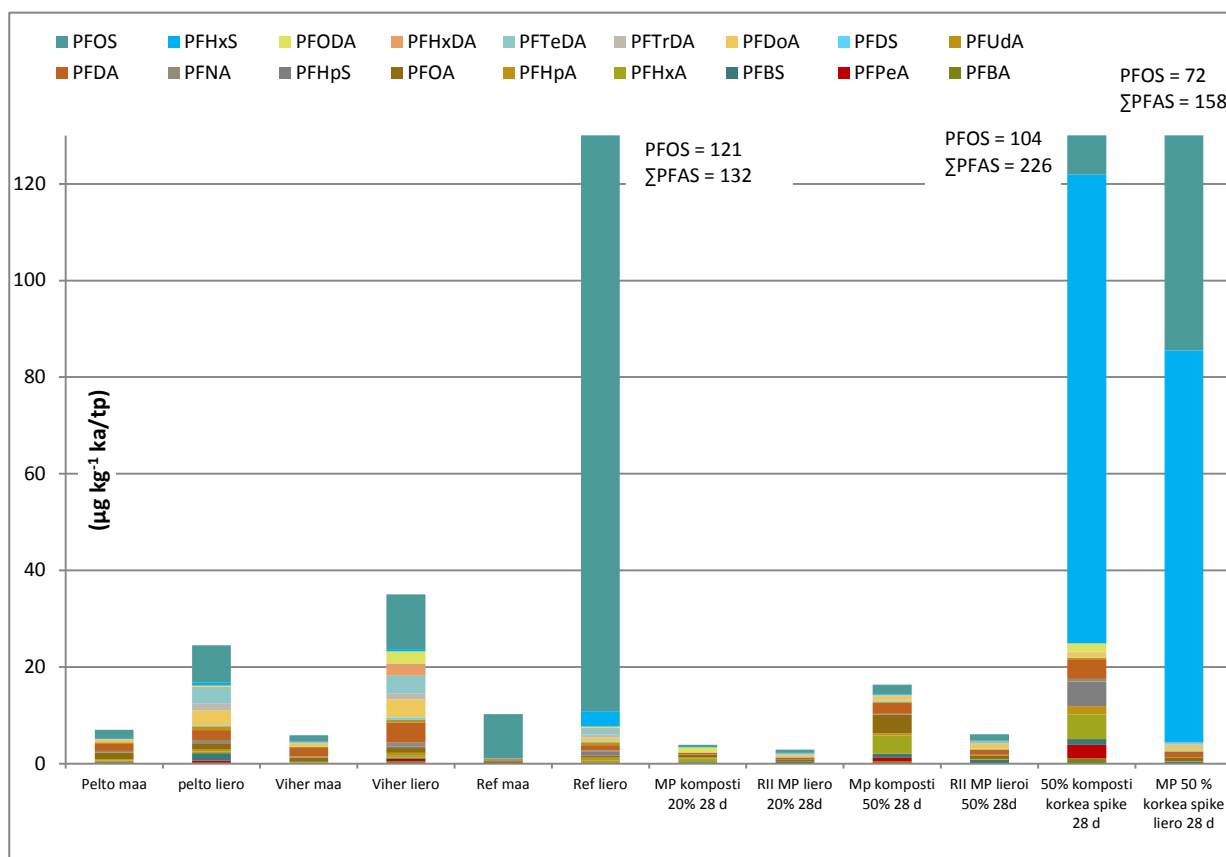


Kuva 24. Maaperänäytteistä mitatut DEHP-pitoisuudet.

4.3.2.2 PFAS-yhdisteet

PFAS-yhdisteitä löytyi kaikilta tutkituilta alueilta. Pitoisuudet maaperässä olivat melko pieniä. On huomioitava, ettei referenssialue ollut PFAS-yhdisteiden osalta edustava, sillä maaperästä löytyi etenkin kohonnut PFOS-pitoisuus (kuva 25). Kyseinen alue sijaitsee vilkkaasti liikennöidyn Itäväylän varressa ja on mahdollista, että kyseisellä alueella maaperään on saattanut aikoinaan päätyä PFAS-yhdisteitä esim. sammutusvaahtojen käytön johdosta. PFOS:a sisältäviä sammutusvaahtoja sai käyttää vuoden 2011 heinäkuuhun saakka.

Maaperästä on mitattu vaihtelevia pitoisuuksia PFAS-yhdisteitä alueesta riippuen. Kiinassa Shanghain maatalousmaasta on mitattu PFOS:a 9,2–10,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka ja asuin-/teollisuusalueen maaperästä puolestaan 8,6–10,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka (Zareitalabad ym. 2013 a). Yhdysvalloissa maaperästä mitatut pitoisuudet ovat vaihdelleet 0,6–2,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka ja Japanissa 0,6–5,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka (Zareitalabad ym. 2013 a). Paloharjoitusalueilla tai muuten sammutusvaahtoilla kontaminoituneilla alueilla pitoisuudet voivat olla huomattavasti suurempia. Esimerkiksi Norjassa paloharjoitusalueilla pitoisuudet olivat yleisesti 500–1000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka, tai jopa tämän yli (Haavisto ja Retkin 2014). PFAS-yhdisteiden on havaittu olevan maaperässä kulkeutuvia, minkä vuoksi ne voivat huuhtoutua pohjavesiin. Hiiliketjujen pidentyessä kulkeutuminen kuitenkin vähenee. Lisäksi orgaanisen aineksen (esim. turve) on havaittu pidättävän PFAS-yhdisteitä. Myös funktionaalisten ryhmien on havaittu vaikuttavan kulkeutumiseen, sillä perfluoratut karboksyylihapot (mm. PFOA) esim. liukenevat maasta helpommin kuin perfluoratut sulfonaatit (mm. PFOS).



Kuva 25. Maaperään ja lieroihin kertyneet PFAS-pitoisuudet. Vertailun vuoksi kuvaan on lisätty hankkeen toisen vaiheen laboratorioaltistusten kertyvyyskokeiden tulokset 20 % ja 50 % kompostin sekä spiiikatun 50 % kompostin osalta.

Lieroista havaittiin kaikilla kolmella tutkimusalueella laaja kirjo erilaisia PFAS-yhdisteitä. Ylivoimaisesti eniten havaittiin PFOS:a, jonka tiedetään olevan eliöille haitallinen, erittäin pysyvä ja biokertyvä. Etenkin referenssialueen lieroista yhdistettä mitattiin melko korkea PFOS-pitoisuus 121 $\mu\text{g kg}^{-1}$ tuorepainoa kohden. Seuraavaksi eniten havaittiin pidemmän hiiliketjun omaavia yhdisteitä kuten PFDA, PFDoA ja PFTeDA. Kuvaan 25 on lisätty myös hankkeen toisessa vaiheessa Metsäpirtin kompostin 20 % ja 50 % pitoisuuksissa 28 vuorokautta altistetuista lieroista ja niiden kasvatusalustoista mitatut PFAS-pitoisuudet. Kuten voidaan havaita, ympäristöstä kerätyistä lieroista mitattiin suurimmat pitoisuudet (kuva 25), vaikka kasvatuskokeissa käytettiin hyvin epärealistisia kompostimääriä. Kuvassa 25 on esitettyä niin ikään hankkeen toisen vaiheen laboratoriokokeissa korkeasti spiikattujen (PFOS ja PFHxS-yhdisteitä 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka) 50 % kompostinäytteiden maaperäpitoisuudet ja lierokertyvyudet. Merkitsevä on, että referenssialueen lieroista löytyi jopa enemmän PFOS:a kuin tämän voimakkaasti spiikatun koeasetelman lieroista (kuva 25). Tämä viittaa siihen, että RUSSOA-hankekokonaisuuden toisen vaiheen lierokokeessa ei myöskään saavutettu tasapainotilaa (kuten Zhao ym., joiden kokeessa ei saavutettu tasapainotilaa 30 vrk:n aikana), vaan ympäristössä BAF⁵-kertoimet ovat koeasetelmaa korkeammat, koska altistus aika on pidempi. Kertoimiin vaikuttavat myös maan laatu ja/tai pitoisuudet (Taulukko 8).

Taulukko 8. PFAS-yhdisteiden BAF-kertoimet kuivapainoa kohden.

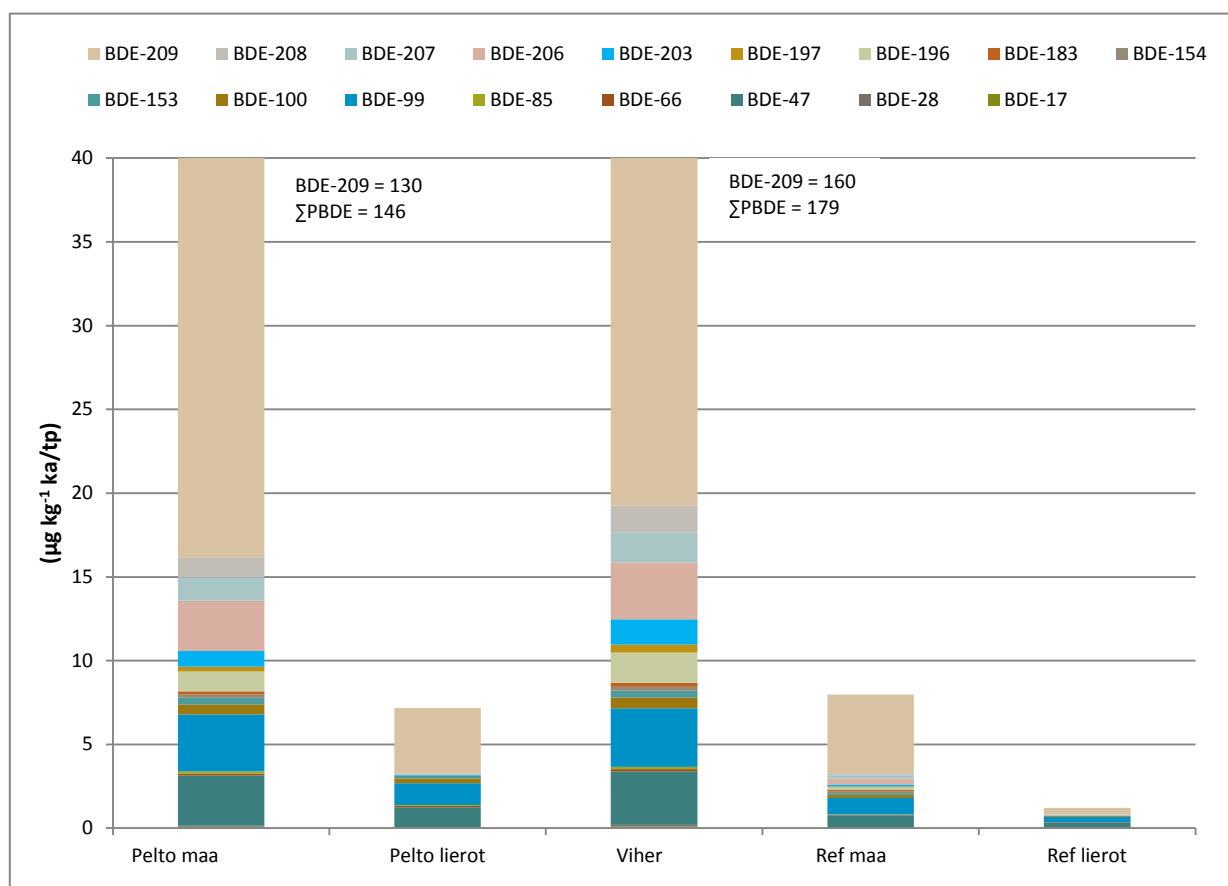
Yhdisteet	Pelto	Viherrakennusalue	Referenssi
PFBA	0,5	1,1	
PFPeA	0,7	0,9	0,2
PFBS	3,6		
PFHxA	0,2	0,8	3,9
PFHpA	0,3	1,2	3,0
PFHxS	2,8	5,8	13,4
PFOA	0,2	0,2	0,2
PFHpS			11,3
PFNA	0,4	0,7	0,4
PFOS	0,8	1,6	2,6
PFDA	0,2	0,5	0,7
PFUdA	1,0	0,3	1,2
PFDS		2,3	
PFDoA	1,2	1,1	2,7
PFTTrDA	2,9		
PFTeDA	5,6	2,6	

⁵ BAF = BioAccumulation Factor, eli biokertyvyyskerroin, eli haitta-aineiden kertyvyys eliöihin

4.3.2.3 PBDE-yhdisteet

Polybromattuja difenyyliettereitä löytyi niin ikään kaikilta tutkituilta alueilta (kuva 26). Ylivoimaisesti eniten havaittiin suurimman bromausasteen omaavaa BDE-209, jonka käyttöä on rajoitettu, mutta jota esiintyy edelleen monissa käytössä olevissa tavaroissa ja materiaaleissa. Seuraavaksi eniten havaittiin BDE-99, BDE-47 ja BDE-206. Kongeneerien BDE-99 ja BDE-47 käyttö on loppunut jo yli kymmenen vuotta sitten, mutta myös niitä voi edelleen vapautua jätevesiin käytössä olevista tavaroista ja materiaaleista.

PBDE-yhdisteet mitattiin vain pellostä kerätyistä lieroista sekä referenssialueen lieroista. Viherrakennusalueelta ei ole tulosta, sillä lierobiomassaa oli liian vähän. Kaikista lieroista löytyi eniten suurimman bromausasteen omaavaa BDE-209. Seuraavaksi eniten havaittiin kongeneereja BDE-99, BDE-47 ja BDE-100 (kuva 26). PBDE-yhdisteet ovat lipofiilisiä, joten ne kertyvät tehokkaasti rasvakudokseen. Lieroissa rasvapitoisuus lienee melko alhainen, minkä saattaa osaltaan vaikuttaa biokertyvyyteen. Maaperään yhdisteet pidättyvät hyvin.



Kuva 26. Havaitut PBDE -pitoisuudet maaperässä ja lieroissa.

Helsingin kaupungin ympäristökeskus on vuonna 2002 julkaissut tutkimuksen, jossa kartoitettiin PBDE-yhdisteiden esiintymistä maankäytöltään erilaisilla alueilla (taulukko 9). Tutkimuksen tulokset on esitetty havaittujen kongeneerien summana (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154). Tässä tutkimuksessa havaitut vastaavien kongeneerien ΣPBDE-pitoisuudet olivat korkeammat

kuin Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen tutkimuksessa havaitut pitoisuudet (taulukko 9). On myös huomattava, että Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen tutkimuksessa ei ollut lainkaan huomioitu BDE-209 (taulukko 9). Näin ollen BDE-209 ei ole mukana laskelmissa.

Taulukko 9. Helsingin kaupungin tutkimuksessa havaittujen PBDE-pitoisuuksia maaperässä.

Havaintopaikka	Syy miksi valittiin tarkasteluun	Σ BDE ($\mu\text{g kg}^{-1}$ ka)
Ruskeasuo	Maaperässä esiintyy kohonneita pitoisuuksia PCB-yhdisteitä	1,84
Alppipuisto	Levitetty aikoinaan maanparannuskompostia	1,76
Kivikko	Vilkaasti liikennöity alue	1,52
Tuomarinkylä	Levitetty aikoinaan maanparannuskompostia	1,13
Agroksenmäki	Kyläsaaren jätteenpolttolaitokset vaikutukset	0,98
Tapulikaupunki	Maaperässä esiintyy kohonneita pitoisuuksia PCB-yhdisteitä	0,89
Vuosaari	Maaperässä esiintyy kohonneita pitoisuuksia PCB-yhdisteitä	0,53
Lamassaari	Kyläsaaren jätteenpolttolaitokset vaikutukset	0,15
RUSSOA III Pelto*	Levitetty maanparannuskompostia	7,9
RUSSOA III Viheralue*	Levitetty maanparannuskompostia	8,3
RUSSOA III Referenssi*	Luonnonvarainen pelto	2,2

*Keskiarvoon on laskettu samat kongeneerit kuin Helsingin kaupungin tutkimuksessa. HUOM! Tutkimuksessa ei huomioitu BDE-209.

4.3.2.4 Akryyliamidi

Akryyliamidipitoisuudet määritettiin jälkimmäisestä kompostinäytteestä sekä pellostä, että viheralueelta. Mistään näytteestä akryyliamidia ei havaittu.

4.4 Tulosten tarkastelu

Lierot ovat maaperän avainlaji. Ne käyttävät ravinnokseen kuollutta kasviainesta, minkä vuoksi niillä onkin huomattava merkitys kasviaineksen kierrossa ja maaperän muokkauksessa. Lierot voivat omalla toiminnallaan ylläpitää monilajisempaa eliöyhteisöä kuin paikalla muuten olisi.

Kompostointiprosessin osalta oli hankalaa arvioida yhdisteiden todellista käyttäytymistä, sillä ensimmäinen ja viimeinen näyte eivät olleet täysin identtisiä. Joidenkin yhdisteiden pitoisuuksien on kuitenkin todettu kompostointiprosessissa nousevan esim. PFAS-yhdisteet (Vieno 2015), mm. niiden johdannaisten hajoamisen vuoksi. Lääkeaineiden osalta on myös vaikea arvioida miten ne käyttäytyvät jäteveden puhdistus ja kompostointiprosessissa, sillä ne saattavat muuntua eikä näiden muuntumistuotteiden määrittäminen ole tällä hetkellä mahdollista. Lisäksi muuntumistuotteet saattavat joko prosessissa tai maaperässä myös muuntua takaisin isäntäyhdisteiksi. Tarkalleen ei myöskään osata sanoa, sitoutuu-ko osa tutkituista yhdisteistä mahdollisesti orgaaniseen materiaaliin.

Molempien tutkimuskohteiden maaperästä oli havaittavissa erilaisia lääkeaineita (erityisesti fluorkinoloni ja tetrasykliini antibiootteja), ftalaatteja (DEHP), triklosaania, PFAS- ja PBDE-yhdisteitä. Lisäksi lieroihin oli kertynyt kaikilla tutkituilla alueilla PFAS- ja PBDE-yhdisteitä. Yhdisteiden hajoamisajat maaperässä vaihtelevat tutkimuksesta ja yhdisteestä riippuen esim. antibioottien (tetrasykliini, doksisykliini, norflokasiini, siprofloksasiini) arvioitu hajoamisaika vaihtelee 0,5–6 vuoteen (Äystö 2014). Triklosaanin arvioitu puoliintumisaika on puolestaan 187 vuorokautta (Äystö 2014). Osa PFAS-yhdisteistä on käytännössä hajoamattomia, kun taas PBDE-yhdisteiden hajoamisajat vaihtelevat kongeneereittain. Kongeneerin BDE-209 puoliintumisaikaa on tutkittu useissa eri yhteyksissä ja sen on havaittu sitoutuvan tiukasti orgaaniseen materiaaliin ja olevan maassa erittäin pysyvä. Puoliintumisaikan on arvioitu olevan yli 180 vuorokautta, jopa 3200 vuorokautta (Äystö 2014). Erään tutkimuksen mukaan alueilla, joilla lietteistä valmistettuja lopputuotteita oli käytetty, BDE-209 pitoisuudet vaihtelivat 21–1082 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dw (Eljarrat ym. 2008). Eräällä tutkimusalueella pitoisuus oli edelleen korkea (71,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka), vaikka levityksestä oli kulunut peräti neljä vuotta, mikä kuvastaakin hyvin yhdisteen pysyvyyttä maaperässä (Eljarrat ym. 2008). DEHP:n puoliintumisaikan karkea arvio on puolestaan noin vuosi, vaikkakin arviot vaihtelivat hyvin paljon lähteestä riippuen (Äystö 2014). Joidenkin pysyvien yhdisteiden pitoisuudet tulevat todennäköisesti maaperässä kasvamaan, mikäli ne eivät ehdi täysin hajota, ennen uutta lieteuotteiden levitystä. Lisäksi vaikka yhdiste ei olisikaan ympäristössä pysyvä, voi se silti aiheuttaa ongelmia mikäli sen vuo ympäristöön on jatkuvaa. On myös muistettava, että useat hajoamisko-keet on tehty hyvin erilaisissa olosuhteissa kuin mitä Pohjois-Euroopassa tai Suomessa on, minkä vuoksi todelliset hajoamisajat voivat olla jopa pidempiä.

PFAS-yhdisteiden osalta maaperästä havaittiin eniten samoja yhdisteitä kuin lietteestä ja kompostistakin (PFOA, PFOS ja PFDA). Lieroista ylivoimaisesti eniten havaittiin kaikilla alueilla PFOS:a. Seuraavaksi eniten havaittiin pidemmän hiiliketjun omaavia yhdisteitä kuten PFDA, PFDa ja PFTe-DA. Pitoisuudet olivat ympäristössä kerätyissä lieroissa selvästi korkeammat kuin laboratoriossa noin kuukauden erittäin suurille kompostipitoisuuksille altistetuista madoista mitatut pitoisuudet. Näin ollen tämän tutkimuksen perusteella laboratoriossa tehtävät altistuskokeet näyttäisivät antavan aliarvion siitä, miten yhdisteet ympäristössä todella käyttäytyvät. Lierot, maaperän mikro-organismit sekä kasvit yhdessä voivat muuttaa kiintoaineeseen tai orgaaniseen materiaaliin sitoutuneet yhdisteet maaperässä bio-saatavampaan muotoon. Lisäksi kertymisaika on pidempi kuin laboratoriokokeissa. Tosin viherrakennusalueelta kerätyt lierot olivat äärimmäisen pieniä ja mahdollisesti myös nuoria yksilöitä. PFAS-yhdisteiden osalta referenssialueen maaperässä oli puolestaan havaittavissa ns. sammutusvaahtoprofiili, eli sieltä löytyi pääasiassa perfluorattuja sulfonaatteja. Maaperässä PFAS-pitoisuudet eivät olleet kovin-kaan suuria, sillä yhdisteet ovat saattaneet liikkua maaprofiilissa alaspäin. Pitoisuudet lieroissa olivat kuitenkin puolestaan melko suuria. Lierojen elinikä on keskimäärin noin kolme vuotta, jonka aikana ne ennättävät kerätä itseensä maaperässä olevia yhdisteitä.

Vaikka vertailukohteita on melko vähän, olivat myös maaperästä havaitut PBDE-pitoisuudet korkeita. Arktisten alueiden maaperästä mitatut PBDE-pitoisuudet ovat olleet keskimäärin 42 ng kg^{-1} ka

(Wang ym. 2015). Tämä kuvastaa lähinnä laskeuman aiheuttamaa kuormitusta. Norjassa on puolestaan tutkittu teollisuusalueiden ja kaatopaikkojen maaperän PBDE -pitoisuuksia ja siellä Σ PBDE-pitoisuudet vaihtelivat 0,5–181 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka (Fjeld ym. 2004). Näin ollen tässä hankkeessa maaperästä havaitut Σ PBDE-pitoisuudet olivat melko korkeita niin pellossa (146 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka), kuin viherrakennusalueella (179 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka). Suurimpina pitoisuuksina maaperässä havaittiin PBDE kongeneeria-209 (pelto 130 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka ja viherrakennusalue 160 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka), jonka on havaittu voivan hajota ympäristössä alemman bromausasteen kongeneereiksi. Lieroista löytyi niin ikään eniten juuri BDE-209, vaikka kongeneerin on aiemmin ajateltu olevan vähemmän biokertyvä.

Lääkeaineiden, etenkin antibioottien, pitoisuudet maaperässä olivat melko korkeita, etenkin kun niiden on yleensä tarkoitus aiheuttaa biologisia vasteita jo hyvin alhaisina pitoisuuksina. Koska antibioottien tarkoitus on estää tiettyjen mikrobien kasvua, voi olla että niiden hajoaminen maaperässä on äärimmäisen hidasta, ellei resistenttejä hajottajakantoja muodostu. Näin ollen antibioottien vaikutusta maaperän mikrobeihin ei voida sulkea pois. Tämä sama koskee myös antibakteerisena yhdisteenä käytettyä triklosaania. Tällä hetkellä lääkeaineille ei juuri ole olemassa maaperän vertailu- tai raja-arvoja. EU on kuitenkin asettanut eläinlääkkeille raja-arvon (100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ka) maaperässä, jonka alle jäävät pitoisuudet eivät todennäköisesti aiheuta vaikutuksia lieroille, mikrobeille tai kasveille (Eriksen ym. 2009, EMEA 2000). Raja-arvo on johdettu odotettavissa olevan maaperän maksimipitoisuuden laskennasta silloin, kun lantaa on käytetty lannoitteena. Mikäli tätä samaa arvoa sovellettaisiin ihmislääkkeille, havaitaan että pellossa siprofloksasiinin, ofloksasiinin, tetrasykliinin ja triklosaenin pitoisuudet ylittivät tämän raja-arvon. Vastaavasti viherrakennusalueella raja-arvo ylittyi siprofloksasiinin ja ofloksasiinin osalta. Vastaava raja-arvo hormoneille (ja syöpälääkkeille) on 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Tämä ylittyi pellossa ja viherrakennusalueella estronin osalta. Käytettyihin raja-arvoihin liittyy kuitenkin sangen paljon epävarmuuksia, sillä ne perustuvat PEC- ja MPEC-arvojen⁶ laskentaan. Laskennalliset PEC-arvot saattavat nimittäin olla aliarvioita todellisiin mitattuihin pitoisuuksiin verrattuna. Lisäksi vain yksi raja-arvo useille lääkeaineille on myös varsin kyseenalainen, sillä lääkeaineet käyttäytyvät ja aiheuttavat vasteita hyvinkin erilaisilla pitoisuuksilla, minkä vuoksi käytettävä raja-arvo saattaa näin aliarvioida todellista riskiä. Näin ollen vaikka nämä raja-arvot eivät suoraan sovellu ihmislääkkeiden ympäristöriskien vertailuun, voivat ne silti antaa suuntaa mahdollisten riskien arvioimiseksi. Etenkin kun siprofloksasiini, ofloksasiini ja triklosaani ylittivät tämän, ei niin varovaisen, raja-arvon kuitenkin moninkertaisesti (taulukko 10). Lisäksi, mikäli näiden neljän lääkeaineen laskennallisia PNEC_{soil}-arvoja verrataan havaittuihin maksimipitoisuuksiin maaperässä, huomataan että ne ylittyvät niin ikään moninkertaisesti (taulukko 10). Esitetyt PNEC_{soil}-arvot on johdettu vesieliöiden PNEC-arvoista, joilla antibioottiresistenssiä ei pitäisi syntyä (Bengtsson-Palme ym. 2016).

⁶ PEC (Predicted Environmental Concentration) = arvioitu ympäristöpitoisuus ja MPEC (Maximum Predicted Environmental Concentration) = arvioitu maksimi pitoisuus ympäristössä.

Taulukko 10. Maaperässä havaitut maksimipitoisuudet siprofloksasiinille, ofloksasiinille, tetrasykliinille ja triklosaanille, suhteessa PNEC_{soil}-arvoihin sekä eläinlääkkeille sovellettavaan raja-arvoon.

	Max-pitoisuus maaperässä ($\mu\text{g kg}^{-1}$ ka)	PNEC _{soil} * ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	PNEC _{soil} ** ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Eläinlääkkeille sovellettava raja-arvo ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Siprofloksasiini	480	3,2	60,5	100
Ofloksasiini	200	154		100
Tetrasykliini	110	28,5		100
Triklosaani	110	11,33***		100

* PNEC_{soil} arvot johdettu (Eriksen ym. 2009) vesieliöiden PNEC-arvoista, joilla antibioottiresistenssiä ei pitäisi syntyä (Bengtsson-Palme ym. 2016).

** Johdettu vesieliöiden ekotoksikologisten testien PNEC-arvosta (Bengtsson-Palme ym. 2016)

***Liu ym. 2009

**** Käytetty Kd-arvo (Ware 2004)

Syy siihen, miksi referenssialueelta löytyi lääkaineita, jäänee jokseenkin epäselväksi. Näytteenottopaikka sijaitsee kuitenkin lähellä yleistä pysähdyspaikkaa, minkä vuoksi havaitut pitoisuudet saattavat olla ihmisperäisiä. Eräiden tutkimusten mukaan jotkut lääkaineet saattaisivat kulkeutua myös ilman mukana, mutta tästä on erittäin vähän tutkimustuloksia (Rahman ym. 2009). Maaperään päätyessään osa lääkaineista saattaa suotautua maakerrosten läpi. Ainakin diklofenaakin ja ibuprofeenin on havaittu suotautuvan maakerrosten läpi päätyen pohjavesiin joillakin vesilaitoksilla (Jones ym. 2005).

Ftalaattien osalta vallitsee edelleen epäselvyyttä niiden ympäristövaikutuksista. Ympäristöstä mitatut DEHP-pitoisuudet olivat korkeita vielä vuoden kuluttua lietteen levityksestä. Kirjallisuuden perusteella on havaittu, että esim. DBP ja DEHP kertyivät jonkin verran lieroihin maaperäpitoisuuden ollessa 5 mg kg^{-1} ka, 25 vuorokauden altistuksessa (Oehlmann ym. 2009). Ftalaatit eivät todennäköisesti ole maaperäeliöille akuutisti myrkyllisiä, mutta niiden pitkäaikais- ja yhteisvaikutuksista (esim. lisääntymiseen) tulisi kuitenkin saada lisätietoa.

Lietteeseen lisättävä kuivauskemikaali saattaa myös muuttaa hetkellisesti maaperän fysikaalisia olosuhteita kuten esim. vesitasetta, mikäli tuotteita käytetään suuria määriä esim. viherrakentamisessa. Tämä havaittiin RUSSOA-hankekokonaisuuden toisessa osassa, jossa laboratorio-oloissa altistettiin kompostilieroja mädätteen ja maanparannuskompostin eri pitoisuuksille. Koeasetelmat pidättivät nestettä huomattavasti enemmän kuin kontrollit. Lisäksi hankkeen viimeisessä osassa viherrakennetulla alueella nurmi oli erittäin kuivaa, eikä siltä saatu kunnolla lieronäytteitä. Jostain syystä lierot eivät näyttäneet viihtyvän maaperässä ja vain muutama yksilö onnistuttiin saamaan tutkimusaluetta reunustavien istutusten juurelta.

5 Yhteenveto

Usein laboratoriossa tehtävissä kertyvyyskokeissa suositaan selvästi suurempien pitoisuuksien testaamista, kuin mitä pelloille todellisuudessa saa levittää. Tämä johtuu siitä, että suuremmilla pitoisuuksilla voidaan suhteellisen lyhyessä testiajassa jäljitellä lietteen levityksen pitkäaikaisempia vaikutuksia etenkin silloin, kun tutkitaan pysyviä ja maaperään kertyviä yhdisteitä. Ne myös kuvaavat paremmin vaikutuksia esim. viherrakennusalueilla. Lisäksi liian pienillä testimäärillä ei esim. potentiaalista biokertyvyyttä välttämättä saada selville, mikäli pitoisuudet testattavassa eliössä tai kasvissa jäävät alle määritysrajan. Testieliöissä havaitut alle määritysrajan jääneet pitoisuudet eivät kuitenkaan varauksetta tarkoita sitä, etteivätkö tutkittavat yhdisteet kerry tai ettei niistä aiheudu haittavaikutuksia. Alle määritysrajan jäänyt tulos tarkoittaa ainoastaan sitä, että yhdisteen pitoisuutta ei pystytä määrittämään, mikä saattaa johtua esim. analyysilaitteesta tai käytetystä menetelmästä (Välitalo 2016). Lisäksi joidenkin pysyvien yhdisteiden osalta tiedetään, että ne tulevat kertymään maaperään. Näin ollen toistuvien lietelevitysten johdosta kasvit ja eliöt tulevat aikojen saatossa altistumaan aina vain korkeammille haitta-ainepitoisuuksille. Näin ollen liian pienillä testimäärillä suoritettavat kertyvyyskokeet eivät kerro mitään mahdollisista todellisista riskeistä. Korkeamman pitoisuuden käyttämisen tarkoituksena onkin pohjimmitaan kompensoida nykyisten määritysrajojen riittämättömyyttä. Mikäli käytetään korkeampia pitoisuuksia, pystytään monia aineita mahdollisesti havaitsemaan testieliöistä. Tällöin pystytään laskemaan ns. biokertyvyyskertoimia (BAF = Bioaccumulation factor) yksinkertaisesti käyttäen haitta-aineen pitoisuutta kasvatusalustassa ja eliöstä havaittua pitoisuutta. Tällä kertoimella voidaan puolestaan laskennallisesti johtaa pitoisuudet, joita "puhtaammissa" kasvualustoissa kasvaneen eliön tai kasvin voidaan olettaa sisältävän. Tämän hankkeen perusteella ei esim. lääkeaineiden kertyvyysistä lieriöihin voida sanoa mitään varmaa, sillä pitoisuudet jäivät alle määritysrajan eikä käytetty menetelmä toiminut lääkeaineiden mittaamiseen lierojen kudoksista. Lisäksi tässä hankkeessa merkille pantava huomio oli myös se, että vaikka laboratoriossa käytettiin erittäin suuria altistusmääriä, antoivat ne siitä huolimatta aliarvion todellisista kertyvyysistä ympäristössä.

Haitta-aineen kokonaispitoisuus maaperässä ei myöskään välttämättä kuvasta kasveille tai maaperäeliöille biosaatavan haitta-aineen määrää. Monet orgaaniset haitta-aineet sitoutuvat maaperän orgaaniseen ainekseen. Mitä tehokkaammin aine sitoutuu, sitä pienempi osa siitä on etenkin kasveille biosaatavassa muodossa. Erään tutkimuksen mukaan myös nämä maaperään ns. peruuttamattomasti sitoutuneet yhdisteet voivat kuitenkin olla edelleen eliöille jossain määrin biosaatavia (Carter ym. 2014). Kasvit ja eliöt kun keräävät maaperästä hieman eri yhdisteitä. Näin ollen korkein haitallisten aineiden kokonaispitoisuus maaperässä saatetaan havaita esim. eniten orgaanista ainesta sisältävästä maaperästä, mutta tämä maalaji ei välttämättä ole se jossa haitta-ainetta on ollut eniten kasville biosaatavassa muodossa. Maaperäeliöiden osalta tilanne saattaa kuitenkin olla toinen. Lisäksi lierot, maaperän mikrobisto sekä kasvit yhdessä muuttavat maaperän ominaisuuksia ja voivat muuntaa maaperään tiukasti sitoutuneet yhdisteet biosaatavampaan muotoon.

Tämän tutkimuksen perusteella, eräiden orgaanisten haitta-aineiden on havaittu olevan pysyviä lietteen käsittelyketjussa ja voivan näin ollen aiheuttaa haittaa ympäristölle. Toistuvien lietelevitysten seurauksena tiettyjen pysyvien yhdisteiden, kuten PBDE- ja pitkäketjuisten PFAS-yhdisteiden maaperäpitoisuudet saattavat nousta. PBDE-yhdisteiden osalta onkin todettu, että jätevesilietteitä sisältävien lannoitustuotteiden kautta tapahtuva maaperäkuormitus olisi näillä yhdisteillä huomattavasti suurempaa kuin laskeuman kautta tapahtuva kuormitus (Kasurinen ym. 2014). Vähemmän pysyvien yhdisteiden kohdalla myös niiden jatkuva vuo ympäristöön voi puolestaan ylläpitää niiden esiintymistä ja mahdollisia vaikutuksia maaperään sekä eliöistöihin. Suomen olosuhteissa on myös todennäköistä, että yhdisteet ylipäättään hajoavat huomattavasti hitaammin kuin lämpimämmillä vyöhykkeillä. Lyhytketjuiset PFAS-

yhdisteet sekä osa lääkeaineista saattavat puolestaan vesiliukoisempina kertyä joko kasveihin tai huuhtoutua maaperästä edelleen pinta- tai pohjavesiin. PFAS- ja PBDE-yhdisteet kertyivät myös lieroihin, joista ne puolestaan saattavat päätyä eteenpäin ravintoketjuissa. Lisäksi triklosaanin ja ftalaattien pitoisuudet jätevesilietettä sisältävissä lannoitevalmisteissa ja niiden kautta aiheutuva maaperäkuormitus oli melko suurta. Antibakteerisena yhdisteenä käytetyn triklosaanin vaikutusta maaperän mikrobiyhteisöihin ei voida täysin sulkea pois. Sama pätee myös muihin maaperässä havaittuihin antibioottijäämiin, etenkin fluorokinololi antibiootteihin, jotka ovat bakteriosidisiä eli ne eivät ainoastaan estä bakteeria lisääntymästä vaan myös tappavat ne. Riskien tarkastelu ja tarkempi arviointi vaatii kuitenkin yhä lisätutkimusta.

Riskejä arvioitaessa tulee huomioida myös se, että tässä hankekokonaisuudessa tarkasteltiin vain hyvin pientä osaa kaikista niistä haitallisista orgaanisista yhdisteistä, joita lietteeseen ylipäättään pidättyy eikä erilaisten yhteisvaikutusten arviointi ollut mahdollista. Lisäksi tällä hetkellä ympäristönäytteistä pystytään analysoimaan vain murto-osa kaikista niistä lääkeaineista, joita todellisuudessa käytetään ja joita sinne voi näin ollen päätyä. Esimerkiksi valtaosaa syöpälääkkeistä ei nykyisillä menetelmillä pystytä vielä analysoimaan, vaikka useimmat niistä ovat todennäköisesti jo hyvinkin alhaisina pitoisuuksina genotoksisia ja mutageenisia (Eriksen 2009). Hankkeessa ei myöskään tarkasteltu lietteestä valmistettujen lopputuotteiden vaikutuksia maaperän mikrobistoon tai arvioitu haitallisten yhdisteiden kasviekertyvyyksiä. Vaikka lietteen levitysmäärät etenkin peltomaahan ovat pieniä, voidaan vielä vuoden kuluttua levityksestä maaperässä silti mitata, tiettyjen yhdisteiden osalta, melko suuria pitoisuuksia. Viherrakennuksessa tilanne on siinä mielessä erilainen, että siellä käytetyt levitysmäärät ovat huomattavasti suurempia, jolloin myös haitallisten yhdisteiden kuormitusmäärät ovat suurempia. Näin ollen myös viherakentamisessa tulisi arvioida ne alueet, joilla yhdyskuntalietteistä valmistettujen lopputuotteiden käyttö on turvallista.

6 Jatkotutkimustarpeet

Lietetuotteiden mukana päätyy ympäristöön erilaisia haitallisia orgaanisia aineita, joiden biosaatavuus vaihtelee. Osa on sitoutuneena melko tiukasti kiintoaineeseen, kun taas osa on helpommin liikkeelle lähtevässä muodossa. Jatkossa tulisikin selvittää, miten helposti nämä lietteeseen tiukasti sitoutuneet yhdisteet irtoavat uudelleen maaveteen ja muuntuvatko ne maaperässä biosaatavaan muotoon.

Nykyisin on jo kiistatta selvää, että jätevedenpuhdistamoille tulevat mikromuovit pidättyvät pääasiassa (> 90 %) lietteeseen (Nizzetto ym 2016, Magnusson ym. 2014), mutta se miten ne käyttäytyvät eri käsittelymenetelmissä, kulkeutuvat ympäristöön tai vaikuttavat maaperään sekä eliöihin on vielä melko vähän tutkittu aihealue. Jonkin verran mikromuoveja on tutkimusten perusteella havaittu peltomaasta (Ann ym. 2005) alueilla, joissa yhdyskuntalietteitä on hyödynnetty. Karkean arvion mukaan, Euroopan tasolla noin 125–850 tonnia mikromuoveja/miljoona asukasta päätyisi vuosittain eurooppalaisille pelloille (Nizzetto ym 2016). Miten muovit vaikuttavat maaperässä esim. eliöihin ja haitallisten aineiden esiintymiseen vaatii silti lisätutkimuksia (Rillig 2012). Erään tutkimuksen perusteella mikromuoveille altistettujen lierojen kuolleisuus näytti kasvavan sekä kasvu hidastuvan verrokkeihin nähden (Huerta Lwanga ym. 2016).

Maaperäriskinarvioinnissa keskitytään puolestaan usein ihmisaltistuksen arviointiin. Kuitenkin riskinarvioinnissa tulisi huomioida myös ympäristöriski, eli lietteen sisältämien haitallisten aineiden kertyminen maaperään sekä eliöihin ja toisaalta myös niiden potentiaalinen kulkeutuminen pinta ja pohjavesiin. Maaperäriskinarvioinnissa myös useat vertailuarvot ($PNEC_{soil}$) perustuvat joko akuutteihin testeihin (LC_{50} = Lethal Concentration eli ns. tappavapitoisuus, jonka aikana puolet testieliöistä kuolee) tai sitten ne on johdettu vesieliöille tarkoitetuista testeistä. Kun tarkastellaan kroonisesti vaikuttavia, äärimmäisen hitaasti hajoavia sekä biokertyviä yhdisteitä voivat tällaiset vertailuarvot antaa väärän kuvan todellisesta riskistä. Lisäksi laskennallisesti arvioidut PEC-arvot saattavat jäädä aliarvioiksi, ympäristöstä todellisuudessa havaittuihin pitoisuuksiin nähden. Näin ollen riskinarviointimenetelmiä maaperälle ja maaperäeliöille tulisi kehittää siten, että ne ottaisivat paremmin huomioon pysyvät yhdisteet ja yhdisteiden pitkäaikaiset vaikutukset sekä myös mahdolliset yhteisvaikutukset. Lisäksi tarvittaisiin rajaita vertailuarvoja eri yhdisteille myös muille kohteille kuin vain pilaantuneille maille esim. maatalousmaalle tai pohjavesialueille.

Jäteveden puhdistusprosessin tehostaminen ei välttämättä juuri paranna lietteen laatua, sillä lisäpuhdistusmenetelmät sijoitetaan yleensä prosessin loppuvaiheeseen. Varsinainen liete kuitenkin muodostuu pääasiassa jo prosessin alkuvaiheessa. Haitta-aineiden laajasta kirjosta ja niiden lukuisista kulkeutumisreiteistä sekä lähteistä johtuen, päästölähteillä tapahtuvat toimenpiteet eivät todennäköisesti myöskään yksin riitä parantamaan lietteen ominaisuuksia. Näin ollen jatkossa tulisi tutkia myös mahdollisesti muita lietteenkäsittely- ja prosessointimenetelmiä ja niiden toimivuutta haitallisten yhdisteiden vähentämiseksi tai poistamiseksi.

LÄHTEET

- Ann K., Zubris V., Richards B. K. 2005. Synthetic fibers as an indicator of land application of sludge. *Environmental Pollution* 138: 201–211.
- Bedoux G., Roig B., Thomas O., Dupont V., Le Bot B. 2012. Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environmental Science and Pollution Research* 19: 1044–1065.
- Bengtsson-Palme J., Larsson J. 2016. Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: Proposed limits for environmental regulation. *Environment International* 86: 140–149.
- Bergé A., Vulliet E. 2015. Development of a method for the analysis of hormones and pharmaceuticals in earthworms by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) extraction followed by liquid chromatography-tandem spectrometry (LC-MS/MS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407: 7995–8008.
- Brodin T., Piovano S., Fick J., Klaminder J., Heynen M., Jonsson M. 2014. Ecological effects of pharmaceuticals in aquatic systems—impacts through behavioural alterations. *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 369: 20130580.
- Carter L. J., Garman C. D., Ryan J., Dowle A., Bergström E., Thomas-Oates J., Boxall A. B. A. 2014. Fate and Uptake of Pharmaceuticals in Soil-Earthworm Systems. *Environmental Science and Technology* 48: 5955–5963.
- Carter L. J., Ryan J. J., Boxall A. B. A. 2016. Does Uptake of Pharmaceuticals Vary Across Earthworm Species? *The Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 97: 316–322.
- Čoja T., Zehetner K., Bruckner A., Watzinger A., Meyer E. 2008. Efficacy and side effects of five sampling methods for soil earthworms (Annelida, Lumbricidae). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 71: 552–565.
- EEA 2012. The Impacts of endocrine disruptors on wildlife, people and their environment. European Environment Agency. EEA Technical report, No 2/2012.
- EMA 2000. VICH GL6. Guideline on environmental impact assessment (EIAS) for veterinary medicinal products – Phase I. European Medicines Agency, London, England.
- Eriksen G. S., Amundsen C. E., Bernhoft A., Eggen T., Grave K., Halling-Sørensen B., Källqvist T., Sogn T., Sverdrup L. 2009. Risk assessment of contaminants in sewage sludge applied on Norwegian soils. Norwegian Scientific Committee for Food Safety (VKM).
- EVIRA 2016. Kansallinen lannoitevalmisteiden tyyppinimiluettelo 1/2016. https://www.evira.fi/globalassets/tietoa-evirasta/asiointi/maarayskokoelma/eviran-maarays-1_2016.pdf
- Fjeld E., Schlabach M., Berge J.A., Eggen T., Snilsberg P., Källberg G., Rognerud S., Enge E. K., Borgen A., Gundersen H. 2004. Screening of selected new organic contaminants - brominated flame retardants, chlorinated paraffins, bisphenol-A and triclosan. NIVA-raportti;4809: 117 pp.
- Franklin A. M., Williams C. F., Andrews D. M., Woodward E. E., Watson J. E. 2016. Uptake of Three Antibiotics and an Antiepileptic Drug by Wheat Crops Spray Irrigated with Wastewater Treatment Plant Effluent. *Journal of Environmental Quality* 45: 546–554.
- Glynn A., Berger U., Bignert A., Ullah S., Aune M., Lignell S., Darnerud P. O. 2012. Perfluorinated alkyl acids in blood serum from primiparous women in Sweden: Serial sampling during pregnancy and nursing, and temporal trends 1996–2010. *Environmental Science and Technology* 46: 9071–9079.
- Gunn A. 1992. The use of mustard to estimate earthworm populations. *Pedobiologia* 36: 65–67.
- Huerta Lwanga E., Gertsen H., Gooren H., Peters P., Salánki T., van der Ploeg M., Besseling E., Koel-mans A. A., Geissen V. 2016. Microplastics in the Terrestrial Ecosystem: Implications for *Lumbricus terrestris* (Oligochaeta, Lumbricidae). *Environmental Science and Technology* 50(5): 2685–2691.
- Jjemba P. K. 2006. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63(1):113–130.
- Jones O. A., Lester J. N., Voulvoulis N. 2005. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology* 23(4): 163–167.
- Karnjanapiboonwong A., Suski J. G., Shah A. A., Cai Q., Morse A. N., Anderson T. A. 2011. Occurrence of PPCPs at a wastewater treatment plant and in soil and groundwater at a land application site. *Water, Air & Soil Pollution* 216: 257–273.
- Kasurinen V., Munne P., Mehtonen J., Turkmen A., Seppälä T., Mannio J., Verta M., Äystö L. 2014. Orgaaniset haitta-aineet puhdistamolietteisä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 6/2014.

- Kinney C., Furlong E., Kolpin D., Burkhardt M., Zaugg S. 2008. Bioaccumulation of Pharmaceuticals and Other Anthropogenic Waste Indicators in Earthworms from Agricultural Soil Amended With Biosolid or Swine Manure. *Environmental Science and Technology* 42(6): 1863–1870.
- Kinney C. A., Campbell B. R., Thompson R., Furlong E. T., Kolpin D. W., Burkhardt M. R., Zaugg S. T., Werner S. L., Hay A. G. 2012. Earthworm bioassays and seedling emergence for monitoring toxicity, ageing and bioaccumulation of anthropogenic waste indicator compounds in biosolids-amended soils. *Science of the Total Environment* 433: 507–515.
- Kümmerer K. 2003. Significance of antibiotics in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 52: 5–7.
- Lawrence A. P., Bowers M. A. 2002. A test of the “hot” mustard extraction method of sampling earthworms. *Soil Biology and Biochemistry* 34: 549–552.
- Liu F., Ying G. G., Yang L. H., Zhou Q. X. 2009. Terrestrial ecotoxicological effects of the antimicrobial agent triclosan. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72: 86–92.
- Maaseutuvirasto 2015. Ympäristökorvauksen sitoumusehdot 2015.
<http://www.mavi.fi/fi/oppaat-ja-lomakkeet/viljelija/Sivut/Ymp%C3%A4rist%C3%B6korvauksen-sitoumusehdot.aspx>
- Macherius A., Lapen D. R., Reemtsma T., Römbke J., Topp E., Coors A. 2014. Triclocarban, triclosan and its transformation product methyl triclosan in native earthworm species four years after a commercial-scale biosolids application. *Science of the Total Environment* 472: 235–238.
- Magnér J., Rosenqvist L., Rahmberg M., Graae L., Eliaeson K., Örtlund L., Fång J., Brorström-Lundén E. 2016. Fate of pharmaceutical residues – in sewage treatment and on farmland fertilized with sludge. IVL No. B 2264.
- Magnusson K., Norén F. 2014. Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant. NO C 55 Report, IVL Swedish Environmental Research Institute.
- Marttinen S., Suominen K., Lehto M., Jalava T., Tampio E. 2014. Haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden esiintyminen biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä sekä niiden elintarviketjuun aiheuttaman vaaran arviointi. Biosafe -hankkeen loppuraportti. MTT raportti 135.
- Nizzetto L., Futter M., Langaas S. 2016. Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin? *Environmental Science and Technology*, Article ASAP.
- Oehlmann J., Shulte-Oehlmann U., Kloas W., Jagnytsch O., Lutz I., Kusk K. O., Wollenberger L., Santos E. M., Paull G. C., Van Look K. J. W., Tyler C. R. 2009. A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. *Transactions of the Royal Society B*, 364: 2047–2062.
- ProAgria 2013, päivitetty 2016. Puhdistamolietteen käyttö maataloudessa. Julkaisija Vesilaitosyhdistys.
https://www.proagria.fi/sites/default/files/attachment/puhdistamolietteopas_kevat_2016s.pdf
- Rahman M. F. E., Yanful K., Jasim S. Y. 2009. Endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment: implications for the drinking water industry and global environmental health. *Journal of Water and Health* 7 (2): 224–243.
- Rillig M. C. 2012. Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? *Environmental Science and Technology* 46: 6453–6454.
- Sabourin L., Duenek P., Bonte-Gelok S., Payne M., Lapen D. R., Topp E. 2012. Uptake of pharmaceuticals, hormones and parabens into vegetables grown in soil fertilized with municipal biosolids. *Science of the Total Environment* 431: 233–236.
- Tukes 2014. Turvallinen koti lapselle-opas. Turvallisuus- ja kemikaalivirasto Tukes.
http://www.tukes.fi/Tiedostot/Kemikaalituotteet/Oppaat/Turvallinen_koti_lapselle_opas.pdf
- Stahl T., Heyn J., Thiele H., Hüther J., Filing K., Georgii S., Brunn H. 2009. Carryover of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 57(2):289–298.
- UNEP 2014. Decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE) Risk Profile Prepared by the ad hoc working group on decabromodiphenyl ether. Persistent Organic Pollutants Review Committee.
- Vieno N. 2007. Occurrence of pharmaceuticals in Finnish sewage treatment plants, surface waters, and their elimination in drinking water treatment processes. PhD Thesis, Tampere University of Technology, Tampere, Finland.
- Vieno N. 2014. Haitalliset aineet jätevedenpuhdistamoilla-hankkeen loppuraportti. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 34.
- Vieno N. 2015. Haitta-aineet puhdistamo- ja hajalietteisissä. Vantaanjoen ja Helsingin seudun vesien-suojeluyhdistys ry 73/2015.

- Vrkoslavová J., Demnerová K., Macková M., Zemanová T., Macek T., Hajšlová J., Pulkrabová J., Hrádková P., Stiborová H. 2010. Absorption and translocation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by plants from contaminated sewage sludge. *Chemosphere* 81: 381–386.
- Välitalo P. 2016. Hormonitoimintaa häiritsevät aineet puhdistetuissa jätevesissä. *Vesitalous* 5/2016 pp. 9–11.
- Ympäristöministeriö 2008. Kohti kierrätysyhteiskuntaa, valtakunnallinen jättesuunnitelma vuoteen 2016. Suomen ympäristö 32/2008.
- Yliopiston Apteekki 2007. Lääkejäte ei kuulu luontoon. Tiedote 15.5.2007.
- VVY 2016. Tilasto lietteen hyödyntämisestä vuosina 2008–2011. http://www.vvy.fi/vesihuolto_linkit_lainsaadanto/liete (Viitattu 13.10.2016)
- Ware G. W. (Toim.) 2004. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Continuation of Residue Reviews. Volume 180, Springer.
- Weber F. A., aus der Beek T., Bergmann A., Carius A., Grüttner G., Hickmann S., Ebert I., Hein A., Küster A., Rose J., Koch-Jugl J., Stolzenberg H. C. 2014. Pharmaceuticals in the environment – the global perspective. Occurrence, effects, and potential cooperative action under SAICM. German Environment Agency.
- Wu C., Spongberg A. L., Witter J. D., Sridhar B. B. M. 2012. Transfer of wastewater associated pharmaceuticals and personal care products to crop plants from biosolids treated soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 85: 104–109.
- Xu D., Li C., Wen Y., Liu W. 2013. Antioxidant defense system responses and DNA damage of earth-worms exposed to Perfluorooctane sulfonate (PFOS). *Environment Pollution* 174: 121–127.
- Yli-Halla M., Mokma D.L., Peltovuori T., Sippola J. 2000. Suomalaisia maaprofiileja. Maatalouden tutkimuskeskuksen julkaisuja, Sarja A, 78/2000.
- Zareitalabad P., Siemens J., Hamer M., Amelung W. 2013 a. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and per-fluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere* 91: 725–732
- Zareitalabad P., Siemens J., Wichern F., Amelung W. 2013 b. Dose-dependent reactions of *Aporrectodea caliginosa* to perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid in soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 95: 39–43.
- Zhao S., Zhu L., Liu L., Liu Z., Zhang Y. 2013. Bioaccumulation of perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) and perfluoroalkane sulfonates (PFASs) by earthworms (*Eisenia fetida*) in soil. *Environment Pollution* 179: 45–52.
- Zhao S., Fang S., Zhu L., Liu L., Liu Z., Zhang Y. 2014. Mutual impacts of wheat (*Triticum aestivum* L.) and earthworms (*Eisenia fetida*) on the bioavailability of perfluoroalkyl substances (PFASs) in soil. *Environment Pollution* 184: 495–501.
- Äystö L. 2014. Puhdistamolietteen sisältämien orgaanisten haitta-aineiden käyttäytyminen suomalaisilla maatalousmailla. Ympäristönsuojelutiede Pro gradu-tutkielma Ympäristötieteiden laitos, Helsingin yliopisto.
- Äystö L., Mehtonen J., Kalevi K. 2014. Kartoitus lääkeaineista yhdyskuntajätevedessä ja pintavedessä. Loppuraportti. Kulutuksen ja tuotannon keskus, Suomen ympäristökeskus. <http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B3C0577C3-CF2C-4107-8FDA-B2EB968671A4%7D/103257>
- Österås A. H., Allmyr M., Sternbeck J. 2015. Screening of Organic Pollutants in Sewage Sludge Amended Arable Soils. Swedish Environmental Protection Agency. Report 2015-11-24.

Liite I

Määritetyt yhdisteet hankkeen eri vaiheissa sekä niiden määrittärajat niille yhdisteille, joita havaittiin.

Hankeosio	Yhdiste	Määrittärajaja (LOQ) määrite/komposti ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ka}$)
R II	PFBA	0,040
R II	PFPeA	0,030
R II	PFBS	0,030
R II	PFHxA	0,015
R II	PFHpA	0,010
R II	PFHxS	0,010
R II	PFOA	0,010
R II	PFNA	0,010
R II	PFOS	0,010
R II	PFDA	0,010
R II	PFUdA	0,020
R II	PFDS	0,020
R II	PFDoA	0,020
R II	PFTTrDA	0,100
R II	PFTeDA	0,100
R II	PFHxDA	0,500
R II	PFODA	0,500
R II	BDE17	0,01
R II	BDE28	0,01
R II	BDE47	0,01
R II	BDE66	0,02
R II	BDE100	0,02
R II	BDE99	0,03
R II	BDE85	0,04
R II	BDE154	0,05
R II	BDE153	0,05
R II	BDE183	0,01
R II	BDE197	0,03
R II	BDE203	0,03
R II	BDE196	0,03
R II	BDE208	0,03
R II	BDE207	0,03
R II	BDE206	0,03

R II	BDE209	0,17
R II	BPA	2,0
R II	Triklosaani	10,0
R II	Ibuprofeeni	8,5
R II	Diklofenaakki	4,0
R II	Karbamatsepiini	2,0
R II	Erytromysiini	30
Hankeosio		
	Yhdiste	Määrittäysraja (LOQ) lierot ($\mu\text{g kg}^{-1}\text{tp}$)
R II	PFBA	0,10
R II	PFPeA	0,10
R II	PFBS	0,05
R II	PFHxA	0,10
R II	PFHpA	0,10
R II	PFHxS	0,10
R II	PFOA	0,05
R II	PFNA	0,05
R II	PFOS	0,05
R II	PFDA	0,05
R II	PFUdA	0,10
R II	PFDS	0,10
R II	PFDoA	0,10
R II	PFTrDA	0,10
R II	PFTeDA	0,10
R II	PFHxDA	0,50
R II	PFODA	0,50
R II	BDE17	0,01
R II	BDE28	0,01
R II	BDE47	0,01
R II	BDE66	0,02
R II	BDE100	0,02
R II	BDE99	0,03
R II	BDE85	0,04
R II	BDE154	0,05
R II	BDE153	0,05
R II	BDE183	0,01
R II	BDE197	0,03
R II	BDE203	0,03
R II	BDE196	0,03
R II	BDE208	0,03
R II	BDE207	0,03
R II	BDE206	0,03
R II	BDE209	0,17
R II	BPA	30
R II	Triklosaani	-
R II	Ibuprofeeni	20

R II	Diklofenaakki	35
R II	Karbamatsepiini	-
R II	Erytromysiini	30
Hankeosio		
	Yhdiste	Määrittäysraja (LOQ) komposti/maaperä ($\mu\text{g kg}^{-1}\text{ka}$)
R III	Naprokseeni	<0,1 / <0,03 / <0,01 / <0,001
R III	Noretindroni	<0,02 / <0,01 / <0,05 / <0,001
R III	Norfloksasiini	<0,2 / <0,05
R III	Ofloksasiini	<0,05
R III	Oksitetrazykliini	<0,02 / <0,005 / <0,01
R III	Prasetamoli	<0,02 / <0,01 / <0,001
R III	Paroksetiini	<0,05 / <0,01 / <0,005
R III	Penisilliini G bentsatiini	<0,02 / <0,1 / <0,005
R III	Propanololi	<0,001
R III	Salbutamoli (albuteroli)	<0,02 / <0,005 / <0,001
R III	Simvastatiini	<0,5/<0,1
R III	Siprofloksasiini	
R III	Sitalopraami	<0,001
R III	Sotaloli	<0,1 / <0,005 / <0,05 / <0,001
R III	Sulfametaksatsoli	<0,2 / <0,05 / <0,010
R III	Syklofosfamidi	<0,02 / <0,005 / <0,001
R III	Terbutaliini	<0,02 / <0,005 / <0,001
R III	Tetrazykliini	
R III	Trimetopriimi	<0,02 / <0,005 / <0,001
R III	Tylosiini	<0,02 / <0,005 / <0,001
R III	Varfariini	<0,02 / <0,005 / <0,001
R III	17 α -Etinyyliestradioli (EE3)	<0,005/<0,01
R III	17 β -Estradioli (E2)	<0,1 / <0,01
R III	Estrioli (E3)	<0,5 / <0,05
R III	Estroni (E1)	<0,01
R III	Progesteroni	<0,001
R III	Testosteroni	<0,02 / <0,005/<0,001

Liite II

RUSSOA II-hankeosiossa määritetyt yhdisteet.

Lyhenne	Yhdiste
PFBA	Perfluoributaanihappo
PFPeA	Perfluoripentaanihappo
PFBS	Perfluoributaanisulfonihappo
PFHxA	Perfluoriheksaanihappo
PFHpA	Perfluoriheptaanihappo
PFHxS	Perfluoriheksaanisulfonihappo
PFOA	Perfluorioktaanihappo
PFNA	Perfluorinonaanihappo
PFOS	Perfluorioktaanisulfonihappo
PFDA	Perfluoridekaanihappo
PFUdA	Perfluoriundekaanihappo
PFDS	Perfluoridekaanisulfonihappo
PFDoA	Perfluoridodekaanihappo
PFTTrDA	Perfluoritridekaanihappo
PFTeDA	Perfluoritetradekaanihappo
PFHxDA	Perfluoriheksadekaanihappo
PFODA	Perfluorioktadekaanihappo
Lyhenne	Yhdiste
BPA	Bisfenoli-A
Yhdiste	Käyttö
Diklofenaakki	Tulehduskipulääke
Erytromysiini	Antibiootti
Ibuprofeeni	Tulehduskipulääke
Karbamatsepiini	Epilepsialääke
Parasetamoli	Tulehduskipulääke
Triklosaani	Antibakteerinen aine

Liite III

RUSSOA III-hankeosuudessa määritetyt yhdisteet.

Lyhenne	Yhdiste
DMP	Dimetyyliftalaatti
DEP	Dietyyliftalaatti
DIBP	Di-isobutyyliftalaatti
DBP	Dibutyyliftalaatti
DNPP	Dipentyyliftalaatti
DNPH	Diheksyyliftalaatti
BBP	Bentsyylibutyyliftalaatti
DOP	Di(n)oktyyliftalaatti
DEHP	Di-2-etyyliheksyyliftalaatti
DINP	Di(iso)nonyyliftalaatti
DIDP	Di-(iso)dekyyliftalaatti
Yhdiste	Käyttö
Triklosaani	Antibakteerinen aine
Lääkeaine	Käyttö
Amlodipiini	Verenpainelääke
Asetaminofeeni (Parasetamoli)	Tulehduskipulääke
Atenololi	Beetasalpaaja
Beklometasoni	Kortikosteroidi
Betsafibraatti	Kolesterolilääke
Bisoprololi	Beetasalpaaja
Diklofenaakki	Tulehduskipulääke
Doksisykliini	Antibiootti
Enalapriili	Verenpainelääke
Entakaponi	Parkinsonintautilääke
Erytromysiini	Antibiootti
Estradioli (17- β) E2	Hormoni
Estrioli E3	Hormoni
Estroni E1	Hormoni
Etinyyliestradioli (17- α) EE2	Hormoni
Felodipiini	Verenpainelääke
Fenbendatsoli	Loislääke
Flubendatsoli	Loislääke
Fluoksetiini	Masennuslääke
Furosemiidi	Nesteenpoistolääke
Gemfibrotsiili	Kolesterolilääke

Hydroklooritiatsidi	Nesteenpoistolääke
Hydrokortisoni	Kortikosteroidi
Ibuprofeeni	Tulehduskipulääke
Ifosfamidi	Sytostaatti
Iopamidoli	Varjoaine
Iopromidi	Varjoaine
Ivermektiini	Loislääke
Karbamatsepiini	Epilepsialääke
Ketokonatsoli	Sienilääke
Ketopfofeeni	Tulehduskipulääke
Klenbuteroli	Astmalääke
Klofibriinihappo	Kolesterolilääke
Metoprololi	Beetasalpaaja
Metotreksaatti	Sytostaatti
Metronidatsoli	Antibiootti
Metyyliprednisoloni	Kortikosteroidi
Naprokseeni	Tulehduskipulääke
Noretindroni	Hormoni
Norfloksasiini	Antibiootti
Noretisteroni	Hormoni
Ofloksasiini	Antibiootti
Oksitetrasykliini	Antibiootti
Paroksetiini	Masennuslääke
Penisilliini G bentsatiini	Antibiootti
Progesteroni	Hormoni
Propanololi	Beetasalpaaja
Salbutamoli (albuteroli)	Astmalääke
Simvastatiini	Kolesterolilääke
Siprofloksasiini	Antibiootti
Sitalopraami	Masennuslääke
Sotaloli	Beetasalpaaja
Sulfametoksatsoli	Antibiootti
Syklofosfamidi	Sytostaatti
Terbutaliini	Astmalääke
Tetrasykliini	Antibiootti
Trimetopriimi	Antibiootti
Tylosiini	Antibiootti
Testosteroni	Hormoni
Tramadoli	Opioidi
Varfariini	Verenhytyksen estolääke
Venlafaksiini	Masennuslääke
Yhdiste	
Akryyliamidi	Polyakryyliamidin mahdollinen hajoamistuote

Lyhenne	Yhdiste
PFBA	Perfluoributaanihappo
PFPeA	Perfluoripentaanihappo
PFBS	Perfluoributaanisulfonihappo
PFHxA	Perfluoriheksaanihappo
PFHpA	Perfluoriheptaanihappo
PFHxS	Perfluoriheksaanisulfonihappo
PFOA	Perfluoriooktaanihappo
PFNA	Perfluorinonaanihappo
PFOS	Perfluoriooktaanisulfonihappo
PFDA	Perfluoridekaanihappo
PFUdA	Perfluoriundekaanihappo
PFDS	Perfluoridekaanisulfonihappo
PFDoA	Perfluoridodekaanihappo
PFTTrDA	Perfluoritridekaanihappo
PFTeDA	Perfluoritetradekaanihappo
PFHxDA	Perfluoriheksadekaanihappo
PFODA	Perfluorioktadekaanihappo
Lyhenne	
BDE-17	
BDE-28	
BDE-47	
BDE-66	
BDE-85	
BDE-99	
BDE-100	
BDE-153	
BDE-154	
BDE-183	
BDE-196	
BDE-197	
BDE-203	
BDE-206	
BDE-207	
BDE-208	
BDE-209	



ISBN 978-952-11-4652-7 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkoj.)