

Haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden esiintyminen biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä sekä niiden elintarvikeketjuun aiheuttaman vaaran arviointi

BIOSAFE-hankkeen loppuraportti

Sanna Marttinen, Kimmo Suominen, Marja Lehto,
Taina Jalava, Elina Tampio



**Haitallisten orgaanisten
yhdisteiden ja lääkeaineiden
esiintyminen biokaasulaitosten
käsittelyjäännöksissä
sekä niiden elintarvikeketjuun
aiheuttaman vaaran arviointi**

BIOSAFE-hankkeen loppuraportti

**Sanna Marttinen, Kimmo Suominen, Marja Lehto,
Taina Jalava, Elina Tampio**

ISBN: 978-952-487-519-6

ISSN 1798-6419

URN: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-487-519-6>

<http://www.mtt.fi/mttraportti/pdf/mttraportti135.pdf>

Copyright: MTT

Kirjoittajat: Sanna Marttinen, Kimmo Suominen, Marja Lehto, Taina Jalava, Elina Tampio

Julkaisija ja kustantaja: MTT, Jokioinen

Julkaisuvuosi: 2014

Kannen kuva: Biovakka Suomi Oy

Haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden esiintyminen biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä sekä niiden elintarvikeketjuun aiheuttaman vaaran arviointi

Sanna Marttinen¹, Kimmo Suominen², Marja Lehto¹, Taina Jalava¹, Elina Tampio¹

¹ MTT Kotieläintuotannon tutkimus, 31600 Jokioinen, etunimi.sukunimi@mtt.fi

² Elintarviketurvallisuusvirasto Evira, Mustialankatu 3, 00790 Helsinki, etunimi.sukunimi@evira.fi

Tiivistelmä

Hankkeessa selvitettiin biokaasulaitosten käsittelyjäännösten haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden pitoisuuksia sekä niistä mahdollisesti aiheutuvaa riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle. Tutkimuksessa oli mukana suurin osa hankkeen aikana Suomessa toiminnassa olleista keskitetyistä biokaasulaitoksista, joissa yhteiskäsiteltiin erilaisia jäteperäisiä raaka-aineita. Tutkitut yhdisteryhmät olivat: polyklooratut dibentso-*p*-dioksiinit ja -furaanit (PCDD/F), polyklooratut bifenyylit (PCB), polyaromaattiset hiilivedyt (PAH), bis(2-ethyyliheksyyli)ftalaatti (DEHP), perfluoratut alkyylilyhdisteet (PFC), lineaariset alkyylibentseenisulfonaatit (LAS), nonyylifenolit ja nonyylifenolietoksylaatit (NP+NPEO) ja seuraavat bromatut palonsuoja-aineet: polybromatut difenyylieetterit (PBDE), heksabromisyklododekaani (HBCD) ja tetrabromibisfenoli A (TBBPA). Lisäksi tutkittiin 25 lääkeaineen esiintymistä käsittelyjäännöksissä.

Kaikkien tutkittujen biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä esiintyi useita haitallisia orgaanisia yhdisteitä ja lääkeaineita. Niiden pitoisuudet vaihtelivat paljon sekä laitosten välillä että samalta laitokselta eri aikaan otetuissa näytteissä. Mitatut pitoisuudet käsittelyjäännöksissä olivat samaa luokkaa kuin kirjallisuudessa esitetyt muissa Euroopan maissa mitatut pitoisuudet puhdistamolieteissä tai biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä.

Haitallisia orgaanisia yhdisteitä löytyi niin puhdistamoliete- kuin biojäte- ja elintarviketeollisuuden sivutuote ja lantapohjaisistakin lopputuotteista. Tilastollisesti merkittävä korrelaatio havaittiin raaka-aineena käytetyn puhdistamolietteen ja mädätysjäännösten kolmen lääkeaineen pitoisuuksien välillä.

Tutkittujen mädätysjäännösten peltolevitys ja ilmalaskeuma aiheuttivat samaa suuruusluokkaa olevan laskennallisen maaperäkuormituksen lähes kaikkien tutkittujen yhdisteryhmien osalta. Bromattuihin palonestoaineisiin kuuluvien PBDE-yhdisteiden osalta mädätysjäännösten aiheuttama kuormitus oli kuitenkin 400 - 1000-kertainen verrattuna kirjallisuudessa esitettyyn ilmalaskeumaan. Rejektivesien käyttö lannoitevalmisteena ei aiheuttanut suurempaa haitta-aineiden maaperäkuormitusta kuin mädätysjäännöksen tai kuivajakeen käyttö.

Biokaasulaitosten käsittelyjäännösten maatalouskäytöstä mahdollisesti aiheutuvaa riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle arvioitiin kirjallisuustietojen perusteella. Arvioinnin mukaan nykyisissä pitoisuuksissa käsittelyjäännösten sisältämät dioksiinien, PCB:n, PAH:n, DEHP:n LAS:n NP+NPEO:n ja TBBPA:n määrät eivät aiheuta merkittävää riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle. Ne joko hajoavat maaperässä melko nopeasti, ne eivät kerry maaperästä elintarvikkeisiin tai niitä päättyy käsittelyjäännöksen mukana maaperään niin vähän, että kertyminen kasveihin tai eläinperäisiin elintarvikkeisiin on vähäistä. PBDE:n, HBCD:n, PFC:n ja lääkeaineiden osalta riskin arvioimiseksi tarvitaan lisää tietoa.

Avainsanat:

Biokaasulaitos, mädätysjäännös, kuivajae, rejektivesi, orgaaniset haitta-aineet, riski

Occurrence of hazardous organic compounds and pharmaceuticals in biogas plant digestate and evaluation of the risk caused for the food production chain

Sanna Marttinen¹, Kimmo Suominen², Marja Lehto¹, Taina Jalava¹, Elina Tampio¹

¹MTT Animal production research, FI-31600 Jokioinen, firstname.lastname@mtt.fi

²Finnish Food Safety Authority Evira, Mustialankatu 3, FI-00790 Helsinki, firstname.lastname@evira.fi

Abstract

In this study, the concentrations of hazardous organic compounds and pharmaceuticals in biogas plant digestates were analyzed. In addition, the risk for food safety, caused by the use of digestate as a fertilizer in agriculture, was examined. Most of the centralized Finnish biogas plants, which used various waste materials as substrate, took part in the study. The following groups of organic compounds were analyzed: polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans (PCDD/F), polychlorinated biphenyls (PCB), polyaromatic hydrocarbons (PAH), bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), perfluorinated compounds (PFC), linear alkylbenzene sulfonate (LAS), nonylphenol and nonylphenol ethoxylate (NP+NPEO), and brominated flame retardants including polybrominated diphenylethers (PBDE), hexabromocyclododecane (HBCD) and tetrabromobisphenol A (TBBPA). Moreover the occurrence of 25 different pharmaceuticals in digestate was determined.

Several hazardous organic compounds and pharmaceuticals were found in all digestates from the biogas plants included in the study. The concentrations varied a lot both between the plants and between samples taken from the same plant at different times. The concentrations measured from the digestates were at the same level than the values found in the literature for wastewater sludge or biogas plant digestates in other European countries.

All the digestates produced from various waste materials, such as waste water sludge, municipal bio-waste, manure, and by-products from food industry, contained some hazardous organic compounds. Statistically significant correlations were observed for three different pharmaceuticals when waste water sludge was used as a substrate for biogas production.

For the studied compounds, a calculated median soil burden of the compound after a single addition of the digestate as a fertilizer was at the same level to the annual atmospheric deposition of the compound or compound group in Finland or other Nordic countries. However, the soil burden for PBDEs (brominated flame retardants) coming from digestate was 400 – 1000 times higher compared to the annual atmospheric deposition. The soil burden for studied compounds coming from liquid fraction of digestate was either lower or at the same level as the soil burden coming from digestate as such or from its solid fraction.

The risk for the food safety caused by the fertilizer use of a biogas plant digestate was evaluated based on the literature. According to the risk assessment, agricultural use of biogas plant end products is unlikely to cause significant risk for food safety in Finland for most of the compound groups studied. They are either degraded in the soil, or they are not taken up by the plant and further migrated in the food chain, or the concentration in the soil is at a very low level when also the uptake by the plant is minor. However with PBDEs, PFCs, HBCD and pharmaceuticals, further research is needed to be able to evaluate the risk caused by the fertilizer use of the biogas plant digestates.

Keywords:

Biogas plant, digestate, solid fraction, liquid fraction, hazardous organic compounds, risk

Alkusanat

Tässä raportissa esitetään Turvallisia lannoitevalmisteita biokaasulaitoksista (BIOSAFE) -hankkeen tuloksia. Työn tavoitteena oli tuottaa tietoa jäteperäisissä lannoitevalmisteissa esiintyvien lääkeaineiden ja haitallisten orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksista ja arvioida niistä aiheutuvaa riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle. Hanketta koordinoi Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus (MTT) yhteistyökumppaninaan Elintarviketurvallisuusvirasto (Evira) sekä joukko biokaasulaitoksia. Projekti sai rahoitusta Maa- ja metsätalousministeriöstä, Vesihuoltolaitosten kehittämisrahastosta ja useilta yrityksiltä. Hankkeen ohjausryhmään kuului laaja joukko eri sidosryhmien edustajia tuottajajärjestöistä viranomaisiin.

Kiitämme lämpimästi kaikkia yhteistyökumppaneitamme hedelmällisestä keskustelusta ja osallistumisesta projektin toteutukseen. Erityisesti kiitämme hankkeeseen osallistuneita biokaasulaitoksia, jotka tekivät tämän tutkimuksen toteuttamisen mahdolliseksi, sekä Noora Perkolaa (SYKE), Sami Huhtalaa (SYKE), Helena Pyykköstä (SYKE), Hanna Avikainen-Eskolaa (MTT), Erika Winqistiä (MTT) ja Essi Rivinojaa (Evira) avusta hankkeen toteuttamisessa. Toivomme tämän raportin osaltaan edistävän jäteperäisten ravinteiden turvallista kierrätystä.

Jokioisilla 31.1.2014

Tekijät

Sisällysluettelo

1 Johdanto.....	8
2 Suomalaiset biokaasulaitokset.....	10
2.1 Biokaasulaitosten määrä Suomessa.....	10
2.2 Tyypillinen biokaasuprosessi.....	10
2.3 Käsittelyjäännöksen hyödyntäminen maataloudessa.....	10
3 Haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden lähteet ja käyttäytyminen biokaasulaitoksilla.....	12
3.1 Haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden lähteet ja reitit ympäristöön.....	12
3.2 Haitalliset orgaaniset yhdisteet ja lääkeaineet biokaasulaitoksilla.....	14
4 Aineisto ja menetelmät.....	15
4.1 Kirjallisuuskatsaus.....	15
4.2 Tutkitut aineet.....	15
4.2.1 Tutkittujen yhdisteiden valinta.....	15
4.2.2 Tutkittujen yhdisteiden ominaisuudet.....	17
4.3 Näytteenotto.....	27
4.4 Kemiaaliset analyysit.....	27
4.5 Riskin arviointi.....	29
5 Tulokset.....	30
5.1 Biokaasulaitosten toiminta.....	30
5.2 Ravinteet ja niiden hyödyntäminen.....	30
5.3 Haitalliset orgaaniset kemikaalit.....	32
5.3.1 Pitoisuudet käsittelyjäännöksissä.....	32
5.3.2 Biokaasulaitoksen syötteiden vaikutus yhdisteiden pitoisuuksiin käsittelyjäännöksissä.....	38
5.3.3 Käsittelyjäännösten maatalouskäytöstä aiheutuva kemikaalien maaperäkuormitus.....	39
5.3.4 Aineiden poistuminen maaperästä.....	42
5.3.5 Aineiden kertyminen elintarvikkeisiin.....	43
5.3.6 Muut altistusreitit kuin maataloustuotteet.....	44
5.3.7 Jäteperäisistä haitallisista kemikaaleista elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle aiheutuva riski.....	44
5.4 Lääkeaineet.....	47
5.4.1 Pitoisuudet käsittelyjäännöksissä.....	47
5.4.2 Biokaasulaitoksen syötteiden vaikutus lääkeaineiden pitoisuuksiin käsittelyjäännöksissä.....	50
5.4.3 Riskin arviointi.....	51
6 Johtopäätöksiä.....	56
7 Kirjallisuus.....	58
Liitteet.....	71

Käytetyt lyhenteet

PCDD	Polyklooratut dibentso- <i>p</i> -dioksiinit
PCDF	Polyklooratut dibentsofuraanit
PCDD/F	Polyklooratut dibentso- <i>p</i> -dioksiinit ja furaanit, ”dioksiinit”
PCB	Polyklooratut bifenyylit
PBDE	Polybromatut difenyylietterit
HBOD	Heksabromosyklododekaani
TBBPA	Tetrabromobisfenoli A
PFC	Perfluoratut alkyylilyhdisteet
PFOA	Perfluoriooktaanihappo
PFOS	Perfluorioktanosulfonaatti
PAH	Polyaromaattiset hiilivedyt
NP	Nonyylifenoli
NPEO	Nonyylifenolietoksilaatti
LAS	Lineaariset alkyylibentseenisulfonaatit
AOX	Adsorbable organic halogen, uuttuva orgaaninen halogeeni
DEHP	Bis(2-etyyliheksyyli)ftalaatti
ECHA	The European Chemicals Agency, Euroopan kemikaalivirasto
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development, taloudellisen yhteistyön ja kehityksen järjestö
EMA	European Medicines Agency, Euroopan lääkevirasto
EFSA	European Food Safety Authority, Euroopan elintarvikevirasto
EPA	US Environmental Protection Agency, Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto
log K_{ow}	Aineen rasvaliukoisuutta kuvaava muuttuja (tasapainotilassa muodostuvaa aineen pitoisuuksien suhdetta oktanolin ja veden välillä).
DDD	Defined daily dose, lääkekulutus vuorokausiannoksina
	Dioksiinien toksisuusekvivalenttikertoimella (TEF, dioksiineilla vaihteluväli 0,0003 - 1) kuvataan kunkin dioksiiniyhdisteen (kongeneerin) suhteellista myrkyllisyyden voimakkuutta verrattuna myrkyllisimpään dioksiinikongeneeriin 2,3,7,8-TCDD:hen, jonka
TEF	TEF-arvo on 1.
TEQ	Toxicity Equivalent TEQ lasketaan kertomalla kunkin seoksessa oleva aineen pitoisuus sen toksisuusekvivalenttikertoimella (TEF) ja lasketaan näin saadut luvut yhteen.
LOQ	Limit of quantification, määrittäysraja
k.a.	(per) kuiva-aine
t.p.	(per) tuorepaino
TS	Total solids, kuiva-aine
VS	Volatile solids, hehkutushäviö, orgaaninen aine
VFA	Volatile fatty acid, haihtuva rasvahappo
NH ₄ -N	Ammoniumtyppi
N _{tot}	Kokonaistyyppi
N _{liuk}	Vesiliukoinen tyyppi
P _{tot}	Kokonaisfosfori
P _{liuk}	Vesiliukoinen fosfori
K _{tot}	Kokonaiskalium
K _{liuk}	Vesiliukoinen kalium

1 Johdanto

Mineraalifosforivarojen väheneminen ja typpilannoitteiden valmistuksen suuri energiankulutus kannustavat ravinteiden kierrätykseen. Suomessa ravinteiden kierrätystä pyritään edistämään mm. ns. RaKi-ohjelmalla eli Ravinteiden kierrätyksen edistämistä ja Saaristomeren tilan parantamista koskevalla ohjelmalla (2012–2015), joka käynnistettiin Suomen Baltic Sea Action Summitissa 10.2.2010 antaman Itämerisitoumuksen toimeenpanemiseksi.

Ruokaketjussa ravinteita kiertää lannan, biojätteiden, elintarviketeollisuuden sivuvirtojen ja puhdistamolietteiden mukana. Lanta hyödynnetään nykyään kasvinravinteena lähes kokonaan. Biojätteiden käsittelyn lisääntyminen ja erityisesti biokaasulaitosten yleistymisen käsittelyteknologiana on lisännyt myös jättepohjaisista raaka-aineista valmistettujen lannoitevalmisteiden tarjontaa maatalouden tarpeisiin. Lannoitevalmisteet voivat sisältää myös raaka-aineista peräisin olevia haitallisia orgaanisia yhdisteitä ja lääkeaineita. Jättepohjaisten lannoitevalmisteiden käyttö maataloudessa on yksi reitti, jonka mukana haitallisia kemikaaleja ja lääkeaineita voi päätyä elintarvikkeisiin. Tämä on herättänyt keskustelua kierrätysravinteiden käytön turvallisuudesta.

Mitä kemikaalit sitten ovat? Kaikki ympärillämme oleva koostuu erilaisista kemiallisista yhdisteistä. Kemikaaleiksi kutsutaan kuitenkin yleensä vain kemianteollisuuden raaka-aineita ja tuotteita, joita käytetään esim. elektroniikassa, vaatteissa ja kodintekstiileissä, ruuan valmistuksessa ja säilytyksessä, puhdistusaineissa, maaleissa ym. kotitalouksien ja teollisuuden tuotteissa. Monet kemikaalit ovat kuitenkin ihmiselle haitallisia ja jotkut voivat kertyä ihmisen elimistöön. Aineet voivat olla esim. mutaatioita tai syöpää aiheuttavia, hermostolle myrkyllisiä tai ne voivat häiritä hormonien toimintaa tai aiheuttaa kehityshäiriöitä. Aineet voivat olla myös haitallisia ympäristössä. Tällaisia ihmiselle tai ympäristölle haitallisia hiiltä sisältäviä kemikaaleja kutsutaan haitallisiksi orgaanisiksi yhdisteiksi.

Kemikaalien kulutus on viimeisten vuosikymmenten kuluessa lisääntynyt merkittävästi. Laajamittaisen kemikaalien käytön seurauksena myös haitallisia yhdisteitä löytyy pieninä pitoisuuksina kaikkialta ympäristöstämme, kuten maaperästä, vesistöistä, ilmasta, huoneilmasta ja syömästämme ruuasta. Haitallisten yhdisteiden ominaisuudet poikkeavat toisistaan paljon, joten myös niiden käyttäytyminen ja vaikutukset ympäristössä ovat erilaisia. Maailmassa on tällä hetkellä käytössä noin 100 000 kemikaalia (EEA 2011), joista Euroopan kemikaalivirasto ECHA:n kautta on rekisteröity noin 37 000 kemikaalia (ECHA 2013). Harvojen kemikaalien terveys- ja ympäristövaikutukset tunnetaan kunnolla ja niiden yhteisvaikutukset vielä huonommin. Vuonna 2007 voimaantulleiden REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals 1272/2008/EY) ja CLP (Classification, Labeling and Packaging of Substances and Mixtures, 67/548/ETY) -asetusten myötä kemikaalien valmistajat, maahantuoja ja jatkokäyttäjät on veloitettu kemikaalien tietojen ilmoittamiseen Euroopan kemikaalivirastolle. Tällä tähdätään kemikaalien ominaisuuksien sekä vaarojen kartoittamiseen Euroopassa.

Myös lääkeaineiden kulutus on kasvanut voimakkaasti muutaman viime vuosikymmenen aikana (Lahti 2012). Suomessa oli v. 2010 myynnissä noin 900 lääkeainetta, joiden käyttömäärä vaihtelee grammoista tonneihin vuodessa. Lääkeainejäämien esiintymiseen ja vaikutuksiin ympäristössä on kuitenkin havahduttu vasta viime vuosina. Niiden todettuja haitallisia ympäristövaikutuksia ovat mm. tulehduskipulääke diklofenaakin aiheuttamat munuaisvauriot linnuilla (Oaks ym., 2004, Shultz ym. 2004) ja hormonien aiheuttamat lisääntymishäiriöt kaloilla (Länge ym. 2001). Hormonien on myös todettu häiritsevän eliöiden biologista signaalijärjestelmää (Daston ym. 1997). Antibioottien lisääntyneestä käytöstä johtuen antibioottijäämiä löytyy enenevässä määrin myös jätevesistä ja puhdistamolietteistä. Tämän seurauksena myös antibiooteille vastustuskykyisten bakteerikantojen määrä ympäristössä on kasvanut (Reinthal ym. 2003).

Haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden pitoisuuksista suomalaisten biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä on vähän tietoa. Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskuksen (MTT) koordinoimassa Biokaasuprosessin materiaalivirtojen tuotteistaminen (BIOVIRTA) hankkeessa tutkittiin useiden haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden pitoisuuksia kolmen biokaasulaitoksen käsittelyjäännöksissä ja arvioitiin käsittelyjäännösten maatalouskäytön aiheuttamaa haitta-aineiden maaperäkuormitusta (Martinen ym. 2013). Osa näistä tuloksista on sisällytetty tähän raporttiin. Haitallisten orgaanisten yhdisteiden

pitoisuuksia suomalaisissa jätevesilieteteissä ja kompostoinnin vaikutusta niiden hajoamiseen selvitettiin VTT:n toteuttamassa Yhdyskuntajätelietteiden turvallinen loppukäyttö (LIETU 2) -hankkeessa (Itävaara ym. 2007). VTT:n ja Eviran toteuttamassa Biotestien kehittäminen lannoitevalmisteiden valvontaan; lieteteiden hyötykäytön edistäminen (BIOLIETE) -hankkeessa selvitettiin orgaanisten haitta-aineiden pitoisuuksia viherrakentamiseen käytettävissä kompostoiduissa puhdistamolieteteissä (Kapanen ym. 2009). Kansainvälisessä kirjallisuudessa eniten tietoa löytyy puhdistamolieteteiden kemikaalipitoisuuksista, mutta tieto muita raaka-aineita (mm. biojäte, teollisuuden sivutuotteet, jäterasva, lanta) käsittelevien biokaasulaitosten lopputuotteista on vähäistä.

Pitoisuudet eivät yksinään kerro yhdisteistä mahdollisesti aiheutuvaa haittaa ympäristölle, maataloudelle tai kuluttajalle, vaan lisäksi tarvitaan yhdisteen ominaisuudet ja altistumismäärät huomioivaa riskitarkastelua. Riskien arviointia monimutkaistavat yhdisteiden mahdolliset yhteisvaikutukset ja yhdisteiden hajoamistuotteet, joiden ominaisuudet voivat poiketa paljon alkuperäisen yhdisteen ominaisuuksista. Suomen ympäristökeskuksen yhdessä muiden pohjoismaisten ympäristöviranomaisten ja ympäristöalan tutkijoiden toteuttamassa Cohiba hankkeessa (Control of Hazardous Substances in the Baltic Sea Region) selvitettiin useiden orgaanisten haitta-aineiden kulkeutumisreitit ympäristössä Itämeren alueella, myös Suomessa, mm. substance flow analysis -menetelmällä (Mehtonen 2012). Tämä selvitystyö sisälsi arvion eräiden aineiden kulkeutumisesta jätevedenpuhdistamoilta maatalousmaahan. Puhdistamolietteen lannoitevalmistekäytöstä aiheutuvaa riskiä ympäristöön ja ihmiseen on arvioitu mm. norjalaistutkimuksessa (Eriksen ym. 2009), jonka yleisenä johtopäätöksenä oli, että puhdistamolietteen sisältämistä haitallisista orgaanisista yhdisteistä ja lääkeaineista elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle, ihmiselle ja maaperän ekosysteemiin aiheutuva riski on vähäinen. Tanskassa puhdistamolieteteiden aiheuttamaa kuormitusta lannoituksen myötä maaperään on tutkittu muutamien haitta- sekä lääkeaineiden osalta (DME 2012). Euroopan komissio ja Euroopan yhteinen tutkimuskeskus JRC (Joint Research Centre) on julkaissut muutamia raportteja orgaanisten haitta-aineiden sekä lääkeaineiden pitoisuuksista puhdistamolieteteissä ja maaperässä (EC 2001, Gawlik & Bidoglio 2006, Tawazzi ym. 2012) sekä lieteteiden käytön vaikutuksista maataloudessa (Langenkamp ym. 2001). Yleisesti ottaen puhdistamolieteteiden ei ole raportoitu aiheuttavan merkittäviä negatiivisia vaikutuksia elintarvikeketjussa, mutta esim. bromattujen palonestoaineiden ja perfluorattujen alkyylilyhdisteiden osalta tieto on puutteellista.

Jäteperäisten lannoitevalmisteiden käytön lisääntyessä on tärkeä tunnistaa millaisia riskejä raaka-aineista peräisin olevat orgaaniset kemikaalit voivat aiheuttaa elintarvikeketjussa ja muualla ympäristössä. Tietoa tarvitaan myös lannoitevalmisteita koskevan lainsäädännön kehittämiseen. Suomen tai EU:n lainsäädäntö ei säätele haitallisten orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia orgaanisissa lannoitevalmisteissa. Lannoitevalmisteiden riskejä tarkasteltaessa on tiedostettava, että jäteperäiset lannoitevalmisteet ovat vain yksi ympäristöön ja ihmiseen kohdistuvan kemikaalikuorman lähteistä ja tämän kuormituksen vähentämiseen tulisi pyrkiä kaikilla kemikaalien tuotannon ja käytön tasoilla.

Tämän hankkeen tavoitteena oli selvittää valittujen haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden esiintymistä erilaisia jätemateriaaleja käsittelevien biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä sekä arvioida niiden maatalouskäytöstä aiheutuvaa riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle. Työssä tutkittiin sekä lietemäisiä mädätysjäännöksiä että niistä erotettuja neste- ja kuivajakeita. Mitattujen kemikaalipitoisuuksien perusteella arvioitiin näiden lannoitevalmisteiden mukana peltoon päätyvää kemikaalikuormaa ja verrattiin sitä ilmalaskeuman mukana tulevaan kuormitukseen ja aineiden pitoisuuksiin maatalousmaassa. Elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle aiheutuvaa riskiä arvioitiin kemikaalien mitattujen pitoisuuksien, kemikaalien ominaisuuksien ja kirjallisuustietojen perusteella. Tarkastelun ulkopuolelle jäivät mahdolliset vaikutukset muuhun ympäristöön.

2 Suomalaiset biokaasulaitokset

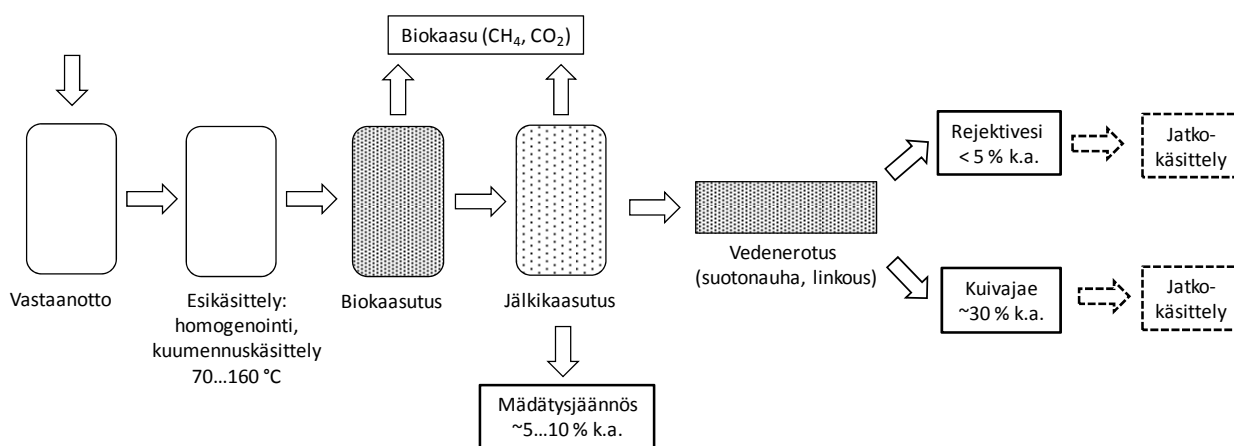
2.1 Biokaasulaitosten määrä Suomessa

Suomessa oli vuonna 2011 toiminnassa 8 keskitettyä biokaasulaitosta, joissa käsiteltiin elintarviketeollisuuden sivutuotteita, kotitalouksien biojätteitä, lantaa ja puhdistamolietteitä erilaisina seoksina (Huttunen & Kuittinen 2011). Pelkästään puhdistamolietteitä käsiteltiin 15 laitoksessa. Näiden lisäksi maatilakohtaisia laitoksia oli 10 kpl, joista muutamat käsitelivät lannan lisäksi elintarviketeollisuuden sivutuotteita tai puhdistamolietteitä. Biokaasulaitoksilla syntyvien käsittelyjäännösten määrästä ja niiden hyödyntämisestä eri käyttökohteissa ei ole olemassa kattavaa tilastoa.

2.2 Tyypillinen biokaasuprosessi

Tyypillinen jättepohjaisia raaka-aineita lannoitevalmisteiksi prosessoiva biokaasuprosessi koostuu esikäsittelyprosesseista, hygienisointiyrksiköstä, biokaasureaktorista ja vedenerotuksesta, minkä lisäksi muodostuville jakeille voidaan tehdä jatkokäsittelyjä (kuva 1). Kaikki tällä hetkellä Suomessa toimivat keskitetyt biokaasulaitokset ovat jatkuvatoimisia, täyssekoitteisia lietemädättäjämoit. Suurin osa reaktoreista toimii mesofiilisella lämpötila-alueella (n. 35 - 40 °C). Muutamassa laitoksessa on käytössä termofiilinen prosessi, joka toimii n. 55 °C lämpötilassa.

Biokaasureaktorista poistuessaan tuote on lietemäistä mädätysjäännöstä (n. 5 - 10 % kuiva-ainetta). Keskitetyissä biokaasulaitoksissa liete yleensä erotetaan mekaanisesti esim. lingolla tai suotonauhapuristimella nestejakeeksi (ns. rejektivesi, <5 % kuiva-ainetta) ja kuivajakeeksi (n. 30 % kuiva-ainetta). Molempia jakeita voidaan edelleen jatkojalostaa erilaisiksi lannoitevalmisteiksi maatalouteen ja viherrakentamiseen tai muiksi ravinnetuotteiksi teollisuuden käyttöön. Viherrakentamisessa tuotteen on oltava yleensä stabiilimpaa kuin maataloudessa, eli käyttökohteessa ei saa enää tapahtua merkittävää hajoamista. Biokaasulaitosten käsittelyjäännöksille tehdäänkin usein jatkokäsittely, kuten kompostointi, jos tuote aiotaan käyttää viherrakentamisessa.



Kuva 1. Tyypillinen lannoitevalmisteita (mädätysjäännös, kuivajae, rejektivesi) jättemateriaaleista tuottavan biokaasulaitoksen prosessi.

2.3 Käsittelyjäännöksen hyödyntäminen maataloudessa

Biokaasulaitosten käsittelyjäännöksiä voidaan hyödyntää maataloudessa lannoitevalmisteina joko sellaisenaan tai jatkokäsittelynä. Lannoitevalmisteita valmistavien biokaasulaitosten käsittelyprosesseista sekä käsittelyjäännösten käsittelystä ja laadusta on säädetty kansallisessa lannoitevalmistelaisissa 539/2006 ja

Maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa lannoitevalmisteista 24/11 sekä EU:n jäsenmaita koskevassa Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksessa 1069/2009/EY (ns. sivutuoteasetus) ja sitä täydentävässä Komission asetuksessa 142/2011/EU. Eläimistä saatavia sivutuotteita käsiteltäessä noudatetaan aina sivutuoteasetuksen vaatimuksia. Kansallinen lainsäädäntö koskee kaikkia raaka-aineita. Lainsäädännön tavoitteena on, että käytettävät lannoitevalmisteet ovat turvallisia, eivätkä aiheuta haittaa tai vaaraa ihmisille, eläimille tai ympäristölle.

Kansallinen lainsäädäntö edellyttää, että lannoitevalmisteena käytettävillä tuotteilla on oltava tyyppinimi. Tässä työssä tutkitut biokaasulaitosten käsittelyjäännökset ovat orgaanisia lannoitevalmisteita. Mädätysjäännös ja siitä erotettu kuivajae luokitellaan maanparannusaineiksi (maanparannusaineena sellaisenaan käytettävä sivutuote, tyyppinimiluokka 3A5) ja rejektivesi orgaaniseksi lannoitteeksi (orgaanisena lannoitteena sellaisenaan käytettävä sivutuote, tyyppinimiluokka 1B4). Kullekin tyyppinimelle on määritetty vaatimuksia, esim. valmistusmenetelmä ja siihen liittyvät vaatimukset, käyttörajoitukset ja/tai ravinteiden ja muiden ominaisuuksien vähimmäispitoisuus. Lisäksi tuotteille on asetettu rajoituksia taudinaiheuttajien enimmäismääristä, epäpuhtauksista ja haitallisten metallien pitoisuuksista. Haitallisten orgaanisten yhdisteiden enimmäispitoisuuksille ei ole toistaiseksi asetettu raja-arvoja sivutuoteasetuksessa tai kansallisessa lainsäädännössä.

Biokaasulaitoksen käsittelyjäännöstä voidaan käyttää lannoitevalmisteena sellaisenaan, samoin kuin siitä erotettua kuivajaeetta riippumatta raaka-aineesta. Rejektivettä voidaan käyttää lannoitevalmisteena sellaisenaan, jos laitoksen raaka-aineet ovat eläin- ja/tai kasviperäisiä. Tämän tutkimuksen käynnistyessä rejektiveden raaka-aineessa sai olla mukana korkeintaan 1 % puhdistamolietettä, jotta sitä sai hyödyntää lannoitevalmisteena (MMM 24/11). Vuonna 2013 puhdistamolietteen sallittu osuus nostettiin 10 %:iin (MMM 7/13).

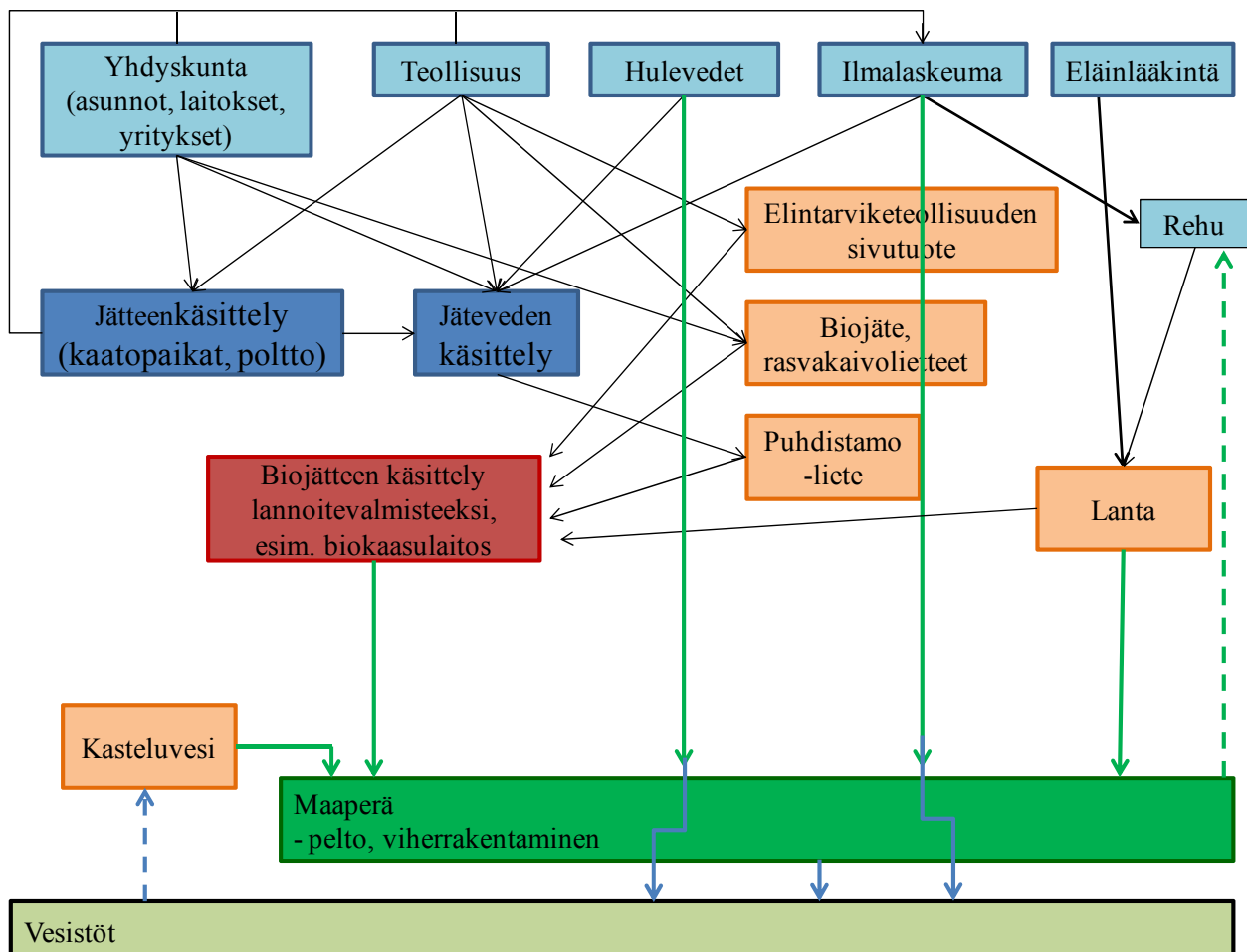
Euroopan yhteisön tasolla on odotettavissa uusia vaatimuksia mm. lietteiden ja biojätteiden käsittelylle. Haitallisten metallien lisäksi tullaan todennäköisesti kiinnittämään jatkossa huomiota entistä enemmän myös orgaanisiin haitta-aineisiin ja taudinaiheuttajiin.

Lannoitevalmisteiden käyttömääriä maataloudessa säätelevät lannoitevalmistelainsäädännön lisäksi maatalouden ympäristötuen sitoumusehdot (Maaseutuvirasto 2009, 2013) ja EU:n nitraattidirektiivin kansallinen implementointi lainsäädäntöön, ns. nitraattiasetus (VN 931/2000). Ympäristötukiehdossa säädetään kasvilajikohtaisista kasveille käyttökelpoisen fosforin ja liukoisen typen lannoitustasoista. Fosforin kohdalla huomioidaan myös pellon fosforitaso ja typen kohdalla maalaji. Nitraattiasetuksessa säädetään lannan mukana levitettävän kokonaistypen enimmäismäärä, mitä sovelletaan myös orgaanisiin lannoitevalmisteisiin. Lannoitevalmistelainsäädännössä rajoitetaan lannoitevalmisteiden mukana pellolle päätyvän kadmiumin määrää. Käyttömäärien rajoitukset voivat koskea vuosittain tai viiden vuoden tasausjaksolla käytettävää määrää. Nitraattiasetuksen ja ympäristötukijärjestelmän muutosten myötä typen ja fosforin sallituille käyttömääriille sekä niiden perusteille on lähitulevaisuudessa tulossa muutoksia.

3 Haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden lähteet ja käyttäytyminen biokaasulaitoksilla

3.1 Haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden lähteet ja reitit ympäristöön

Haitallisilla orgaanisilla yhdisteillä tarkoitetaan tässä raportissa sellaisia hiiltä sisältäviä, ihmisen valmistamia tai ihmistoiminnan tuloksena syntyviä kemikaaleja, joilla on jokin ihmiselle tai ympäristölle haitallinen ominaisuus. Haitallisia orgaanisia yhdisteitä ja lääkeaineita päätyy ympäristöön niiden tuotannon, käytön ja hävityksen seurauksena (kuva 2). Maaperään kemikaaleja kulkeutuu mm. ilmalaskeuman sekä maataloudessa ja viherrakentamisessa käytettyjen lannoitevalmisteiden mukana. Haitallisia yhdisteitä voi esiintyä niin kemiallisissa lannoitteissa, lannassa kuin erilaisista raaka-aineista valmistetuissa kierrätyslannoitevalmisteissa. Kierrätyslannoitteita valmistetaan biokaasu- ja muissa käsittelylaitoksissa, jotka voivat käyttää raaka-aineenaan mm. yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lietettä, yhdyskuntabiojätettä, teollisuuden sivutuotteita, eläinten lantaa tai kasveja. Tässä raportissa tarkastellaan ensisijaisesti biokaasulaitoksissa jätepohjaisista raaka-aineista valmistettuja tuotteita.



Kuva 2. Haitallisten orgaanisten kemikaalien ja lääkeaineiden lähteitä ja reittejä ympäristöön.

Yhdyskuntajätevedenpuhdistamolle päätyy haitallisia aineita teollisuuden ja kotitalouksien jätevesien, kaatopaikkavesien ja hulevesien mukana. Teollisuudessa käytetään lukuisia orgaanisia kemikaaleja, jotka saattavat puutteellisten prosessien tai prosessihäiriöiden vuoksi päästä viemäriin. Myös kotitalouksissa käytetään erilaisia kemikaaleja esimerkiksi siivouksessa ja pyykinpesussa. Lisäksi tuotteista, kuten tekstiileistä ja rakennusmateriaaleista, irtoaa kemikaaleja, jotka tarttuvat huonepölyyn ja päätyvät siivousvesien mukana jätevedenpuhdistamolle samoin kuin pyykinpesun yhteydessä tekstiileistä irtoavat kemikaalit. Muoveissa, eristemateriaaleissa, sähkölaitteissa ja sisustustekstiileissä, esimerkiksi sohvilla, käytetään bromattuja palonsuoja-aineita, kuten polybromattuja difenyyliettereitä (PBDE), heksabromisyklododekaania (HBCD) ja tetrabromibisfenoli A:ta (TBBPA). Perfluorattuja alkyylidisteitä (PFC) käytetään vettä hylkivinä aineina ulkoilutekstiileissä ja puhtaanapitoa helpottavina aineina sisustustekstiileissä. Useat kotona käytettävät muovituotteet sisältävät muovin pehmentimenä käytettävää bis(2-etyyliheksyyli)ftalaattia (DEHP). Lineaarisia alkyylibentseenisulfonaatteja (LAS) käytetään pintaaktiivisuutta alentavina aineina esimerkiksi pesuaineissa. Aineiden ominaisuudet, käyttökohteet ja päästölähteet ympäristöön on esitelty tarkemmin kappaleessa 4.2.

Kaatopaikkavedet johdetaan usein yhdyskuntajätevedenpuhdistamolle. Nämä vedet saattavat sisältää haitallisia aineita, jotka ovat peräisin kaatopaikoille vuosien aikana haudatuista jätteistä. Kaatopaikkavedet voivat sisältää myös aineita, joiden käyttö on nykyään kielletty, tai rajoitettua. Hulevesien mukana jätevedenpuhdistamolle voi päätyä esimerkiksi liikenteestä peräisin olevia haitta-aineita.

Lääkeaineita päätyy jätevesiin ulosteiden ja virtsan mukana sairaaloista ja kotitalouksista. Niitä voi päätyä jätevesiin, biojätejakeisiin ja kaatopaikoille myös lääkkeiden väärän hävitystavan seurauksena.

Monet haitalliset orgaaniset yhdisteet ja lääkeaineet hajoavat vain osittain jätevedenpuhdistusprosessin aikana tai ne saattavat muuntua toisiksi yhdisteiksi. Osa aineista ei hajoa jätevedenpuhdistusprosessin aikana lainkaan. Hajoamattomat tai muuntuneet haitta-aineet päätyvät puhdistetun jäteveden mukana vesistöön tai kiintoaineen mukana lietteeseen tai haihtuvat ilmaan. Erityisesti rasvaliukoiset aineet, joilla on taipumus kiinnittyä partikkeleihin, päätyvät jätevedenpuhdistamon lietteeseen ja sitä kautta biokaasulaitokselle tai muuhun jatkokäsittelyyn.

Suomessa biojätteen käsittelylaitoksiin päätyvä biojäte yleensä erilliskerätään omana jakeenaan. Haitalliset kemikaalit voivat olla peräisin biojätteeseen kuulumattomista tuotteista (paristot, muovit ym.), jotka ovat joutuneet biojätteen joukkoon puutteellisen syntypaikkalajittelun takia. Joillain paikkakunnilla biojäte kerätään yhdessä esim. sekajätteen tai energiajakeen kanssa, ja jakeet erotellaan toisistaan mekaanisesti vasta käsittelylaitoksella. Tällöin on vaarana että biojätejakeeseen siirtyy muusta jätteestä haitallisia kemikaaleja.

Eläinten rehussa mahdollisesti olevat haitalliset yhdisteet voivat päätyä eläinten lantaan. Lantaan voi päätyä myös eläinten lääkinnässä käytettävien lääkeaineiden jäämiä. Lantavarastoihin johdetaan usein myös kotieläintaloudessa käytettävät pesuvedet, jotka voivat sisältää voimakkaita pesukemikaaleja. Suurin osa lannasta käytetään sellaisenaan peltojen lannoitukseen. Lanta voidaan myös käsitellä biokaasu- tai kompostointiprosessissa. Osa eläinten rehussa olevista haitallisista yhdisteistä voi kertyä eläinten rasvakudokseen ja siten niitä voi esiintyä myös elintarvikkeissa ja elintarviketeollisuuden sivutuotteissa. Nämä sivutuotteet ovat moninainen ryhmä, jonka koostumus vaihtelee paljon.

Muita haitallisten yhdisteiden reittejä ympäristöön ovat mm. teollisuuden, liikenteen ja tuotteiden käytön suorat ilmapäästöt ja niistä muodostuva laskeuma maan pinnalle ja vesistöihin, sekä teollisuuden ja yhdyskuntien tai kaatopaikkojen jätevedenpuhdistamoilta vesistöihin johdettava puhdistettu jätevesi, joka voi sisältää kemikaalijäämiä.

Muutamien tässä työssä käsiteltyjen haitallisten orgaanisten yhdisteiden käyttö on kielletty EU:ssa tai maailmanlaajuisesti tai sitä on rajoitettu (PCB, PFOS, osa PBDE-yhdisteistä, NP). EU:ssa kiellettyjä aineita voi kuitenkin tulla Suomeen EU:n ulkopuolelta. Kiellettyjä haitallisia aineita esiintyy edelleen vanhoissa tuotteissa ja niitä voi päätyä jätevedenpuhdistamoille kotitalouksien ja laitosten jätevesien ja kaatopaikkojen suoto- ja valumavesien mukana. Osa kielletyistä aineista on pysyviä ja niitä esiintyy vielä pitkään ympäristössämme.

3.2 Haitalliset orgaaniset yhdisteet ja lääkeaineet biokaasulaitoksilla

Lääkeaineet ja haitalliset orgaaniset yhdisteet sisältävät ominaisuuksiltaan hyvin erilaisia yhdisteitä ja yhdisteryhmiä, jotka käyttäytyvät sekä biohajoavien materiaalien käsittelyprosesseissa että ympäristössä eri tavoin. Biokaasulaitoksilla aineet voivat kulkeutua veden mukana, sitoutua kiintoaineeseen, hajota tai muuntua joko biologisesti tai kemiallisesti tai päätyä biokaasun mukana kaasufaasiin. Aineen hajoaminen biokaasureaktorissa riippuu aineesta tai aineryhmästä, sen ominaisuuksista ja biokaasulaitoksen prosessiparametreista. Myös materiaalin esikäsittelyllä ja prosessointiparametreilla voi olla rooli aineiden hajoamisessa biokaasuprosessin aikana.

Keskeinen tekijä aineen hajoamisessa on ympäristön happipitoisuus. Osa aineista hajoo ainakin jossain määrin biokaasureaktorin hapettomissa oloissa, kun taas toiset aineet pysyvät muuntumattomina. Hapettomissa oloissa voi tapahtua mm. halogenoitujen yhdisteiden (PCB- ja PBDE-yhdisteet) halogeeninpoistoa. Hajoamisen määrä riippuu kuitenkin monista olosuhdetekijöistä ja yhdisteen ominaisuuksista. Hitaasti hajoavat ja rasvaliukoiset kemikaalit sitoutuvat pääosin kiintoaineeseen ja päätyvät vedenerotuksessa kuivajakeeseen. Vastaavasti vesiliukoiset aineet, jotka eivät hajoa prosessissa, päätyvät osin nestejakeeseen. Aerobisesti hajoavat aineet voivat hajota esi- tai jälkikäsittelyissä, kuten jälkikompostoinnissa. Kappaleessa 4.2.2 tarkastellaan yhdisteryhmäkohtaisesti aineiden käyttäytymistä erilaisissa olosuhteissa.

4 Aineisto ja menetelmät

4.1 Kirjallisuuskatsaus

Työssä tehtiin kirjallisuuskatsaus, jossa selvitettiin eri maissa mitattuja haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden pitoisuuksia lietteistä ja biokaasulaitosten käsittelyjäännöksistä sekä niiden haitallisuutta ja muita ominaisuuksia (taulukot 1 - 3, liitteet 1 - 3). Näitä tietoja hyödynnettiin tutkittavien yhdisteiden valinnassa ja niiden elintarvikkeille aiheuttaman riskin arvioinnissa. Lisäksi selvitettiin eri maiden lainsäädännössä annetut raja-arvot lietteiden ja biokaasulaitosten lopputuotteiden haitallisille orgaanisille yhdisteille sekä EU:ssa tehty, näiden tuotteiden kemikaalijäämiin liittyvät, riskinarvioinnit. Kirjallisuudesta haettiin tietoja myös maataloudessa käytettävien kemiallisten lannoitteiden ja lannan sisältämistä lääkeaineiden ja haitallisten orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksista.

4.2 Tutkitut aineet

4.2.1 Tutkittujen yhdisteiden valinta

Haitalliset orgaaniset yhdisteet

Tutkittavat haitalliset orgaaniset yhdisteet valittiin asiantuntija-arvioiden perusteella (mm. Langenkamp ym. 2001) ottaen huomioon mm. aineiden esiintyminen jätevesissä ja biolietteisissä, aineiden pysyvyys ja kertyminen elintarvikkeisiin sekä aineiden haitallisuus ihmisille ja eläimille. Valintaan vaikutti myös riittävän tarkan analyysimenetelmän saatavuus kaupallisissa laboratorioissa ko. aineille. Tutkitut yhdisteryhmät, niiden ominaisuuksia sekä esimerkkejä niiden käyttökohteista ja päästölähteistä on esitetty taulukossa 1. Liitteessä 4 on esitetty näihin yhdisteryhmiin kuuluneet analysoidut yhdisteet, niiden CAS-numerot ja yhdisteiden määrittämisrajat käsittelyjäännösten analyysissa.

Taulukko 1. Tutkitut haitalliset orgaaniset kemikaaliryhmät, niiden tärkeimmät fysikaalis-kemialliset ominaisuudet ja myrkyllisyys nisäkkäille sekä käyttökohteet ja päästölähteet.

Aineryhmä	Pysyvyys (puoliintumisaika maaperässä; vrk)	log K _{ow}	Myrkyllisyys nisäkkäille	Vesiliukoisuus (20 °C)	Käyttökohteet ja päästölähteet
Polyklooratut dibentso- <i>p</i> -dioksiinit ja furaanit, "dioksiinit" (PCDD/F)	Erittäin hitaasti hajoava 6 250–100 000 ¹	4,7 - 8,2 ²	Biokertyviä, aiheuttaa kehityshäiriöitä, syöpävaarallinen	Hyvin niukka-liukoinen 0,004 - 0,32 ng/l (20 ng/l) ²	Ei valmisteta teollisesti. Dioksiineja muodostuu mm. palamisessa ja eräissä teollisuuden prosesseissa
Polyklooratut bifenyylit (PCB)	Erittäin hitaasti hajoava 1 100–14 000 ¹	4,5 - yli 8,0 ²	Biokertyviä, aiheuttaa kehityshäiriöitä, syöpävaarallinen	Hyvin niukka-liukoinen 0,003 - 0,4 ng/l ²	Elektroniikkateollisuus, maalit, liuottimet ³
Polybromatut difenyyleetterit (PBDE)	Hitaasti–erittäin hitaasti hajoava 130 – yli 700 ⁴	5,9 -8,0 ²	Kehityshäiriöt, häiritsee lisääntymistä, hermostolliset häiriöt, syöpävaarallinen, maksalle ja kilpirauhaselle haitallinen	Hyvin niukka-liukoinen alle 0,1 - 13,3 µg/l ²	Palonsuoja-aine, muovit, elektroniikkateollisuus, sisustustekstiilit, polyuretaanivahto ³
Heksabromosyklododekaani (HBCD)	Kohtalaisen nopeasti–kohtalaisen hitaasti hajoava 9 (hapeton maa) - 63 (hapellinen maa) ⁵	6,6	Kehityshäiriöitä, häiritsee lisääntymistä, neurologisia vaikutuksia, haittavaikutuksia maksaan ja kilpirauhaseseen	Hyvin niukka-liukoinen 3,4 - 66 µg/l	Palonsuoja-aine, eriste- ja pakkausmateriaalit (styrox), muovit ³

Tetrabromobisfenoli A (TBBPA)	Kohtalaisen hitaasti -hitaasti hajoava hapellinen maa 58 - 110 ⁵ hapeton maa 340 - 600	4,5 - 9,7	Vaikutuksia kilpirauhasen toimintaan, maksaan ja vasta-aineiden muodostumiseen, neurologisia vaikutuksia	Niukkaliukoinen 0,7 - 4 mg/l ⁶	Palonsuoja-aine, elektroniikkatuotteet, epoksihartsit
Polyaromaattiset hiilivedyt (PAH)	Nopeasti – erittäin hitaasti hajoava 2 - 535 ^{7,8}	3,4 - 7,4	Syöpävaarallisia, mutageenisia,	Liukeneva – hyvin niukka-liukoinen 0,14 - 34000 µg/l ⁷	Öljyt ja muut petrokemian tuotteet. PAH-yhdisteitä muodostuu mm. palamisessa ja ruuanvalmistuksessa (paistaminen, savustus)
Perfluoratut alkyylidisteet (PFC)	Erittäin hitaasti hajoava. PFOS:n hajoamisnopeutta ei määritetty.	Ei voi määrittää ¹⁵	Biokertyviä, kehityshäiriöt, syöpävaarallinen, haitallinen maksalle ja munuaisille	Hyvin liukeneva 3,4 - 9,5 g/l (PFOA) ^{6,9} liukeneva 0,6 g/l (PFOS) ^{6,9}	Tekstiilit, sammuusvaahdot, teollisuus- ja kuluttajakemikaalit (mm. teflonin valmistus) ³
Nonyylifenolietoksyylit ja nonyylifenolit (NPEO, NP)	Nopeasti – kohtalaisen hitaasti hajoava 3 - 50 (-90) ¹⁰	Ei voi määrittää ¹⁵	Aineenvaihdunnan häiriöt, kehityshäiriöt, hormonihäiritsijä	Niukkaliukoinen 5 mg/l	Pesu- ja puhdistusaineet, maalit ja painovärit ym. tekniset tuotteet ³
Di(2-etyliheksyyli)ftalaatti (DEHP)	Kohtalaisen – erittäin hitaasti hajoava 58 - 400 ¹¹	4,8 - 9,6 (7,5) ¹²	Syöpävaarallinen, hormonihäiritsijä,	Niukkaliukoinen – hyvin niukka-liukoinen 0,003 - 1,3 mg/l (0,003 mg/l) ¹²	Käyttö muovien pehmentimenä
Lineaariset alkyylibentseenisulfonaatit (LAS)	Nopeasti – kohtalaisen hitaasti hajoava 13–33 ¹³	2,0 - 2,5	Hormonihäiritsijä	Hyvin niukka-liukoinen 0,04 mg/l ⁹	Pesu- ja puhdistusaineet,
AOX ¹⁴	Ei voi määrittää	Ei voi määrittää	Ei voi määrittää	Ei voi määrittää	Lukuisia eri yhdisteitä ja päästölähteitä

¹ Sinkkonen & Paasivirta 2000

² Paljon bromia tai klooria sisältävien molekyyliden log K_{ow} arvo on suurempi ja vesiliukoisuus alhaisempi kuin vähän bromia tai klooria sisältävien molekyyliden.

³ Aineiden tai osan niistä käyttö on kielletty tai niiden käyttöä on rajoitettu. HBCD lisättiin Tukholman sopimuksen kiellettyjen aineiden listalle keuhkokuumeen, ja sen käytöstä luovutaan 5–10 vuoden kuluessa.

⁴ Kymmenen bromiatomia sisältävän BDE-209:n hajoamista maaperässä ei ole kyetty osoittamaan (Nyholm ym. 2010).

⁵ Davis ym. 2005

⁶ Riippuu ympäristön pH:sta.

⁷ Pienimolekyyliset PAH-yhdisteet ovat vesiliukoisempia ja nopeammin maaperässä hajoavia kuin suurimolekyyliset.

⁸ Park ym. 1990, Wild ym. 1990, Wild & Jones 1993, Doick ym. 2005

⁹ Vesiliukoisuutta ei voi määrittää, dispersoitava, aine sekoittuu pieniksi pisaroiksi toisen aineen joukkoon.

¹⁰ Sjöström ym. 2008

¹¹ Roslev ym. 1998, Madsen ym. 1999

¹² DEHP:n taipumus muodostaa kolloideja veden kanssa selittää sen laajan log K_{ow}:n ja vesiliukoisuuden vaihteluvälin. Suluissa annettu tyypillinen arvo.

¹³ de Wolf & Feijtel 1998, Ying 2006.

¹⁴ AOX koostuu suuresta määrästä erilaisia yhdisteitä, joten sen ominaisuuksia ei voi määrittää.

¹⁵ PFC- ja NP+NPEO-yhdisteiden log K_{ow}-arvo riippuu ympäristön happamuudesta, joten sillä voi olla hyvin laaja vaihteluväli.

Lääkeaineet

Tutkittaviksi lääkeaineiksi valittiin Suomessa yleisimmin käytettyjä lääkeaineita ja lisäksi sellaisia aineita, jotka ovat haitallisia ja mahdollisesti kertyvät lietteisiin (Vieno 2007, SLT 2011). Tutkitut lääkeaineet ja niiden käyttötarkoitus on esitetty taulukossa 2 ja kemialliset ominaisuudet sekä tiedossa olevat haittavaikutukset lisäliitteisiin liitteessä 1.

Taulukko 2. Tutkitut lääkeaineet, niiden CAS numero, käyttömäärä Suomessa ja käyttötarkoitus. DDD = Lääkekulutuksen vuorokausiannoksina (defined daily dose) suhteutettu väestöön ja aikaan (DDD/1000 as/vrk) (SLT 2011).

Lääkeaine	Käyttömäärä Suomessa 2010 (DDD/1000 as/vrk)	Käyttötarkoitus
Atenololi ¹	3,54	Selektiivinen beetasalpaaja
Betsafibraatti ¹	0,10	Veren kolesterolin- ja triglyseridipitoisuutta vähentävä lääke
Diklofenaakki ^{1,2}	5,49	Tulehduskipulääke tabletteina, lihassärkyyn voiteena
Erytromysiini ¹	0,08	Antibiootti, joka muistuttaa antimikrobiaalisesti läheisesti penisilliiniä. Käytetään usein virtsatieinfektioissa.
Estradioli ¹	19,33	Estrogeenihormoni, ehkäisy ja vaihdevuosisivait
Estrioli (E3) ¹	7,00	Estrogeenihormoni, käyttö vaihdevuosisivaitoihin
Etinyyliestradioli (EE2) ¹	1,58 ³	Synteettinen hormoni, ehkäisy
Flubendatsoli ²	-	Loislääke
Ibuprofeeni ^{1,2}	48,01	Tulehduskipulääke
Karbamatsepiini ^{1,2}		Antiepileptinen lääke. Käyttö epilepsian, kolmoishermostörynnä ja mielialahäiriöiden hoidossa.
Ketoprofeeni ¹	2,05	Tulehduskipulääke
Klofibraatti ¹	0,65 ⁴	Veren kolesterolin- ja triglyseridipitoisuutta vähentävä lääke
Metoprololi ^{1,2}	16,07	Selektiivinen beetasalpaaja
Naprokseeni ¹	6,35	Tulehduskipulääke
Noretisteroni ¹	0,43	Progesteronihormoni, käyttö ehkäisyssä ja vaihdevuosisivaitoissa
Norfloksasiini ¹	0,11	Laajakirjoinen antibiootti (fluorokinololi antibiootti) sekä gram- että gram+ -bakteereille
Propyfenatsoni ¹	-	Synteettinen fenatsonijohdannainen, kipulääke
Simvastatiini ¹	59,19	Veren kolesterolin- ja triglyseridipitoisuutta vähentävä lääke
Siprofloksasiini ^{1,2}	0,65	Laajakirjoinen antibiootti (fluorokinololi antibiootti) esim. hengitystietulehduksiin.
Sitalopraami ¹	17,49	Mielialalääke masennukseen ja paniikkihäiriöihin
Sotaloli ¹	0,81	Ei-selektiivinen beetasalpaaja
Sulfadiatsiini ²	3,3	Ripuliin käytetty antibiootti
Sulfametoksatsoli ¹	0,07	Bakteriostaattinen antibiootti, jota käytetään varsinkin hengitystie- ja virtsatieinfektioissa (sulfat).
Tetrasykliinit ¹	4,29	Ryhmä synteettisiä laajakirjoisia antibiootteja
Tylosiini ²	-	Eläinten ripuliin käytettävä antibiootti

¹mukana analysoitavissa yhdisteissä 2010-2011

²mukana analysoitavissa yhdisteissä 2012

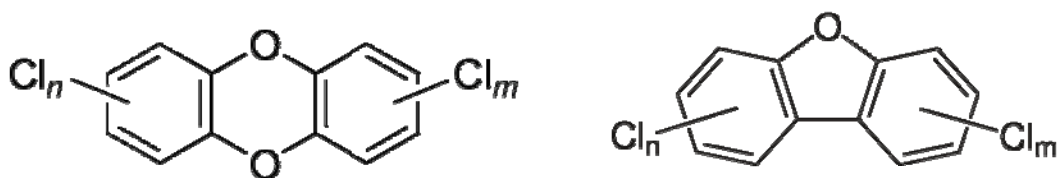
³ryhmä muut estrogeenit

⁴ryhmä fibraatit

4.2.2 Tutkittujen yhdisteiden ominaisuudet

Dioksiinit (PCDD/F, polyklooratut dibentso-p-dioksiinit ja -furaanit, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans)

Polyklooratut dibentso-p-dioksiinit (PCDD) ja -furaanit (PCDF) ovat kolmirenkaisia tasomaisia yhdisteitä, joissa osa renkaiden vetyatomeista on korvautunut klooriatomeilla (kuva 3). Tässä raportissa aineista käytetään nimeä dioksiinit. Dioksiineja on yhteensä 210 erilaista yhdistettä eli kongeneeria, jotka eroavat toisistaan klooriatomien lukumäärän ja sijainnin perusteella.



Kuva 3. Polykloorattu dibentso-p-dioksiini (PCDD; vasemmalla) ja polykloorattu dibenzofuraani (PCDF; oikealla). Aineista käytetään tässä työssä nimitystä dioksiinit.

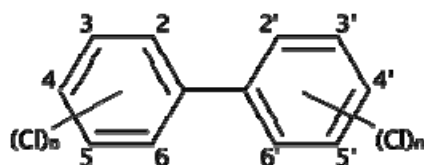
Dioksiineja ei ole koskaan valmistettu mitään tarkoitusta varten. Dioksiineja syntyy mm. biomassan epätäydellisessä palamisessa. Niitä voi syntyä myös liikenteessä, sementti- ja metalliteollisuudessa sekä eräissä selluloosan valkaisuprosesseissa. Dioksiinien päästöt ympäristöön ovat vähentyneet mm. erilaisten teollisuusprosessien ja polttotekniikoiden parantumisen ja selluteollisuuden valkaisuprosessien muutosten seurauksena. Dioksiinit ovat pysyviä yhdisteitä (puoliintumisaika maaperässä kongeneerista ja olosuhteista riippuen 6250 - 100 000 vrk) ja päästöjen pienenemisestä huolimatta dioksiineja esiintyy edelleen ympäristössämme. Dioksiinit kertyvät ravintoketjussa.

Dioksiinit ovat hyvin rasvaliukoisia ($\log K_{ow} > 8$) ja veteen erittäin niukkaliukoisia (0,004 - 0,32 ng/l). Dioksiinit eivät juuri hajoa tai muunnu biokaasureaktorin hapettomissa oloissa. Dioksiinien puoliintumisaika ihmisessä vaihtelee yhdisteittäin noin yhdestä vuodesta yli kymmeneen vuoteen (Milbrath ym. 2009). Pitkän puoliintumisaajan vuoksi dioksiinit kertyvät ihmisen elimistöön. Dioksiinit ovat nisäkkäille myrkyllisiä, ne voivat aiheuttaa syöpää ja häiritä lisääntymistä sekä immuunijärjestelmän toimintaa. Kasvien kyky ottaa dioksiineja maaperästä juurillaan on vähäistä, mutta dioksiinit voivat kertyä eläimiin ja sitä kautta eläinperäisiin elintarvikkeisiin.

Eri materiaalien dioksiinipitoisuus ilmaistaan yleensä käyttäen myrkyllisyysyksikköjä, ns. TEQ-arvoja (Toxicity Equivalent). Kullekin kongeneerille on määrätty myrkyllisyyskerroin (TEF, Toxicity Equivalent Factor), jonka avulla kyseisen kongeneerin myrkyllisyys suhteutetaan myrkyllisimpään dioksiinikongeneeriin, 2,3,7,8-TCDD:iin. Kunkin kongeneerin pitoisuus kerrotaan kongeneeria vastaavalla TEF-arvolla. Näin saatujen tulosten summana saadaan näytteen dioksiinipitoisuus ilmaistuna TEQ:na. TEQ-arvot siis kuvastavat dioksiinien myrkyvaikutusta, eivätkä niiden todellista pitoisuutta. Tässä työssä esitetyt tutkittujen näytteiden dioksiinipitoisuudet on esitetty WHO:n vuoden 2005 myrkyllisyyskvivalentteina (2005 WHO-TEQ, Van den Berg ym. 2006). Dioksiinien summapitoisuuksia laskettaessa voidaan käyttää myös muita TEQ-arvoja (N-TEQ, I-TEQ, WHO-TEQ [1998]), jotka kaikki antavat hieman erilaisia tuloksia. Kirjallisuudesta saadut tulokset on saatettu laskea eri laskentatavoilla, mutta tällä seikalla ei ole oleellista merkitystä tuloksia vertailtaessa.

Polyklooratut bifenyylit (PCB, polychlorinated biphenyls)

Polyklooratut bifenyylit (PCB) on yhdisteryhmä, joka koostuu 209 toistensa kaltaisesta yhdisteestä, jossa 2 - 10 klooriatomia on kiinnittynyt kahden bentseenirenkaan muodostamaan runkoon (kuva 4). PCB:itä on käytetty mm. hydraulinesteissä, liuottimissa ja erilaisissa elektroniikkateollisuuden tuotteissa. Nykyään PCB:den käyttö on maailmanlaajuisesti kielletty Tukholman sopimuksella, joka on toimeenpantu asetuksella 850/2004/EY. PCB-yhdisteitä on edelleen vanhoissa sähkö- ja hydraulikkalaitteissa, mistä niitä voi edelleen päästä ympäristöön. PCB-yhdisteet ovat erittäin pysyviä yhdisteitä (puoliintumisaika maaperässä yhdisteestä ja olosuhteista riippuen 1100 - 14 000 vrk), ja käyttökiellosta huolimatta niitä esiintyy edelleen ympäristössämme.



Kuva 4. Polykloorattu bifenyylit (PCB).

PCB-yhdisteet ovat rasvaliukoisia ($\log K_{ow} = 4,5 - 8$) ja veteen erittäin niukkaliukoisia (0,003 - 0,4 ng/l). Ne ovat varsin pysyviä, mutta hapettomissa oloissa, kuten biokaasureaktorissa, voi tapahtua PCB-yhdisteiden kloorinpoistoa. Näin syntyneet vähemmän klooratut PCB-molekyylit voivat edelleen hajota hapellisissa oloissa (Field & Sierra-Alvarez 2008). PCB:den puoliintumisaika ihmisen elimistössä vaihtelee yhdisteittäin alle vuodesta jopa 70 vuoteen (Milbrath ym. 2009). Pitkän puoliintumisaajan vuoksi PCB-yhdisteillä on taipumus kertyä ihmisen elimistöön. PCB:t voivat aiheuttaa syöpää, kehitysvauriota ja immuunijärjestelmän häiriöitä ja vaurioittaa mm. maksaa ja munuaisia. Kasvit ottavat vain vähäisiä määriä PCB-yhdisteitä maaperästä juurillaan, mutta ne voivat kertyä eläinperäisiin elintarvikkeisiin.

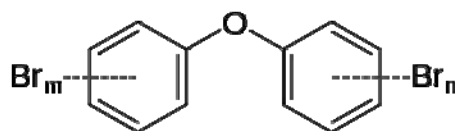
Dioksiinien kaltaisille PCB-yhdisteille (dl-PCB) on laskettu TEF-arvot ja PCB-yhdisteiden tulokset voi esittää dioksiinien tavoin TEQ-arvoina. Tällaisia dl-PCB on olemassa 12 kappaletta. Tässä työssä on mitattu seitsemän ns. indikaattorikongeneerin (PCB-28/31, -52, -101, -153, -118, -138, -180) pitoisuudet.

Bromatut palonsuoja-aineet (BFR, brominated flame retardants)

Bromattuja palonsuoja-aineita (Brominated Flame Retardants, BFR) käytetään palamista hidastavina aineina mm. muoveissa, rakennusmateriaaleissa, elektroniikkateollisuudessa ja tekstiileissä. Tärkeimpiä yhdisteitä ovat polybromatut difenyylietterit (PBDE), polybromatut bifenyylit (PBB), tetrabromibisfenoli A (TBBPA) ja heksabromisyklododekaani (HBCD). Elektroniikka- ja sähkölaitteet ovat suurin bromattujen palonsuoja-aineiden käyttökohde. Erilaiset bromatut palonsuoja-aineet eroavat merkittävästi toisistaan mm. pysyvyyden, ympäristökäyttämisen ja elintarvikkeisiin kertymisen osalta. Bromatuista palonsuoja-aineista eniten käytetään maailmassa TBBPA:ta.

Polybromattu difenyylietteri PBDE

Polybromatuissa difenyyliettereissä (PBDE) on kahteen eetterisillalla toisiinsa kiinnittyneeseen bentseenirenkaaseen tarttunut kahdesta kymmeneen bromiatomia (kuva 5). PBDE:n ryhmään kuuluu yhteensä 209 yhdistettä, jotka eroavat toisistaan bromiatomien lukumäärän ja sijainnin perusteella. Osa PBDE-yhdisteistä hajoaa maaperässä hapellisissa oloissa, mutta kymmenbromattu BDE-209 on ympäristössä erittäin pysyvä (Nyholm ym. 2010). Ympäristössä sekä eläinten ja ihmisen elimistössä voi jossain määrin tapahtua myös PBDE-yhdisteiden brominpoistoa ja muuta muuntautumista. Myös yhdisteiden hajoamista valon vaikutuksesta esiintyy ympäristössä (Shih & Wang 2009). Hajoamisen lopputuloksena voi olla vähemmän bromattuja BDE-yhdisteitä (Gerecke ym. 2005) ja muita muuntumistuotteita.



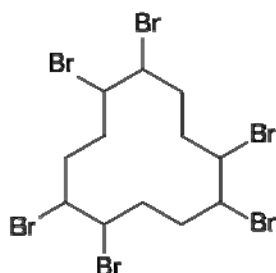
Kuva 5. Polybromattu difenyylietteri (PBDE).

Viisi- ja kahdeksan bromiatomia sisältävien PBDE-yhdisteiden käyttö on kielletty EU:ssa (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2003/11/EY). Kymmenen bromiatomia sisältävän BDE-209:n käyttö on edelleen sallittua, mutta sen käyttöä elektronisissa laitteissa on rajoitettu EU:n alueella (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivit 2002/95/EY, 2011/65/EU). Teollisuus on lisäksi vapaaehtoisesti pyrkinyt eroon BDE-209:n käytöstä mm. Yhdysvalloissa (VECAP 2008). Pysyvyytensä vuoksi näitä aineita esiintyy edelleen ympäristössämme.

PBDE-yhdisteet ovat rasvaliukoisia ($\log K_{ow} 5,9 - 8,3$), veteen niukkaliukoisia (0,1 - 13 µg/l), biokertyviä ja ympäristössä hitaasti hajoavia. Ne häiritsevät mm. maksan, kilpirauhasen ja hormonien toimintaa ja saattavat aiheuttaa syöpää. Ympäristössä yleisesti esiintyvän BDE-209:n kertyminen elimistöön, siirtyminen maasta useisiin kasveihin, kertyminen rasvakudokseen ja myrkyllisyysvaikutukset ovat alhaisempia kuin useilla muilla PBDE-yhdisteillä, erityisesti BDE-47:llä ja BDE -99:llä (EFSA 2011a).

PBDE-yhdisteet voivat jossain määrin hajota jätevedenpuhdistamolla mm. biologisen typen ja fosforin poiston yhteydessä (De la Torre ym. 2011). Hapettomissa oloissa, kuten biokaasureaktorissa voi tapahtua

PBDE-yhdisteiden brominpoistoa. Hajoamisnopeudessa on yhdistekohtaisia eroja (Shin ym. 2010). PBDE-aineet voivat jossain määrin kertyä maaperästä kasveihin (Vrkošlavová ym. 2010, Huang ym. 2011). Niillä on myös voimakas taipumus kertyä rasvakudokseen ja eläinperäisiin elintarvikkeisiin (Kierkegaard ym. 2007, Kierkegaard ym. 2009).

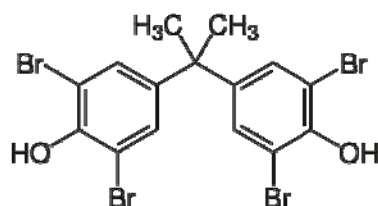


Kuva 6. Heksabromisyklododekaani (HBCD).

Heksabromisyklododekaanissa (HBCD) 12-hiiliseen rengasyhdisteeseen on kiinnittynyt kuusi bromiatomia (kuva 6). HBCD:n tekninen valmiste koostuu kolmesta eri stereoisomeerista (α , β - ja γ -HBCD). Myös δ - and ϵ -HBCD:tä esiintyy, mutta niiden osuus teknisessä HBCD-valmisteessa on varsin pieni. HBCD:tä käytetään mm. rakennusten eriste- ja pakkausmateriaaleissa (styrox-muovi) ja tekstiileissä. HBCD on rasvaliukoinen ($\log K_{ow}$ 6,6) ja veteen hyvin niukkaliukoinen (3,4 - 66 $\mu\text{g/l}$). Ominaisuudet vaihtelevat eri stereoisomeerien välillä. Maaperässä HBCD:n puoliintumisaika vaihtelee 9:stä (hapetomaa) 63 vrk:een (hapellinen maa) (Davis 2005), mutta hitaampaakin hajoamista on todettu (Li 2011). HBCD vaikuttaa mm. maksan, kilpirauhasen, immuunijärjestelmän ja hermoston toimintaan sekä lisääntymiseen.

Pysyviä orgaanisia yhdisteitä rajoittavaan Tukholman sopimukseen liittyvä kokous päätti palonestoaine heksabromisyklododekaanin (HBCD) kieltämisestä maailmanlaajuisesti keväällä 2013. HBCD:n valmistusta, vientiä, tuontia ja käyttöä rajoitetaan niin, että käyttö sallitaan vielä 5 - 10 vuoden ajan rakennusten polystyreenieristeiden (EPS- ja XPS) palonsuojaukseen, minkä aikana korvaava kemiallinen palonsuojajaine tulee markkinoille. Sen jälkeen HBCD kielletään täysin.

HBCD voi hajota hapettomissa oloissa, esim. biokaasureaktorissa, mutta eri stereoisomeerien hajoamisnopeudessa on merkittäviä eroja (Gerecke ym. 2006). HBCD voi jossain määrin kertyä maaperästä kasveihin (Li ym. 2011). HBCD voi kertyä myös rasvakudokseen ja eläinperäisiin elintarvikkeisiin, mutta tässä on isomeerikohtaisia eroja.



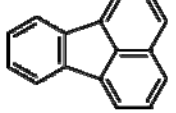
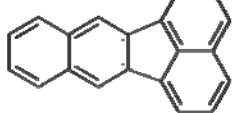
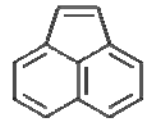
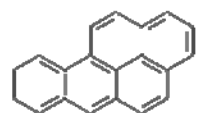
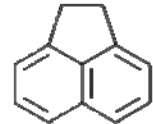
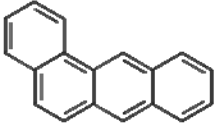
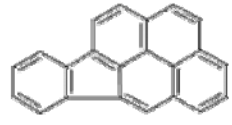
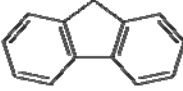
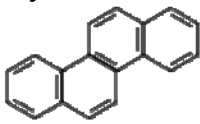
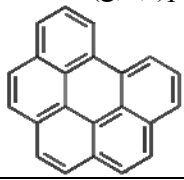
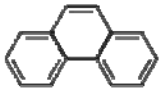
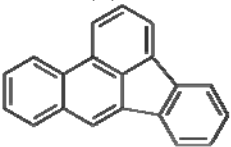
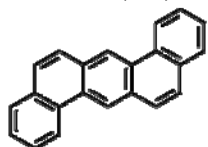
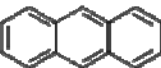
Kuva 7. Tetrabromobisfenoli A (TBBPA).

Tetrabromibisfenoli A (TBBPA) on bisfenoli A:n bromia sisältävä johdannainen (kuva 7). TBBPA:tä käytetään esimerkiksi elektroniikkateollisuudessa. TBBPA on rasvaliukoinen ($\log K_{ow}$ 4,5 - 9,7 ja veteen niukkaliukoinen 0,7 - 1,4 mg/l). TBBPA:n vesi- ja rasvaliukoisuudet riippuvat mm. ympäristön pH:sta. TBBPA:lla saattaa olla vaikutuksia kilpirauhasen toimintaan.

Maassa, johon oli lisätty jätevedenpuhdistamolietettä tai biokaasulaitoksen käsittelyjäännöstä, TBBPA:n puoliintumisaika oli hapellisissa oloissa 58 - 110 vrk ja hapettomissa oloissa 340 - 600 vrk (Nyholm ym. 2010). TBBPA voi hajota hapettomissa oloissa, kuten biokaasureaktorissa (Gerecke ym. 2006). Li ym. (2011) mukaan TBBPA voi jossain määrin kertyä maaperästä kasveihin, mutta Sjödin ym. (2003) mukaan

TBBPA:ta ei kuitenkaan ole todettu elintarvikkeissa. TBBPA:n puoliintumisaika ihmisessä on noin kaksi vuorokautta (Sjodin ym. 2003).

Polyaromaattisen hiilivedyt (PAH, polyaromatic hydrocarbons)

Naftaleeni 	Fluoranteeni 	Bentso(k)fluoranteeni 
Asenaftyleeni 	Pyreeni 	Bentso(a)pyreeni 
Asetnafteeni 	Bentso(a)antraseeni 	Indeno(1,2,3-c,d)pyreeni 
Fluoreeni 	Kryseeni 	Bentso(g,h,i)peryleeni 
Fenantreeni 	Bentso(b)fluoranteeni 	Dibentso(a,h)antraseeni 
Antraseeni 		

Kuva 8. Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston (EPA) priorisoimat PAH-yhdisteet.

Polyaromaattiset hiilivedyt (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH) on suuri ryhmä aineita, jotka koostuvat aromaattisista hiilirenkaista. Yhdisteessä voi olla kahdesta (naftaleeni) kymmeneen (ovaleeni) rengasta. Kuvaan 8 on koottu tärkeimpien PAH-yhdisteiden rakennekaavat. PAH-yhdisteitä esiintyy mm. öljyissä, kivihiilessä ja tervoissa. Niitä syntyy ja vapautuu ilmakehään palamisprosesseissa. PAH-yhdisteitä muodostuu myös ruuanvalmistuksessa, erityisesti paistamisessa ja savustuksessa.

PAH-yhdisteet ovat varsin rasvaliukoisia ($\log K_{ow}$ 3,3 - 7,36). PAH-yhdisteiden vesiliukoisuudessa on suuria yhdistekohtaisia eroja (0,14 - 34 000 $\mu\text{g/l}$). PAH-yhdisteillä on lukuisia haitallisia ominaisuuksia, ne voivat aiheuttaa syöpää tai sikiövaurioita ja vahingoittaa DNA:ta. Eri tutkimuksissa määritetään usein Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston (EPA) priorisoimat 16 eri PAH-yhdistettä, jotka on arvioitu ihmiselle ja ympäristölle haitallisimmaksi (kuva 8).

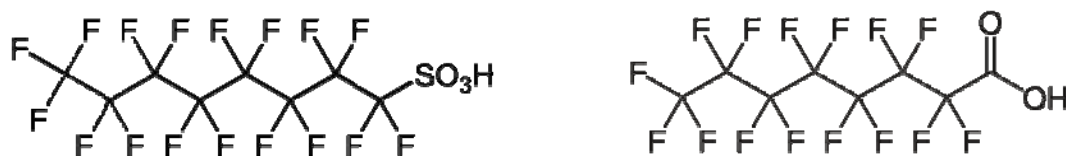
PAH-yhdisteet hajoavat jossain määrin hapellisissa oloissa esimerkiksi aktiivilieteprosessissa (Zheng ym. 2007) sekä hapettomissa oloissa esimerkiksi biokaasuprosessissa (Bernal-Martinez ym. 2009). Maaperässä hapellisissa oloissa PAH-yhdisteiden puoliintumisaika vaihtelee 2 - 535 vrk (Doick ym. 2005, Park

ym. 1990, Wild ym. 1990, Wild & Jones 1993), mutta huomattavasti pidempiäkin puoliintumisaikoja on mitattu (2,7 - 38 vuotta, Doick ym. 2005). Pitkät puoliintumisaajat saattavat osittain johtua siitä, että aineiden biosaatavuus heikkenee ja hajoamisnopeus hidastuu niiden tarttuessa kiinni maaperän hiukkasiin. Sama ominaisuus todennäköisesti pätee useisiin muihinkin orgaanisiin haitta-aineisiin. Suurimolekyyliset molekyylit ovat hitaammin hajoavia kuin pienimolekyyliset.

Rasvaliukoisuudesta huolimatta PAH-yhdisteillä ei ole erityistä taipumusta kertyä eläinperäisiin elintarvikkeisiin, mutta tässä on eläin- ja yhdistekohtaisia eroja. PAH-yhdisteet voivat jossain määrin kertyä maaperästä kasveihin (Kulhánek ym. 2005).

Perfluoratut alkyyliyhdisteet (PFC, perfluorinated alkyl compounds)

Perfluoratuissa alkyyliyhdisteissä (Perfluorinated Alkyl Compounds PFC) on tavallisimmin 8 - 12 hiiliatomia sisältävä fluorattu hiiliketju, johon on liittynyt joko sulfonyyliryhmä ($-\text{SO}_2\text{OH}$) tai karbonyyliryhmä ($-\text{COOH}$). Myös lyhytketjuisempia PFC-yhdisteitä (4 - 7 hiiliatomia) esiintyy. Yleisimmin käytettyjä PFC-yhdisteitä ovat olleet perfluori-oktanosulfonaatti (PFOS) ja perfluori-oktaanihappo (PFOA) (kuva 9). Aineita käytetään mm. tekstiileissä ja paperituotteissa vettä hylkivinä aineina sekä sammutusvaahtoina. Likaa hylkivien tekstiilien, vettä hylkivien vaatteiden ja vesipohjaisten sammutusaineiden valmistus ja käyttö ovat tärkeitä PFOS-päästölähteitä ympäristöön (Paul ym. 2009). PFC-yhdisteet ovat vesiliukoisia, niiden vesiliukoisuudet vaihtelevat yhdisteittäin ja ympäristöolosuhteiden mukaan (taulukko 1), minkä vuoksi niille ei voi määrittää $\log K_{ow}$ -arvoa. PFC-yhdisteet ovat ympäristössä erittäin pysyviä (Saez ym. 2008, Kunacheva ym. 2011). PFOS:n ja PFOA:n puoliintumisaika ihmisessä on melko pitkä, noin neljä vuotta, joten ne voivat kertyä ihmisen elimistöön. PFC-yhdisteet voivat aiheuttaa maksavaurioita ja kehityshäiriöitä sekä häiritä hormonien toimintaa.



Kuva 9. Kaksi yleisesti ympäristössä esiintyvää PFC-yhdistettä: perfluori-oktaanisulfonaatti (PFOS; vasemmalla) ja perfluori-oktaanihappo (PFOA; oikealla).

PFOS:n käyttöä on nykyään voimakkaasti rajoitettu kansainvälisellä Tukholman sopimuksella. PFOS:ia on eri käyttötarkoituksissa korvattu muilla PFC-yhdisteillä kuten perfluoributaanisulfonaatilla (PFBS), perfluoriheksaanihapolla (PFHxA), perfluoritelomeerisulfonaatilla ja perfluritelomeerialkoholeilla. Nämä aineet ovat yleensä helpommin hajoavia ja ympäristölle sekä ihmiselle vähemmän haitallisia kuin PFOS. Pysyvyytensä vuoksi PFOS:ia esiintyy käytön rajoituksista huolimatta edelleen ympäristössämme.

PFC-yhdisteiden hajoamista koskeva tieto on ristiriitaista. Osassa tutkimuksista PFC-yhdisteiden hajoamista hapettomissa oloissa ei ole todettu (Saez ym. 2008), mutta PFOS:n ja PFOA:n muuntumista, jossaan ei välttämättä täydellistä hajoamista, on todettu tapahtuvan tilanteissa, joissa systeemiin oli keinotekoisesti lisätty kyseisiä yhdisteitä (Meesters & Schröder 2003).

Toisin kuin useimpien muiden tässä raportissa käsiteltyjen yhdisteiden kohdalla, PFC-yhdisteiden vesiliukoisuus on melko suuri. Tämän vuoksi suuri osa PFC-yhdisteistä päätyy jätevesien käsittelyprosesseissa vesijakeeseen. Ympäristössä nämä aineet voivat kulkeutua suoto- ja valumavesien mukana (Gellrich ym. 2012) ja päätyä pohjaveteen. PFC-yhdisteitä on myös löydetty kaatopaikkojen suotovesistä (Eggen ym. 2010). Jos kaatopaikkojen suoto- ja valumavedet johdetaan jätevedenpuhdistamoille, vesissä olevat haitta-aineet voivat päätyä jätevedenpuhdistamoille (Sepulvado ym. 2011). Osa PFC-yhdisteistä voi jossain määrin kertyä eläinperäisiin elintarvikkeisiin (Kowalczyk ym. 2012). PFC-yhdisteet voivat myös kertyä maaperästä kasveihin, mutta tässä on suuria yhdiste- ja kasvilajikohtaisia eroja (Stahl ym. 2009, Yoo ym. 2011).

Nonyylifenolit ja nonyylifenolietoksylaatit (NP+NPEO, nonylphenols nonylphenol ethoxylates)

Nonyylifenolimolekyyli (NP) koostuu fenolirenkaasta, johon on kiinnittynyt yhdeksänhiilinen suora tai haaroittunut hiiliketju (kuva 10). Nonyylifenolietoksylaattissa (NPEO) NP-molekyyliin on kiinnittynyt yksi tai useampi etoksylaattiryhmä. NP ja NPEO ovat veteen niukkaliukoisia (4,9 - 6 mg/l). Niille ei voi määrittää logK_{ow}-arvoa. Nonyylifenoleja (NP) ja nonyylifenolietoksylaatteja (NPEO) käytetään apuaineina mm. muovi- metalli-, tekstiili- ja paperiteollisuudessa. Aineita käytetään myös pinta-aktiivisina aineina esimerkiksi puhdistusaineissa, kosmetiikassa ja biosideina. NPEO ja NP voivat mm. häiritä eläinten ja ihmisten hormonitoimintaa. NP:n ja NPEO:n käyttöä on EU:ssa voimakkaasti rajoitettu ns. REACH-asetuksella (1907/2006/EY), mutta aineita voi päätyä ympäristöön mm. EU:n ulkopuolelta tuotujen tuotteiden mukana. NP- ja NP-yhdisteitä sisältäviä tuotteita on vuosien saatossa läjitetty kaatopaikoille, ja kaatopaikkavedet saattavat sisältää NP- ja NPEO-yhdisteitä (Ejlertsson ym. 1999).



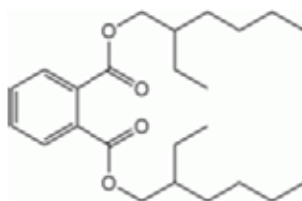
Kuva 10. Nonyylifenoli (NP; vasemmalla) ja nonyylifenolietoksylaatti (NPEO; oikealla).

NP:n ja NPEO:n hajoamisnopeudet maaperässä vaihtelevat nopeasta kohtalaisen hitaasti hajoavaan (3 - 90 vrk). NPEO hajoaa melko helposti hapellisissa olosuhteissa, kuten jätevedenpuhdistuksen aktiivilieteprosessissa (Langford ym. 2005), mutta sen hajoamistuote nonyylifenoli (NP) on pysyvämpi yhdiste. NPEO hajoaa myös hapettomissa oloissa NP:ksi (Ejlertsson ym. 1999). NP:n hajoamista hapettomissa oloissa koskeva tieto on ristiriitaista. Erään tutkimusten mukaan se ei hajoa (Ejlertsson ym. 1999), mutta toisen tutkimuksen mukaan lietteessä oleva NP hajoaa hapettomissa oloissa (puoliintumisaika 23,9 vrk) (Chang ym. 2005). Molekyylit, joissa on haaroittunut hiiliketju, ovat pysyvämpiä kuin suoraketjuiset molekyylit (Sjöström ym. 2008). NP voi jossain määrin kertyä maaperästä kasveihin (Sjöström ym. 2008). Biolietteiden käytön ei ole todettu merkittävästi lisänneen NP+NPEO-yhdisteiden kertymistä kotieläimiin (Rhind ym. 2002).

Bis-2-etyyliheksyyliftalaatti (DEHP, bis(2-ethylhexyl) phthalate)

Ftalaatit ovat ftalihapon estereitä. Ftalaatteja käytetään runsaasti erilaisissa kotitalouksien ja teollisuuden tuotteissa, esimerkiksi muovin valmistuksen lisäaineena (pehmennin) ja kosmetiikkatuotteissa. Yksi yleisimmin käytetyistä ftalaateista on di(2-etyyliheksyyli)ftalaatti (DEHP, kuva 11). Viime vuosina DEHP:n käyttö on vähentynyt ja sitä on korvattu erityisesti di-isononyyliftalaatilla (DINP) ja diisodekyyliftalaatilla (DIDP). DEHP on rasvaliukoinen (log K_{ow} 4,8 - 9,6, tyypillinen arvo 7,5) ja veteen niukkaliukoinen (0,0031 - 3 mg/l, tyypillinen arvo 0,003 mg/l). DEHP:n taipumus muodostaa kolloideja veden kanssa selittää suuren vaihteluvälin log K_{ow}:ssa ja vesiliukoisuudessa. DEHP:lla on havaittu mm. lisääntymistä häiritseviä ja estrogeenihormonin kaltaisia ominaisuuksia.

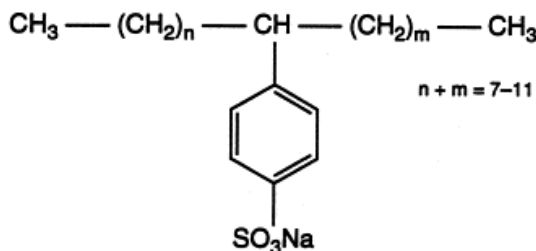
Ftalaatit hajoavat jossain määrin hapellisissa olosuhteissa, kuten jätevedenpuhdistamon aktiivilieteprosessissa (Benabdallah El-Hadj ym. 2006), maaperässä (Madsen ym. 1999) tai kompostissa (Marttinen ym. 2004). DEHP:n hajoaminen hapettomissa oloissa on hitaampaa kuin hapellisissa oloissa (Madsen ym. 1999). DEHP ei juuri kerry maaperästä kasveihin (Grøn ym. 2000) tai laiduntaviin eläimiin (Rhind ym. 2005).



Kuva 11. Bis(2-etyyliheksyyli)ftalaatti (DEHP).

Lineaariset alkyylibentseenisulfonaatit (LAS, linear alkylbenzene sulfonates)

Lineaarisisissa alkyylibentseenisulfonaateissa (LAS) hiiliketjuun (yleensä 10 - 16 hiiliatomia) on kiinnittynyt bentseenirengas ja sulfonyyliryhmä (kuva 12). LAS-yhdisteet ovat anionisia pinta-aktiivisia aineita, joita käytetään mm. pintajännitystä alentavina aineina kotitalous- ja teollisuuspesuaineissa. LAS-yhdisteiden käyttömäärä Länsi-Euroopassa on 1,5 - 4 g asukasta kohti vuorokaudessa (Schowanek ym. 2007). Suomessa näitä aineita pääsee viemäriverkkoon useita tonneja joka vuosi. LAS-yhdisteillä on estrogeenin kaltaisia ominaisuuksia, joten ne voivat häiritä hormonien toimintaa. LAS-yhdisteiden hajotusta tapahtuu maaperän hapellisissa olosuhteissa (Prats ym. 1999).



Kuva 12. Lineaarinen alkyylibentseenisulfonaatti.

LAS-yhdisteet ovat veteen niukkaliukoisia (noin 0,4 mg/l) ja ne hajoavat melko hyvin jätevedenpuhdistamon hapellisissa olosuhteissa (Temmink & Klapwijk 2004, Leon ym. 2006, Gori ym. 2010). Merkittävä osa (92 - 98 %) hajoamattomista LAS-yhdisteistä tarttuu jätevedenpuhdistamoilla partikkeleihin ja päättyy lietteeseen. Ainakin osittaista LAS-yhdisteiden hajoamista tapahtuu myös hapettomissa oloissa kuten biokaasureaktorissa (Prats ym. 1997, Sanz ym. 2003). LAS-yhdisteet eivät juuri kerry maaperästä kasveihin tai eläinperäisiin elintarvikkeisiin.

Aktiivihiiileen adsorboituva orgaaninen halogeeni (AOX, adsorbable organic halogen)

Adsorboituva orgaaninen halogeeni (adsorbable organic halogen AOX) on summaparametri, joka kuvaa aktiivihiiileen adsorboituvan orgaanisiin molekyyleihin sitoutuneen halogeenin määrää. AOX:ia ei voi käsittää yhdeksi tietyksi yhdisteeksi tai edes yhdisteryhmäksi, vaan se koostuu useista hyvinkin erilaisista ja monimutkaisista yhdisteistä. AOX:ia syntyy luonnossa, ja sitä esiintyy runsain mitoin maaperässä (Asplund ym. 1989) ja sedimenteissä (Suominen ym. 2001). Useat tähän raporttiin sisältyvät yhdisteet (dioksiinit, PCB, PBDE, HBCD, TBBPA, PFC-yhdisteet) sisältävät halogeenia.

AOX:ia syntyy eräissä teollisuusprosesseissa, mm. selluloosan valkaisussa. Teollisuusprosessien paraneamisen vuoksi AOX-päästöt ympäristöön ovat vähentyneet viime vuosikymmeninä. Orgaanista halogeenia syntyy myös esimerkiksi klooripitoisia puhdistus- tai valkaisuaineita käytettäessä, ja niitä voi muodostua, jos talousveden desinfiointiin käytetään klooria. Sairaaloiden ja laboratorioden jätevedet saattavat sisältää merkittäviä määriä AOX:ia (Kümmerer ym. 1998). AOX voi olla indikaattori ympäristön tilan huononemisesta ja saastumisesta. Suomessa on havaittu juomaveden kohonneita AOX-pitoisuuksia, kun pohjavesi on saastunut puunjalostusteollisuudesta peräisin olleilla kloorifenoleilla (Salkinoja-Salonen ym. 1995) tai puhdistusaineena käytetyillä klooratuilla eteeneillä (Kolari & Salkinoja-Salonen 1995).

Koska AOX on laaja ryhmä erilaisia yhdisteitä, ei niiden biohajoamis- tai biokertymisominaisuuksia voi kaiken kattavasti määrittää. Osa viemäriverkkoon joutuneesta AOX:stä saattaa hajota puhdistusprosessin ja biolietteen käsittelyprosessin aikana.

Lääkeaineet

Lääkeaineet luokitellaan käyttötarkoituksensa mukaan (esim. tulehduskipulääkkeet ja masennuslääkkeet). Samaan käyttötarkoitukseen tarkoitetut lääkeaineet voivat olla rakenteeltaan ja ominaisuuksiltaan täysin erilaisia (Cunningham 2008) ja siten myös niiden käyttäytyminen jätevesien ja jätteiden käsittelyprosesseissa ja ympäristössä on erilaista. Niitä ei siten voida ryhmitellä samoin kuin perinteisiä haitallisia orgaanisia kemikaaleja (esim. PAH, PCB), joilla on ryhmän sisällä ainakin jonkin verran samankaltainen rakenne ja ominaisuudet. Useimmat lääkeaineet ovat kiinteitä aineita, yleensä erilaisia suoloja ja ne ovat usein veteen hyvin liukenevia. Suolat voivat muodostaa olosuhteista riippuen ominaisuuksiltaan hyvin

monenlaisia yhdisteitä, joiden ominaisuudet, kuten liukoisuus, pysyvyys, biohajoavuus ja toksisuus, poikkeavat huomattavasti toisistaan. Tässä tutkimuksessa analysoitujen lääkeaineiden ominaisuuksia on esitetty taulukossa 3 sekä liitteessä 1.

Lääkeaineita voi päätyä ympäristöön niiden tuotannon ja käytön seurauksena. Ihmisen nauttimasta lääkeaineesta osa jää elimistöön ja osa erittyy sellaisenaan tai metaboloituneena virtsaan tai ulosteisiin ja sitä kautta jätevesiin ja puhdistamolietteisiin. Lääkeaineiden käyttäytyminen elimistössä ja eritteiden mukana poistuva määrä riippuu yhdisteestä. Lääkeaineille on tyypillistä, että niitä päätyy jätevesiin jatkuvasti, mutta tiettyjen lääkeaineiden käyttö voi vaihdella vuodenaikojen mukaan. Lääkeaineita voi päätyä biojätteisiin ja jätevesiin myös vanhentuneiden ja käyttämättömien lääkkeiden väärän hävitystavan seurauksena. Eläinlääkintäaineita voi päätyä tuotantoeläinten lannan mukana pelloille ja lemmikkieläinten ulosteiden mukana muualle ympäristöön.

Mikrobien avulla tapahtuvan biohajoamisen tehokkuus vaihtelee eri lääkeaineiden välillä. Jätevedenpuhdistamoilla ja biokaasuprosessissa lääkeaineiden biologinen muuntuminen riippuu hapen määrästä sekä lietteen viipymääjasta prosessissa (Fent ym. 2006). Esimerkiksi ibuprofeenin ja naprokseenin on todettu hajoavan paremmin hapellisissa kuin hapettomissa olosuhteissa (Quintana ym. 2005). Lääkeaineiden hajoaminen riippuu useimmiten viipymääjasta. Hajoaminen on sitä tehokkaampaa, mitä pitempi viipymäaika aktiiviliete- tai biokaasuprosessissa on, mutta esimerkiksi heikosti hajoavan karbamatsepiinin pitoisuuteen ei viipymääjalla ole merkitystä (Fent ym. 2006).

Useat lääkeaineet kiinnittyvät jätevedenpuhdistamolla liete-fraktioon hydrofobisuutensa vuoksi, joko adsorption tai adsorption avulla (Vieno 2007), mikä voi myös heikentää lääkeaineen biosaatavuutta (Alexander 2000) ja biohajoavuutta. Tästä seuraa myös se, että nämä aineet päätyvät suurelta osin biokaasulaitokselle puhdistamolietteen mukana. Esimerkiksi synteettiset estrogeenihormonit ovat osittain biohajoavia yhdisteitä, mutta hydrofobisuutensa vuoksi ne päätyvät lietteiden mukana lopulta maaperään ja vesistöihin (ks. Auriol ym. 2006), jos lietteitä käytetään lannoitevalmisteina. Tutkittujen lääkeaineiden log K_{ow} -arvot vaihtelivat välillä -1,12 - 4,51 (liite 1).

Ympäristössä lääkeaineiden muuntumiseen ja kulkeutumiseen vaikuttavat erilaiset tekijät, kuten biohajoaminen sekä kemiallinen ja valokemiallinen hajoaminen sekä ympäristötekijät. Hajoamisen vaikutuksesta lääkeaineet joko häviävät kokonaan tai muuntuvat toisiksi, ominaisuuksiltaan erilaisiksi yhdisteiksi, jotka voivat reagoida kemiallisesti muiden maaperässä olevien yhdisteiden kanssa. Myös ilmasto- ja sääoloilla on vaikutusta. Maaperässä lääkeaineiden pidättäytymiseen vaikuttavat sekä maaperän orgaanisen aineksen osuus sekä kationinvaihtokapasiteetti.

Ympäristövaikutusten näkökulmasta ihmislääkkeet voidaan jakaa karkeasti suurina määrinä käytettyihin lääkeaineisiin (esim. tulehduskipulääkkeet, beetasalpaajat ja kolestrolilääkkeet), sekä lääkeaineisiin, joilla on erityisominaisuuksia kuten hormonit, syöpälääkkeet ja antibiootit (Länge & Dietrich 2002).

Ihmisten käyttöön tarkoitetuilta lääkkeiltä on vaadittu ympäristöriskien arviointi 2006 lähtien (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2001/83/EY). Vaatimus koskee kuitenkin vain uusia tuotteita, joten suurimmalle osalle markkinoilla olevista tuotteista ympäristöriskien arviointia ei ole tehty. Vakavatkaan ympäristöriskit eivät kuitenkaan välttämättä estä tuotteiden käyttöä, jos niiden hyödyt arvioidaan riittävän suuriksi. Eläinlääkintäaineiden lainsäädäntö edellyttää riskinarvioinnin tekemisen käytetyille lääkeaineille (Neuvoston direktiivi 1981/852/ETY ja Komission direktiivi 1992/18/ETY). Euroopan lääkevirasto EMEA (European Medicines Agency) on asettanut eläinlääkintäaineille riskirajaksi maaperässä 100 µg/kg. Jos aineen oletettu pitoisuus ympäristössä eli PEC-arvo (Predicted Environmental Concentration), ylittää riskirajan, on riskinarviointi tehtävä.

Taulukko 3. Lääkeaineiden ominaisuuksia.

Lääkeaine	Käyttö	Biohajoavuus ja kulkeutuminen
Atenololi	Beetasalpaaja	Biohajoaa osittain jätevedenkäsittelyn aktiivilieteprosessissa (Scheurer ym. 2010), lietteessä hajoamistuotteina (Radjenovic ym. 2008).
Betsafibraatti	Kolesterolia alentava	Biohajoaa suurimmaksi osaksi jätevedenkäsittelyn aktiivilieteprosessissa muodostaen biohajoavia hajoamistuotteita, mutta myös mineralisoituvia hajoamistuotteita. (Quintana ym. 2005, Lindqvist ym. 2005).
Diklofenaakki	Tulehduskipulääke	Sitoutuu sekundaarilietettä helpommin primäärilietteeseen pH erojen vuoksi (Ternes ym. 2004). Biohajoaa heikosti aerobisessa lietteenkäsittelyprosessissa (Gonzales ym. 2006), mutta biokaasuprosessin avulla on havaittu 69 % hajoaminen (Carballa ym. 2007).
Erytromysiini	Antibiootti	Ei hajoa biologisesti (Richardson & Bowron 1985). Rasvaliukoinen ja potentiaalisesti bioakkumuloituva (log K _{ow} 3,06).
Estradioli	Hormoni	Biohajoaa aerobisessa jätevedenkäsittelyprosessissa muuntuen hajoamistuote estro-niksi (Weber ym. 2005).
Estrioli (E3)	Hormoni	Sitoutuu lietteeseen, mutta biohajoaa ilmastuksen aikana (Nieto ym. 2008).
Etinyyliestradioli (EE2)	Hormoni	Biohajoaa aerobisesti, sitoutuu lietteeseen (Nieto ym. 2008).
Flubendatsoli	Loislääke (eläimet)	Biohajoaa lannan säilytyksen aikana hitaasti, heikko liikkuvuus lannalla käsitellyssä maaperässä (Kreuzig ym. 2007).
Ibuprofeeni	Tulehduskipulääke	Biohajoaa lähes täydellisesti aktiivilieteprosessissa (Quintana ym. 2005, Ternes ym. 2004). Yli 90 % hajoamistehokkuuteen vaaditaan yli kuuden tunnin viipymäaika jätevedenpuhdistamolla (Buser ym. 1999). Biokaasuprosessissa saavutettu 40 % hajoaminen (Carballa ym. 2007).
Karbamatsepiini	Mielialalääke	Ei biohajoa jätevedenkäsittelyprosessin (Ternes ym. 2004) eikä biokaasuprosessin aikana (log K _{ow} 2,45, Carballa ym. 2007). Hajoaa hitaasti valon vaikutuksesta (Leclercq ym. 2009, Nikolaou ym. 2007). Sitoutuu lietteeseen ja säilyy siinä pitkään. 80 vuorokauden aikana karbamatsepiinin pitoisuus ei juuri vähentynyt erilaisiin maalajeihin seostetuna (Wu ym. 2010).
Ketoprofeeni	Tulehduskipulääke	Biohajoaa osittain aktiivilieteprosessin aikana, muodostaa maaperässä säilyviä hajoamistuotteita (log K _{ow} 4,25, Quintana ym. 2005).
Klofibraatti	Kolesterolia alentava	Klofibratin hajoamistuote klofibrihappo ei sitoudu lietteeseen, eikä maaperään, vaan kulkeutuu vesifaasin mukana vesistöihin. Klofibrihappo biohajoaa anaerobisesti suhteellisen hitaasti ja muodostaa hajoamistuotteita, kuten 4-kloorifenolia (Kosjek ym. 2009).
Metoprololi	Beetasalpaaja	Kulkeutuu vesifaasissa sekä jätevedenkäsittelyprosessissa että biokaasuprosessissa. Biohajoaa luonnossa hitaasti (Scheurer ym. 2010).
Naprokseeni	Tulehduskipulääke	Biohajoaa jätevedenpuhdistuksessa sekä aerobisissa että anaerobisissa olosuhteissa (Matamoras ym. 2009, Vieno 2007). 90 % hajoaminen biokaasuprosessissa (Carballa ym. 2007).
Noretisteroni	Hormoni	Biohajoaa jätevedessä etinyyliestradioleiksi (ks. Carlsson ym. 2006).
Norfloksasiini	Antibiootti	Adsorboituu lietteeseen (Lindberg ym. 2005), mutta biohajoaa jätevedenpuhdistuksen aikana (Li & Zhang 2010). Säilyy lietteessä ja lietteellä käsitellyssä maaperässä useita kuukausia (Golet ym. 2002 viitattu teoksessa Monteiro & Boxall 2010).
Propyfenatsoni	Tulehduskipulääke	Biohajoaa nopeasti hajoamistuotteiksi, jotka säilyvät maaperässä (Monteiro & Boxall 2010).
Simvastatiini	Kolesterolia alentava	Hydrofobinen yhdiste (log K _{ow} 4,68), joka sitoutuu lietteeseen, biohajoaa jätevedenkäsittelyssä 90 %:sti, (Ottomar ym. 2012).
Siprofloksasiini	Antibiootti	Adsorboituu lietteeseen (Lindberg ym. 2005), säilyy lietteessä (Eriksen ym. 2009) ja lietteellä käsitellyssä maassa useita kuukausia (Golet ym. 2002 viitattu teoksessa Monteiro & Boxall 2010), johtuen heikosta liikkuvuudesta maaperässä (Eriksen ym. 2009).
Sitalopraami	Mielialalääke	Sitoutuu lietteeseen, biohajoaa biokaasuprosessissa 85 %:sti (Bergersen ym. 2012)
Sotaloli	Beetasalpaaja	Kulkeutuu vesifaasissa sekä jätevedenpuhdistusprosessin läpi (log K _{ow} 0,24). Hitaasti biohajoava (Eriksen ym. 2009, Scheurer ym. 2010), OECD 301b testissä 2 % hajosi yli 28 d aikana (Eriksen ym. 2009).
Sulfadiatsiini	Antibiootti	Sulfonamidit koostuvat joukosta rakenteeltaan samankaltaisia lääkkeitä, kuten sulfadiatsiini sekä sulfametoksatsoli (Jacobsen & Halling-Sørensen 2006, Vieno 2007).
Sulfametoksatsoli	Antibiootti	Yhdisteet eivät ole välittömästi biohajoavia, mutta 6 päivän totuttamisjakson jälkeen sulfonamidien on todettu biohajoavan aktiivilietteessä. Sulfametoksatsoli hajoaa 99 %:sti biokaasuprosessissa (Carballa et al. 2007).
Tetrasykliinit	Antibiootti	Muodostaa lietteen partikkelien kanssa pysyviä komplekseja (Kim ym. 2005). Hitaasti biohajoava, OECD:n 301F testissä alle 1 % hajosi 28 d aikana (Eriksen ym. 2009).
Tylosiini	Antibiootti	Hajoaa sekä aerobisesti että anaerobisesti, puoliintumisaika lannan vesifaasissa 2 päivää. Muodostaa hajoamistuotteita. (Loke ym. 2000). Heikko liikkuvuus maaperässä (Rabølle & Spliid 2000).

4.3 Näytteenotto

Näytteitä otettiin kahdeksan biokaasulaitoksen käsittelyjäännöksistä. Kahdella laitoksista oli kaksi tuotantolinjaa, joten yhteensä näytteitä otettiin kymmeneltä käsittelylinjalta. Kaikki laitokset olivat suurehkoja yhteiskäsittelylaitoksia, joiden käsittelykapasiteetti vaihteli 16 000:sta 120 000 tonniin materiaalia vuodessa. Laitosten raaka-aineina oli eläinten lanta, erilliskerätty biojäte, elintarviketeollisuuden sivutuotteet, rasvakaivoliete ja puhdistamoliete erilaisina seoksina (taulukko 4).

Taulukko 4. Eri syötteiden osuudet tutkimuksessa mukana olleiden biokaasulaitosten tuotantolinjoilla (prosenttia syötteiden kokonaismäärästä).

Biokaasulaitos/linja	Puhdistamoliete	Yhdyskuntabiojäte	Rasva ja rasvaliete	Elintarviketeollisuuden sivutuotteet	Lanta	Muut ¹
A	45	16	7	32	0	0
B	99	0	1	0	0	0
C	30	65	0	5	0	0
D	54	0	4	18	24	0
E	91	1	6	2	0	0
F	0	100	0	0	0	0
G	55	0	28	0	0	17
H	0	92	0	0	0	8
I	100	0	0	0	0	0
J	0	0	0	50	50	0

¹ Luokka muut sisältää myllyjen sivutuotteita ja vähittäiskaupan raakoja entisiä eläinperäisiä elintarvikkeita.

Näytteitä otettiin kolmesta eri tuotejakeesta: mädätysjäännös, rejektivesi ja kuivajae. Kahden vuoden aikana toteutettiin yhteensä neljä näytteenottoa, jolloin otettiin 1 - 4 näytettä/laitos/kerta. Näytteenottoajankohdat olivat joulukuu 2010, maaliskuu 2011, kesäkuu 2011 ja maaliskuu 2012. Lisäksi tähän raporttiin on sisällytetty analyysitulokset kahden biokaasulaitoksen näytteistä, jotka otettiin huhti- ja toukuussa 2010 MTT:n Biovirta-hankkeessa (Marttinen ym. 2013).

Liete- ja rejektivesinäytteet otettiin kertänäytteinä reaktorin tai säiliöiden poistoventtiilien kautta suoraan näyteastioihin. Putkistoissa seisseen käsittelyjäännöksen annettiin virrata ulos ennen näytteenottoa. Näytteet kuivajakeesta otettiin tuoreesta, vasta erotetusta jakeesta, poistoputken alapuolelta. Näyteastiat oli saatu näytteitä analysoivista laboratorioista ja niiden soveltuvuus ko. analysoitaville aineille oli varmistettu.

4.4 Kemiaalliset analyysit

Näytteiden analysointipaikat ja menetelmät on esitetty taulukossa 5. Ensimmäisellä näytteenottokierroksella otettiin näytteet ainoastaan lietemäisestä mädätysjäännöksestä ja niistä analysoitiin laaja valikoima taulukoiden 1 ja 2 haitta-aineita ja lääkeaineita. Myöhemmillä näytteenottokierroilla otettiin näytteitä myös rejektivesistä ja kuivajakeista ja analysoitaviksi aineiksi valittiin sellaisia, joista ensimmäisen näytteenottokierroksen näytteissä mitattiin suurimmat pitoisuudet. Lisäksi mukaan otettiin muutamia uusia yhdisteitä ja yhdisteryhmiä.

Taulukko 5. Tutkimuksessa käytetyt laboratoriot ja näytteiden analyysimenetelmät.

Kemikaaliryhmä	Laboratorio, jossa analysoitiin	Analyysimenetelmä
Polyklooratut dibenzo-p-dioksiinit ja furaanit (dioksiinit, PCDD/F)	Ramboll Analytics Oy	mod. EPA 1613, mod EPA 8280, EN 1948-2
Polyklooratut bifenyylit (PCB)	Ramboll Analytics Oy	SFS-ISO-17993:2004
BFR-yhdisteet Polybromatut difenyylietterit (PBDE) Heksabromisyklododekaani (HBCD), Tetrabromibisfenoli A (TBBP-A)	Suomen ympäristökeskuksen laboratorio Ramboll Analytics Oy Ramboll Analytics Oy	ISO 22032, Huhtala ym., 2005 sis. menetelmä, GC/MS modif. EPA 1614
Polyaromaattiset hiilivedyt (PAH)	Ramboll Analytics Oy	ISO 18287
Perfluoratut alkyylilyhdisteet (PFC)	Suomen ympäristökeskuksen laboratorio	Voogt et al. (2006)
Nonyylifenolit (NP) ja nonyyli-fenolietokksylaatit (NPEO)	Ramboll Analytics Oy	Modif. 18857-2:2009 GC/MS
DEHP	Ramboll Analytics Oy	Horizontal Standard N 14, luonnos 2009, mod.
Lineaariset alkyylibentseenisulfo-naatit (LAS)	Ramboll Analytics Oy	Horizontal Standard N 06, luonnos 2009, mod
Absorboituva orgaaninen halogeeni (AOX)	Ramboll Analytics Oy	EN-ISO 9562:2004
Lääkeaineet	Eurofins Scientific Finland Oy (2010–2011) ALS Finland (2012)	GC-MS+LC-MS/MS (Eurofins Scientific) LC-MS-MS (ALS Finland)
Kuiva-aine ja orgaaninen aine (TS, VS)	MTT:n laboratorio	SFS 3008
Haihtuvat rasvahapot (VFA)	MTT:n laboratorio	HP 6890 GC
Ravinteet -Kokonaistyyppi (N_{kok}) -Vesiliukoinen tyyppi (N_{liuk}) -Kokonaisfosfori (P_{kok}) ja kokonaiskalium (K_{tot}) -Vesiliukoinen fosfori (P_{liuk}) ja kalium (K_{liuk})	MTT:n laboratorio	-Kjeldahl (Foss Kjelttec 2400) -Kjeldahl vesiutuksesta (Foss Kjelttec 2400) -tyyppihappohajotus, ICP-OES -1/5 vesiututto, peroksidisulfaattiha-jotus (kum. SFS 3031). Ajalla 2010-2011 mittaus fotometrisesti (Lachat) ja 2011 maaliskuun jäl-keen ICP-OES

Haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden analysointi biokaasulaitosten käsittelyjäännöksistä on haasteellista. Epävarmuuksia voi aiheutua mm. matriisin heterogeenisyyden ja siinä olevien muiden analyysiä häiritsevien aineiden takia, joista osasta on vaikea päästä eroon edes monivaiheisessa puhdistuksessa. Monivaiheisessa näytteenkäsittelyssä tapahtuu helposti tutkittavan aineen hävikkiä. Ainoastaan näytteenkäsittelyn eri vaiheissa tutkittavan yhdisteen kanssa identtisesti käyttäytyvän isotooppileimatus sisäisen standardin käyttö korjaa täsmällisesti eri vaiheissa tapahtuvat hävikit. Kaikille tutkittaville yhdisteille ei kuitenkaan ole saatavilla vastaavaa isotooppileimattua sisäistä standardia. Myös laitteistot ja laitteistoasetukset vaihtelevat laboratorioittain. Erilaisilla analyysitekniikoilla saaduissa saantoprosenteissa voi siten olla eroja samoin kuin eri analyysimenetelmien määritysrajoissa.

Tässä työssä tutkitut yhdisteryhmät ja niihin sisältyvät yksittäiset yhdisteet sekä lääkeaineet ja niiden määritysrajat on esitetty liitteissä 4 ja 5. Tutkittujen aineiden määritysrajat vaihtelevat eri näytteissä matriisin aiheuttamien häiriöiden takia. Jos ainetta ei havaittu ollenkaan tai jos sitä oli niin vähän, että pitoisuutta ei voitu luotettavasti määrittää, ilmoitetaan pitoisuuden olevan alle määritysrajan (LOQ, limit of quantification). On olemassa erilaisia tapoja käsitellä alle määritysrajan olevia mittaustuloksia. Upper bound -menetelmässä alle määritysrajan olevat tulokset pyöristetään ylöspäin määritysrajaansa. Tämä menetelmä voi antaa eräänlaisen pahin mahdollinen tapaus -arvion. Koska tässä työssä usean aineen mää-

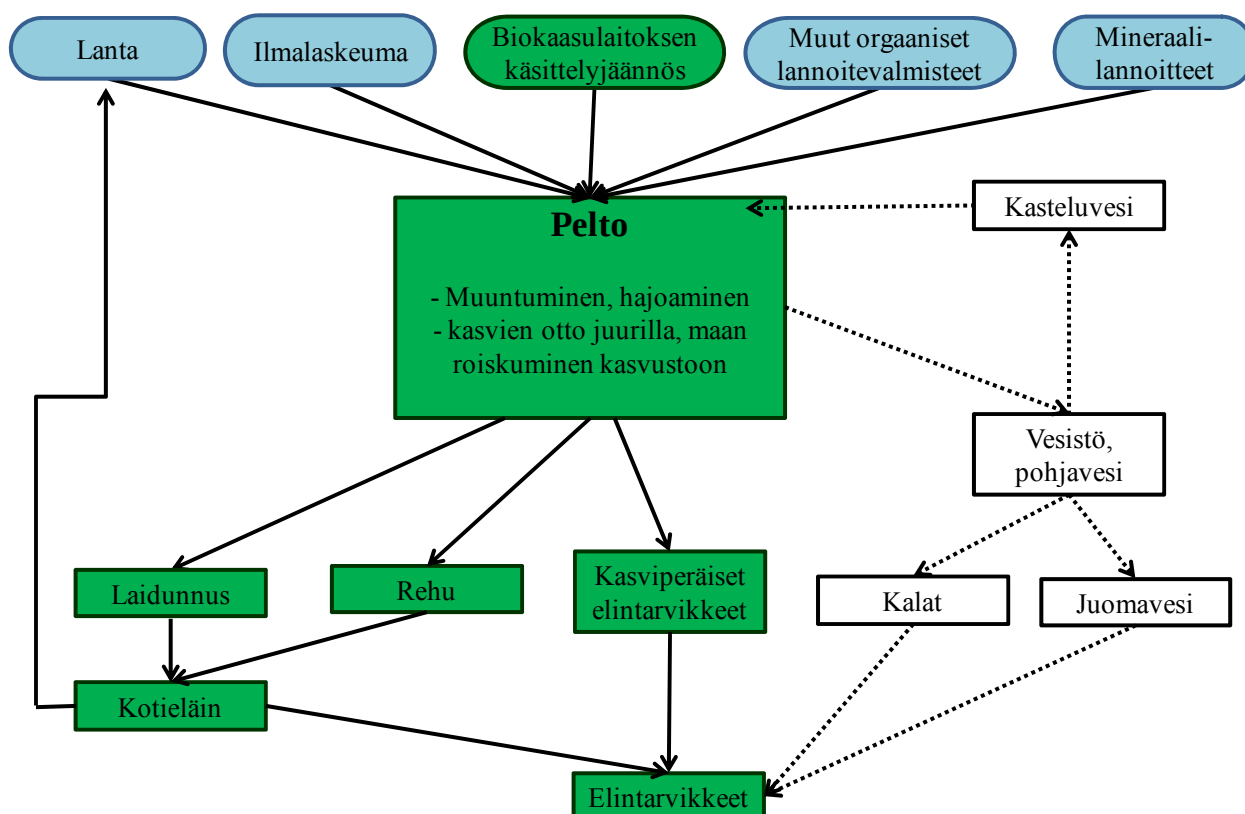
ritysrajat olivat korkeita, upper bound -tuloksien käyttö yliarvioisi aineiden pitoisuuksia näytteissä. Lower bound -menetelmässä kaikki alle määritysrajan olevat tulokset pyöristetään alaspäin nollaan. Tämä tapa puolestaan saattaa aliarvioida aineiden pitoisuuksia näytteissä. Tässä työssä käytettiin lower bound menetelmää.

4.5 Riskin arviointi

Tässä työssä riskin arviointi tehtiin haitallisille orgaanisille yhdisteille pääosin yhdisteryhmätasolla. Arviointi rajattiin koskemaan biokaasulaitosten käsittelyjäännösten maatalouskäytöstä maaperään päätyvien kemikaalien elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle aiheuttaman riskin suuruutta (kuva 13). Esimerkiksi vaikutuksia pohjavesille, pintavesille, tai maaperän eliöille ei arvioitu. Riskin arviointi perustui aineiden mitattuihin pitoisuuksiin käsittelyjäännöksissä ja kirjallisuustietoihin kunkin aineen tai aineryhmän ominaisuuksista. Keskeisiä kysymyksiä olivat:

- paljonko ainetta päätyy maaperään biokaasulaitoksen käsittelyjäännöksen mukana- kuinka nopeasti aine hajoaa maaperässä
- kulkeutuuko aine esim. veden mukana
- missä määrin aine voi kertyä maaperään, jos biokaasulaitoksen käsittelyjäännöstä (mädätysjäännös, kuivajae, rejektivesi) käytetään maanparannusaineena toistuvasti
- voiko maaperästä kertyä kasveihin merkittäviä määriä ainetta
- voiko eläinperäisiin elintarvikkeisiin kertyä merkittäviä määriä ainetta

Lääkeaineille vastaavaa arviointia ei voitu tehdä vähäisen kirjallisuustiedon takia. Niiden osalta arvioitiin ekotoksikologisia vaikutuksia maaekosysteemeissä vertaamalla pitoisuuksia Euroopan lääkevirasto EMEA:n Cut-Off-arvoon (ks. kpl 5.4.3). Suurimmissa pitoisuuksissa esiintyneistä lääkeaineista esitetään saatavilla oleva kirjallisuustieto niiden maaperäkäyttämiseen ja kertymiseen liittyen.



Kuva 13. Työssä käytetty riskin arvioinnin raja. Vihreällä on esitetty riskin arvioinnissa mukana olevat osa-alueet ja reitit.

5 Tulokset

5.1 Biokaasulaitosten toiminta

Tutkitut biokaasulaitokset toimivat laitosten antamien tietojen perusteella pääsääntöisesti hyvin näytteenottoajankohtina. Lietemäisissä mädätysjäännöksissä haihtuvien rasvahappojen (VFA) pitoisuudet olivat välillä 0,080 - 12 g/kg tuorepainossa (taulukko 6), kun tyypillisenä pitoisuutena rasvahappojen kokonaismäärälle pidetään 0,05 - 0,5 g/kg. Nämä hapot ovat anaerobisen hajoamisprosessin välituotteita ja niiden kertyminen käsittelyjäännökseen muutamissa näytteissä viittaa häiriöihin prosessin toiminnassa.

Taulukko 6. Käsittelyjäännösten VFA-pitoisuudet tuorepainossa (g/kg).

	n	Minimi	Maksimi	Keskiarvo	Mediaani
Mädätysjäännös					
etikkahappo	27	0,08	2,2	0,65	0,45
propionihappo	27	<0,001	5,4	0,64	0,05
isovoihappo	27	<0,001	1,0	0,11	0
voihappo	27	<0,001	0,60	0,047	0,01
isovaleriaanahappo	27	<0,001	2,0	0,21	0,01
valeriaanahappo	27	<0,001	0,91	0,06	0
kapronihappo	27	<0,001	0,36	0,02	0
Kuivajae					
etikkahappo	16	0,10	14	1,4	0,43
propionihappo	16	0,01	3,7	0,51	0,14
isovoihappo	16	<0,001	1,2	0,13	0
voihappo	16	<0,001	4,3	0,30	0,03
isovaleriaanahappo	16	0,01	1,8	0,22	0,07
valeriaanahappo	16	<0,001	0,83	0,07	0
kapronihappo	16	<0,001	0,35	0,03	0
Rejektivesi					
etikkahappo	16	<0,001	1,6	0,53	0,29
propionihappo	16	<0,001	2,2	0,30	0,04
isovoihappo	16	<0,001	0,27	0,04	0
voihappo	16	<0,001	0,11	0,02	0,01
isovaleriaanahappo	16	<0,001	0,40	0,06	0,01
valeriaanahappo	16	<0,001	0,10	0,01	0
kapronihappo	16	<0,001	0,05	0,006	0

5.2 Ravinteet ja niiden hyödyntäminen

Käsittelyjäännöksen ravinnepitoisuudet ja muut kemialliset ominaisuudet riippuvat käytetyistä raaka-aineista ja biokaasulaitoksen yksikköprosesseista sekä prosessien ajotavasta ja toimivuudesta. Tutkituissa biokaasulaitoksissa lietemäisen mädätysjäännöksen kuiva-ainepitoisuudet olivat 2,0 - 9,4 %, josta 34 - 68 % oli orgaanista ainetta (taulukko 7). Suurimmassa osassa laitoksista oli käytössä mekaaninen vedenerotus, jossa mädätysjäännös erotettiin kuivajakeeksi (kuiva-aine 21 - 36 %) ja rejektivedeksi (kuiva-aine 0,18 - 4,2 %). Osa laitoksista oli vastikään otettu käyttöön, eikä prosessi ollut vielä täysin vakiintunut, mikä todennäköisesti vaikutti myös käsittelyjäännösten ominaisuuksiin.

Tutkituissa biokaasulaitoksissa käsiteltiin puhdistamolietettä, lajiteltua yhdyskuntabiojätettä, elintarviketeollisuuden sivutuotteita, rasvaa ja rasvalietettä, sekä eläinten lanta erilaisina seoksina. Laitosten syötteiden moninaisuus näkyy tuloksissa käsittelyjäännösten ravinnepitoisuuksien suurena vaihteluna (taulukko 7). Biokaasuprosessissa ravinteiden kokonaismäärä ei juuri muutu, mutta niiden liukoisuus voi muuttua. Esimerkiksi ammoniumtypen pitoisuus tyypillisesti kasvaa orgaanisen typen muuttuessa ammoniumtypeksi eli tyyppi on siten nopeammin kasvien käytettävissä. Ravinteiden liukoisuus käsittelyjäännöksissä riippuu myös niiden liukoisuudesta syötteessä.

Kaikki biokaasulaitokset hyödynsivät käsittelyjäännöksen ravinteet ainakin osittain. Suurin osa laitoksista toimitti vedenerotuksessa muodostuvan kuivajakeen maatalouskäyttöön tai viherrakentamiseen joko sellaisenaan tai jälkikompostoituna. Pieniä määriä kompostoitua käsittelyjäännöstä käytettiin kaatopaikkojen maisemointiin. Osa käsittelyjäännöksestä käytettiin lietemäisenä mädätysjäännöksenä maanparannusaineena maataloudessa. Maanparannusaineiksi luokiteltavien mädätysjäännöksen ja kuivajakeen ravinnepitoisuuksille ei ole asetettu raja-arvoja lannoitevalmistekäytössä.

Taulukko 7. Tutkittujen käsittelyjäännösten kuiva-aineen ja orgaanisen aineen sekä ravinteiden pitoisuudet tuorepaima kohti.

	n	Yksikkö	Minimi	Maksimi	Keskiarvo	Mediaani
Mädätysjäännös						
Kuiva-aine (TS)	27	%	2,0	9,4	5,3	5,3
Orgaaninen aine (VS)	27	%/TS	34	68	58	58
Kokonaistyyppi (N_{kok})	27	g/kg	1,6	7,6	4,2	4,4
Vesiliukoinen tyyppi (N_{liuk})	27	g/kg	1,1	5,9	2,8	2,9
Ammoniumtyppi (NH_4-N)	26	g/kg	0,8	5,6	2,5	2,6
Kokonaisfosfori (P_{kok})	27	g/kg	0,3	5,6	1,3	1,5
Vesiliukoinen fosfori (P_{liuk})	27	g/kg	0,002	0,4	0,1	0,05
Kokonaiskalium (K_{kok})	27	g/kg	0,2	1,8	0,7	0,6
Vesiliukoinen kalium (K_{liuk})	27	g/kg	0,1	1,9	0,6	0,5
Kuivajae						
Kuiva-aine (TS)	16	%	21	36	29	29
Orgaaninen aine (VS)	16	%/TS	20	69	48	50
Kokonaistyyppi (N_{kok})	16	g/kg	8,4	13,2	9,9	9,7
Vesiliukoinen tyyppi (N_{liuk})	16	g/kg	1,5	4,7	2,8	2,6
Ammoniumtyppi (NH_4-N)	16	g/kg	1,3	4,0	2,4	2,1
Kokonaisfosfori (P_{kok})	16	g/kg	3,4	9,7	5,9	5,9
Vesiliukoinen fosfori (P_{liuk})	16	g/kg	0,01	0,5	0,1	0,07
Kokonaiskalium (K_{kok})	16	g/kg	0,4	1,5	0,9	0,8
Vesiliukoinen kalium (K_{liuk})	16	g/kg	0,03	1,1	0,4	0,3
Rejektivesi						
Kuiva-aine (TS)	15	%	0,18	4,2	1,4	0,79
Orgaaninen aine (VS)	15	%/TS	17	91	60	64
Kokonaistyyppi (N_{kok})	15	g/kg	1,0	7,6	3,3	3,0
Vesiliukoinen tyyppi (N_{liuk})	15	g/kg	1,0	6,2	3,0	2,9
Ammoniumtyppi (NH_4-N)	15	g/kg	1,0	6,2	2,8	2,6
Kokonaisfosfori (P_{kok})	15	g/kg	0,01	1,2	0,3	0,09
Vesiliukoinen fosfori (P_{liuk})	15	g/kg	0,006	0,5	0,1	0,03
Kokonaiskalium (K_{kok})	15	g/kg	0,08	1,5	0,6	0,4
Vesiliukoinen kalium (K_{liuk})	15	g/kg	0,06	1,6	0,6	0,4

Rejektiveden typen, fosforin ja kaliumin yhteenlaskettu pitoisuus on oltava vähintään 1 % tuorepainosta, jotta sitä voidaan käyttää lannoitevalmisteena (MMMa 24/11, Evira 2011). Lannoitevalmisteksi hyväksyttävissä rejektivessissä puhdistamolietettä saa olla korkeintaan 10 % raaka-aineista. Tutkituista biokaasulaitoksista vain kolmen syötteisessä oli puhdistamolietettä alle 10 %, mikä mahdollisti niiden käytön lannoitevalmisteena. Näistä laitoksista kaksi hyödynsi rejektiveden lannoitteena tai jalosti siitä edelleen muita tuotteita. Useilla laitoksilla, joilla puhdistamolietteen osuus oli yli 10 % raaka-aineista, myös typen, fosforin ja kaliumin yhteenlaskettu pitoisuus jäi alle lainsäädännön vaatiman 1 %:n. Siten suurin osa biokaasulaitoksista ei hyödyntänyt rejektivessien ravinteita, vaan jae johdettiin jätevedenpuhdistamolle ja käsiteltiin jätevetenä. Jotkut laitokset kierrättivät osan rejektivedestä takaisin prosessiin laimennusvedeksi.

5.3 Haitalliset orgaaniset kemikaalit

5.3.1 Pitoisuudet käsittelyjäännöksissä

Taulukko 8. Tutkittujen kemikaalien pitoisuudet biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä kuiva-ainetta kohti.

Aineryhmä	Materiaali	n	Minimi	Maksimi	Keskiarvo	Mediaani	Yksikkö
Dioksiini	Mädätysjäännös	21	<LOQ	22,0	3,88	1,49	ng TEQ/kg
	Kuivajae	3	0,008	10,4	4,17	2,04	
	Rejektivesi	2	0,013	0,47	0,24	0,24	
PCB(7)	Mädätysjäännös	11	<50	<50	<50	<50	µg/kg
	Kuivajae	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.	
	Rejektivesi	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.	
PBDE	Mädätysjäännös	16	6,4	11300	1780	1040	µg/kg
	Kuivajae	9	6,6	2640	1330	1570	
	Rejektivesi	9	6,8	569	187	99	
HBCD	Mädätysjäännös	7	<1000	<1000	<1000	<1000	µg/kg
	Kuivajae	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.	
	Rejektivesi	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.	
TBBPA	Mädätysjäännös	7	0,7	62	24,5	8,00	µg/kg
	Kuivajae	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.	
	Rejektivesi	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.	
PAH(16)	Mädätysjäännös	20	0,10	20,6	2,11	0,68	mg/kg
	Kuivajae	6	0,41	21,9	5,20	1,97	
	Rejektivesi	4	0,06	2,1	0,69	0,30	
PFC	Mädätysjäännös	19	0,97	168	42,3	18,5	µg/kg
	Kuivajae	10	1,56	120	27,6	12,5	
	Rejektivesi	9	4,00	282	58,9	23,9	
NP+NPEO	Mädätysjäännös	20	<LOQ	54,0	11,2	7,5	mg/kg
	Kuivajae	4	2,10	130	40,9	13,9	
	Rejektivesi	3	5,35	20,3	14,9	19,0	
DEHP	Mädätysjäännös	20	1,00	107	22,9	9,50	mg/kg
	Kuivajae	5	1,30	106	43,1	30,0	
	Rejektivesi	4	4,00	7,00	5,35	5,00	
LAS	Mädätysjäännös	20	<100	2000	975	1100	mg/kg
	Kuivajae	4	<100	3400	1420	1140	
	Rejektivesi	2	<LOQ	400	200	200	
AOX	Mädätysjäännös	20	<5	2100	284	100	mg/kg
	Kuivajae	3	130	1100	500	270	
	Rejektivesi	1	22	22	22	22	

n: analyysien lukumäärä; <LOQ: tulos alle määritysrajan; e.a.: ei analysoitu

Tässä raportissa ilmoitetaan analyysitulokset sekä näytteen kuiva-ainepitoisuutta kohti (esim. mg/kg k.a.) että tuorepainopitoisuutta kohti (esim. mg/kg t.p.). Kuiva-ainepitoisuuksia voidaan verrata muualla maa-

ilmassa mitattuihin kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin. Rejektivesien pienen kuiva-ainepitoisuuden vuoksi rejektivesien tulosten tarkastelu kuiva-ainepitoisuutta kohti ei ole tarkoituksenmukaista, joten niiden tuloksia on mielekkäämpää tarkastella tuorepainopitoisuuksina, mikä käytännössä vastaa esim. jätevesillä käytettävää tilavuuspitoisuutta (esim. mg/l). Tuorepainopitoisuuksia tarvitaan myös laskettaessa käsittelyjäännösten käytön aiheuttamaa maaperäkuormitusta. Tiivistelmä haitta-aineiden pitoisuuksista (minimi, maksimi, keskiarvo, mediaani) biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä kuiva-ainetta kohti on esitetty taulukossa 8 ja tuorepainoa kohti taulukossa 9. Taulukoiden jälkeen pitoisuuksia tarkastellaan yhdisteryhmäkohtaisesti.

Taulukko 9. Tutkittujen kemikaalien pitoisuudet biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä tuorepainoa kohti.

Aineryhmä	Materiaali	n	Minimi	Maksimi	Keskiarvo	Mediaani	Yksikkö
Dioksiini	Mädätysjäännös	21	<LOQ	1,1	0,2	0,1	ng TEQ/kg
	Kuivajae	3	0,003	3,0	1,2	0,6	
	Rejektivesi	2	0,0006	0,03	0,002	0,002	
PCB(7)	Mädätysjäännös	11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	Kuivajae	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.	
	Rejektivesi	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.	
PBDE	Mädätysjäännös	16	0,2	460	91	72	µg/kg
	Kuivajae	9	2,2	800	380	450	
	Rejektivesi	9	0,2	4,7	1,8	0,6	
HBCD	Mädätysjäännös	7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
	Kuivajae	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.	
	Rejektivesi	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.	
TBBPA	Mädätysjäännös	7	0,02	4,9	1,3	0,4	µg/kg
	Kuivajae	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.	
	Rejektivesi	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.	
PAH(16)	Mädätysjäännös	20	0,002	1,2	0,1	0,04	mg/kg
	Kuivajae	6	0,1	5,9	1,5	0,6	
	Rejektivesi	4	0,001	0,01	0,005	0,002	
PFC	Mädätysjäännös	19	0,02	9,8	3,0	1,3	µg/kg
	Kuivajae	10	0,5	29	7,0	3,3	
	Rejektivesi	9	0,06	1,8	0,5	0,2	
N+NPEO	Mädätysjäännös	20	<LOQ	3,3	0,7	0,3	mg/kg
	Kuivajae	4	0,7	36	11	3,9	
	Rejektivesi	3	<LOQ	0,2	0,1	0,1	
DEHP	Mädätysjäännös	20	0,02	10	1,6	0,4	mg/kg
	Kuivajae	5	0,5	30	13	8,7	
	Rejektivesi	4	0,02	0,3	0,1	0,06	
LAS	Mädätysjäännös	20	<LOQ	140	55	57	mg/kg
	Kuivajae	4	<LOQ	1200	450	330	
	Rejektivesi	2	<LOQ	2,6	1,3	1,3	
AOX	Mädätysjäännös	20	<LOQ	130	18	5,3	mg/kg
	Kuivajae	3	19	320	130	42	
	Rejektivesi	1	0,2	0,2	0,2	0,2	

n: analyysien lukumäärä
 <LOQ: tulos alle määrittämissärajalla
 e.a.: ei analysoitu

Dioksiinit (PCDD/F)

Kaikki raportissa esitetyt dioksiinipitoisuudet on esitetty WHO:n vuoden 2005 myrkyllisyyskvivalentteina (2005 WHO-TEQ, Van den Berg ym. 2006). Mädätysjäännösten (21 näytettä) dioksiinipitoisuudet olivat pääosin välillä <LOQ - 5 ng TEQ/kg k.a. Kolmessa näytteessä mitattiin korkeampi pitoisuus (15,6, 16,7 ja 22,0 ng TEQ/kg k.a.). Kuivajakeissa (3 näytettä) dioksiinipitoisuudet olivat 0,01 - 10,5 ng TEQ/kg k.a.

Oktakloorattu dibenzo-p-dioksiini (OCDD) oli yleisin dioksiiniyhdiste lähes kaikissa tutkituissa näytteissä. Yhden näytteen yhdisteprofiili poikkesi kaikista muista näytteistä. Tästä näytteestä mitattu korkeahko TEQ-pitoisuus (15,6 ng TEQ/kg k.a.) johtuu siitä, että näyte sisälsi suhteellisen paljon 1,2,3,4,6,7,8-heptaFDF:ää, jonka myrkyllisyyskerroin (TEF-arvo 0,01) on suurempi kuin muissa näytteissä runsaimpana esiintyvän OCDD:n TEF-arvo (0,0003).

Liitteeseen 2 on koottu kirjallisuudessa esitettyjä haitallisten orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia erilaisissa biohajoavissa materiaaleissa (puhdistamoliete, mädätysjäännös, lanta, komposti) eri puolilta Eurooppaa. Liitteestä nähdään, että lopputuotteiden haitta-ainepitoisuuksissa esiintyy erittäin suurta vaihtelua. Tässä työssä mitatut mädätysjäännösten haitta-ainepitoisuudet olivat pääosin samaa tasoa kuin Euroopassa lannasta, kompostista ja mädätysjäännöksestä mitatut pitoisuudet (liite 2).

Polyklooratut bifenyylit (PCB)

Tässä työssä mitattiin seitsemän PCB-yhdisteen, niin sanotun indikaattorikongeneerin, (PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153, -180) pitoisuudet 11 mädätysjäännösnäytteestä. Kaikkien tutkittujen mädätysjäännösten PCB-pitoisuudet olivat alle määritysrajojen (yhdistekohtaiset määritysrajat 5 - 100 µg/kg k.a.). Ruotsalaisten, norjalaisten ja suomalaisten jätevedenpuhdistamolietteiden keskimääräiset PCB(7)-pitoisuudet olivat <LOQ - 480 µg/kg k.a. (Sternbeck ym. 2011) (liite 2).

Bromatut palonsuoja-aineet (BFR)

Mädätysjäännösten (16 näytettä) PBDE-yhdisteiden pitoisuudet olivat 4 - 2740 µg PBDE/kg k.a., paitsi yhdessä näytteessä, jossa pitoisuus oli 11 300 µg PBDE/kg k.a. Kuivajakeiden PBDE-pitoisuus oli 6,60 - 2640 µg PBDE/kg k.a.

Yleisin tässä työssä mitattu PBDE-yhdiste oli kymmenbromattu BDE-209, jonka osuus kaikkien PBDE-yhdisteiden määrästä vaihteli 74 - 100 %. Nykyään jo kielletyn penta-BDE:n osuus oli alle seitsemän ja niin ikään kielletyn okta-BDE:n osuus alle kolme prosenttia kaikkien PBDE:den yhteenlasketusta määrästä.

HBCD:n pitoisuudet olivat kaikissa näytteissä alle määritysrajan (LOQ = 1000 µg/kg k.a.). Tetrabromibisfenoli A:n pitoisuudet olivat 0,7 - 62 µg/kg k.a. (mediaani 8,0 µg/kg k.a.).

Tähän työhön sisältyneet PBDE-yhdisteet on lueteltu liitteessä 4. PBDE-tulosten vertaaminen kirjallisuusarvoihin on vaikeaa, koska eri tutkimuksissa on tarkasteltu eri yhdisteitä. Tässä työssä suurimpina pitoisuuksina esiintyvää BDE-209:ää ei ole tutkittu kaikissa, erityisesti vanhimmissa tutkimuksissa. Selaisissa Saksassa, Ruotsissa, Espanjassa ja Norjassa tehdyissä tutkimuksissa, joihin myös BDE-209 sisältyi, käsittelemättömien ja kuivattujen puhdistamolietteiden PBDE-pitoisuudet olivat 4,5 - 4710 µg/kg k.a. (liite 2).

HBCDD:n pitoisuus saksalaisessa puhdistamolietteessä oli 39 - 597 µg/kg (mediaani 137 µg/kg k.a.) (Kupper ym. 2008) ja TBBPA:n pitoisuus ruotsalaisessa puhdistamolietteessä oli <LOQ - 220 µg/kg k.a. (mediaani 2,0 µg/kg k.a.) (Öberg ym. 2002) (liite 2).

PAH-yhdisteet

Mädätysjäännösten (21 näytettä) PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat 2,9 g/kg k.a. tai alle, paitsi yhdessä näytteessä, jossa pitoisuus oli 20 mg/kg k.a. Kuivajakeissa (6 näytettä) PAH-pitoisuus oli 0,4 - 3,4 mg/kg, paitsi yhdessä näytteessä pitoisuus oli 21,9 mg/kg k.a.

Suurimpana pitoisuutena esiintyvä PAH-yhdiste vaihteli näytteittäin. Naftaleeni oli runsain yhdiste useassa paljon PAH-yhdisteitä sisältävässä näytteessä.

PAH-pitoisuuksien vertailua kirjallisuusarvojen kanssa vaikeuttaa se, että eri tutkimuksiin on sisällytetty eri PAH-yhdisteitä. Tässä työssä mitattiin Yhdysvaltain EPA:n priorisoimat 16 PAH-yhdistettä. Mädätysjäännösten ja kuivajakeiden PAH-pitoisuudet olivat pääosin samaa tasoa tai alhaisempia kuin muualla Euroopassa puhdistamolietteistä ja mädätysjäännöksistä mitatut pitoisuudet. Erityisesti Britanniassa ja Tanskassa on mitattu tämän työn tuloksia selkeästi korkeampia puhdistamolietteen PAH-pitoisuuksia (jopa 246 - 1220 mg/kg k.a. (liite 2).

Bis(2-etyyliheksyyli)ftalaatti (DEHP)

Mädätysjäännösten (21 näytettä) DEHP-pitoisuudet olivat yleensä 1 - 34 mg/kg k.a. Yhdeltä laitokselta otetuissa kolmessa näytteessä pitoisuudet olivat korkeammat (80 - 107 mg/kg k.a.). Kuivajakeiden (5 näytettä) DEHP-pitoisuudet olivat yleensä 1,3 - 53 mg/kg k.a, mutta yhden näytteen pitoisuus oli korkeampi, 106 mg DEHP/kg k.a.

Tässä työssä mitatut pitoisuudet olivat pääosin samaa tasoa kuin mädätysjäännösten, kompostin ja lannan DEHP-pitoisuudet Euroopassa. Yksittäisiä suuria pitoisuuksia on todettu, kuten Ruotsissa mitattu 1000 mg/kg k.a. ja Tanskassa 250 mg/kg k.a. (liite 2).

Perfluoratut alkyyl yhdisteet (PFC)

Tässä työssä mitatut mädätysjäännösten (19 näytettä) PFC-pitoisuudet olivat 1,0 - 168 µg/kg k.a. ja kuivajakeiden (10 näytettä) pitoisuudet 1,56 - 120 µg/kg k.a. Tuloksissa oli suurta vaihtelua eri laitosten ja näytteenottokertojen välillä.

Tutkituissa näytteissä eniten oli PFOS:ia, 23 - 90 % kaikkien PFC-yhdisteiden kokonaismäärästä. Seuraavaksi yleisimmän yhdisteen PFOA:n pitoisuus vaihteli 1,5 - 29 %. Nämä kaksi yhdistettä ovat tai ovat olleet yleisesti käytössä teollisuus- ja kuluttajakemikaaleina, mutta PFOS:n käyttö on tällä hetkellä vähäisiä poikkeuksia lukuun ottamatta kielletty EU:ssa.

Tässä työssä mitatut PFC-yhdisteiden pitoisuudet olivat samaa tasoa kuin ruotsalaisen ja tanskalaisen puhdistamolietteen PFC-yhdisteiden pitoisuudet (liite 2). Sveitsistä ja Saksasta on mitattu selkeästi tämän työn tuloksia korkeampia pitoisuuksia (jopa 2658 µg/kg k.a., liite 2).

Nonyylifenolit (NP) ja nonyylifenolietokylaattit (NPEO)

Työssä mitattiin NPEO:iden (4-nonyylifenolimonoetoksylaatin ja 4-nonyylidietoksylaatin summa) ja NP:n (4-nonyylifenoli) pitoisuuksia. Kaksi ensin mainittua yhdistettä voivat hajota 4-nonyylifenoliksi esimerkiksi jätevedenpuhdistamolla, biokaasulaitoksella tai ympäristössä. Kaikkia kolmea ainetta saattaa esiintyä myös biokaasulaitosten syötteissä. Useimmissa mädätysjäännöksissä (20 näytettä) NPEO:iden ja NP:n summapitoisuudet olivat <LOQ - 20 mg/kg k.a. Yhdestä laitoksesta otetuissa kahdessa näytteessä NPEO:iden ja NP:n summapitoisuudet olivat korkeammat, 52 - 54 mg NP+NPEO mg/kg k.a. Kuivajakeiden (4 näytettä) NPEO+NP- pitoisuudet olivat <LOQ - 19,6 mg/kg k.a., paitsi yhdessä näytteessä pitoisuus oli 134 mg/kg k.a.

Kaksi näytettä sisälsi yksinomaan 4-nonyylifenolia. Muissa näytteissä 4-nonyylifenolietoksylaatti oli vallitseva yhdiste, sen osuuden vaihdellissa 43 - 100 % tutkittujen NP+NPEO-yhdisteiden kokonaismäärästä.

Eri maissa raportoidut puhdistamolietteen NP+NPEO-pitoisuudet vaihtelevat paljon (<LOQ - 650 mg/kg k.a.) (liite 2). Raportoitujen tulosten mediaanipitoisuudet (2,3 - 30 mg/kg) viittaavat siihen, että usean sadan mg/kg k.a. tulokset ovat poikkeuksia.

Lineaariset alkyylibentseenisulfonaatit (LAS)

Tässä työssä mitattiin 10 - 14 hiiliatomia sisältävien LAS-yhdisteiden (LAS 10 - 14) summapitoisuuksia. LAS-yhdisteiden pitoisuudet tutkituissa mädätysjäännöksissä (20 näytettä) olivat <LOQ - 2000 mg/kg k.a. Yksikään näyte ei erottunut erityisen korkean yksittäisen pitoisuutensa johdosta. Neljän kuivajäntytteen pitoisuudet vaihtelivat <LOQ - 3400 mg/kg k.a.

Eurooppalaisten puhdistamolietteen LAS-yhdisteiden pitoisuudet ovat olleet yleensä tasolla <LOQ - 3200 mg/kg k.a., mutta Euroopasta on mitattu korkeampiakin, jopa 11 800 - 17 800 mg/kg k.a. pitoisuuksia (liite 2).

Aktiivihieleen adsorboituva orgaaninen halogeeni (AOX)

Mädätysjäännöksissä (20 näytettä) AOX-pitoisuus oli pääsääntöisesti <LOQ - 220 mg/ kg k.a., paitsi kahdessa näytteessä pitoisuus oli 1800 - 2100 mg/kg k.a. Kuivajakeiden AOX-pitoisuus oli 130 - 1100 mg/kg k.a.

AOX:n pitoisuuksia biolietteisissä koskeva kirjallisuustieto on niukkaa. AOX:n pitoisuus espanjalaisessa käsittelemättömässä puhdistamolietteisessä oli noin 630 - 730 mgCl/kg k.a., ja sen pitoisuus laski mesofiilissä ja termofiilisessä mädätyksessä noin 8 - 26 vuorokauden aikana 320 - 400 mgCl/kg k.a.:een (Benabdallah El-Hadj 2007) (liite 2). Puhdistamolietteestä valmistetun kompostin AOX-pitoisuus Suomessa oli 75 - 210 mgCl/kg k.a. (Kapanen ym. 2008).

Pitoisuudet rejektivesissä

Useat tutkituista haitallisista orgaanisista kemikaaleista sitoutuvat hiukkasiin ja kulkeutuvat siten kiintoaineen mukana. Kemikaalien määrä rejektivedessä riippuukin suurelta osin kuiva-aineen pitoisuudesta rejektivedessä, mikä taas riippuu kiintoaineen erotuksen tehokkuudesta vedenerotuksessa. Rejektivesien kohdalla ei ole tarkoituksenmukaista käyttää haitallisista kemikaaleista puhuttaessa niiden kuiva-ainepitoisuuksia, koska jae on ominaisuuksiltaan lähempänä jätevettä kuin lietettä. Kemikaalien pitoisuuksia rejektivedessä kuvaavatkin paremmin tuorepainopitoisuudet (mg/kg t.p.), joka on käytännössä sama kuin jätevesille käytetty tilavuuspitoisuus (mg/l). Haitallisten orgaanisten kemikaalien pitoisuuksia rejektivesissä koskeva kirjallisuustieto on vähäistä ja tämäkin tieto on yleensä ilmoitettu kuiva-ainetta kohti, jolloin vertailu tässä työssä raportoituihin tuloksiin on vaikeaa.

Tuotefakeiden kemikaalipitoisuuksien vertailu

Lähes kaikilla biokaasulaitoksilla oli käytössä vedenerotus, jossa mädätysjäännös jaetaan kuivajakeeksi ja rejektivedeksi. Tutkittujen mädätysjäännösten kuiva-ainepitoisuudet vaihtelivat 2,0 - 9,4 %, kuivajakeiden 21 - 36 % ja rejektivesien kuiva-ainepitoisuudet 0,2 - 4,2 %. Koska suurin osa kiintoaineesta erottuu kuivajakeeseen, päättyy siihen myös valtaosa mädätysjäännöksen sisältämisestä kemikaaleista.

Eri tuotefakeiden haitallisten kemikaalien pitoisuudet kuivapainoa kohti on esitetty taulukossa 8 ja tuorepainoa kohti taulukossa 9. Tuorepainoa kohti tarkasteltuna rasvaliukoisten dioksiinien, PAH- ja PBDE- sekä LAS-yhdisteiden ja AOX:n mediaanipitoisuudet mädätysjäännöksissä olivat 17 - 120-kertaisia ja kuivajakeessa 250 - 760-kertaisia rejektiveden pitoisuuteen verrattuna. Vesiliukoisempien PFC- ja NP+NPEO-yhdisteiden pitoisuudet olivat mädätysjäännöksissä 2 - 7-kertaisia ja kuivajakeessa 19 - 29-kertaisia rejektiveteen verrattuna. DEHP:n mediaanipitoisuus oli mädätysjäännöksessä 7-kertainen ja kuivajakeessa 150-kertainen rejektiveteen verrattuna.

Haitalliset orgaaniset yhdisteet epäorgaanisissa lannoitteissa

Haitallisten orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia epäorgaanisissa lannoitteissa selvitetiin kirjallisuuden perusteella. Tulokset on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. Haitallisten orgaanisten kemikaalien pitoisuuksia epäorgaanisissa lannoitteissa Euroopassa.

Aine(ryhmä)	Tuote	Maa	n	Tulos	Lähde
Dioksiinit ng WHO-TEQ/kg k.a.	Kalkitusaine	Belgia	1	0,4	Dumortier ym. (2012)
	Mineraalilannoite	Belgia	17	1,3	Dumortier ym. (2012)
PCB(7) µg/kg k.a.	Mineraalilannoite	Ruotsi	ei rap.	0,32	Lind ym. (2009)
		Saksa	ei rap.	1	Kördel & Herrchen (2008)
PBDE ⁽¹⁾ µg/kg k.a.	Mineraalilannoite	Ruotsi	kokooma	9,11	Lind ym. (2009)
PAH(16) mg/kg k.a.	Mineraalilannoite	Ruotsi	kokooma	<LOQ	Lind ym. (2009)
		Tanska	39	<LOQ - 0,125 ⁽²⁾	Petersen ym. (2009)
		Saksa	ei rap.	0,26	Kördel & Herrchen (2008)
NP+NPEO mg/kg k.a.	Mineraalilannoite	Saksa	ei rap.	0,03	Kördel & Herrchen (2008)
		Tanska	2	1,0	Vikelsøe ym. (2002)
DEHP mg/kg k.a.	Mineraalilannoite	Saksa	ei rap.	0,86	Kördel & Herrchen (2008)
		Tanska	ei rap.	1,1	Vikelsøe ym. (2002)
LAS mg/kg k.a.	Mineraalilannoite	Saksa	ei rap.	138	Kördel & Herrchen (2008)

ei rap.: ei raportoitu

<LOQ: tulos alle määrittämissä

⁽¹⁾ BDE-28,-47, -99, -100, -153, -183

⁽²⁾ P-pitoinen lannoite: 0,011 mg/kg k.a.; ei P-pitoinen lannoite: 0,006 mg/kg k.a.

Haitallisten orgaanisten yhdisteiden raja-arvoja eri maissa

Suomessa ei ole voimassa olevia raja-arvoja haitallisten orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksille orgaanisissa lannoitevalmisteissa. Taulukkoon 11 on koottu raja- tai ohjearvoja eri Euroopan maista. Taulukkoon on myös sisällytetty EU:n vuonna 2000 ehdottamat raja-arvot jätevedenpuhdistamolietteelle. Taulukkoja 8 ja 11 vertaamalla havaitaan, että pääsääntöisesti tässä työssä mitatut haitallisten yhdisteiden pitoisuudet alittivat eurooppalaiset raja- ja ohjearvot. Raja- ja ohjearvoissa on kuitenkin erittäin suurta vaihtelua.

Taulukko 11. Haitallisten orgaanisten yhdisteiden raja-arvoja biolieteteissä ja komposteissa eri Euroopan maissa. Pitoisuudet on ilmoitettu kuiva-ainetta kohti.

	Dioksiini	PCB	PAH	PFC	NPEO	DEHP	LAS	AOX
	ng TEQ/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Yksikkö	ng TEQ/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
EU-komissio ¹	100	0,8 ²	6 ³	-	50	100	2600	500
Ei enää jäte -kriteerit ⁴	30 ⁵	0,2 ⁶	6 ⁷	0,1	-	-	-	-
Tanska	-	0,08	3 ⁸	-	10	50	1300	-
Ruotsi	-	0,4 ⁷	3 ⁹	-	50	-	-	-
Itävalta	50 - 100	0,2 ¹⁰	6 ⁹	0,1	-	-	-	500
Saksa	100	0,2 ¹⁰	20 ⁷	0,1	-	-	500	500
Belgia	-	0,8 ⁶	5 ^{7,11}	0,1	-	-	-	-
Ranska ¹²	-	0,8	- ¹³	-	-	-	-	-
Luxemburg	20 ¹⁴	0,1 ²	10 ⁷	-	-	-	-	-
Slovenia ¹⁴	20	0,1	10	-	-	-	-	-
Tšekki	-	0,6 ²	-	-	-	-	-	500

¹ Ehdotus jätevedenpuhdistamolietteelle (2000)

² Summa PCB(6): PCB-28, -52, -101, -138, -153, -180

³ Summa PAH(9): asenaftteeni, fenantreeni, fluoreeni, fluoranteeni, pyreeni

bentso(b,j,k)fluoranteeni, bentso(a)pyreeni, bentso(g,h,i)peryleeni, indeno(1,2,3-cd)pyrene

⁴ Ei enää jäte -kriteerit, luonnos elokuu 2012

⁵ I-TEQ

⁶ Summa PCB(7): PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153, -180

⁷ Summa PAH(16): antraseeni, asenaftteeni, asenaftyleeni, bentso(a)antraseeni, bentso(a)pyreeni, bentso(b)fluoranteeni, bentso(g,h,i)peryleeni, bentso(k)fluoranteeni, dibentso(a,h)antraseeni, fenantreeni, fluoranteeni, fluoreeni, indeno(1,2,3-c,d)pyreeni, kryseeni, naftaleeni, pyreeni

⁸ Summa PAH(11): asenaftteeni, fenantreeni, fluoreeni, fluoranteeni, pyreeni, bentso(b)fluoranteeni, bentso(j)fluoranteeni, bentso(k)fluoranteeni, bentso(a)pyreeni, bentso(g,h,i)peryleeni ja indeno(1,2,3)pyreeni

⁹ Summa PAH(6): bentso(a)pyreeni, bentso(b)fluoranteeni, bentso(k)fluoranteeni, bentso(g,h,i)perylene, fluoranteeni ja indeno(1,2,3-cd)pyrene

¹⁰ Jokaiselle PCB(6) -yhdisteelle raja-arvo: PCB-28, -52, -101, -138,-153, -180

¹¹ Raja-arvot kullekin yhdisteelle erikseen

¹² Puhdistamolietekompostille

¹³ Raja-arvot kolmelle eri yhdisteelle

¹⁴ Ohjearvo

5.3.2 Biokaasulaitoksen syötteiden vaikutus yhdisteiden pitoisuuksiin käsittelyjäänöksissä

Työssä haluttiin selvittää, onko biokaasulaitosten syötteiden koostumuksella ja mädätysjäänöksen haitta-aineiden pitoisuudella yhteyttä. Tätä varten biokaasulaitosten raaka-aineet jaettiin viiteen ryhmään (puhdistamoliete, lajiteltu yhdyskuntabiojäte, elintarviketeollisuuden sivutuote, rasva ja rasvaliete, eläinten lanta) ja niiden osuudet syötteestä arvioitiin kunkin laitoksen vuosittain käsittelemien raaka-aineiden määrien perusteella. Taulukossa 4 on esitetty eri raaka-aineiden osuudet kaikista biokaasulaitosten syötteistä (%). Raaka-aineen osuuden ja mädätysjäänöksen haitta-ainepitoisuuden riippuvuutta arvioitiin laskemalla niiden välinen korrelaatio (liite 6). Jokainen piste liitteen 6 kuvissa vastaa yhtä haitta-aineanalyysiä. Kuviiin merkitty selitysaste R^2 kertoo, kuinka suuren osuuden syötteen osuus selittää tutkitun haitta-aineen pitoisuudesta mädätysjäänöksessä. Yleisesti tulosta pidetään tilastollisesti merkitsevä, jos p-arvo on alle 0,01 ja lähes merkitsevä, jos p-arvo on alle 0,05.

Työssä ei havaittu yhteyttä minkään syötteen osuuden ja haitta-aineen pitoisuuden välillä. Puhdistamolietteen osuuden ja mädätysjäänöksen TBBPA:n pitoisuuden välinen selitysaste ($R^2 = 0,52$, liite 6: kuva ca,) ja biojätteen osuuden ja TBBP-pitoisuuden ($R^2 = 0,51$ liite 6: kuva cb) ovat melko korkeita. Mittaushavaintoja oli kuitenkin melko vähän ($n = 7$), eikä kumpikaan tulos ole tilastollisesti merkitsevä ($p = 0,07$). Rasvan osuuden ja mädätysjäänöksen dioksiinipitoisuuden ($p = 0,02$ liite 6: kuva ae) ja puhdistamolietteen osuuden ja mädätysjäänöksen DEHP-pitoisuuden ($p = 0,04$ liite 6: kuva ga) väliset riippuvuudet

ovat tilastollisesti merkitseviä, mutta heikot selitysasteet ($R^2 = 0,24$ ja $R^2 = 0,22$) kertovat, että näiden kääntäen tekijöiden välillä ei ole selkeää yhteyttä.

5.3.3 Käsittelyjäännösten maatalouskäytöstä aiheutuva kemikaalien maaperäkuormitus

Laskentaperusteet

Lopputuotteiden peltokäytön aiheuttama laskennallinen haitta-aineiden maaperäkuormitus määritettiin aineiden tuorepainopitoisuuksien perusteella (taulukko 9) olettaen, että lietteen käyttömäärä on 15 t/ha, kuivajakeen 20 t/ha ja rejektiveden käyttömäärä 30 t/ha. Todellisuudessa käyttömäärissä on jonkin verran laitos- ja tuotekohtaisia eroja sekä käyttökohteesta johtuvia eroja. Työssä laskettiin aineen kuormitus hehtaaria kohti ja pitoisuuden nousu kilogrammaa maata kohti (European Chemicals Bureau 2003) ohjeen mukaan:

Aineen kuormitus per hehtaari (K):

$$K = C_l \times \text{käyttömäärä}$$

Aineen laskennallinen pitoisuuden nousu per kg maata:

$$C_{maa} = \frac{C_l \times \text{käyttömäärä}}{\text{kyntösyvyys} \times \text{maaperän tiheys} \times 10}$$

C_l = haitta-aineen pitoisuus biokaasulaitoksen lopputuotteessa (ng/kg, µg/kg, mg/kg)

käyttömäärä = lopputuotteen käyttömäärä maatalousmaassa

 mädätysjäännös 15 t/ha tuorepainona (vastaa 360 - 1500 kg kuiva-ainetta /ha)

 kuivajae 10 t/ha tuorepainona (vastaa 2400 - 3400 kg kuiva-ainetta /ha)

 rejektivesi 30 t/ha tuorepainona (vastaa 120 - 820 kg kuiva-ainetta /ha)

C_{maa} = aineen laskennallinen pitoisuuden nousu peltomaassa (ng/kg, µg/kg, mg/kg)

kyntösyvyys = 0,25 m

maaperän tiheys = 1300 kg/m³

Työssä ei otettu huomioon käsittelyjäännöksen lisäyksen aiheuttamaa maan massan kasvua.

Laskennallinen maaperäkuormitus

Taulukossa 12 on esitetty yhden mädätysjäännöksen, kuivajakeen tai rejektiveden lisäyskerran aiheuttama laskennallinen haitta-ainekuorma per kg maata. Kuormitusta verrattiin Suomesta tai muualta Euroopasta mitattuihin haitta-ainepitoisuuksiin maatalousmaista, joiden ei tiedetä vastaanottaneen suuria määriä haitallisia orgaanisia yhdisteitä sisältäviä lannoitevalmisteita. Dioksiinien osalta yhden mädätysjäännöslisäyksen aiheuttama laskennallinen maaperäkuormitus oli 1/1600 - 1/4000-osa verrattuna ruotsalaisesta maatalousmaasta mitattuun pitoisuuteen ja PAH:ien laskennallinen maaperäkuormitus on 1/40 - 1/5400 Norjassa mitattuihin pitoisuuksiin verrattuna. Yhden mädätysjäännöslisäyksen aiheuttama laskennallinen PBDE- ja NP+NPEO-pitoisuuden nousu maaperässä voi olla selkeästi suurempi, kuin kirjallisuudessa raportoitu pitoisuus maaperässä Ruotsissa tai Tanskassa.

Taulukko 12. Käsittelyjäännösten käytön aiheuttama maaperäkuormitus kg maata kohti. Käyttömäärät: mädätysjäännös 15 t/ha, kuivajae 10 t/ha, rejektivesi 30 t/ha. Tuloksia on verrattu sellaisen maatalousmaan pitoisuuteen jonka ei tiedetä vastaanottaneen suuria määriä haitallisia orgaanisia yhdisteitä sisältäviä lannoitevalmisteita.

	Lopputuote	n	Minimi	Maksimi	Keskiarvo	Mediaani	Yksikkö	Maaperä-pitoisuustietoa kirjallisuudesta
Dioksiinit	Mädätysjäännös	20	<LOQ	5,2	0,92	0,40	pg/kg t.p.	Ruotsi: 0,6 - 1,6 ng WHO-TEQ/kg k.a. ¹
	Kuivajae	3	0,01	9,3	3,69	1,7		
	Rejektivesi	2	0,005	0,03	0,02	0,02		
PCB(7)	Mädätysjäännös	11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	--	0,45 - 1,4 µg/kg k.a. ¹
	Kuivajae	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.		
	Rejektivesi	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.		
PBDE	Mädätysjäännös	16	0,7	2100	420	330	ng/kg t.p.	Ruotsi: 33 - 870 ng/kg k.a. ^{1,2}
	Kuivajae	9	6,9	1500	1200	1400		
	Rejektivesi	9	1,7	43	17	5,5		
HBCD	Mädätysjäännös	7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	--	e.t.
	Kuivajae	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.		
	Rejektivesi	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.		
TBBPA	Mädätysjäännös	7	0,09	23	6,1	1,7	ng/kg t.p.	Espanja: 0,3 µg/kg k.a. ³
	Kuivajae	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.		
	Rejektivesi	0	e.a.	e.a.	e.a.	e.a.		
PAH	Mädätysjäännös	20	11	5600	560	190	ng/kg t.p.	Norja: 8,6 - 1100 µg/kg k.a. ⁴
	Kuivajae	6	440	18000	4460	1900		
	Rejektivesi	4	123	130	46	22		
PFC	Mädätysjäännös	19	0,1	45	14	6,0	ng/kg t.p.	Suomi: 96 - 140 ng/kg t.p. ⁵
	Kuivajae	10	1,7	89	22	10		
	Rejektivesi	9	0,6	17	4,1	1,7		
NP+NPEO	Mädätysjäännös	20	<LOQ	15	3,2	1,6	µg/kg t.p.	Tanska: 0,1 - 16 µg/kg k.a. ⁶
	Kuivajae	4	2,2	110	34	12		
	Rejektivesi	3	<LOQ	2,2	1,1	1,2		
DEHP	Mädätysjäännös	20	0,1	46	7,5	1,9	µg/kg t.p.	Tanska: 1 - 32 µg/kg k.a. ⁶
	Kuivajae	5	1,4	91	39	27		
	Rejektivesi	4	0,2	3,0	1,1	0,5		
LAS	Mädätysjäännös	20	<LOQ	640	253	260	µg/kg t.p.	Tanska: ≤1,0 mg/kg k.a. ⁷
	Kuivajae	3	<LOQ	3600	1400	1000		
	Rejektivesi	2	<LOQ	22	18	18		
AOX	Mädätysjäännös	20	<LOQ	611	81	2	µg/kg t.p.	Ruotsi, total organic halogen (TOX) 35 - 59 mg/kg k.a. ⁸
	Kuivajae	3	59	980	390	130		
	Rejektivesi	1	1,3	1,3	1,3	1,3		

n: analyysien lukumäärä
 <LOQ: tulos alle määritysrajan
 e.a.: ei analysoitu
 e.t. ei tietoa saatavilla

¹ Matscheko ym. (2002); PCB(8): PCB-101, -110, -118, -126, -138, -149, -153, -163; BDE-47, -66, -99, -100, -153, -154, -183

² Sellström ym. (2005); BDE-47, -66, -85, -99, -100, -153, -154, -183, -196, -198, -203, -206, -207, -209

³ Sánchez-Brunete ym. (2009)

⁴ Nam ym. (2008)

⁵ Evira ja MTT, julkaisematon

⁶ Vikelsøe ym. (1999)

⁷ Carlsen ym. (2002)

⁸ Gustavsson ym. (2012)

Taulukko 13. Biokaasulaitosten käsittelyjäännösten yhden levityskerran aiheuttama maaperäkuormitus hehtaaria kohti. Käyttömäärät: mädätysjäännös 15 t/ha, kuivajae 10 t/ha, rejektivesi 30 t/ha.

Aine	Lopputuote	n	Minimi	Maksimi	Keskiarvo	Mediaani	Ilmalaskeuma vuodessa	Yksikkö
Dioksiini	Mädätysjäännös	20	<LOQ	17	3,0	1,3	Suomi 0,3 - 1,9 ¹	µg TEQ/ha
	Kuivajae	3	0,03	30	12	5,7		
	Rejektivesi	2	0,02	0,1	0,05	0,05		
PCB(7)	Mädätysjäännös	11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Suomi 0,7 - 5,1 ²	
	Kuivajae	0	e.a	e.a	e.a	e.a		
	Rejektivesi	0	e.a	e.a	e.a	e.a		
PBDE	Mädätysjäännös	16	2,2	6900	1400	1100	Ruotsi (Suomi) 1,1 - 2,6 ¹	mg/ha
	Kuivajae	9	22	8000	3800	4500		
	Rejektivesi	9	5,6	140	54	18		
HBCD	Mädätysjäännös	7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Ruotsi 0,07 - 48 ³	mg/ha
	Kuivajae	0	e.a	e.a	e.a	e.a		
	Rejektivesi	0	e.a	e.a	e.a	e.a		
TBBP	Mädätysjäännös	7	0,3	73	20	5,5	e.t.	mg/ha
	Kuivajae	0	e.a	e.a	e.a	e.a		
	Rejektivesi	0	e.a	e.a	e.a	e.a		
PAH(16)	Mädätysjäännös	20	36	18000	1800	630	Ruotsi, Suomi 77 - 1000 ⁴	mg/ha
	Kuivajae	6	1400	59000	14000	6100		
	Rejektivesi	4	42	420	150	72		
PFC	Mädätysjäännös	19	0,3	150	44	19	Ruotsi (Suomi) 78 - 130 ⁵	mg/ha
	Kuivajae	10	5,4	290	70	33		
	Rejektivesi	9	1,9	55	14	54		
NP+NPEO	Mädätysjäännös	20	<LOQ	49	11	5,0	Tanska 0,08 - 1,1 ⁶	g/ha
	Kuivajae	4	7,3	360	110	39		
	Rejektivesi	3	<LOQ	7,1	3,7	4,0		
DEHP	Mädätysjäännös	20	0,4	150	24	6,2	Tanska 1,6 - 10 ⁶	g/ha
	Kuivajae	5	4,5	300	130	87		
	Rejektivesi	4	0,5	9,8	3,4	1,7		
LAS	Mädätysjäännös	20	<LOQ	2100	820	850	e.t.	g/ha
	Kuivajae	3	<LOQ	12000	4500	3300		
	Rejektivesi	2	<LOQ	79	40	40		
AOX	Mädätysjäännös	20	<LOQ	2000	260	80	Suomi 20 - 120 ⁷	g/ha
	Kuivajae	3	190	3200	300	402		
	Rejektivesi	1	4,4	4,4	4,4	4,4		

n: analyysien lukumäärä; <LOQ: tulos alle määrittäysrajan; e.a. = ei analysoitu; e.t. = ei tietoa saatavilla

¹ Mehtonen ym. (2012); BDE-47, -99, -100, -209

² Hansson ym. (2006). Vuodet 2000 to 2005, PCB(7): PCB-28, -52, -101, -118, -153, -138, -180.

³ Remberger ym. (2004)

⁴ Hansson ym. (2006). Vuodet 2000 to 2005, PAH(12): fenantreeni, antraseeni, fluoranteeni, pyreeni, bentso(a)antraseeni, kryseeni, bentso(b)fluoranteeni, bentso(k)fluoranteeni, bentso(a)pyreeni, dibentso(a,h)antraseeni, bentso(g,h,i)peryleeni,

⁵ Kallenborn ym. (2006)

⁶ Vikelsøe ym. (1999)

⁷ Jokela ym. (1992)

Taulukossa 13 on esitetty biokaasulaitosten käsittelyjäännösten yhden levityskerran aiheuttama laskennallinen haitta-ainekuormituksen mediaani hehtaaria kohti. Useimpien aineryhmien osalta mädätysjäännöksen kertalevityksen aiheuttama maaperäkuormituksen mediaani oli samaa tasoa, kuin ilmalaskeuma Suomessa tai Suomen lähialueella. PBDE:den osalta mädätysjäännöksen kertalevityksen aiheuttama kuorma oli kuitenkin 400 - 1000-kertainen verrattuna ilmalaskeumaan. Myös laskennallinen NP+NPEO-kuorma oli jonkin verran suurempi kuin ilmalaskeuma Tanskassa. Tietoa TBBP:n ilmalaskeumasta Suomen lähi-

alueilla ei ole saatavilla. Haitta-aineiden pitoisuuksissa eri näytteissä oli huomattavia eroja. Tästä seuraa, että myös haitta-aineiden maaperäkuormituksessa on lopputuotteen alkuperästä johtuvia suuria eroja.

Kuivajakeen käytön aiheuttama laskennallinen haitta-ainekuormitus oli kaikkien tutkittujen kemikaalien osalta joko samalla tasolla tai suurempi kuin lietemäisen mädätysjäännöksen käytön aiheuttama kuormitus. Kuivajakeen fosforipitoisuus on korkeampi kuin mädätysjäännöksen, joten sitä saa maatalouden ympäristötukiehtojen mukaan käyttää lannoitukseen vähemmän. Mädätysjäännöstä levitetään pellolle tyypillisesti kerran vuodessa, kun taas kuivajakea saatetaan levittää peltoon viiden vuoden välein, jolloin kerralla levitetään viiden vuoden sallittua käyttömäärää vastaava määrä fosforia. Siten pitkällä aikavälillä tarkasteltuna mädätysjäännöksen ja kuivajakeen käytön aiheuttaman haitta-ainekuormituksen eron merkitys vähenee.

Rejektiveden käytön aiheuttama laskennallinen maaperäkuormitus oli huomattavasti pienempi verrattuna kuivajakeen ja mädätysjäännöksen aiheuttamaan kuormitukseen rasvaliukoisten aineiden, kuten dioksiinien ja PBDE:n osalta, samoin kuin PAH- ja LAS-yhdisteiden osalta. NP+NPEO:n ja DEHP:n osalta rejektiveden ja mädätysjäännöksen käytön aiheuttamat laskennalliset maaperäkuormitukset olivat samaa suuruusluokkaa, mutta kuivajakeen aiheuttama kuormitus kertaluokkaa suurempi. PFC-yhdisteiden osalta kaikkien jakeiden laskennalliset maaperäkuormitukset olivat samalla tasolla. Kovin pitkälle meneviä johtopäätöksiä tuloksista ei voida tehdä haitta-aineiden pitoisuuksien suuren vaihtelun takia. Voidaan kuitenkin todeta, että tämän tutkimuksen tulosten perusteella rejektivesien käyttö lannoitevalmisteena ei aiheuta suurempaa haitta-ainekuormitusta maaperään kuin mädätysjäännöksen tai kuivajakeen käyttö.

5.3.4 Aineiden poistuminen maaperästä

Kirjallisuudessa esitettyjen tutkimustulosten mukaan puhdistamolietteen toistuva käyttö maataloudessa saattaa nostaa joidenkin haitta-aineiden pitoisuuksia maatalousmaassa. Erityisesti hitaasti hajoavat aineet kuten dioksiinit ja PCB-, PBDE- ja PFC-yhdisteet saattavat kertyä maahan.

Dioksiinien puoliintumisaika maaperässä vaihtelee yhdisteen ja olosuhteiden mukaan 6250 - 100 000 vuorokautta (Sinkkonen & Paasivirta 2000). Rideout & Teschke (2004) raportoivat tapauksesta, missä maaperän dioksiinipitoisuus oli noussut jopa 18-kertaiseksi vuosikymmenien lietteenkäytön seurauksena. Saksassa maatalousmaan dioksiinipitoisuus nousi puhdistamolietteen käytön seurauksena 1960-luvulta 1980-luvulle, mutta sen jälkeen puhdistamolietettä vastaanottavan maatalousmaan dioksiinipitoisuus on pysynyt tasaisena (Umlauf ym. 2004). Syynä tähän on ilmeisesti ilmasaskeuman pieneneminen ja se, että puhdistamolietteen dioksiinipitoisuus Saksassa on laskenut 1970 luvulta (100 ng TEQ/kg k.a.) tähän päivään (8,9 - 45 ng TEQ/kg k.a. (Gawlik & Bidoglio 2006, Umlauf ym. 2010, Kaj ym. 2011)). Viime aikoina puhdistamolietteen käytön aiheuttama dioksiinien pitoisuuden nousu maaperässä on muuallakin ollut vähäistä (Matscheko ym. 2002, Rideout & Teschke 2004, Umlauf ym. 2010). Myös PCB-yhdisteet ovat ympäristössä hitaasti hajoavia (puoliintumisaika 1 100 - 14 000 vuorokautta). PCB-yhdisteiden määrä norjalaisissa puhdistamolieteteissä oli niin alhainen, että vuosikymmeniä jatkuvan puhdistamolietteen käytön ei arvioida merkittävästi nostavan maaperän PCB-pitoisuutta (Eriksen ym. 2009).

PAH-yhdisteiden puoliintumisaika maaperässä vaihtelee kahdesta yli 500 vuorokauteen (Park ym. 1990, Wild ym. 1990). Pienimolekyylisimmät PAH-yhdisteet, kuten naftaleeni, hajoavat nopeimmin. Runsaasti PAH-yhdisteitä sisältävien lietteiden käyttö saattaa nostaa maaperän PAH-pitoisuutta (Wild ym. 1990). Wild ym. (1990) työssä tutkittujen lietteiden PAH-pitoisuus oli kuitenkin 20 - 40-kertainen tässä työssä mitattuihin pitoisuuksiin verrattuna.

PBDE-yhdisteiden hajoamisnopeus ympäristössä vaihtelee yhdisteittäin. Tässä työssä runsaimpana esiintyvä BDE-209 on ympäristössä erittäin pysyvä. Sellström ym. (2005) raportoivat PBDE-yhdisteiden pitoisuuksien nousua maatalousmaassa ko. aineita sisältävän puhdistamolietteen käytön seurauksena. PFC-yhdisteiden puoliintumisaika maaperässä vaihtelee yhdisteittäin. PFC-yhdisteiden pitoisuuksien nousua maatalousmaassa on todettu näitä aineita sisältävien puhdistamolieteteiden käytön jälkeen (Sepulvado ym. 2011). Osa PFC-aineista on niin vesiliukoisia, että ne saattavat osittain kulkeutua pois valuma- ja suotovesien mukana ja päätyä pohjaveteen ja vesistöihin (Gellrich ym. 2012).

TBBPA:n puoliintumisaika maaperässä on 58 - 110 vrk (Nyholm ym. 2010) ja HBCD:n puoliintumisaika on 9 (hapeton maa) - 63 vrk (hapellinen maa) (Davis ym. 2005). LAS- (puoliintumisaika 13 - 33 vrk, Ying 2006) ja NP+NPEO-yhdisteiden (puoliintumisaika 3 - 90 vrk, Sjöström ym. 2008) sekä DEHP:n (puoliintumisaika 58 - 400 vrk Madsen ym. 1999) puoliintumisajat maaperässä ovat melko lyhyitä.

Tieto näiden suhteellisen nopeasti hajoavien aineiden maahan kertymistä on osin ristiriitaista. DEHP:n on todettu kertyneen maahan runsaasti DEHP:tä sisältävän biolietteiden käytön jälkeen (Rhind 2013). Ajan myötä erityisesti rasvaliukoiset aineet voivat tarttua voimakkaammin maaperäpartikkeleihin, mikä saattaa hidastaa aineiden hajoamista maaperässä. TBBPA:n, HBCD:n, LAS:n, NP+NPEO:n ja DEHP:n puoliintumisaajat ovat kuitenkin niin lyhyitä, että nykyisillä pitoisuuksilla näiden aineiden kertyminen maaperään jäteperäisten lannoitevalmisteiden käytön seurauksena on epätodennäköistä erityisesti, jos näitä aineita sisältäviä valmisteita ei lisätä maahan joka vuosi.

5.3.5 Aineiden kertyminen elintarvikkeisiin

Joillakin tässä työssä tutkituilla aineilla on todettu olevan tietyissä olosuhteissa taipumus kertyä kasveihin tai eläinperäisiin elintarvikkeisiin. Kertymistaipumus vaihtelee yhdisteryhmittäin, mutta myös yhdisteryhmien sisällä. Myös eläin- ja kasvilajeilla on eroja kertymisessä. Joissain tapauksissa osa maatalousmaahan päätyneistä haitta-aineista voi kertyä elintarvikkeisiin.

Kertyminen maaperästä kasveihin

Tärkein haitallisten orgaanisten kemikaalien kulkeutumisreitti maaperästä kasveihin on kulkeutuminen kasvien juurien kautta (Eriksen ym. 2009). Aineiden kertymisessä kasveihin on kuitenkin isoja yhdiste- ja kasvilajikohtaisia eroja. Rasvaliukoiset aineet kuten dioksiinit ja PCB-yhdisteet kertyvät huonosti maaperästä kasveihin (Simonich & Hites 1995). Myös PBDE:t ovat rasvaliukoisia, mutta niiden on todettu kertyvän maaperästä italianraiheinään, kurpitsaan, maissiin (Huang ym. 2010) sekä tupakkaan ja perunan ja tomaatin sukuiseen mustakoisoon (Vrkoslavová ym. 2010). Tässä työssä PBDE-yhdisteistä suurimpina pitoisuuksina lietteissä esiintyvällä BDE-209:llä oli pienempi taipumus kertyä edellä mainittuihin kasveihin, kuin vähemmän bromatuilla (mm. BDE-47:lla, BDE-66, BDE-100 ja BDE-99 (Vrkoslavová ym. 2010). Myös HBCD ja TBBPA voivat jossain määrin kertyä maaperästä kasveihin (Li ym. 2011).

PFC-yhdisteiden on todettu kertyvän mm. heinään, maissiin, kauraan ja vehnään (Stahl ym. 2009, Yoo ym. 2011). Tässä on yhdiste- ja kasvilajikohtaisia eroja. Biosafe-hankkeeseen sisältyi kasvatuskoe, jossa todettiin kuuden eri PFC-yhdisteen voivan kertyä kasvatusmaasta retiisiin. Tarkempi kuvaus koejärjestelyistä ja tuloksista on liitteessä 7. Myös PAH-yhdisteet (Khan & Cao 2012), DEHP (Aranda ym. 1989) ja NP (Sjöström ym. 2008) saattavat jossain määrin kertyä maaperästä kasveihin. Tutkittujen yhdisteiden pitoisuudet kasvatusmaassa edellä mainituissa tutkimuksissa olivat moninkertaisia verrattuna tässä työssä arvioituihin käsittelyjäännösten kertalisäyksen aiheuttamiin haitta-aineiden pitoisuuksien nousuun maaperässä (taulukko 12). Maaperän korkeilla kemikaalipitoisuuksilla saatuja tuloksia aineiden kertymisestä kasveihin ei välttämättä voi suoraan soveltaa kertymiseen normaalista maatalousmaasta, jossa kemikaalien pitoisuudet ovat huomattavasti pienempiä. Haitta-aineiden pitoisuuden nousu maataloustuotteissa olisi tässä työssä mitatuilla pitoisuuksilla todennäköisesti vähäistä.

Myös haitallisia kemikaaleja sisältävän maan roiskuminen kasvin maanpäällisten osien pinnalle voi aiheuttaa aineiden päätyminen elintarvikkeisiin tai rehuun. Rasvaliukoisilla yhdisteillä tämä on todennäköisempi reitti haitta-aineiden kertymiseen kasveihin, kuin siirtyminen juurien kautta (Trapp & Matthies 1995). Muita altistusreittejä ovat mm. lehtien kautta tapahtuva haihtuvien aineiden otto ilmasta, mutta sen merkitys on vähäinen (Eriksen ym. 2009).

Aineiden kertyminen kotieläimiin

Kasveihin kulkeutuneet haitalliset kemikaalit voivat päätyä eläinten rehuun, jolloin eläin voi altistua kemikaaleille. Laiduntava eläin voi altistua haitallisille kemikaaleille myös, jos haitta-aineita sisältävää maata on roiskunut rehuna käytettävien kasvinosien päälle tai eläin laiduntaessaan nielee haitta-ainetta sisältävää maata (Fries 1996, Rideout 2004).

Erityisesti rasvaliukoisilla aineilla kuten dioksiineilla ja PCB:llä on taipumus kertyä rasvakudokseen ja eläinperäisiin elintarvikkeisiin. Dioksiinien tärkein altistusreitti laiduntaville eläimille on kasvien pinnalle tarttuneen aineksen sisältämät dioksiinit (Wild ym. 1994). Dumortier ym. (2012) mukaan paljon dioksiineja sisältävän puhdistamolietteen käyttö saattaa moninkertaistaa tuotantoeläinten altistumisen dioksiineille jos lietettä levitetään laitumelle tai pellolle, jossa se päätyy kasvien maanpäällisten osien päälle ja eläimet syövät kasvit pian levityksen jälkeen. Suomessa näin ei kuitenkaan voida toimia, koska sekä sivutuoteasetuksessa (1069/2009/EY) että lannoitevalmistelainsäädännössä on asetettu varoajat ennen laiduntamisen aloittamista tai sadon korjaamista rehuksi. Lietteenkäyttötapojen ja lannoitusmenetelmien vaiku-

tus dioksiinien kertymiseen maahan ja elintarvikkeisiin on kuitenkin arvioitu kokonaisuudessaan vähäiseksi (Wild ym. 1994, Umlauf ym. 2010, Dumortier ym. 2012). Englannissa nautojen todettiin altistuvan PBDE-yhdisteille eniten säilörehun välityksellä, ja säilörehun PBDE-yhdisteiden tärkein lähde oli todennäköisesti ilmalaskeuma (Kierkegaard ym. 2007). Myös lietteenkäytöllä voi olla merkitystä, jos laidunmaalla on käytetty paljon PBDE-yhdisteitä sisältävää lietettä. PBDE-yhdisteiden kertymisessä on yhdistekohtaisia eroja. Esimerkiksi naudoilla BDE-209 kertyy lihaan enemmän kuin maitoon (Kierkegaard ym. 2009).

PAH-yhdisteet ovat melko rasvaliukoisia, mutta ne poistuvat eläinten elimistöstä suurimmalta osin eritteiden mukana tai ne hajoavat tai muuntuvat aineenvaihdunnan seurauksena eivätkä kerry eläinperäisiin elintarvikkeisiin (van Schooten ym. 1997).

Tieto PFC-yhdisteiden kertymisestä eläinperäisiin elintarvikkeisiin on niukkaa. Joillakin PFC-yhdisteillä on taipumus kertyä eläinperäisiin elintarvikkeisiin, erityisesti maksaan. Tässä on kuitenkin yhdistekohtaisia eroja. Erityisesti PFOS:n on todettu voivan kertyä lehmänmaitoon (Kowalczyk ym. 2013) ja lampaanlihaan (Kowalczyk ym. 2012), mutta esimerkiksi PFOA ei ole yhtä kertyvä.

Biolietteen käyttö lannoitteena ei merkittävästi nostanut laiduntavan lampaan lihan DEHP- tai NP+NPEO-pitoisuutta Rhind ym. (2005) tutkimuksessa. LAS:n kertyminen eläinperäisiin elintarvikkeisiin on vähäistä, eikä siitä todennäköisesti aiheudu merkittävää riskiä elintarvikkeiden turvallisuudelle (Schowanek ym. 2007). TBBPA ei ole erityisen biokertyvä ja TBBPA:n pitoisuudet elintarvikkeissa ovat yleisesti hyvin alhaisia, usein alle määrittäysrajan (Sjodin ym. 2003). HBCD:tä on Belgiassa tavattu liha- ja maitotuotteista (Gosciny ym. 2011), joten sillä on ainakin jonkinlainen taipumus kertyä eläinperäisiin elintarvikkeisiin.

5.3.6 Muut altistusreitit kuin maataloustuotteet

Suomalainen saa TEQ:ksi laskettuna 72 - 94 % dioksiini- ja 80 % PCB-altistuksestaan kalasta (Kiviranta ym. 2004). Kalan osuus suomalaisten PBDE-yhdisteiden saannista on noin 55 %. PFC-yhdisteiden osalla saantilähteissä on merkittäviä yhdistekohtaisia eroja. Ruotsissa ihminen saa yli 80 % PFOS-altistuksestaan kalasta, mutta PFOA:n osalta tärkeimmät saantilähteet olivat kasviperäiset elintarvikkeet (n. 65 % kokonaissaannista) ja meijerituotteet (n. 20 % kokonaissaannista) (Vestergren ym. 2012). Suomalaiset saavat valtaosan ravintonsa PAH-yhdisteistä savustetuista elintarvikkeista. Tuoreliha ja kasvikset ovat lähes puhtaita PAH-yhdisteistä (Epira 2013a). Liha muodosti noin 43 % belgialaisten HBCD:n saannista ja kalan osuus oli noin 7,1 % (Gosciny ym. 2011).

Bromattuja palonsuoja-aineita (PBDE, TBBPA, HBCD) käytetään monissa kodin tavaroissa. PFC-aineita käytetään mm. tuulipuvuissa vettä hylkivinä aineina ja sisustustekstiileissä puhtaanapitoa helpottavina kemikaaleina ja siten näitä aineita on huoneilmassa. Ruotsalaisarvion mukaan ihminen saa suurimman osan PFC-altistuksestaan elintarvikkeista, ja korkeintaan muutama prosentti ihmisen PFC-altistuksesta tulisi huonepölystä (Vestergren ym. 2012). Ääritapauksessa, jos huoneistossa käytetään paljon PCF-yhdisteitä sisältäviä tuotteita, huoneilman kautta tuleva altistus voi kuitenkin olla varsin suurta (Beesoon ym. 2012). Työperäinen altistus voi olla merkittävä PFC- ja PBDE-lähde. Pakkaamisesta, ruuanvalmistuksesta ja elintarvikkeiden valmistukseen käytettävistä laitteista ja materiaaleista voi tulla elintarvikkeisiin NP- ja PFC-yhdisteitä sekä DEHP:a (Fromme ym. 2007).

Pikkulapsi voi niellä maata 100 - 200 mg päivässä. Ravinnon kautta tuleva haitta-aineiden saanti on kuitenkin merkittävästi suurempaa kuin maan nielemisen kautta tuleva altistus (Eriksen ym. 2009). Normaalioloissa maan nielemisen ei katsota olevan merkittävä haitallisten orgaanisen kemikaalien altistusreitti.

5.3.7 Jäteperäisistä haitallisista kemikaaleista elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle aiheutuva riski

Hankkeeseen liittyvät muut tutkimukset

Suomessa ei ole arvioitu jäteperäisten orgaanisten lannoitevalmisteiden tai muiden biolietteiden sisältämistä haitallisista kemikaaleista ihmiselle aiheutuvaa riskiä. Aineiden kertymistä maataloustuotteisiin ei myöskään ole selvitetty Suomessa. Biovirta-hankkeen loppuraportti sisälsi selvityksen eräiden haitta-aineiden esiintymisestä kolmen biokaasulaitoksen lopputuotteissa ja arvion haitta-aineiden maaperäkuor-

mituksesta lopputuotteiden maatalouskäytön jälkeen (Marttinen ym. 2013). Osa näistä tuloksista on sisällytetty tähän raporttiin.

Aihetta on käsitelty useissa tieteellisissä lehdissä julkaistuissa artikkeleissa ja raporteissa eri puolilla maailmaa. Euroopan komission yhteinen tutkimuskeskus, JRC, on selvittänyt joidenkin haitallisten orgaanisten aineiden (AOX, PCB, dioksiinit, PBDE, LAS, NP+NPEO, PAH, DEHP, dibutyylftalaatti, PFC) esiintymistä puhdistamolieteteissä (Gawlik & Bidoglio 2006, Tawazzi ym. 2012) ja arvioinut lietteiden sisältämien haitta-aineiden vaikutuksia maataloudessa (Langenkamp ym. 2001. Pohjoismaiden ministerineuvoston johdolla on laadittu raportti puhdistamolieteteiden maatalouskäytön vaikutuksista (Sternbeck 2011) Tämä raportti sisältää selvityksen eräiden orgaanisten haitta-aineiden (PAH, PCB, ftalaatit, alkyylifenolit, LAS, PBDE) kertymisestä maatalousmaahan puhdistamolietteen käytön seurauksena.

Norjalainen Vitenskapskomiteen for mattrygghet (VKM) tutki eräiden orgaanisten haitta-aineiden (DEHP ja dibutyylftalaatti, oktyylifenolit ja oktyylifenolietoksyalaatit, NPEO+NP-, LAS-, PAH- ja PCB-yhdisteet) esiintymistä puhdistamolieteteissä, niiden mahdollista kertymistä elintarvikkeisiin ja aineiden mahdollisesti ihmiselle aiheuttamaa riskiä (Eriksen ym. 2009). VKM:n johtopäätös oli, että puhdistamolieteteiden maatalouskäyttö ja lietteiden sisältämät edellä mainitut haitta-aineet ja niiden kertyminen elintarvikkeisiin (mukaan lukien juomavesi) eivät aiheuta merkittävää riskiä väestölle. Tutkimuksessa ei otettu huomioon haitta-aineiden mahdollisia yhteisvaikutuksia. Raportoidut puhdistamolieteteiden haitta-aineiden pitoisuudet Norjassa olivat samaa tasoa kuin Suomessa mitatut arvot. Norjalaisraportti ei sisällä tietoa TBBA:n, HBCD:n tai PFC- ja PBDE-yhdisteiden esiintymisestä lietteissä tai niiden aiheuttamasta riskistä elintarvikkeetjulle tai ihmiselle.

Yhdistekohtainen riskin arviointi

Haitallisten orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksien vaihtelu biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä oli suurta. Yhdistekohtaisessa riskin arvioinnissa käytettiin aineiden mediaanipitoisuuksia. Käsittelyjäännöksissä voi esiintyä ajoittain myös huomattavasi korkeampia pitoisuuksia.

Dioksiinit (PCDD/F)

Koska dioksiinit eivät juuri kerry maaperästä kasveihin, kasvien kautta tuleva ihmisen dioksiinialtistus on vähäistä. Dioksiinit ovat rasvaliukoisia aineita, joten niillä on taipumus kertyä eläinperäisiin elintarvikkeisiin. Jäteperäisten orgaanisten lannoitevalmisteiden käytön vaikutus dioksiinien kertymiseen elintarvikkeisiin ja tätä kautta tulevan kuormituksen merkitys elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle on todennäköisesti vähämerkityksinen (Wild ym. 1994, Rideout & Teschke 2004, Dumortier ym. 2012, Stevens & Jones 2003). Dioksiinien pitoisuudet orgaanisissa lannoitevalmisteissa ovat viime vuosina laskeneet, eikä niiden käyttö ole viime aikoina aiheuttanut dioksiinien kertymistä maaperään Saksassa (Umlauf ym. 2010).

Nykyisillä pitoisuuksilla ja tämänhetkisen tiedon valossa jäteperäisten orgaanisten lannoitevalmisteiden sisältämät dioksiinit eivät aiheuta merkittävää riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle Suomessa.

Polyklooratut bifenyylit (PCB)

Kaikkien tässä työssä tutkittujen näytteiden PCB-pitoisuudet olivat alle määrittäysrajan. Norjalaisessa tutkimuksessa PCB-yhdisteet eivät kertyneet merkittävässä määrin maaperään puhdistamolietteen pitkäaikaisen käytön (40 - 60 vuotta) seurauksena (Eriksen ym. 2009). Norjalaisen (Eriksen ym. 2009) ja yhdysvaltalaisen (Chaney ym. 1996) selvityksen mukaan PCB-yhdisteiden pitoisuudet jätevedenpuhdistamolieteteissä ovat niin alhaisia, että niiden maatalouskäytöstä ei aiheudu merkittävää riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle. Koska tässä työssä mitatut lopputuotteiden PCB-pitoisuudet ovat samaa tasoa tai alhaisempia kuin Norjassa, on todennäköistä, että jäteperäisten orgaanisten lannoitevalmisteiden sisältämät PCB-yhdisteet eivät aiheuta merkittävää riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle Suomessa.

Bromatut palonsuoja-aineet (BFR)

Bromatut palonsuoja-aineet (PBDE, HBCD, TBBPA) voivat jossain määrin kertyä maaperästä kasveihin. PBDE-yhdisteet ja HBCD ovat rasvaliukoisia aineita ja niillä on taipumus kertyä eläinperäisiin elintarvikkeisiin. TBBPA ei ole erityisen biokertyvä. Tieto PBDE-yhdisteiden myrkyllisyydestä on ristiriitaista

ja riittämättömästi määrittelemään siedettävän päiväsaannin enimmäismäärää (tolerable daily intake, TDI) näille yhdisteille. Tässä työssä runsaimpana mitattu PBDE-kongeneeri oli BDE-209. Tämän aineen imeytymisen ihmisen elimistöön on vähäistä ja sen puoliintumisaika ihmisen elimistössä on lyhyempi verrattuna useisiin muihin PBDE-kongeneereihin. EFSA:n (2011a) arvion mukaan joidenkin PBDE-yhdisteiden (BDE-99) saanti eurooppalaisesta ravinnosta on sellaisella tasolla, että siitä saattaa tämänhetkisinä saantimäärillä mahdollisesti olla terveydellistä haittaa erityisesti pikkulapsille. PBDE-yhdisteet voivat kertyä maaperään, jos paljon PBDE-yhdisteitä sisältäviä biolietteitä käytetään toistuvasti maataloudessa (Sellström ym. 2005).

TBBPA:n pitoisuudet elintarvikkeissa ovat hyvin alhaisia, usein alle LOQ:n (Sjöldin ym. 2003). HBCD:tä on todettu esiintyvän eläinperäisissä elintarvikkeissa (Goscinný ym. 2011). TBBPA:n (EFSA 2011b) ja HBCD:n (EFSA 2011c) saannit ravinnosta EU:n alueella ovat tasolla, josta ei tällä hetkellä todennäköisesti aiheudu merkittävää riskiä ihmisten terveydelle.

Nykyisillä pitoisuuksilla ja tämän hetkisen tiedon valossa jäteperäisten orgaanisten lannoitevalmisteiden sisältämä TBBPA ei aiheuta merkittävää riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle. Tällä hetkellä ei ole käytettävissä riittävästi tietoa jäteperäisten orgaanisten lannoitevalmisteiden osuudesta elintarvikkeiden PBDE-yhdisteiden ja HBCD:n pitoisuuksiin tai ihmisen altistumisesta näille yhdisteille.

Polyaromaattiset hiilivedyt (PAH)

Jos maaperä sisältää paljon PAH-yhdisteitä, nämä aineet saattavat jossain määrin kertyä kasveihin (Kulhánek ym. 2005). Tässä työssä mitatut biokaasulaitosten käsittelyjäännösten pitoisuudet olivat kuitenkin niin alhaisia, että kertyminen on todennäköisesti vähäistä. PAH-yhdisteet eivät kerry rehusta eläimiin ja eläinperäisiin elintarvikkeisiin (Grova ym. 2002). Orgaanisten lannoitevalmisteiden sisältämien PAH-yhdisteiden aiheuttama riski elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle Norjassa on todennäköisesti nykytilanteessa vähäinen (Eriksen ym. 2009). Nykyisillä pitoisuuksilla ja nykyisillä käyttömäärillä PAH-yhdisteiden kertyminen orgaanisten lannoitevalmisteiden käytön seurauksena maaperään on epätodennäköistä (Eriksen ym. 2009). Suomalainen saa valtaosan PAH-altistuksestaan ruuanvalmistuksen yhteydessä (paistaminen, savustus) muodostuneista aineista. Suomalaisen tuorelihan ja kasvien PAH-pitoisuudet ovat hyvin alhaisia (Evira 2013a). Nykyisillä pitoisuuksilla ja tämän hetkisen tiedon valossa jäteperäisten orgaanisten lannoitevalmisteiden sisältämät PAH-yhdisteet eivät aiheuta merkittävää riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle Suomessa.

Perfluoratut alkyylilyhdisteet (PFC)

PFC-yhdisteet voivat kertyä maaperästä kasveihin. Osa PFC-aineista voi myös jossain määrin kertyä eläinperäisiin elintarvikkeisiin. Suomessa ei ole mitattu elintarvikkeiden PFC-yhdisteiden pitoisuuksia. Eurooppalaisista elintarvikkeista tulevat PFOS- ja PFOA-saannit jäävät kuitenkin pääosin alle TDI-arvojen (Cornelis ym. 2012, EFSA 2008, EFSA 2012). PFC-aineet ovat vesiliukoisia, joten ne voivat päätyä myös pohjaveteen. Tällä hetkellä ei ole käytettävissä riittävästi tietoa jäteperäisten orgaanisten lannoitevalmisteiden osuudesta elintarvikkeiden PFC-pitoisuuksiin tai ihmisen altistumiseen PFC-yhdisteille.

Nonyylifenolit ja nonyyylifenolietokylaattit (NP+NPEO)

NP saattaa jossain määrin kertyä joihinkin kasveihin kuten härkäpapuun (Sjöström ym. 2008). NP+NPEO-yhdisteet eivät juuri kerry maaperästä laiduntaviin eläimiin (Rhind ym. 2005). NP:n saanti Ruotsissa (noin 0,45 µg/kg vrk; Gyllenhammar ym. 2012) oli selvästi alle Tanskan elintarviketurvallisuusviraston ehdottamien TDI-arvojen (5 µg NP/kg vrk ja 13 µg/kg vrk NPEO; Nielsen ym. 2000). NP+NPEO-yhdisteet eivät ainakaan suuressa määrin ole kertyneet maaperään puhdistamolietteen maatalouskäytön seurauksena (Rhind ym. 2002). Norjalaisselvityksen mukaan orgaanisten lannoitevalmisteiden maatalouskäytön aiheuttama NP+NPEO:n riski elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle on todennäköisesti vähäinen (Eriksen ym. 2009). Nykyisillä pitoisuuksilla ja tämän hetkisen tiedon valossa jäteperäisten orgaanisten lannoitevalmisteiden sisältämät NP+NPEO-yhdisteet eivät aiheuta merkittävää riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle Suomessa.

Bis(2-etyyliheksyyli)ftalaatti (DEHP)

DEHP voi jossain määrin kertyä maaperästä kasveihin (Aranda ym. 1989) tai laiduntaviin eläimiin (Rhind ym. 2005), mutta näillä seikoilla on vain vähäinen vaikutus elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle. DEHP ei ole merkittävässä määrin kertynyt maaperään puhdistamolietteen maatalouskäytön seurauksena (Rhind ym. 2002). Tällä hetkellä ei ole arvioitu orgaanisten lannoitevalmisteiden osuutta ihmisen DEHP-altistukselle, mutta niiden sisältämän DEHP:n merkitys elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle Suomessa on todennäköisesti vähäinen.

Lineaariset alkyylibentseenisulfonaatit (LAS)

LAS-yhdisteet eivät juuri kerry maaperästä kasveihin (Grøn ym. 2000). Elintarvikkeiden tai juomaveden LAS-pitoisuus Belgiassa oli vuonna 1998 tasolla, millä se ei aiheuta merkittävää riskiä ihmiselle (de Wolf & Feijtel 1998). LAS-yhdisteet hajoavat maaperässä melko nopeasti (puoliintumisaika 13 - 33 vrk), joten niiden kertyminen maaperään on epätodennäköistä. Norjalaisen selvityksen mukaan puhdistamolietteen sisältämien LAS-yhdisteiden riski elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle on vähäinen (Eriksen ym. 2009). Tämän hetkissä pitoisuuksissa ja tämän hetkisen tiedon valossa jäteperäisten orgaanisten lannoitevalmisteiden sisältämät LAS-yhdisteet eivät aiheuta merkittävää riskiä elintarvikkeiden turvallisuudelle Suomessa.

Adsorboituva orgaaninen halogeeni (AOX)

AOX ei ole yksi yhdiste tai edes yhdisteryhmä, vaan se koostuu monista hyvinkin erilaisista yhdisteistä, joten sen käyttäytymistä ympäristössä tai kulkeutumista elintarvikeketjussa ei voi selvittää. Kohonnut AOX-pitoisuus esimerkiksi pohjavedessä voi olla merkki ympäristön pilaantumisesta (Kolari & Salakinoja-Salonen ym. 1995). Samoin käsittelyjäännöksessä se voi indikoida haitallisten orgaanisten yhdisteiden läsnäoloa. Tällaisen kohonneen pitoisuuden toteamisen pitäisi aina johtaa toimenpiteisiin käsittelyjäännöksessä esiintyvän yhdisteen tunnistamiseksi ja sen aiheuttajan selvittämiseksi, mikäli tuote aiotaan käyttää lannoitevalmisteena. On myös selvítettävä, voiko AOX:n kohoamisen aiheuttanut tekijä vaikuttaa elintarvikkeiden käytön turvallisuuteen.

5.4 Lääkeaineet

5.4.1 Pitoisuudet käsittelyjäännöksissä

Mädätysjäännös-, rejektivesi- ja kuivajaenäytteitä kerättiin vuosina 2010 ja 2011 kahdeksalta biokaasulaitokselta, yhteensä kymmeneltä käsittelylinjalta ja niistä analysoitiin kaikki taulukon 2 ihmislääkinnässä käytettävät lääkeaineet. Jatkonäytteinä otettiin vuonna 2012 viisi rejektivesinäytettä ja viisi kuivajaenäytettä, joista analysoitiin suppeampi lääkeainevalikoima (karbamatsepiini, siprofloksasiini, diklofenaakki, ibuprofeeni ja metaprololi), joista aikaisempien näytteenottokierrosten näytteissä mitattiin suurimmat pitoisuudet. Lisäksi analysoitavaksi valittiin eläinlääkinnässä yleisimmät lääkkeet (Evira 2013b) sulfa-diatsiini, tylosiini ja flubendatsoli, joita käytetään pääasiassa sikojen lääkinnässä.

Analyysitulokset vaihtelivat paljon sekä laitosten sisällä, riippuen näytteenottoajankohdasta ja syötteistä sekä laitosten välillä. Joidenkin analyysien määritysrajat olivat niin korkeat, ettei tuloksia mm. rejektive-destä saatu, esim. siprofloksasiinitulokset jäivät sen takia pois. Tiivistelmä lääkeaineiden pitoisuuksista (minimi, maksimi, keskiarvo, mediaani) biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä kuiva-ainetta kohti on esitetty taulukossa 14 ja tuorepainoa kohti taulukossa 15.

Taulukko 14. Tutkittujen lääkeaineiden pitoisuudet biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä µg/kg kuiva-ainetta kohti (n = näytteiden lukumäärä).

Aineryhmä	Materiaali	n	Minimi	maksimi	Keskiarvo	Mediaani
Atenololi	Mädätysjäännös	13	<LOQ	69	11,7	0
	Kuivajae	11	<LOQ	21	4,2	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	205	57,4	36
Betsafibraatti	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	15	3,7	0
Diklofenaakki	Mädätysjäännös	13	35	559	174	123
	Kuivajae	16	<LOQ	309	71	53
	Rejektivesi	15	<LOQ	1040	337	252
Erytromysiini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	34	2,6	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	<LOQ	0	0
Estradioli	Mädätysjäännös	13	<LOQ	22	1,7	0
	Kuivajae	11	<LOQ	12	1,0	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	31	3,1	0
Estrioli (E3)	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	<LOQ	0	0
Etyleeniestradioli (EE2)	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	<LOQ	0	0
Flubendatsoli	Mädätysjäännös	0				
	Kuivajae	2	68	150	109	109
	Rejektivesi	2	16	87	51,5	51,5
Ibuprofeeni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	16000	3 270	1 110
	Kuivajae	16	<LOQ	2450	348	125
	Rejektivesi	15	<LOQ	40100	7570	3550
Karbamatsepiini	Mädätysjäännös	13	28	262	81,6	63,9
	Kuivajae	16	<LOQ	235	52,9	41,5
	Rejektivesi	15	<LO-1145	1150	282	195
Ketoprofeeni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	456	84,7	27,3
	Kuivajae	11	<LOQ	36	4,3	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	871	215	75,4
Klofibraatti	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	28	2,8	0
Metoprololi	Mädätysjäännös	13	29	304	143	134
	Kuivajae	16	<LOQ	282	63,6	40,5
	Rejektivesi	15	<LOQ	2170	343	115
Naprokseeni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	107	8,2	0
	Kuivajae	11	<LOQ	78	7,1	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	95	18,1	0
Noretisteroni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	<LOQ	0	0
Norfloksasiini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	94	32,5	0
	Kuivajae	11	<LOQ	24	3,3	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	156	22,5	0
Propyfenatsoni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	16	1,2	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	33	6,6	0
Simvastatiini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	28	14,9	16,4
	Kuivajae	11	<LOQ	66	7,6	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	56	5,6	0
Siprofloksasiini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	791	367	466
	Kuivajae	11	<LOQ	525	161	105
	Rejektivesi	10	<LOQ	993	269	212
Sitalopraami	Mädätysjäännös	13	<LOQ	238	106	101
	Kuivajae	11	<LOQ	210	53,3	33
	Rejektivesi	10	<LOQ	74	8,7	0
Sotaloli	Mädätysjäännös	13	<LOQ	63	22,2	13,1
	Kuivajae	11	<LOQ	24	2,2	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	355	94,4	78,5

Sulfadiatsiini	Mädätysjäännös	0				
	Kuivajae	2	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	2	<LOQ	4667	2334	2334
Sulfametoksatsoli	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	<LOQ	0	0
Tetrasykliini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	153	21,2	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	10	<LOQ	<LOQ	0	0
Tylosiini	Mädätysjäännös	0				
	Kuivajae	2	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	2	<LOQ	<LOQ	0	0

Taulukko 15. Tutkittujen lääkeaineiden pitoisuudet biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä µg/kg tuorepainoa kohti. (n = näytteiden lukumäärä).

Aineryhmä	Materiaali	n	Minimi	Maksimi	Keskiarvo	Mediaani
Atenololi	Mädätysjäännös	13	<LOQ	6	0,7	0
	Kuivajae	11	<LOQ	7	1,2	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	1	0,4	0,3
Betsafibraatti	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0,1	0
Diklofenaakki	Mädätysjäännös	13	1	21	7,7	5,9
	Kuivajae	16	<LOQ	107	21,2	16,7
	Rejektivesi	14	<LOQ	15	3,1	2,0
Erytromysiini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	1	0	0,1
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Estradioli	Mädätysjäännös	13	<LOQ	1	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	3	0,3	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	1	0,1	0
Estrioli (E3)	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Etyleeniestradioli (EE2)	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Flubendatsoli	Mädätysjäännös	0				
	Kuivajae	2	18	52	35,0	35,0
	Rejektivesi	2	0,1	3,6	1,8	1,8
Ibuprofeeni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	698	119	54,8
	Kuivajae	16	<LOQ	849	104	39,4
	Rejektivesi	14	<LOQ	561	62,9	21,0
Karbamatsepiini	Mädätysjäännös	13	1	6	3,5	3,3
	Kuivajae	16	<LOQ	81	15,5	12,6
	Rejektivesi	14	<LOQ	16	2,2	0,9
Ketoprofeeni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	12	2,8	1,0
	Kuivajae	11	<LOQ	12	1,4	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	12	1,8	0,4
Klofibraatti	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Metoprololi	Mädätysjäännös	13	1	27	8,3	6,6
	Kuivajae	16	<LOQ	87	18,2	12,1
	Rejektivesi	14	<LOQ	15	3,0	0,9
Naprokseeni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	2	0,2	0
	Kuivajae	11	<LOQ	18	1,7	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	1	0,2	0
Noretisteroni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Norfloksasiini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	8	2,0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	7	1,0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	1	0,2	0

Propyfenatsoni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	1	0,1	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0,1	0
Simvastatiini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	2	0,7	0,8
	Kuivajae	11	<LOQ	16	1,8	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Siprofloksasiini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	70	22,0	22,7
	Kuivajae	11	<LOQ	130	42,1	28,9
	Rejektivesi	9	<LOQ	7	2,4	1,1
Sitalopraami	Mädätysjäännös	13	<LOQ	21	6,2	4,3
	Kuivajae	11	<LOQ	52	14,3	9,9
	Rejektivesi	9	<LOQ	1	0,1	0
Sotaloli	Mädätysjäännös	13	<LOQ	5	1,1	0,7
	Kuivajae	11	<LOQ	7	0,6	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	1	0,7	0,7
Sulfadiatsiini	Mädätysjäännös	0				
	Kuivajae	2	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	2	<LOQ	33	16,3	16,3
Sulfametoksatsoli	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Tetrasykliini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	10	1,4	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Tylosiini	Mädätysjäännös	0				
	Kuivajae	2	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	2	<LOQ	<LOQ	0	0

Useimpien tässä työssä mitattujen lääkeaineiden pitoisuudet olivat samaa tasoa tai pienempiä kuin kirjallisuudessa esitetyt pitoisuudet muualla Euroopassa ja USA:ssa (liite 3). Mitattujen tulehduskipulääkkeiden (ibuprofeeni ja ketoprofeeni) pitoisuudet olivat paikoitellen korkeita. Ibuprofeenia löytyi näytteistä riippumatta näytteenottoajankohdasta. Ibuprofeenin runsas määrä johtuu siitä, että Suomessa se on yleisin kipulääke, kun taas Keski-Euroopassa käytetään yleisimmin esim. diklofenaakkia. Muita meillä runsaasti käytettyjä ja sen takia lietteestä löytyviä lääkeaineita ovat verenpainelääkkeet (metoprololi ja sotaloli) ja mielialalääkkeet (karbamatsepiini ja sitalopraami).

Lääkeaineita löytyi sekä kuivajakeesta että rejektivedestä. Useimpien lääkeaineiden kohdalla suurin osa aineesta päätyi mekaanisessa vedenerotuksessa kuivajakeeseen (taulukko 15).

Näytteistä verrattiin myös vuodenajan vaikutusta lääkeaineiden pitoisuuteen käsittelyjäännöksissä. Mädätysjäännöksiä tutkittiin sekä maaliskuussa, joulukuussa, rejektivesiä ja kuivajakeita maaliskuussa ja kesäkuussa. Vaikka eri aikoina kerätyissä näytteissä havaittiin hajontaa, sitä ei kuitenkaan pystytty yhdistämään vuodenaikojen vaihteluihin.

Ibuprofeenin on tutkimuksissa todettu hajoavan kohtuullisen herkästi auringonvalon ja hapen vaikutuksesta, tosin tarkempia tutkimuksia Suomessa ei ole tehty. Sen sijaan karbamatsepiini ja siprofloksasiini hajoavat lietteessä erittäin hitaasti ja muodostavat kestäviä metaboliitteja joiden haitallisuudesta ei kuitenkaan löydy tietoa.

Eläimille annetaan mm. antibiootteja ja loislääkkeitä. Loislääkkeiden tiedetään olevan kestäviä ja ympäristössä huonosti hajoavia yhdisteitä. Kevään 2012 näytteenottokierroksella analysoitiin kolmea eläinlääkeainetta niiltä laitoksilta, joiden syötteinä käytetään eläinten lantaa. Flubendatsolia löytyi jonkin verran kuivajakeesta ja sulfadiatsiinia rejektivedestä.

5.4.2 Biokaasulaitoksen syötteiden vaikutus lääkeaineiden pitoisuuksiin käsittelyjäännöksissä

Biokaasulaitosten syötteiden koostumuksen ja mädätysjäännöksen lääkeaineiden pitoisuuden välistä yhteyttä selvitettiin kappaleessa 5.3.2 kuvatulla menetelmällä.

Samoin kuin haitallisten orgaanisten kemikaalien tarkastelussa, biokaasulaitosten raaka-aineet jaettiin viiteen ryhmään (puhdistamoliete, biojäte, elintarviketeollisuuden sivutuote, rasva ja rasvaliete, eläinten lanta) ja niiden osuudet syöttestä arvioitiin kunkin laitoksen vuosittain käsittelemien raaka-aineiden määrien perusteella. Liitteessä 8 on esitetty lääkeaineiden sekä laitosten raaka-aineiden riippuvuus selityksasteen avulla (R^2) mädätysjäännöksessä. Selityksaste R^2 kertoo, kuinka suuren osuuden syötteen osuus selittää tutkitun lääkeaineen pitoisuudesta mädätysjäännöksessä. Yleisesti tulosta pidetään tilastollisesti merkitsevä, jos p-arvo on alle 0,01 ja lähes merkitsevä, jos p-arvo on alle 0,05.

Suurimmat ja tilastollisesti merkitsevät korrelaatiot havaittiin rasvan ja rasvalietteiden osuuden ja mädätysjäännöksen estradiolin osalta ($R^2 = 0,43$, $p = 0,02$). Simvastatiini, sitalopraami ja siprofloksasiini korreloivat negatiivisesti rasvan ja rasvalietteiden kanssa (simvastatiini $R^2 = 0,48$, $p = 0,01$; sitalopraami $R^2 = 0,54$, $p = 0,01$; siprofloksasiini $R^2 = 0,41$, $p = 0,02$). Puhdistamoliete syöttömateriaalina korreloi useiden lääkeaineiden pitoisuuksien kanssa, mutta vain osa tuloksista oli tilastollisesti merkitseviä (diklofenaakki $R^2 = 0,3$, $p = 0,05$; ibuprofeeni $R^2 = 0,22$, $p = 0,10$). Biojätteiden osalta lääkeaineet mädätysjäännöksessä korreloivat negatiivisesti biojätteiden osuuden kanssa, kun taas elintarviketeollisuuden sivutuotteiden ja mädätysjäännösten lääkeaineiden välillä ei havaittu korrelaatiota. Eläinten lannan ja mädätysjäännöksen tetrasykliinien välillä havaittiin tilastollisesti merkitsevä korrelaatio ($R^2 = 0,99$, $p < 0,01$). Muiden lääkeaineiden pitoisuuden osalta ei havaittu korrelaatiota lannan osuuden kanssa.

Lääkeaineiden osalta biokaasulaitoksen syötellä näytti olevan suurempi vaikutus mädätysjäännöksen kemikaalipitoisuuksiin kuin orgaanisten haitta-aineiden osalta. Mitä suurempi puhdistamolietteen osuus oli syötessä, sitä korkeampia olivat useiden lääkeaineiden pitoisuudet mädätysjäännöksessä. Lannan osuus on merkittävä tetrasykliinien pitoisuutta mädätysjäännöksessä selittävä tekijä, kun taas estradiolia havaittiin korreloivan rasvaa ja rasvalietteen osuuden kanssa.

Jätevedenpuhdistamolle kulkeutuvat jätevesien mukana alueen asukkaiden käyttämät ja kehon kautta metaboloituneet lääkeaineet sekä viemäriin sellaisenaan päätyneet lääkeaineet. Aineiden määrään puhdistamolla vaikuttavat mm. lääkeaineiden käyttömäärät sekä viemäriverkostoon liittyneiden talouksien määrä puhdistamon toiminta-alueella, ja aineiden muuntuminen ihmiskehossa sekä jätevedenpuhdistuksen että lietteenkäsittelyn aikana (Eriksen ym. 2009). Jos jätevedenpuhdistamon toiminta-alueella sijaitsee lääketeollisuutta, on todennäköistä, että pitoisuudet jätevedessä ovat hieman korkeampia. Myös esimerkiksi suurien sairaaloiden käyttämät lääkeaineet saattavat näkyä puhdistamoiden vastaanottamassa lääkeainekuormassa. Biojätteen mukana biokaasulaitosten lietteisiin päätyneet lääkeaineet saattavat olla peräisin jätteiden mukana poisheitetyistä lääkkeistä tai ruoka-aineiden sisältämistä lääkeainejäämistä. Eläinten lannan mukana biokaasulaitoksille päätyy etenkin eläinten lääkinnässä käytettyjä antibiootteja sekä loislääkkeitä.

5.4.3 Riskin arviointi

Tieto maaperässä olevien lääkeainepitoisuuksien vaikutuksista elintarvikkeiden käytön turvallisuuteen on vähäistä. Siksi vastaavaa riskin arviointia kuin haitallisten orgaanisten yhdisteiden osalta ei voitu tehdä lääkeaineille. Ohjeellisenä lähestymistapana voidaan pitää lääkeaineiden ekotoksikologisia vaikutuksia maaekosysteemeissä (Eriksen ym. 2009). Tällaisten vaikutusten arviointiin on kehitetty cut-off-käsite, joka kuvaa sellaista aineen pitoisuutta maaperässä, jonka alittavissa pitoisuuksissa aineella ei katsota olevan haitallisia vaikutuksia. Tässä työssä tarkasteltiin lääkeaineiden aiheuttamaa ekotoksikologisen riskin suuruutta maaekosysteemeissä Eriksen ym. (2009) käyttämää menetelmää mukaillen.

Ihmisten ja eläinten lääkinnässä käytettävillä lääkeaineilla voi olla ympäristöön päästessään haitallisia vaikutuksia. Koska lääkeaineet ovat biologisesti aktiivisia yhdisteitä, niillä saattaa olla vaikutuksia ihmisten lisäksi myös selkärangattomiin eläimiin sekä kasveihin, joissa vaikutukset voivat olla hyvin samankaltaisia kuin lääkeainetta käyttävässä ihmisessä tai ne voivat olla täysin erilaisia (Fent ym. 2006). EU:n Komission ja Neuvoston direktiivien 1981/852/ETY ja 1992/18/ETY mukaan eläinlääkintään käytettävien lääkeaineille on tehtävä riskinarviointi, ja EMEA:n määritelmän mukaisesti riskinarviointi on tehtävä, mikäli lietteellä käsitellyssä maassa lääkeaineen arvioitu pitoisuus ylittää 100 µg/kg maata (tuorepaino). Pitoisuuden alittuessa lääkeaineen vaikutukset ympäristöön katsotaan lähes olemattomiksi, koska alle 100 µg/kg eläinlääkinnällisten lääkeaineiden pitoisuuden ei ole todettu aiheuttavan toksikologisia vaikutuksia madoilla, mikrobeilla ja kasveilla (EMEA 2000, 2008).

Tässä tarkastelussa biokaasulaitosten käsittelyjäännösten lääkeaineiden riskin ekotoksikologisessa arvioinnissa käytettiin EMEA:n Cut-Off-arvoa 100 µg/kg myös tutkituille ihmisen lääkintään käytettävillä

aineille. Norjassa tehdyn arvioinnin (Eriksen ym. 2009) mukaisesti jätevesissä ja lietteissä pieninä pitoisuuksina esiintyvien hormonien sekä beetasalpaajien osalta käytettiin Cut-Off-arvoa 10 µg/kg (taulukko 16). Cut-Off-arvoja verrattiin lääkeaineiden laskennalliseen maaperäkuormitukseen, minkä jälkeen aineita, joiden laskennallinen pitoisuus maaperässä oli selvästi yli tai lähellä Cut-Off-arvoja, tarkasteltiin tarkemmin.

Taulukko 16. Tutkituille lääkeaineille käytetyt Cut-Off-arvot maaperässä.

Lääkeaine	Cut-Off-arvo maaperässä
Atenololi, estradioli, etyleeniestradioli, estrioli, metoprololi, noretisteroni, sotaloli	10 µg/kg
Betsafibraatti, diklofenaakki, erytromysiini, flubendatsoli, ibuprofeeni, karbamatsepiini, ketoprofeeni, klofibraatti, naprokseeni, norfloksasiini, propyfenatsoni, simvastatiini, sitalopraami, siprofloksasiini, sulfadiatsiini, sulfametaoksatsoli, tetrasykliinit, tylosiini	100 µg/kg

Käsittelyjäännösten käytön aiheuttama laskennallinen maaperäkuormitus kilogrammaa maata kohden yhden lannoituskerran jälkeen (taulukko 17) laskettiin kappaleessa 5.3.3. esitettyjen laskentaperusteiden mukaan. Lannoitusmääräksi mädätysjäännökselle oletettiin tuorepainona keskimäärin 15 t/ha, kuivajakeelle 10 t/ha ja rejektivedelle 30 t/ha.

Taulukko 17. Käsittelyjäännösten käytön aiheuttama lääkeaineiden maaperäkuormitus kg maata kohti (µg/kg t.p.). Käyttömäärät: mädätysjäännös 15 t/ha, kuivajae 10 t/ha, rejektivesi 30 t/ha.

Aine	Lopputuote	n	Minimi	Maksimi	Keskiarvo	Mediaani
Atenololi	Mädätysjäännös	13	<LOQ	28,1	3,4	0
	Kuivajae	11	<LOQ	20	3,7	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	13,3	4,1	2,8
Betsafibraatti	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	3,1	0,5	0
Diklofenaakki	Mädätysjäännös	13	4,69	97	35,6	27,3
	Kuivajae	16	<LOQ	329	65,4	51,4
	Rejektivesi	14	<LOQ	135	28,6	18,8
Erytromysiini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	3,3	0,3	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Estradioli	Mädätysjäännös	13	<LOQ	2,9	0,2	0
	Kuivajae	11	<LOQ	8,8	0,8	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	12,1	1,3	0
Etyleeniestradioli (EE2)	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Estrioli (E3)	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Flubendatsoli	Mädätysjäännös	0				
	Kuivajae	2	55,8	160	108	108
	Rejektivesi	2	1,03	32,9	17	17
Ibuprofeeni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	3220	547	253
	Kuivajae	16	<LOQ	2610	321	121
	Rejektivesi	14	<LOQ	5180	581	194
Karbamatsepiini	Mädätysjäännös	13	0,005	29,9	16,3	15,4
	Kuivajae	16	<LOQ	250	47,8	38,6
	Rejektivesi	14	<LOQ	148	20,6	8,5
Ketoprofeeni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	57,5	12,7	4,8
	Kuivajae	11	<LOQ	38,3	4,3	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	113	17	4,1

Klofibraatti	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	1,8	0,2	0
Metoprololi	Mädätysjäännös	13	3,88	124	38,3	30,4
	Kuivajae	16	<LOQ	269	55,9	37,3
	Rejektivesi	14	<LOQ	140	27,5	8,8
Naprokseeni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	10,4	0,8	0
	Kuivajae	11	<LOQ	56,9	5,2	0,
	Rejektivesi	9	<LOQ	6,1	1,4	0
Noretisteroni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Norfloksasiini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	38,3	9,3	0
	Kuivajae	11	<LOQ	22,2	3,1	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	10,1	1,4	0
Propyfenatsoni	Mädätysjäännös	13	<LOQ	3,2	0,3	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	4,3	0,5	0
Simvastatiini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	7,8	3,3	3,8
	Kuivajae	11	<LOQ	48,1	5,6	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	3,6	0,4	0
Sitalopraami	Mädätysjäännös	13	<LOQ	96,8	28,5	19,7
	Kuivajae	11	<LOQ	160	43,9	30,6
	Rejektivesi	9	<LOQ	4,8	0,7	0
Siprofloksasiini	Mädätysjäännös	13	<LOQ	321	102	105
	Kuivajae	11	<LOQ	399	130	88,9
	Rejektivesi	9	<LOQ	64,1	22,1	10,2
Sotaloli	Mädätysjäännös	13	<LOQ	23,9	5	3,2
	Kuivajae	11	<LOQ	20,3	1,9	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	12,5	6,2	6,6
Sulfadiatsiini	Mädätysjäännös	0				
	Kuivajae	2	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	2	<LOQ	302	151	151
Sulfametaoksatsoli	Mädätysjäännös	13	<LOQ	<LOQ	0	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Tetrasykliinit	Mädätysjäännös	13	<LOQ	46	6,4	0
	Kuivajae	11	<LOQ	<LOQ	0	0
	Rejektivesi	9	<LOQ	<LOQ	0	0
Tylosiini	Mädätysjäännös	0				
	Kuivajae	2	8,7	11,4	10,1	10,1
	Rejektivesi	2	<LOQ	<LOQ	0	0

Lietteiden käytön aiheuttamaa maaperäkuormitusta kilogrammaa maata kohden verrattiin taulukon 16 Cut-Off-arvoihin. Ibuprofeenin pitoisuuden mediaani (120 - 250 µg/kg) ylitti Cut-Off-arvon sekä mädätysjäännöstä, rejektivettä että kuivajaeita käytettäessä. Myös sulfadiatsiinin (rejektivesi) sekä siprofloksasiinin (mädätysjäännös) ja flubendatsolin (kuivajae) laskennalliset maaperäpitoisuudet ylittivät Cut-Off-arvon. Alemman Cut-Off-arvon omaavista lääkeaineista verenpainelääke metoprololia päätyi maaperään mädätysjäännöksen ja kuivajakeen käytössä laskennallisesti yli 30 µg/kg mediaania tarkasteltaessa. Muita lääkeaineita, joiden osalta kuormitus maaperään oli mediaanipitoisuuksia tarkasteltaessa alle Cut-Offin, mutta joilla maksimipitoisuudet ylittivät ko. arvon jonkun jakeen kohdalla olivat atenololi, estradioli, diklofenaakki, karbamatsepiini, ketoprofeeni, sitalopraami ja sotaloli.

Ibuprofeeni

Lääkeaineista runsaimmin tutkituissa biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä esiintyvä ibuprofeeni on kipulääke, jonka käyttö määrä Suomessa on suuri. Ibuprofeeni on luokiteltu vesiympäristössä toksiseksi vaaraa ilmaisevan R-lausekkeen mukaan ja EC₅₀-arvo aineelle on 10 - 100 mg/l (ks. Carlsson ym. 2006). Jäteveden puhdistusprosessin aikana ibuprofeenin on todettu hajoavan lähes kokonaan (Buser ym. 1999), mutta jätevesiperäisellä kasteluvedellä käsitellyssä maaperässä ibuprofeenia on kuitenkin havaittu jopa yli 70 cm syvyydessä, mikä kertoo lääkeaineen liikkuvuudesta maaperässä. Pohjavesinäytteissä ibuprofeenia

ei kuitenkaan havaittu (Karnajapiboowong ym. 2011). Koska ibuprofeeni on maaperässä sekä liikkuva että potentiaalisesti bioakkumuloituva ($\log K_{ow}$ 3,97, ks. Carlsson ym. 2006), on mahdollista, että aine kuitenkin kulkeutuu myös pohjavesiin ja kasveihin (Gonzales-Naranjo ym. 2013), mikäli maaperään päätyvässä lietteessä on vielä jätevedenpuhdistuksen ja biokaasuprosessin jälkeen jäljellä ibuprofeenia. Riittävän pitkällä viipymäajalla sekä aktiivi- että biokaasuprosessissa on mahdollista vähentää ibuprofeenin aiheuttamaa riskiä ympäristössä.

Metoprololi

Maaperäkuormitukseltaan yli valitun Cut-Off-arvon oli beetasalpaaja metoprololi, joka on luokiteltu vesiympäristössä haitalliseksi aineeksi, mutta ei kuitenkaan aiheuta akuuttia toksisuutta. EC_{50} -arvo metoprololille on 5 - 8 mg/l (ks. Carlsson ym. 2006), mikä on huomattavasti suurempi kuin käsittelyjäännöksissä mitatut pitoisuudet ja käsittelyjäännösten peltokäytöstä aiheutuva laskennallinen maatalousmaan pitoisuuden nousu. Metoprololin $\log K_{ow}$ -arvo on 1,69 ja aine on vesiliukoinen, jolloin se kulkeutuu esimerkiksi maaperässä vesifaasin mukana, mutta on kohtalaisen heikosti bioakkumuloituvaa ja hajoaa luonnossa hitaasti (Scheurer ym. 2010).

Antibiootit

Antibiooteista sulfonamideihin kuuluva sulfadiatsiini ylitti valitun Cut-Off-arvon rejektivedessä. Ryhmänä sulfonamidit ovat liukenemattomia ja hitaasti bioakkumuloituvia yhdisteitä. Sulfonamidien on tutkittu kulkeutuvan esimerkiksi maissiin, mikä mahdollistaa myös lääkeaineen kulkeutumisen ihmiseen, vaikka pitoisuudet ympäristössä ovatkin hyvin pieniä (Thiele-Bruhn 2003). Sulfonamidien on raportoitu olevan osittain myös fytotoksisia (ks. Carlsson ym. 2006). Muista antibiooteista tetrasykliinien on tutkittu kulkeutuvan lannan kautta viljelykasveihin, tylosiinin taas ei ole raportoitu esiintyvän kasveissa. Antibioottien pitoisuus kasveissa saattaa aiheuttaa antibioottiresistenssin lisääntymistä ihmisillä sekä ongelmia antibiooteille allergisilla henkilöillä (Kumar ym. 2005).

Diklofenaakki

Kipulääke diklofenaakki ei ylittänyt valittua Cut-Off-arvoa mediaaneja tarkasteltaessa, mutta yksittäisiä korkeampia pitoisuuksia havaittiin. Diklofenaakki on luokiteltu haitalliseksi aineeksi vesiympäristössä ja sen EC_{50} -arvo on 5 - 8 mg/l. Lääkeaine ei hajoa aerobisessa jätevedenkäsittelyssä (Gonzales ym. 2006) ja anaerobisesti vain osittain (Carballa ym. 2007). Diklofenaakki on potentiaalisesti bioakkumuloituva ($\log K_{ow}$ 4,51), jolloin se mahdollisesti kulkeutuu käsittelyjäännöksen käytön myötä myös kasveihin ja eläimiin. Lääkeaine on myös toksinen ja sen on raportoitu vaikuttavan lisääntymiseen (ks. Carlsson ym. 2006, Oaks ym., 2004, Shultz ym. 2004).

Karbamatsepiini

Mielialalääke karbamatsepiini ei ylittänyt valittua Cut-Off-arvoa mediaaneja tarkasteltaessa, mutta yksittäisiä korkeampia pitoisuuksia havaittiin. Karbamatsepiini on bioakkumuloituva aine, jonka on kastelun seurauksena tutkittu kulkeutuvan kasveihin, mm. papuun (Wu ym. 2010) sekä kurkkukasveihin ($\log K_{ow}$ 2,45). Kurkkukasveihin karbamatsepiinin kulkeutuminen havaittiin jo pitoisuuksissa 1 - 3 µg/l (Shenker ym. 2011), mikä on tämän tutkimuksen havaittuja lietepitoisuuksia alhaisempi.

Lääkeaineiden riskit ympäristössä

Lääkeaineiden kertymisestä kasveihin ja eläimiin on hyvin vähän kirjallisuustietoa, koska viimeaikainen tutkimus on keskittynyt lähinnä vesieliöille aiheutuvan toksisuuden tutkimiseen (Kinney ym. 2008). Lääkeaineiden osalta muutamia kenttäkokeita on kuitenkin viime aikoina tehty aineiden käyttäytymisestä maaperässä ja kulkeutumisesta kasveihin, mutta suurin osa näistä tutkimuksissa keskittyy jätevedenpuhdistamon veden käyttöön kastelussa (González-Naranjo ym. 2013, Karnajapiboowong ym. 2011, Kinney ym. 2006, Shenker ym. 2011), ja vain muutamia tutkimuksia on tehty lannan (Kumar ym. 2005, Kreuzig ym. 2007) tai biokaasulaitosten lietteiden käytön vaikutuksesta lääkeaineisiin ympäristössä (Kinney ym. 2008).

Lääkeaineen pysyvyyteen maaperässä vaikuttavat eri tekijät, mm. liukoisuus ja muut aineen fysikaaliset sekä kemialliset ominaisuudet, maaperän ominaisuudet sekä ilmasto-olosuhteet ja lääkeaineen määrä. Lääkeaineet esiintyvät toistaiseksi ympäristössä kuitenkin vielä niin pieninä pitoisuuksina, ettei akuuttia

toksisuutta esiinny, mutta kroonisesta altistuksesta johtuva haitta on mahdollinen. Monen yksittäisen lääkeaineen osalta vaikutus ekosysteemissä on pieni, mutta eri aineiden yhteisvaikutuksilla saattaa olla suurempaa merkitystä. Lääkeaineiden yhteisvaikutuksesta ei kirjallisuudesta kuitenkaan vielä löydy tietoa.

Norjalaisessa riskinarvioinnissa (Eriksen ym. 2009) joidenkin lääkeaineiden kasveihin kertymisen arviointiin käytettiin mallinnusta, mutta malleja ei validoitu poolisille tai ionisoituville yhdisteille, jollaisia lääkeaineet usein ovat, joten mallinnusta ei voitu käyttää tällaisille lääkeaineille. Lääkeaineiden pitoisuuksia kasveissa ei siksi arvioitu tässä tutkimuksessa eikä myöskään eläinten tai ihmisten altistumista lääkeaineille kasvien välityksellä arvioitu. Tässä tutkimuksessa ei myöskään tarkasteltu lääkeaineiden metaboloitumistuotteita eikä näiden tuotteiden aiheuttamia vaikutuksia ympäristössä.

Biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä havaitut lääkeaineiden pitoisuudet olivat suhteellisen alhaisella tasolla, mutta ibuprofeenin, metoprololin ja sulfadiatsiinin kohdalla käsittelyjäännöksen peltokäytöstä aiheutuva laskennallinen pitoisuuden nousu maaperässä ylitti ekotoksikologisessa arvioinnissa käytettävän vertailuarvon. Flubendatsolin sekä siprofloksasiinin osalta laskennallinen kuormitus ylitti valitun Cut-Off-arvon juuri ja juuri, kun taas muiden lääkeaineiden osalta kuormitukset jäivät selvästi alhaisemmiksi. Valitun Cut-Off-arvon avulla voidaan kuvata lääkeaineen aiheuttamaa ekotoksikologisen riskin suuruutta maaekosysteemissä, mikä ei kuitenkaan ole suoraan verrannollinen lääkeaineiden elintarvikeketjuun aiheuttaman riskin kanssa. Koska käsittelyjäännösten käyttö Suomessa on kuitenkin toistaiseksi melko vähäistä, voidaan lääkeaineiden aiheuttama riski ympäristölle, laiduntaville eläimille, elintarviketuotannolle sekä ihmisille arvioida nykytilanteessa pieneksi. Puhdistamolietteitä sisältäviä lannoitevalmisteita ei lainsäädännön mukaan saa käyttää kasveille, joita syödään sellaisenaan, mikä edelleen vähentää lääkeaineiden elintarvikkeisiin päätyminen riskiä.

6 Johtopäätöksiä

Tässä tutkimuksessa selvitettiin biokaasulaitosten käsittelyjäännösten haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden pitoisuuksia sekä niistä mahdollisesti aiheutuvaa riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle. Tutkimuksessa oli mukana suurin osa hankkeen aikana Suomessa toiminnassa olleista keskiteytistä biokaasulaitoksista, joissa yhteiskäsitellään lantaa, elintarviketeollisuuden sivutuotteita, yhdyskuntabiojätettä, rasvoja ja puhdistamolietteitä erilaisina seoksina, sekä kaksi biokaasulaitosta, joiden raaka-aineesta yli 99 % oli puhdistamolietettä. Työssä tutkittiin seuraavien haitallisten orgaanisten aineiden tai aineryhmien pitoisuudet kahdeksan biokaasulaitoksen käsittelyjäännöksistä (mädätysjäännös, kuivajae, rejektivesi): Polyklooratut dibentso-*p*-dioksiinit ja furaanit (dioksiinit), polyklooratut bifenyylit (PCB), polyaromaattiset hiilivedyt (PAH), bis(2-ethyyliheksyyli)ftalaatti (DEHP), perfluoratut alkyylilyhdisteet (PFC), lineaariset alkyylibentseenisulfonaatit (LAS), nonyylifenolit ja nonyylifenolietoksyylaatit (NP+NPEO) ja seuraavat bromatut palonsuoja-aineet: polybromatut difenyylicetterit (PBDE), heksabromisyklododekaani (HBCD) ja tetrabromibisfenoli A (TBBPA). Lisäksi tutkittiin 25 lääkeaineen esiintymistä käsittelyjäännöksissä.

Kaikkien tutkittujen biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä esiintyi useita haitallisia orgaanisia yhdisteitä ja lääkeaineita. Yksittäisiä yhdisteitä lähes kaikista tutkituista orgaanisista haitta-aineryhmistä esiintyi ainakin joidenkin biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä. Ainoastaan PCB:n ja HBCD:n pitoisuudet olivat alle määrittämissä kaikissa näytteissä. Näytteistä löydettiin myös muutamia aineita, joiden käyttö on nykyään kielletty. Kiellettyjä aineita voi olla edelleen käytössä olevissa tuotteissa, joista niitä päätyy ympäristöön ja ympäristössä ne säilyvät pysyvyytensä takia pitkään. Kemikaalien pitoisuudet vaihtelivat paljon sekä laitosten välillä että samalta laitokselta eri aikaan otetuissa näytteissä. Mitatut pitoisuudet käsittelyjäännöksissä olivat samaa luokkaa kuin kirjallisuudessa esitetyt muissa Euroopan maissa mitatut pitoisuudet puhdistamolietteissä tai biokaasulaitosten käsittelyjäännöksissä. Lääkeaineista suurimpina pitoisuuksina esiintyi kipulääkkeenä käytettävä ibuprofeeni, jonka käyttö määrä Suomessa on suurin tutkituista lääkeaineista. Lantaa käsittelevien laitosten käsittelyjäännöksissä havaittiin eläinlääkinnässä käytettävää loislääkettä flubendatsolia. Suomen tai EU:n lainsäädännössä ei ole asetettu raja-arvoja haitallisten orgaanisten kemikaalien tai lääkeaineiden pitoisuuksille lannoitevalmisteissa, mutta yksittäisillä EU-mailla on eri aineille rajoituksia. Tässä työssä mitatut pitoisuudet alittivat pääsääntöisesti ko. raja-arvot.

Hankkeessa selvitettiin biokaasulaitosten raaka-aineiden ja käsittelyjäännösten haitallisten yhdisteiden ja lääkeaineiden pitoisuuksien välistä yhteyttä laskemalla näiden välistä korrelaatiota. Minkään haitallisen orgaanisen yhdisteen tai yhdisteryhmän ja yksittäisen syötteen välillä ei havaittu selvää yhteyttä. Haitallisia orgaanisia yhdisteitä löytyi niin puhdistamoliete- kuin biojäte- ja elintarviketeollisuuden sivutuote ja lantapohjaisistakin lopputuotteista. Lääkeaineista tilastollisesti merkitseviä korrelaatioita havaittiin puhdistamolietteen ja sotaloli-, diklofenaakki- sekä atenololipitoisuuksien kanssa mädätysjäännöksissä.

Lannoitevalmisteiden maatalouskäytön lisäksi toinen merkittävä haitallisten kemikaalien reitti maaperään on ilmalaskeuma. Hankkeessa laskettiin mädätysjäännösten kertalevityksen (15 t/ha) pellolle aiheuttama kuormitus kunkin haitta-aineen osalta ja verrattiin sitä ilmalaskeumasta tulevaan vuosikuormaan. Suurimmalla osalla tutkituista kemikaaliryhmistä peltolevitys ja ilmalaskeuma aiheuttivat samaa suuruusluokkaa olevan maaperäkuormituksen. Bromattuihin palonestoaineisiin kuuluvien PBDE-yhdisteiden osalta mädätysjäännösten aiheuttama laskennallinen kuormitus oli kuitenkin 400 - 1000-kertainen verrattuna kirjallisuudessa esitettyyn ilmalaskeumaan. Kolmas potentiaalinen kemikaalikuormituksen lähde maaperään on käsittelemätön kotieläinten lanta, mikä on toistaiseksi vähän tutkittu aihe. Lantaan voi päätyä paitsi eläinlääkinnässä käytettyjen lääkeaineiden jäämiä, myös ympäristöstä rehun ja juomaveden kautta eläimeen kulkeutuvia kemikaaleja sekä eläinsuojasta lantavarastoon johdettavia pesukemikaaleja. Tässä tutkimuksessa ei analysoitu lantaa sellaisenaan tai pelkkää lantaa raaka-aineenaan käyttävää biokaasulaitoksen käsittelyjäännöstä. Eri kemikaalien pitoisuustason selvittäminen lannassa auttaisi kuitenkin muodostamaan kokonaiskuvan maatalousmaahan päätyvästä kemikaalikuormituksesta.

Haitallisten orgaanisten yhdisteiden ja lääkeaineiden esiintymistä tutkittiin lietemäisten mädätysjäännösten lisäksi niistä mekaanisesti erotetuista kuiva- ja nestejakeista (rejektivesi) sekä arvioitiin näiden jakeiden maatalouskäytöstä aiheutuva laskennallinen maaperäkuormitus käyttäen levitysmäärinä kuivajakeelle 10 t/ha ja rejektivedelle 30 t/ha. Kuivajakeen käytön aiheuttama laskennallinen haitta-ainekuormitus oli

kaikkien tutkittujen yhdisteiden osalta joko samalla tasolla tai suurempi kuin lietemäisen mädätysjäännöksen käytön aiheuttaman kuormitus. Kuivajakeen käyttömäärä on kuitenkin sen suuremmasta fosforipitoisuudesta johtuen pienempi kuin mädätysjäännöksellä. Tyypillinen kuivajakeen käyttötapana onkin levitys viiden vuoden välein, jolloin eri jakeista aiheutuva haitallisten yhdisteiden kuormien ero pitkällä aikavälillä vähenee. Rejektiveden käytön aiheuttama laskennallinen maaperäkuormitus oli huomattavasti pienempi verrattuna kuivajakeen ja mädätysjäännöksen aiheuttamaan kuormitukseen dioksiinien, PBDE:n, PAH-ien ja LAS-yhdisteiden osalta. NP+NPEO:n ja DEHP:n osalta rejektiveden ja mädätysjäännöksen käytön aiheuttama laskennallinen kuormitus oli samaa suuruusluokkaa, mutta kuivajakeen kertaluokkaa suurempi. PFC-yhdisteiden osalta kaikkien jakeiden laskennalliset maaperäkuormitukset olivat samalla tasolla. Tämän tutkimuksen tulosten perusteella rejektivesien käyttö lannoitevalmisteena ei edellä mainituin käyttömäärin aiheuta suurempaa haitta-aineiden maaperäkuormitusta kuin mädätysjäännöksen tai kuivajakeen käyttö.

Biokaasulaitosten käsittelyjäännösten maatalouskäytöstä mahdollisesti aiheutuvaa riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle arvioitiin kirjallisuustietojen perusteella. Arvioinnin mukaan nykyisissä pitoisuuksissa käsittelyjäännösten sisältämät dioksiinien, PCB:n, PAH:n, DEHP:n LAS:n NP+NPEO:n ja TBBPA:n määrät eivät aiheuta merkittävää riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle. Ne joko hajoavat maaperässä melko nopeasti, ne eivät kerry maaperästä elintarvikkeisiin tai niitä päätyy käsittelyjäännöksen mukana maaperään niin vähän, että kertyminen kasveihin tai eläinperäisiin elintarvikkeisiin on vähäistä. PBDE:n, HBCD:n ja PFC:n osalta riskin arvioimiseksi tarvitaan lisää tietoa.

Lääkeaineiden aiheuttamaa riskiä elintarvikkeiden turvallisuudelle ei voitu arvioida vähäisen kirjallisuustiedon takia. Niiden osalta tarkasteltiin ekotoksikologista riskiä maaekosysteemeissä vertaamalla pitoisuuksia valittuun riskiraja-arvoon maaperässä (aineesta riippuen 10 tai 100 µg/kg). Tutkituista lääkeaineista ibuprofeeni, metoprololi ja sulfadiatsiini, sekä antibiootit flubendatsoli ja siprofloksasiini ylittivät riskiraja-arvon mediaanipitoisuuksia tarkasteltaessa. Lääkeaineiden elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle aiheuttaman riskin arviointiin tarvitaan kuitenkin lisää tietoa lääkeaineiden kertymisestä maaperään, kasveihin ja eläinperäisiin elintarvikkeisiin. Tässä työssä ei arvioitu haitallisten orgaanisten yhdisteiden tai lääkeaineiden yhteisvaikutuksia.

Vaikka haitalliset orgaaniset yhdisteiden tai lääkeaineiden ei tämän tutkimuksen perusteella havaittu aiheuttavan merkittävää riskiä elintarvikkeiden käytön turvallisuudelle, tulisi ympäristön kemikaalikuormitusta kuitenkin pienentää ja siksi haitallisten kemikaalien sekä lääkeaineiden päätymistä jätevesiin ja biojätteisiin olisi pyrittävä vähentämään. Myös biojätteiden ja sivutuotteiden käsittelyprosesseja tulisi kehittää niin, että haitallisia aineita päätyy entistä vähemmän lannoitevalmisteina käytettäviin kierrätystuotteisiin.

- Alexander, M. 2000. Aging, bioavailability and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science & Technology* 34: 4259-4265.
- Andersen, H.R., Hansen, M., Kølholt, J., Stuer-Lauridsen, F., Ternes, T. & Halling-Sørensen, B. 2005. Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment. *Chemosphere* 61: 139-146.
- Aranda, J.M., O'Connor, G.A. & Eiceman, G.A. 1989. Effects of sewage sludge on di-(2-ethylhexyl) phthalate uptake by plants. *Journal of Environmental Quality* 18: 45-50.
- Asplund, G. & Grimvall, A. 1991. Organohalogenes in nature. More widespread than previously assumed. *Environmental Science and Technology* 25: 1364-1350.
- Auriol, M., Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R.D., Adams, C.D. & Surampalli, R.Y. 2006. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry* 41: 525-539.
- Barcelò, D. & Petrovic, M. (toim.) 2007. Comprehensive analytical chemistry. Analysis, fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle. Elsevier B.V.
- Beausse, J. 2004. Selected drugs in solid matrices: A review of environmental occurrence, determination and properties of principal substances. HORIZONTAL -26. Pharmaceuticals.
- Beesoon, S., Genuis, S.J., Benskin, J.P. & Martin, J.W. 2012. Exceptionally high serum concentrations of perfluorohexanesulfonate in a Canadian family are linked to home carpet treatment applications. *Environmental Science & Technology* 46: 12960-12967.
- Benabdallah El-Hadj, T., Dosta, J. & Mata-Alvarez, J. 2006. Biodegradation of PAH and DEHP micro-pollutants in mesophilic and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research* 53: 99-107.
- Benabdallah El-Hadj, T., Dosta, J., Torres, R. & Mata-Álvarez, J. 2007. PCB and AOX removal in mesophilic and thermophilic sewage sludge digestion. *Biochemical Engineering Journal* 36: 281-287.
- Bernal-Martinez, A., Patureau, D., Delgenès, J. & Carrère, H. 2009. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) during anaerobic digestion with recirculation of ozonated digested sludge. *Journal of Hazardous Materials* 162: 1145-1150.
- Bergersen, O., Østnes Hanssen, K. & Vasskog, T. 2012. Anaerobic treatment of sewage sludge containing selective serotonin reuptake inhibitors. *Bioresource Technology* 117: 325-332.
- Bossi, R., Strand, J., Sortkjær, O. & Larsen, M.M. 2008. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments. *Environment International* 34: 443-450.
- Brändli, R.C. 2006. Organic pollutants in Swiss compost and digestate. Väitöskirja. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Ranska.
- Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., Zennegg, M., Berger, U., Edder, P., Oehme, M., Müller, J., Schaffner, C., Furrer, R., Schmid, P., Huber, S., Ortelli, D., Iozza, S., Stadelmann, F.X. & Tarradellas, J. 2006. Organic pollutants in source separated compost. *Organohalogen Compounds* 68: 863-866.
- Buser H-R., Poiger, T. & Müller, M.D. 1999. Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug Ibuprofen in surface waters and in wastewater. *Environmental Science & Technology* 33: 2529-2535.
- Carballa M., Omil F., Ternes T. & Lema J.M. 2007. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Research* 41: 2139-2150.

- Carlsen, L., Metzon, M. & Kjelsmark, J. 2002. Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in the terrestrial environment. *Science of the Total Environment* 290: 225-230.
- Carlsson, C., Johansson, A-K., Alvan, G., Bergman, K. & Kühler, T. 2006. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: Environmental risk assessment of selected active pharmaceutical ingredients. *Science of the Total Environment* 364: 67-87.
- Chaney, R.L., Ryan, J.A. & O'Connor, G.A. 1996. Organic contaminants in municipal biosolids: risk assessment, quantitative pathways analysis, and current research priorities. *Science of the Total Environment* 185: 187-216.
- Chang, B.V., Chiang, F. & Yuan, S.Y. 2005. Anaerobic degradation of nonylphenol in sludge. *Chemosphere* 59: 1415-1420.
- Cornelis, C., D'Hollander, W., Roosens, L., Covaci, A., Smolders, R., Van Den Heuvel, R., Govarts, E., Van Campenhout, K., Reynders, H. & Bervoets, L. 2012. First assessment of population exposure to perfluorinated compounds in Flanders, Belgium. *Chemosphere* 86: 308-314.
- Cunningham, V.L. 2008. Special characteristics of pharmaceuticals related to environmental fate. Teoksessa Kümmerer K. (ed.), *Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks*, 3 ed. Springer-Verlag, Berlin, Saksa, s. 23-34.
- Daston, G.P., Gooch, J.W., Breslin, W.J., Shuey, D.L., Nikiforov, A.I., Fico, T.A. & Gorsuch, J.W. 1997. Environmental estrogens and reproductive health: a discussion of the human and environmental data. *Reproductive Toxicology* 11: 465-81.
- Davis, J.W., Gonsior, S., Marty, G. & Ariano, J. 2005. The transformation of hexabromocyclododecane in aerobic and anaerobic soils and aquatic sediments. *Water Research* 39: 1075-1084.
- De la Torre, A., Alonso, E., Concejero, M.A., Sanz, P. & Martinez, M.A. 2011. Sources and behaviour of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Spanish sewage sludge. *Waste Management* 31: 1277-1284.
- de Ridder, D.J., McConville, M., Verliefde, A.R.D., van der Aa, L.T.J., Heijman, S.G.J., Verberk, J.Q.J.C., Rietveld, L.C. & van Dijk, J.C. 2009. Development of a predictive model to determine micropollutant removal using granular activated carbon. *Drinking Water Engineering and Science Discussions* 2: 189-204.
- de Voogt P, Berger U, de Coen W, de Wolf W, Heimstal E, McLachlan M, van Leeuwen, S. & van Roon, A. 2006. Perfluorinated organic compounds in the European environment. Amsterdam the Netherlands: University of Amsterdam, Institute for Biodiversity and Ecosystem Dynamics; Report No.: FP6-NEST. Contract no 508967
- de Wolf, W. & Feijtel, T. 1998. Terrestrial risk assessment for linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in sludge-amended soils. *Chemosphere* 36: 1319-1343.
- DME 2012. Risk evaluation of five groups of persistent organic contaminants in sewage sludge. Environmental Project No. 1406 2010. Danish Ministry of the Environment (DME), Environmental Protection Agency, Copenhagen. Saatavilla osoitteesta: <http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2012/05/978-87-92779-69-4.pdf>
- Doick, K.J., Klingelmann, E., Burauel, P., Jones, K.C. & Semple, K.T. 2005. Long-term fate of pPolychlorinated biphenyls and polycyclic aAromatic hydrocarbons in an agricultural soil. *Environmental Science & Technology* 39: 3663-3670.
- Dumortier, P., Elskens, M., Focant, J.F., Goeyens, L., Vandermeiren, K. & Pussemier, L. 2012. Potential impact of fertilization practices on human dietary intake of dioxins in Belgium. *Science of the Total Environment* 423: 47-54.
- EC 2001. Pollutants in urban waste water and sewage sludge. Final Report for Directorate-General Environment. European Communities (EC), Luxembourg. Saatavilla osoitteesta: http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/sludge_pollutants.pdf
- ECHA 2013. Registration statistics. European Chemicals Agency, ECHA. Saatavilla osoitteesta: <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registration-statistics>

- EEA 2011. The European Environment - State and Outlook 2010: Assessment of Global Megatrends. European Environment Agency (EEA), Copenhagen. doi:10.2800/76887.
- EFSA 2008. Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. *EFSA Journal* EFSA-Q-2004-163. EFSA. Parma, Italia: 1-131 s.
- EFSA 2011a. Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy. *EFSA Journal* 9: 1-273.
- EFSA 2011b. Scientific Opinion on Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and its derivatives in food. 9: 2477.
- EFSA 2011c. Scientific Opinion on Hexabromocyclododecanes (HBCDDs) in Food. 9: 2296.
- EFSA 2012. Scientific Report of EFSA. Perfluoroalkylated substances in food: occurrence and dietary exposure. European Food Safety Authority. European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy. *EFSA Journal* 10: 1-55.
- Eggen, T., Moeder, M. & Arukwe, A. 2010. Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants. *Science of the Total Environment* 408: 5147-5157.
- Ejlertsson, J., Nilsson, M., Kylin, H., Bergman, Å., Karlson, L., Öquist, M. & Svensson, B.H. 1999. Anaerobic degradation of nonylphenol mono- and diethoxylates in digester sludge, landfilled municipal solid waste, and landfilled sludge. *Environmental Science & Technology* 33: 301-306.
- EMA 2000. VICH Topic GL6 (Ecotoxicity Phase I). Guideline on environmental impact assessment (EIAS) for veterinary medicinal products -Phase I. The European Agency of the Evaluation of Medicinal Products. European Medicines Agency. Saatavilla osoitteesta: http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/10/WC500004394.pdf
- EMA 2008. Revised guideline on environmental impact assessment for veterinary medicinal products. In support with VICH guidelines GL6 and GL38. Committee for medicinal products for veterinary use (CVMP). European Medicines Agency. London. Saatavilla osoitteesta: http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/10/WC500004386.pdf
- Eriksen, G.S., Amundsen, C.E., Bernhoft, A., Eggen, T., Grave, K., Hallig-Sørensen, B., Källqvist, T., Sogn, T. & Sverdrup, L. 2009. Risk assessment of contaminants in sewage sludge applied on Norwegian soils. Opinion from the Panel on Contaminants in the Norwegian Scientific Committee for Food Safety. Norwegian Scientific Committee for Food Safety (VKM), Oslo, Norja. Saatavilla osoitteesta: <http://www.vkm.no/dav/2ae7f1b4e3.pdf>
- European Chemicals Bureau 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment - Part II. EUR 20418/EN/2. European Commission Joint Research Centre. Luxembourg:
- European Commission, 2001. Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Soil and Waste Unit.
- Evira 2011. Lannoitevalmisteiden kansallinen tyyppinimiluettelo. Evira 5.10.2011. www.evira.fi.
- Evira 2013a. Elintarvikkeiden ja talousveden kemialliset vaarat. Eviran Julkaisuja 2/2013. Elintarviketurvallisuusvirasto Evira. Helsinki, Suomi.
- Evira 2013b. Tuotantoeläimille hyväksytyt lääkevalmisteet. Saatavilla osoitteesta: http://www.evira.fi/files/attachments/fi/elaimet/elainten_terveys_ja_elaintaudit/laakitseminen/tuotantoelaimet_valm.pdf
- Fent, K., Weston, A.A. & Caminada, D. 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 76: 122-59.
- Field, J.A. & Sierra-Alvarez, R. 2008. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. *Environmental Pollution* 155: 1-12.

- Fries, G.F. 1996. Ingestion of sludge applied organic chemicals by animals. *Science of the Total Environment* 185: 93-108.
- Fromme, H., Gruber, L., Schlummer, M., Wolz, G., Böhmer, S., Angerer, J., Mayer, R., Liebl, B. & Bolte, G. 2007. Intake of phthalates and di(2-ethylhexyl)adipate: Results of the Integrated Exposure Assessment Survey based on duplicate diet samples and biomonitoring data. *Environment International* 33: 1012-1020.
- Fuchs, J.G. 2008. Effects of compost and digestate on environment and plant production – results of two research projects. Effects of compost and digestate on environment and plant production – results of two research projects. International Conference ORBIT, Wageningen, Alankomaat.
- Fuentes, M.J., Font, R., Gómez-Rico, M.F. & Moltó, J. 2007. Multivariant statistical analysis of PCDD/FS in sewage sludges from different areas of the Valencian Community (Spain). *Chemosphere* 67: 1423-1433.
- Gawlik, B.M. & Bidoglio, G. 2006. Background values in European soils and sewage sludges. Results of a JRC-coordinated study on background values. European Commission, Directorate-General Joint Research Centre, Institute for Environmental and Sustainability, Italy. Saatavilla osoitteesta: http://eussoils.jrc.ec.europa.eu/esdb_archive/eussoils_docs/other/EUR22265_3.pdf
- Gellrich, V., Stahl, T. & Knepper, T.P. 2012. Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments. *Chemosphere* 87: 1052-1056.
- Gerecke, A.C., Hartmann, P.C., Heeb, N.V., Kohler, H.P., Giger, W., Schmid, P., Zennegg, M. & Kohler, M. 2005. Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether. *Environmental Science & Technology* 39: 1078-1083.
- Gerecke, A.C., Giger, W., Hartmann, P.C., Heeb, N.V., Kohler, H.P., Schmid, P., Zennegg, M. & Kohler, M. 2006. Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere* 64: 311-317.
- Gonzales, S., Müller, J., Petrovic, M., Barceló, D. & Knepper, T.P. 2006. Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors. *Environmental Pollution* 144: 926-932.
- González-Naranjo, V., Boltes, K. & Biel, M. 2013. Mobility of ibuprofen, a persistent active drug, in soils irrigated with reclaimed water. *Plant Soil Environment* 59(2): 68-73.
- Golet, E.M., Strehler, A., Alder, A.C. & Giger, W. 2002. Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction. *Analytical Chemistry* 74: 5455-5462.
- Gori, R., Cammilli, L., Petrovic, M., Gonzalez, S., Barcelo, D., Lubello, C. & Malpei, F. 2010. Fate of surfactants in membrane bioreactors and conventional activated sludge plants. *Environmental Science & Technology* 44: 8223-8229.
- Goscinnny, S., Vandevijvere, S., Maleki, M., Overmeire, I.V., Windal, I., Hanot, V., Blaude, M., Vleminckx, C. & Loco, J.V. 2011. Dietary intake of hexabromocyclododecane diastereoisomers (α -, β -, and γ -HBCD) in the Belgian adult population. *Chemosphere* 84: 279-288.
- Grova, N., Feidt, C., Laurent, C. & Rychen, G. 2002. [^{14}C] Milk, urine and faeces excretion kinetics in lactating goats after an oral administration of [^{14}C]polycyclic aromatic hydrocarbons. *International Dairy Journal* 12: 1025-1031.
- Grøn, C., Laturus, F., Mortensen, G.K., Egsgaard, H., Samsøe-Petersen, L., Ambus, P. & Jensen, E.S. 2000. Plant Uptake of LAS and DEHP from Sludge Amended Soil. Plant Uptake of LAS and DEHP from Sludge Amended Soil. *Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Chemicals I*. American Chemical Society. s. 99-111.
- Gustavsson, M., Karlsson, S., Öberg, G., Sandén, P., Svensson, T., Valinia, S., Thiry, Y. & Bastviken, D. 2012. Organic matter chlorination rates in different boreal soils: The role of soil organic matter content. *Environmental Science & Technology* 46: 1504-1510.

- Gyllenhammar, I., Glynn, A., Darnerud, P.O., Lignell, S., van Delft, R. & Aune, M. 2012. 4-Nonylphenol and bisphenol A in Swedish food and exposure in Swedish nursing women. *Environment International* 43: 21-28.
- Göbel, A., Thomsen, A., Mc Ardell, C.S., Alder, A.C., Giger, W., Theiß, N., Löffler, D. & Ternes, T.A. 2005. Extraction and determination of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in sewage sludge. *Journal of Chromatography A* 1085: 179-189.
- Hansson, K., Palm Cousins, A., Brorström-Lundén, E. & Leppänen, S. 2006. Atmospheric concentrations in air and deposition fluxes of POPs at Råö and Pallas, trends and seasonal and spatial variations. Stockholm Sweden: Swedish Environmental Research Institute. Report No.: IVL U1967.
- Huang, H., Zhang, S., Christie, P., Wang, S. & Xie, M. 2010. Behavior of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in the soil-plant system: uptake, translocation, and metabolism in plants and dissipation in soil. *Environmental Science & Technology* 44: 663-667.
- Huang, H., Zhang, S. & Christie, P. 2011. Plant uptake and dissipation of PBDEs in the soils of electronic waste recycling sites. *Environmental Pollution* 159: 238-243.
- Huhtala, S., Nuutinen, J. & Baars, B. 2005. Application of low-pressure gas chromatography-MS/MS to the determination of polybrominated diphenylethers. In *Proceedings of the 25th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs : 20th International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds*. Toronto, Canada. August 21-26, 2005.
- Huttunen M.J. & Kuittinen V. 2011 Suomen biokaasulaitosrekisteri n:o 15. Tiedot vuodelta 2011. *Publication of the University of Eastern Finland. Reports and Studies in Forestry and Natural Sciences*, no. 8. University of Eastern Finland. Saatavilla osoitteesta: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-61-0867-4>
- Itävaara, M., Kapanen, A. & Vikman, M. 2007. Yhdyskuntajäteliitteiden turvallinen loppukäyttö, Orgaaniset haitta-aineet. VTT Tutkimusraportti Nro VTT-R-03143-07.
- Jacobsen, A.M. & Halling-Sørensen, B. 2006. Multi-component analysis of tetracyclines, sulfonamides and tylosin in swine manure by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 384: 1164-1174.
- Jelić, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sánchez, R., Ventura, F., Petrović, M. & Barcelò, D. 2011. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research* 45(3): 1165-1176.
- Jokela, J., Salkinoja-Salonen, M.S. & Elomaa, E. 1992. Adsorbable organic halogen (AOX) in drinking water and aquatic environment in Finland. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua* 41: 4-12
- Kaj, L., Allard, A., Andersson, H., Hageström, U., Schultz, L. & Brorström-Lundén, E. 2011. COHIBA WP 3 National report Sweden. IVL Swedish Environmental Research Institute. Tukholma, Ruotsi.
- Kallenborn, R., Berger, U., Järnberg, U., Dam, M., Glesne, O., Hedlund, B., Hirvi, J.P., Lundgren, A., Bügel Mogensen, B. & Sigurdsson, A.S. 2006. Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment. Kjeller Norway: Norwegian Institute for Air Research (NILU).
- Kapanen, A., Maunuksela, L. & Itävaara, M. 2008. Quality of composted sewage sludge based soil improvers targeted for landscaping. CODIS2008 International congress. Compost and Digestate: Sustainability, Benefits, Impacts for the Environment and for Plant Production. Solothurn, Switzerland, 27 - 29 Feb. 2008 s. 231-233.
- Kapanen, A., Priha, O., Maunuksela, L. & Itävaara, M. 2009. Biotestien kehittäminen lannoitevalmisteiden valvontaan; lietteiden hyötykäytön edistäminen – Loppuraportti. VTT. Espoo, 11 s.
- 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.
- Kerst, M., Waller, U., Peichl, L., Bittl, T., Reifenhäuser, W. & Körner, W. 2003. Dioxin-like PCB in environmental samples in Southern Germany. *Fresenius Environmental Bulletin* 12: 511-516.

- Khan, S. & Cao, Q. 2012. Human health risk due to consumption of vegetables contaminated with carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Soils and Sediments* 12: 178-184.
- Kierkegaard, A., Asplund, L., de Wit, C.A., McLachlan, M.S., Thomas, G.O., Sweetman, A.J. & Jones, K.C. 2007. Fate of Higher Brominated PBDEs in Lactating Cows. *Environmental Science & Technology* 41: 417-423.
- Kierkegaard, A., Wit, C.A.D., Asplund, L., McLachlan, M.S., Thomas, G.O., Sweetman, A.J. & Jones, K.C. 2009. A mass balance of Ttri-hexabrominated diphenyl ethers in lactating cows. *Environmental Science & Technology* 43: 2602-2607.
- Kim, S., Eichhorn, P., Jensen, J.N., Weber, A.S. & Aga, S.D. 2005. Removal of antibiotics in wastewater: Effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process. *Environmental Science & Technology* 39(15): 5815-5823.
- Kim, J.Y., Kim, S., Papp, M., Park, K. & Pinal, R. 2010. Hydrotropic solubilization of poorly water-soluble drugs. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 99: 3953-3965.
- Kinney, C.A., Furlong, E.T., Werner, S.L. & Cahill, J.D. 2006. Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25(2): 317-326.
- Kinney, C.A., Furlong, E.T., Kolpin, D.W., Burkhardt, M.R., Zaugg, S.D., Werner, S.L., Bossio, J.P. & Benotti, M.L. 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.
- Kiviranta, H., Ovaskainen, M. & Vartiainen, T. 2004. Market basket study on dietary intake of PCDD/Fs, PCBs, and PBDEs in Finland. *Environment International* 30: 923-932.
- Knoth, W., Mann, W., Meyer, R. & Nebhuth. 2007. Polybrominated diphenyl ether in sewage sludge in Germany. *Chemosphere* 67:1831-1837.
- Kosjek, T., Heath, E., Pérez, S., Petrović, M. & Barceló, D. 2009. Metabolism studied of diclofenac and clofibric acid in activated sludge bioreactors using liquid chromatography with quadrupole-time of-light mass spectrometry. *Journal of Hydrology* 372: 109-117.
- Kowalczyk, J., Ehlers, S., Fürst, P., Schafft, H. & Lahrssen-Wiederholt, M. 2012. Transfer of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from contaminated feed into milk and meat of sheep: Pilot study. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 63: 288-298.
- Kowalczyk, J., Ehlers, S., Oberhausen, A., Tischer, M., Fürst, P., Schafft, H. & Lahrssen-Wiederholt, M. 2013. Absorption, distribution, and milk secretion of the perfluoroalkyl acids PFBS, PFHxS, PFOS, and PFOA by dairy cows fed naturally contaminated feed. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61: 2903-2912.
- Kremer, F. & Richtering, W. 2008. Progress in colloid and polymer science. Colloids for nano- and biotechnology. Volume 135. Springer Berlin, Heidelberg, New York.
- Kreuzig, R., Blümlein, K. & Hölte, S. 2007. Fate of Benzimidazole antiparasitic Flubendazole and Fenbendazole in manure and manured soils. *Clean* 35(5): 488-494.
- Kumar, K., Gupta, S.C., Baidoo, S.K., Chander, Y. & Rosen, C.J. 2005. Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure. *Journal of Environmental Quality* 34(6): 2082-2085.
- Kunacheva, C., Tanaka, S., Fujii, S., Boontanon, S.K., Musirat, C., Wongwattana, T. & Shivakoti, B.R. 2011. Mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in central wastewater treatment plants of industrial zones in Thailand. *Chemosphere* 83: 737-744.
- Kupper, T., Brändli, R., Bucheli, T., Becker van Slooten, K., Mayer, J., Bachmann, H.-., Pohl, M., Niang, F., Stämpfli, C., Aldrich, A., Daniel O., Richner W., Stadelmann, F.X. & Tarradellas, J. 2007. Kompost und Gärgut in der Schweiz - Organische Schadstoffe in Kompost und Gärgut. Bundesamt für Umwelt BAFU, Bundesamt für Energie BFE, Bundesamt für Landwirtschaft BLW, Baudirektion Zürich, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft AWEL, Bern, Sveitsi.

- Kupper, T., de Alencastro, L.F., Gatsigazi, R., Furrer, R., Grandjean, D. & Tarradellas, J. 2008. Concentrations and specific loads of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere* 71: 1173-1180.
- Kümmerer, K., Erbe, T., Gartiser, S. & Brinker, L. 1998. AOX-emissions from hospitals into municipal waste water. *Chemosphere* 26: 2437-2445.
- Kwon, J-W. & Armbrust, K.L. 2008. Aqueous solubility, n-octanol-water partition coefficient, and sorption of five selective serotonin reuptake inhibitors to sediments and soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 81: 128-135.
- Kördel, W. & Herrchen, M. 2008. Organic Pollutants in Secondary Fertilizers. Teoksessa: Fuchs, J.G. Kupper, K. Tamm, L., Schenk, K. (toim.). Compost and digestate: sustainability, benefits, impacts for the environment and for plant production Proceedings of the international congress CODIS 2008. Solothurn, Sveitsi. s. 121-122.
- Langekamp, H., Part, P., Erhalt, W. & Prüß. 2001. Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use. Saatavilla osoitteesta: http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/organics_in_sludge.pdf
- Leclercq, M., Mathieu, O., Gomez, E., Casellas, C., Fenet, H. & Hillaire-Buys, D. 2009. Presence and fate of Carbamazepine, Oxcarbazepine, and seven of their metabolites at wastewater treatment plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56: 408-415.
- Leon, V.M., Lopez, C., Lara-Martin, P.A., Prats, D., Varo, P. & Gonzalez-Mazo, E. 2006. Removal of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation intermediates at low temperatures during activated sludge treatment. *Chemosphere* 64: 1157-1166.
- Li, B. & Zhang, T. 2010. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process. *Environmental Science and Technology* 44: 3468-3473.
- Lind, P.M., Gustafsson, M., Hermesen, S.A.B., Larsson, S., Kyle, C.E., Örberg, J. & Rhind, S.M. 2009. Exposure to pastures fertilised with sewage sludge disrupts bone tissue homeostasis in sheep. *Science of the Total Environment* 407: 2200-2208.
- Lindberg, R.H., Wennberg, P., Johansson, M.I., Tysklind, M. & Andersson, B.A.V. 2005. Screening of Human Antibiotic Substances and Determination of Weekly Mass Flows in Five Sewage Treatment Plants in Sweden. *Environmental Science & Technology* 39: 3421-3429.
- Lindqvist, N., Tuhkanen, T. & Kronberg, L. 2005. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewage and in receiving waters. *Water Research* 39: 2219-2228.
- Loke, M-L., Ingerslev, F., Halling-Sørensen, B. & Tjørnelund, J. 2000. Stability of Tylosin A in manure containing test systems determined by high performance liquid chromatography. *Chemosphere* 40(7): 759-765.
- Länge, R. & Dietrich, D. 2002. Environmental risk assessment of pharmaceutical drug substances - conceptual considerations. *Toxicology Letters* 131: 97-104.
- Länge, R., Hutchinson, T.H., Croudace, C.P., Siegmund, F., Schweinfurth, H., Hampe, P., Panter, G.H. & Sumpter, J.P. 2001. Effects of the synthetic estrogen 17 alpha-ethinylestradiol on the life-cycle of the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 20: 1216-1227.
- Maaseutuvirasto 2009. Opas ympäristötuen ehtojen mukaiseen lannoitukseen. Saatavilla osoitteesta: http://www.mavi.fi/attachments/mavi/viljelijatuet/hakuoppaatjaohjeet/ymparistotuenperusjalisatoi-menpiteidenoppaat/5FSJ2pUCH/912996_lannoiteopas_LR_vii.pdf
- Maaseutuvirasto 2013. Ympäristötuen sitoumusehdot. Maaseutuvirasto (Mavi) 28.3.2013. www.mavi.fi
- Madsen, P.L., Thyme, J.B., Henriksen, K., Møldrup, P. & Roslev, P. 1999. Kinetics of d-(2-ethylhexyl)phthalate mineralization in sludge-amended soil. *Environmental Science & Technology* 33: 2601-2606.
- Martinen, S.K., Hänninen, K. & Rintala, J.A. 2004. Removal of DEHP in composting and aeration of sewage sludge. *Chemosphere* 54: 265-272.

- Marttinen, S., Paavola, T., Ervasti, S., Salo, T., Kapuinen, P., Rintala, J., Vikman, M., Kapanen, A., Toriainen, M., Maunuksela, L., Suominen, K., Sahlström, L. & Herranen, M. 2013. Biokaasulaitosten lopputuotteet lannoitevalmisteina. MTT Raportti 82. 70 s. Saatavilla osoitteesta: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-487-432-8>
- Matamoros, V., Hijosa, M. & Bayona, J.M. 2009. Assessment of the pharmaceutical active compounds removal in wastewater treatment systems at enantiomeric level. Ibuprofen and naproxen. *Chemosphere* 75: 200-205.
- Matscheko, N., Tysklind, M., de Wit, C., Bergek, S., Andersson, R. & Sellström, U. 2002. Application of sewage sludge to arable land - soil concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls, and their accumulation in earthworms. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21: 2515-2525.
- Meesters, R.J.W. & Schröder, H., Fr. 2003. Perfluorooctane sulfonate – a quite mobile anionic anthropogenic surfactant, ubiquitously found in the environment. *Water Science & Technology* 50: 235-242.
- Mehtonen, J., Munne, P. & Verta, M. 2012. COHIBA - Control of Hazardous Substances in the Baltic Region. Summary report Finland. Work package 4: Identification of sources and estimation of inputs/impacts on the Baltic Sea. Helsinki Finland: Finnish Environment Institute.
- Milbrath, M.O.G., Wenger, Y., Chang, C.-W., Emond, C., Garabrant, D., Gillespie, B.W. & Jolliet, O. 2009. Apparent half-lives of dioxins, furans, and polychlorinated biphenyls as a function of age, body fat, smoking status, and breast-feeding. *Environmental Health Perspectives* 117: 417-425.
- McKellan, K. & Halden, R.U. 2010. Pharmaceuticals and personal care products in archived U.S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey. *Water Research* 44 (2): 658-668.
- Monteiro, S.C. & Boxall, A.B.A. 2010. Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. Teoksessa: Whitacre, D.M. (toim.). *Reviews of environmental contamination and toxicology*. Vol 202. Springer.
- Nam, J.J., Thomas, G.O., Jaward, F.M., Steinnes, E., Gustafsson, O. & Jones, K.C. 2008. PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere* 70: 1596-1602.
- Narvaez V, J.F. & Jimenez C.C. 2012. Pharmaceutical products in the environment: sources, effects and risks. Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica. Volumen 19 número 1. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia. ISSN 0121-4004. s. 93-108.
- NTP 2011. 12th Report on Carcinogens (RoC). National Toxicology Program, U.S. Department of Health and Human Services.
- Nielsen, E., Østergaard, G., Thorup, I., Ladefoged, O., Jelnes, O. & Jelnes, J.E. 2000. Toxicological evaluation and limit values for nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, tricresyl, phosphates and benzoic acid. Miljøprojekt. The Institute of food Safety and Toxicology. Environmental Project No. 512 2000. Danish Veterinary and Food Administration.
- Nieto, A., Borrull, F., Marcé, R.M. & Pocurull, E. 2007. Selective extraction of sulfonamides, macrolides and other pharmaceuticals from sewage sludge by pressurized liquid extraction. *Journal of Chromatography A* 1174: 125-131.
- Nieto, A., Borrull, F., Pocurull, E. & Marcé, R.M. 2008. Determination of natural and synthetic estrogens and their conjugates in sewage sludge by pressurized liquid extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1213: 224-230.
- Nikolaou, A., Meric, S. & Fatta, D. 2007. Occurrence patterns in water and wastewater environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387: 1225-1234.
- Nyholm, J.R., Lundberg, C. & Andersson, P.L. 2010. Biodegradation kinetics of selected brominated flame retardants in aerobic and anaerobic soil. *Environmental Pollution* 158: 2235-2240.
- Oaks, J.L., Gilbert, M., Virani, M.Z., Watson, R.T., Meteyer, C.U., Rideout, B.A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Chaudhry, M.J., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A. & Khan, A.A. 2004. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 427: 630-633.

- Ottomar, K.J., Colosi, L.M. & Smith, J.A. 2012. Fate and transport of atorvastatin and simvastatin drugs during conventional wastewater treatment. *Chemosphere* 88: 1184-1189.
- Park, K.S., Sims, R.C., Dupont, R.R., Doucette, W.J. & Matthews, J.E. 1990. Fate of PAH compounds in two soil types: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9: 187-195.
- Paul A.G, Jones K.G. and Sweetman, A.J. 2009. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environmental Science & Technology* 43:386-392.
- Phillips, D.H. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 443: 139-147.
- Petersen, J., Østergaard, L.F. & Christensen, B.T. 2009. Miljøbelastende urenheder i handelsgødning. Environmentally harmful impurities in mineral fertilizers. Aarhus Universitet. Tjele.
- Prats, D., Ruiz, F., Vázquez, B. & Rodriguez-Pastor, M. 1997. Removal of anionic and nonionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion. A comparative study. *Water Research* 31: 1925-1930.
- Prats, D., Rodriguez, M., Varo, P., Moreno, A., Ferrer, J. & Berna, J.L. 1999. Biodegradation of soap in anaerobic digesters and on sludge amended soils. *Water Research* 33: 105-108.
- Quintana, J. B., Weiss, S. & Reemtsma, T. 2005. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Research* 39: 2654-2664.
- Rabølle, M. & Spliid, N.H. 2000. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil. *Chemosphere* 40 (7): 715-722.
- Radjenovic, J., Pérez, S., Petrović, M. & Barceló, D. 2008. Identification and structural characterization of biodegradation products of atenolol and glibenclamide by liquid chromatography coupled to hybryc quadrupole time-of-ligh and quadrupole ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1210: 142-153.
- Radjenović, J., Jelić, A., Petrović, M. & Barceló, D. 2009. Determination of pharmaceuticals in sewage sludge by pressurized liquidextraction (PLE) coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 393: 1685-1695.
- Reinthalder, F.F., Posch, J., Feierl, G., Wüst, G., Haas, D., Ruckebauer, G., Mascher, F. & Marth E. 2003. Antibiotic resistance of E. coli in sewage and sludge. *Water Research* 37: 1685-1690.
- Remberger, M., Sternbeck, J., Palm, A., Kaj, L., Strömberg, K. & Brorström-Lundén, E. 2004. The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden. *Chemosphere* 54: 9-21.
- Rhind, S.M., Kyle, C.E., Telfer, G., Duff, E.I. & Smith, A. 2005. Alkyl phenols and diethylhexyl phthalate in tissues of sheep grazing pastures fertilized with sewage sludge or inorganic fertilizer. *Environmental Health Perspectives* 113: 447-453.
- Rhind, S.M., Smith, A., Kyle, C.E., Telfer, G., Martin, G., Duff, E. & Mayes, R.W. 2002. Phthalate and alkyl phenol concentrations in soil following applications of inorganic fertiliser or sewage sludge to pasture and potential rates of ingestion by grazing ruminants. *Journal of Environmental Monitoring* 4: 142-148.
- Rhind, S.M., Kyle, C.E., Kerr, C., Osprey, M., Zhang, Z.L., Duff, E.I., Lilly, A., Nolan, A., Hudson, G., Towers, W., Bell, J., Coull, M. & McKenzie, C. 2013. Concentrations and geographic distribution of selected organic pollutants in Scottish surface soils. *Environmental Pollution* 182: 15-27.
- Richardsdon, M. L. & Bowron, J.M. 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment, review. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 37: 1-12.
- Rideout, K. & Teschke, K. 2004. Potential for Increased Human Foodborne Exposure to PCDD/F When Recycling Sewage Sludge on Agricultural Land. *Environmental Health Perspectives* 112: 959-969.
- Roslev, P., Madsen, P.L., Thyme, J.B. & Henriksen, K. 1998. Degradation of phthalate and dDi-(2-ethylhexyl)phthalate by indigenous and inoculated microorganisms in sludge-amended soil. *Applied and Environmental Microbiology* 64: 4711-4719.

- Saez, M., de Voogt, P. & Parsons, J.R. 2008. Persistence of perfluoroalkylated substances in closed bottle tests with municipal sewage sludge. *Environmental Science and Pollution Research* 15: 472-477.
- Salkinoja-Salonen, M., Uotila, J., Jokela, J., Laine, M. & Sasaki, E. 1995. Organic halogens in the environment: studies of environmental biodegradability and human exposure. *Environmental Health Perspectives* 103: 63-69.
- Sánchez-Brunete, C., Miguel, E. & Tadeo, J.L. 2009. Determination of tetrabromobisphenol-A, tetrachlorobisphenol-A and bisphenol-A in soil by ultrasonic assisted extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1216: 5497-5503.
- Sanz, J.L., Culubret, E., de Ferrer, J., Moreno, A. & Berna, J.L. 2003. Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biodegradation* 14: 57-64.
- Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R. & Heberer, T. 2005. 1-octanol/water partition coefficients of 5 pharmaceuticals from human medical care: carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen and propyphenazone. *Water, Air and Soil Pollution* 165: 3-11.
- Scheurer, M., Ramil, M., Metcalfe, C.D., Groh, S. & Ternes, T.A. 2010. The challenge of analyzing beta-blocker drugs in sludge and wastewater. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396: 845-856.
- Schowaneck, D., David, H., Francaviglia, R., Hall, J., Kirchmann, H., Krogh, P.H., Schraepen, N., Smith, S. & Wildemann, T. 2007. Probabilistic risk assessment for linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in sewage sludge used on agricultural soil. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 49: 245-259.
- Sellström, U., de Wit, C.A., Lundgren, N. & Tysklind, M. 2005. Effect of Sewage-Sludge Application on Concentrations of Higher-Brominated Diphenyl Ethers in Soils and Earthworms. *Environmental Science & Technology* 39: 9064-9070.
- Sepulvado, J.G., Blaine, A.C., Hundal, L.S. & Higgins, C.P. 2011. Occurrence and fate of perfluorochemicals in soil following the land application of municipal biosolids. *Environmental Science & Technology* 45: 8106-8112.
- Shareef, A., Angove, M.J., Wels, J.D. & Johnson, B.B. 2006. Aqueous Solubilities of Estrone, 17 β -Estradiol, 17 α -Etynelestadiol, and Bisphenol A. *Journal of Chemical & Engineering data* 51: 879-881.
- Shenker, M., Harush, D., Ben-Ari, J. & Chefetz, B. 2011. Uptake of carbamazepine by cucumber plants – A case study related to irrigation with reclaimed wastewater. *Chemosphere* 82: 905-910.
- Shih, Y. & Wang, C. 2009. Photolytic degradation of polybromodiphenyl ethers under UV-lamp and solar irradiations. *Journal of Hazardous Materials* 165: 34-38.
- Shin, M., Duncan, B., Seto, P., Falletta, P. & Lee, D. 2010. Dynamics of selected pre-existing polybrominated diphenylethers (PBDEs) in municipal wastewater sludge under anaerobic conditions. *Chemosphere* 78: 1220-1224.
- Shomar, B. 2007. Sources of adsorbable organic halogens (AOX) in sludge of Gaza. *Chemosphere* 69: 1130-1135.
- Shultz, S., Baral, H.S., Charman, S., Cunningham, A.A., Das, D., Ghalsasi, G.R., Goudar, M.S., Green, R.E., Jones, A., Nighot, P., Pain, D.J. & Prakash, V. 2004. Diclofenac poisoning is widespread in declining vulture populations across the Indian subcontinent. *Proceedings in the Royal Society B: Biological Sciences* 271: 458-460.
- Simonich, S.L. & Hites, R.A. 1995. Organic Pollutant Accumulation in Vegetation. *Environmental Science & Technology* 29: 2905-2914.
- Sinkkonen, S. & Paasivirta, J. 2000. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere* 40: 943-949.
- Sjödin, A., Patterson Jr., D.G. & Bergman, Å. 2003. A review on human exposure to brominated flame retardants – particularly polybrominated diphenyl ethers. *Environment International* 29: 829-839.

- Sjöström, Å.E., Collins, C.D., Smith, S.R. & Shaw, G. 2008. Degradation and plant uptake of nonylphenol (NP) and nonylphenol-12-ethoxylate (NP12EO) in four contrasting agricultural soils. *Environmental Pollution* 156: 1284-1289.
- SLT 2011. Suomen lääketilastot vuodelta 2010. Lääkealan turvallisuus- ja kehittämiskeskus Fimea ja Kansaneläkelaitos. Helsinki 2011, ISSN-L 0786-2180, Edita Prima Oy, Helsinki 2011.
- Spongberg, A.L. & Witter, J.D. 2008. Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio. *Science of the Total Environment* 397: 148-157.
- Stahl, T., Heyn, J., Thiele, H., Hüther, J., Failing, 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: 289-298.
- Sternbeck, J., Blytt, L.D., Gustavson, K., Frankki, S. & Bjergström, M. 2011. Using sludge on arable land – effect based levels and longterm accumulation for certain organic pollutants. TemaNord 2011:506. Nordic Council of Ministers. Copenhagen.
- Stevens, J., Green, N.J.L. & Jones, K.C. 2001. Survey of PCDD/Fs and non-ortho PCBs in UK sewage sludges. *Chemosphere* 44: 1455-1462.
- Stevens, J.L. & Jones, K.C. 2003. Quantification of PCDD/F concentrations in animal manure and comparison of the effects of the application of cattle manure and sewage sludge to agricultural land on human exposure to PCDD/Fs. *Chemosphere* 50: 1183-1191.
- Sun, H., Gerecke, A.C., Giger, W. & Alder, A.C. 2011. Long-chain perfluorinated chemicals in digested sewage sludges in Switzerland. *Environmental Pollution* 159: 654-662.
- Suominen, K., Liukkonen, M. & Salkinoja-Salonen, M. 2001. Origin of organic halogen in boreal lakes. *Journal of Soils and Sediments* 1: 2-8.
- Tavazzi, S., Locoro, G., Comero, S., Sobieca, E., Loos, R., Gans, O., Ghiani, M., Unlauf, G., Suurkuusk, G., Paracchini, B., Cristache, C., Fissiaux, I., Riuz, A.A. & Gawlik, B.M. 2012. Occurrence and levels of selected compounds in European Sewage Sludge Samples. Results of a Pan-European Screening Exercise (FATE SEES). European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Italy. Saatavilla osoitteesta: http://ec.europa.eu/dgs/jrc/downloads/jrc76111_lb_na_25598_en_n.pdf
- Temming, H. & Klapwijk, B. 2004. Fate of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in activated sludge plants. *Water Research* 38: 903-912.
- Ternes, T., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H. & Joss, A. 2004. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research* 38: 4075-4084.
- Thiele-Bruhn, S. 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils –a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 166: 145-167.
- Trapp, S. & Matthies, M. 1995. Generic One-Compartment Model for Uptake of Organic Chemicals by Foliar Vegetation. *Environmental Science & Technology* 29: 2333-2338.
- Umlauf, G., Christoph, E.G., Savolainen, R., Skejo, H., Clemens, J., Goldbach, H., Scherer, H. & Lanzini, L. 2004. PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in soil after 42 years of bio waste application. PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in soil after 42 years of bio waste application. *Proceedings of the 24th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants*. Berlin: s. 1340-1344.
- Umlauf, G., Christoph, E.H., Lanzini, L., Savolainen, R., Skejo, H., Bidoglio, G., Clemens, J., Goldbach, H. & Scherer, H. 2010. PCDD/F and dioxin-like PCB profiles in soils amended with sewage sludge, compost, farmyard manure, and mineral fertilizer since 1962. *Environmental Science and Pollution Research International* 18: 461-470.
- Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N. & Peterson, R.E. 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences: An Official Journal of the Society of Toxicology* 93: 223-241.

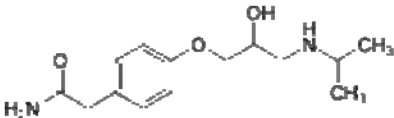
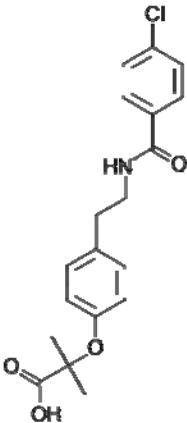
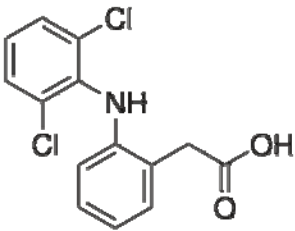
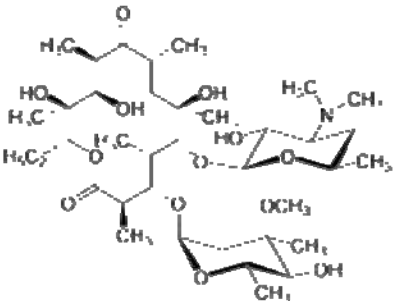
- van Schooten, F.J., Moonen, E.J., van der Wal, L., Levels, P. & Kleinjans, J.C. 1997. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their metabolites in blood, feces, and urine of rats orally exposed to PAH contaminated soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 33: 317-322.
- VECAP, 2008. The Voluntary Emissions Control Action Programme. Third Annual Progress Report 2008. <http://www.vecap.info/>.
- Vestergren, R., Berger, U., Glynn, A. & Cousins, I.T. 2012. Dietary exposure to perfluoroalkyl acids for the Swedish population in 1999, 2005 and 2010. *Environment International* 49: 120-127.
- 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.
- Vikelsøe, J., Thomsen, M., Johansen, E. & Carlsen, L. 1999. Phthalates and nonylphenols in soil, NERI Technical Report No. 28, Ministry of Environment and Energy, National Environmental Research Institute, Department of Environmental Chemistry.
- Vikelsøe, J., Thomsen, M. & Carlsen, L. 2002. Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *Science of the Total Environment* 296: 105-116.
- 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.
- Weber, S., Leuschner, P., Kämpfer, P., Dott, W. & Hollender, J. 2005. Degradation of estradiol and ethinyl estradiol by activated sludge and by a defined mixed culture. *Applied Microbiology and Biotechnology* 67: 106-112.
- Wild, S.R. & Jones, K.C. 1993. Biological and abiotic losses of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) from soils freshly amended with sewage sludge. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12: 5-12.
- Wild, S.R., Harrad, S.J. & Jones, K.C. 1994. The influence of sewage sludge applications to agricultural land on human exposure to polychlorinated dibenzo-P-dioxins (PCDDs) and -furans (PCDFs). *Environmental Pollution* 83: 357-369.
- Wild, S.R., Waterhouse, K.S., McGrath, S.P. & Jones, K.C. 1990. Organic contaminants in an agricultural soil with a known history of sewage sludge amendments: polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 24: 1706-1711.
- Woldegiorgis, A., Andersson, J., Remberger, M., Kaj, L., Ekheden, Y., Blom, L., Brorström-Lundén, E., Borgen, A., Dye, C. & Schlabach, M. 2006. Results from Swedish National Screening programme 2005: Sub report 3 Perfluorinated Alkylated Substances (PFAS). IVL Report B1698. IVL Swedish Environmental Research Institute. Tukholma, Ruotsi.
- Wu, C., Spongberg, A.L., Witter, J.D., Fang, M., Czajkowski, K.P. & Ames, A. 2010. Dissipation and leaching potential of selected pharmaceutically active compounds in soils amended with biosolids. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 59: 343-351.
- Ying, G. 2006. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International* 32: 417-431.
- Ying, G-G., Kookana, R.S. & Ru, Y.J. 2002. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International* 28: 545-551.
- Yoo, H., Washington, J.W., Jenkins, T.M. & Ellington J.J. 2011. Quantitative determination of perfluorochemicals and fluorotelomer alcohols in plants from biosolid-amended fields using LC/MS/MS and GC/MS. 45. *Environmental Science & Technology* 45: 7985-7990.
- Zennegg, M., Brändli, R.C., Kupper, T., Bucheli, T.D., Gujer, E., Schmid, P., Stadelmann, F.X., Tarradellas, J. 2005. PCDD/Fs, PCBs, PBDEs and HBCD in compost and digestate. PCDD/Fs, PCBs, PBDEs and HBCD in compost and digestate. *Proceedings of the 25th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants*. Toronto, Kanada. s. 1039-1043.

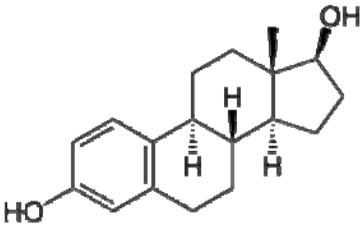
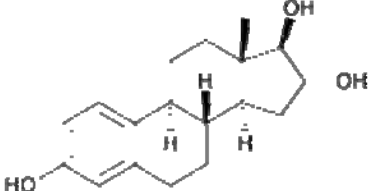
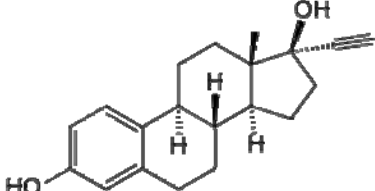
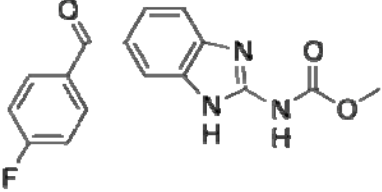
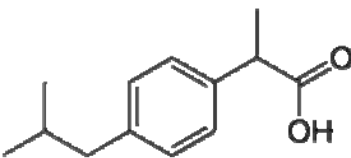
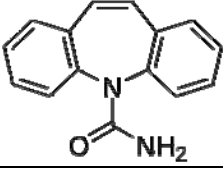
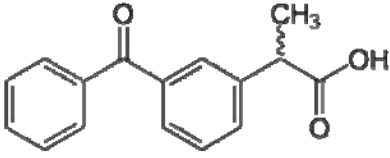
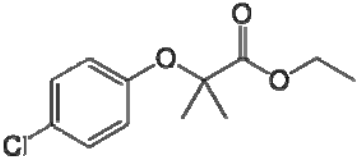
- Zhang, T., Sun, H., Gerecke, A.C., Kannan, K., Müller, C.E. & Alder, A.C. 2010. Comparison of two extraction methods for the analysis of per- and polyfluorinated chemicals in digested sewage sludge. *Journal of Chromatography A* 1217: 5026-5034.
- Zheng, X., Blais, J., Mercier, G., Bergeron, M. & Drogui, P. 2007. PAH removal from spiked municipal wastewater sewage sludge using biological, chemical and electrochemical treatments. *Chemosphere* 68: 1143-1152.
- Öberg, K., Warman, K. & Oberg, T. 2002. Distribution and levels of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere* 48: 805-809.

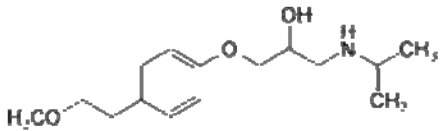
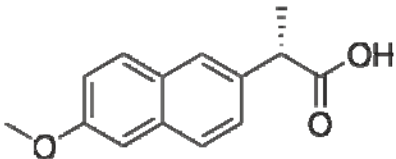
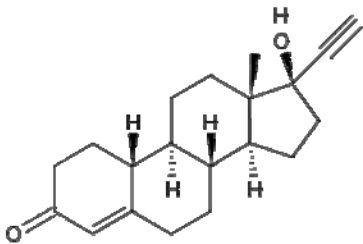
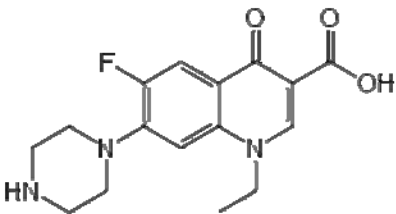
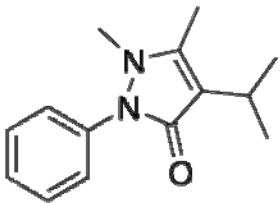
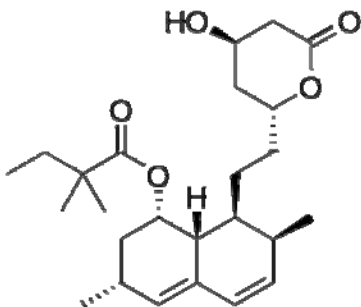
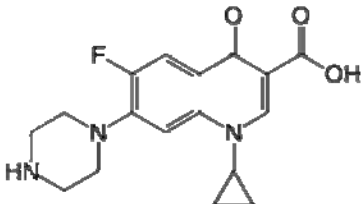
Liitteet

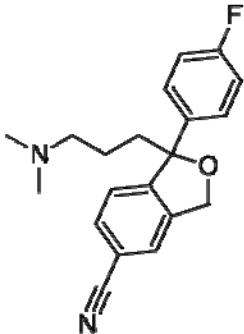
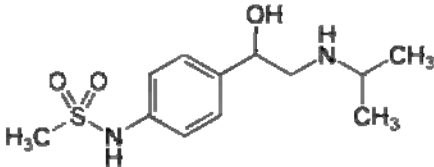
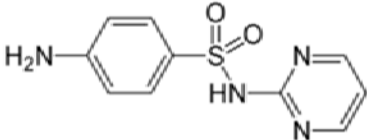
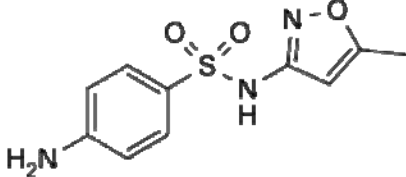
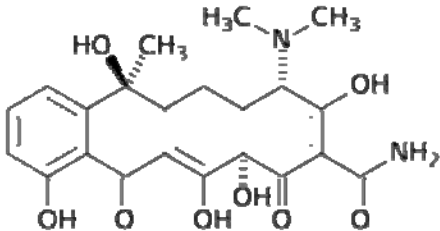
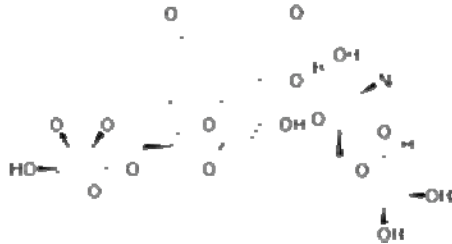
Liite 1.

Tässä työssä tarkasteltujen lääkeaineiden rakennekaavat, CAS-numerot, kemiallisia ominaisuuksia sekä käyttökohteet (e.t., ei tiedossa).

Lääkeaine ja rakenne	log K _{ow}	Vesiliukoisuus	Vaikutukset nisäkkäisiin
Atenololi 	0,16-0,23 ^(1,2)	0,3 mg/ml ⁽²⁾	e.t.
Betsafibraatti 	4,25 ⁽¹⁾	0,355 mg/l ⁽³⁾	e.t.
Diklofenaakki 	4,51 ⁽³⁾	2,37 mg/l ⁽⁴⁾	Munuaisvauriot, lisä sääntymishäiriöt ⁽⁵⁾
Erytromysiini 	3,06 ⁽⁶⁾	1,44 mg/l ⁽⁶⁾	Antibioottiresistenssi

Estradioli 	3,86 ⁽⁷⁾	1,51 mg/l ⁽⁸⁾	Hormonihäiritsijä
Estrioli (E3) 	2,45 - 2,81 ^(8,9)	13 mg/l ⁽⁹⁾	Hormonihäiritsijä
Etinyyliestradioli (EE2) 	3,67 ⁽⁸⁾	9,2 - 11,3 mg/l ^(4,8)	Hormonihäiritsijä
Flubendatsoli 		heikosti liukeneva ⁽¹⁰⁾	e.t.
Ibuprofeeni 	3,97 ⁽⁷⁾	21 mg/l ⁽³⁾	e.t.
Karbamatsepiini 	2,45 ⁽¹¹⁾	17,7 - 125 mg/l ^(3,11)	e.t.
Ketoprofeeni 	4,25 ⁽³⁾	51 mg/l ⁽³⁾	e.t.
Klofibraatti 	3,02 ⁽¹²⁾	0,077 mg/l ⁽¹³⁾	e.t.

Metoprololi		1,69 ⁽³⁾	4780 mg/l ⁽³⁾	e.t.
Naprokseeni		3,18 ⁽³⁾	15,9 mg/l ⁽³⁾	e.t.
Noretisteroni		2,97 ⁽¹⁴⁾	7,04 mg/l ⁽¹⁴⁾	Syöpövaarallinen ⁽¹³⁾ hormonihäiritsijä
Norfloksasiini		0,13 ⁽³⁾	178 000 mg/l ⁽³⁾	e.t.
Propyfenatsoni		2,02-2,32 ⁽¹⁵⁾	2400 mg/l ⁽¹⁵⁾	e.t.
Simvastatiini		4,68 ⁽¹⁶⁾	0,002mg/ml ⁽¹⁷⁾	e.t.
Siprofloksasiini		0,28 ⁽⁷⁾	30 000 mg/l ⁽³⁾	e.t.

Sitalopraami 	1,39 ⁽¹⁸⁾	15 460 mg/l ⁽¹⁸⁾	e.t.
Sotaloli 	0,24 ⁽³⁾	137 000 mg/l ⁽³⁾	e.t.
Sulfadiatsiini 	-0,09 ⁽¹⁹⁾	77 mg/l ⁽⁴⁾	Antibioottiresistenssi
Sulfametaoksatsoli 	0,89 ⁽³⁾	640 mg/l ⁽³⁾	Antibioottiresistenssi
Tetrasykliiniit 	-1,12 - 1,19 ^(*,19)	200 - 55 000 mg/l ^(6,20)	Antibioottiresistenssi
Tylosiini 	1,63 - 1,7 ⁽¹⁹⁾	5 g/l ⁽²¹⁾	Antibioottiresistenssi

* Oksytetrasykliini

¹⁾ de Ridder ym. 2009, ²⁾ <http://homepage.ntlworld.com/bhandari/Imperial/Atenolol/Physical.htm>, ³⁾ Vieno 2007, ⁴⁾ <http://www.drugbank.ca/drugs/>, ⁵⁾ ks. Carlsson ym. 2006, ⁶⁾ Beausse 2004, ⁷⁾ Karnjanapiboonwong ym. 2011, ⁸⁾ Shareef ym. 2006, ⁹⁾ Ying ym. 2002, ¹⁰⁾ <ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/vetdrug/41-5-flubendazole.pdf>, ¹¹⁾ Shenker ym. 2011, ¹²⁾ Narvaez & Jimenez 2012, ¹³⁾ Kim ym. 2010, ¹⁴⁾ NTP 2011, ¹⁵⁾ Scheytt ym. 2005, ¹⁶⁾ <http://toxnet.nlm.nih.gov/>, ¹⁷⁾ Kremer & Richtering 2008, ¹⁸⁾ Kwon & Armbrust 2008, ¹⁹⁾ Loke ym. 2000, ²⁰⁾ Barcelò & Petrovic 2007, ²¹⁾ <http://www.guideschem.com>

Liite 2. Työhön sisältyvät orgaaniset haitta-aineet ja haitta-aineryhmät.

Aineryhmä	Pysyvyys (puoliintumisaika maaperässä; vrk)	log K _{ow}	Myrkyllisyys nisäkkäille	Vesiliukoisuus (20 °C)	Käyttökohteet ja päästölähteet
Dioksiinit (PCDD/F-yhdisteet)	erittäin hitaasti hajoava 6 250–100 000 ⁽¹⁾	4,7 - 8,2 ⁽²⁾	biokertyviä, aiheuttaa kehityshäiriöitä, syöpävaarallinen	hyvin niukkaliukoinen 0,004–0,32 ng/l (20 ng/l) ⁽²⁾	Ei valmisteta teollisesti. Dioksiineja muodostuu mm. palamisessa ja metalliteollisuuden prosesseissa
Polyklooratut bifenyylit (PCB)	erittäin hitaasti hajoava 1 100–14 000 ⁽¹⁾	4,5–yli 8,0 ⁽²⁾	biokertyviä, aiheuttaa kehityshäiriöitä, syöpävaarallinen	hyvin niukkaliukoinen 0,003–0,4 ng/l ⁽²⁾	Elektroniikkateollisuus, maalit, liuottimet ⁽³⁾
Polybromatut difenyylieteerit (PBDE)	hitaasti–erittäin hitaasti hajoava 130 – yli 700 ⁽⁴⁾	5,9–8, ⁽²⁾	kehityshäiriöt, häiritsee lisääntymistä, hermostolliset häiriöt, syöpävaarallinen, maksalle ja kilpirauhaselle haitallinen	hyvin niukkaliukoinen alle 0,1–13,3 µg/l ⁽²⁾	Palonsuoja-aine, muovit, elektroniikkateollisuus, sisustustekstiilit ⁽³⁾
Heksabromosyklododekaani (HBCD)	kohtalaisen nopeasti–kohtalaisen hitaasti hajoava 9 (hapeton maa) – 63 (hapellinen maa) ⁽⁵⁾	6,6	Kehityshäiriöitä, häiritsee lisääntymistä, neurologisia vaikutuksia	hyvin niukkaliukoinen 3,4–66 µg/l	Palonsuoja-aine, eriste- ja pakkausmateriaalit (styrox), muovit
Tetrabromobisfenoli A (TBBPA)	kohtalaisen hitaasti –hitaasti hajoava hapellinen maa 58–110 ⁽⁵⁾ hapeton maa 340–600	4,5–9,7	vaikutuksia kilpirauhasen toimintaan	niukkaliukoinen 0,7–4 mg/l ⁽⁶⁾	Palonsuoja-aine, elektroniikkatuotteet, epoksihartsit
Polyaromaattiset hiilivedyt (PAH)	nopeasti – erittäin hitaasti hajoava 2 – 535 ^(7,8)	3,4–7,4	syöpävaarallisia, mutageenisia,	liukeneva–hyvin niukkaliukoinen 0,14–34000 µg/l ⁽⁷⁾	Öljyt ja muut petrokemian tuotteet. PAH-yhdisteitä muodostuu mm. palamisessa ja ruuanvalmistuksessa (paistaminen, savustus)
Perfluoratut alkyyliyhdisteet (PFC)	Erittäin hitaasti hajoava. PFOS:n hajoamisnopeutta ei määritetty.	ei voi määrittää	biokertyviä, kehityshäiriöt, syöpävaarallinen, haitallinen maksalle ja munuaisille, kehityshäiriöitä	hyvin liukeneva 3,4–9.5 g/l (PFOA) ^(6,9) liukeneva 0,6 g/l (PFOS) ^(6,9)	Tekstiilit, sammutusvaahdot, teollisuus- ja kuluttajakemikaalit (mm. teflonin valmistus) ⁽³⁾
Nonyylifenolietoksylaatit ja nonyylifenolit (NPEO, NP)	nopeasti–kohtalaisen hitaasti hajoava 3–50 (–90) ⁽¹⁰⁾	ei voi määrittää	aineenvaihdunnan häiriöt, kehityshäiriöt, hormonihäiritsijä	niukkaliukoinen 5 mg/l	Pesu- ja puhdistusaineet, maalit ja painovärit ym. tekniset tuotteet. ⁽³⁾
Di(2-etyliheksyyli)ftalaatti (DEHP)	kohtalaisen – erittäin hitaasti hajoava 58 – 400 ⁽¹¹⁾	4,8–9,6 (7,5) ⁽¹²⁾	syöpävaarallinen, hormonihäiritsijä,	niukkaliukoinen–hyvin niukkaliukoinen 0,003–1,3 mg/l (0,003 mg/l) ⁽¹²⁾	Käyttö muovien pehmittimenä
Lineaariset alkyylibentseeni-sulfonaatit (LAS)	nopeasti–kohtalaisen hitaasti hajoava 13–33 ⁽¹³⁾	2,0–2,5	hormonihäiritsijä	hyvin niukkaliukoinen 0,04 mg/l ⁽⁹⁾	Pesu- ja puhdistusaineet,

AOX ⁽¹⁴⁾	ei voi määrittää	ei voi määrittää	ei voi määrittää	ei voi määrittää	lukuisia eri yhdisteitä ja päästölähteitä
---------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	---

1. Sinkkonen & Paasivirta 2000
2. Paljon bromia tai klooria sisältävien molekyylien log K_{ow} arvo on suurempi ja vesiliukoisuus alhaisempi kuin vähän bromia tai klooria sisältävien molekyylien.
3. Aineiden tai osan niistä käyttö on kielletty tai niiden käyttöä on rajoitettu.
4. Kymmenen bromiatomia sisältävän BDE-209:n hajoamista maaperässä ei ole kyetty osoittamaan (Nyholm ym. 2010).
5. Davis ym. 2005
6. Riippuu ympäristön pH:sta.
7. Pienimolekyyliset PAH-yhdisteet ovat vesiliukoisempia ja nopeammin maaperässä hajoavia kuin suurimolekyyliset.
8. Park ym. 1990, Wild ym. 1990, Wild & Jones 1993, Doick ym. 2005
9. Vesiliukoisuutta ei voi määrittää, dispersoituva, aine sekoittuu pieniksi pisaroiksi toisen aineen joukkoon.
10. Sjöström ym. 2008
11. Roslev ym. 1998, Madsen ym. 1999, Eriksen ym. 2009
12. DEHP:n taipumus muodostaa kolloideja veden kanssa selittää sen laajan log K_{ow} :n ja vesiliukoisuuden vaihteluvälin. Suluissa annettu tyypillinen arvo.
13. de Wolf & Feijtel 1998, Ying 2006
14. AOX koostuu suuresta määrästä erilaisia yhdisteitä, joten sen ominaisuuksia ei voi määrittää.

Liite 3. Lääkeaineiden pitoisuuksia lietteissä.

Lääkeaine	Maa	Pitoisuus lietteessä (µg/kg k.a.)	Lietteen tyyppi	Lähteet
Atenololi	Espanja	4 - 8	Mädätetty puhdistamolieta	Jelic ym. 2011
	Espanja	8	Kompostoitu puhdistamolieta	Jelic ym. 2011
	Espanja	10	Mädätetty puhdistamolieta	Radjenović ym. 2009
Betsafibraatti	Espanja	18	Kompostoitu puhdistamolieta	Jelic ym. 2011
	Espanja	4 - 17	Mädätetty puhdistamolieta	Jelic ym. 2011
Diklofenaakki	Espanja	200	Mädätetty puhdistamolieta	Radjenović ym. 2009
	Espanja	61	Kompostoitu puhdistamolieta	Jelic ym. 2011
	Espanja	23 - 40	Mädätetty puhdistamolieta	Jelic ym. 2011
	USA	<LOQ - 23	Puhdistamolieta	Spongberg & Witter 2008
Erytromysiini	Espanja	34	Mädätetty puhdistamolieta	Radjenović ym. 2009
	USA	82	Puhdistamolieta	McKellan & Halden 2010
Estradioli	Tanska	37 - 49	Aktiivilieta	Andersen ym. 2005
Estrioli	e.t.	e.t.	e.t.	e.t.
Etinyyliestradioli	Tanska	17	Aktiivilieta	Andersen ym. 2005
Flubendatsoli	e.t.	e.t.	e.t.	e.t.
Ibuprofeeni	Espanja	300	Mädätetty puhdistamolieta	Radjenović ym. 2009
	Espanja	60	Aktiivilieta	Radjenović ym. 2009
	USA	246	Puhdistamolieta	McKellan & Halden 2010
Karbamatsepiini	Espanja	28	Kompostoitu puhdistamolieta	Jelic ym. 2011
	Espanja	22 - 32	Mädätetty puhdistamolieta	Jelic ym. 2011
	Espanja	34,1	Aktiivilieta	Radjenović ym. 2009
	USA	1200	Mädätetty puhdistamolieta	Kinney ym. 2006
	USA	15 - 180	Kompostoitu puhdistamolieta	Kinney ym. 2006
	USA	163	Puhdistamolieta	McKellan & Halden 2010
	USA	6 - 13	Puhdistamolieta	Spongberg & Witter 2008
Ketoprofeeni	Espanja	30	Mädätetty puhdistamolieta	Radjenović ym. 2009
	Espanja	90	Aktiivilieta	Radjenović ym. 2009
Klofibraatti ¹	USA	<LOQ - 8	Puhdistamolieta	Spongberg & Witter 2008
Metoprololi	e.t.	e.t.	e.t.	e.t.
Naprokseeni	USA	119	Puhdistamolieta	McKellan & Halden 2010
Noretisteroni	e.t.	e.t.	e.t.	e.t.
Norfloksasiini	Sveitsi	2130 - 2370	Mädätetty puhdistamolieta	Golet ym. 2002
Propyfenatsoni	e.t.	e.t.	e.t.	e.t.
Simvastatiini	e.t.	e.t.	e.t.	e.t.
Siprofloksasiini	Sveitsi	2270 - 2420	Mädätetty puhdistamolieta	Golet ym. 2002
	USA	<LOQ - 46	Puhdistamolieta	Spongberg & Witter 2008
	USA	6858	Puhdistamolieta	McKellan & Halden 2010
Sitalopraami	e.t.	e.t.	e.t.	e.t.
Sotaloli	Espanja	2	Kompostoitu puhdistamolieta	Jelic ym. 2011
	Espanja	4 - 8	Mädätetty puhdistamolieta	Jelic ym. 2011
Sulfadiatsiini	USA	<LOQ	Puhdistamolieta	McKellan & Halden 2010
	Espanja	<LOQ	Puhdistamolieta	Nieto ym. 2007
	Tanska	<LOQ - 2000	Lanta	Jacobsen ym. 2006

Sulfametoksatsoli	Sveitsi	20 - 73	Aktiiviliete	Göbel ym. 2005
	Saksa	18 - 113	Aktiiviliete	Göbel ym. 2005
	Sveitsi	<LOQ	Mädätetty puhdistamolieta	Göbel ym. 2005
	Espanja	0,6	Mädätetty puhdistamolieta	Radjenović ym. 2009
Tetrasykliinit	USA	<LOQ	Puhdistamolieta	Spongberg & Witter 2008
	Tanska	<LOQ - 14000	Lanta	Jacobsen ym. 2006
	USA	<LOQ - 16	Puhdistamolieta	Spongberg & Witter 2008
	USA	1914	Puhdistamolieta	McKellan & Halden 2010
Tylosiini	USA	<LOQ	Puhdistamolieta	McKellan & Halden 2010
	Espanja	1 - 4	Puhdistamolieta	Nieto ym. 2007
	Tanska	<LOQ - 2000	Lanta	Jacobsen ym. 2006

[†] Klofibrihappo

e.t., ei tietoa

Liite 4. Työhön sisältyneet haitalliset orgaaniset yhdisteet, niiden CAS-numerot ja mädätysjäännösten analyysien määrittämissuorat.

Dioksiinit ng/kg k.a.			PAH mg/kg k.a.		
Yhdiste	CAS-numero	LOQ	Yhdiste	CAS-numero	LOQ
2,3,7,8-TetraCDD	1746-01-6	0,5-5	Antraseeni	120-12-7	0,05
1,2,3,7,8-PentaCDD	40321-76-4	2,0-10	Asenaftteeni	83-32-9	0,05
1,2,3,4,7,8-HeksaCDD	39227-28-6	2,0-15	Asenaftyleeni	208-96-8	0,05
1,2,3,6,7,8-HeksaCDD	57653-85-7	2,0-15	Bentso(a)antraseeni	56-55-3	0,05
1,2,3,7,8,9-HeksaCDD	19408-74-3	2,0-15	Bentso(a)pyreeni	50-32-8	0,05-0,35
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	35822-46-9	5,0	Bentso(b)fluoranteeni	205-99-2	0,05-0,10
OktaCDD	3268-87-9	10	Bentso(g,h,i)perylenei	191-24-2	0,05-0,65
2,3,7,8-TetraCDF	51207-31-9	1,0-5,0	Bentso(k)fluoranteeni	207-08-9	0,05-0,15
1,2,3,7,8-PentaCDF	57117-41-6	2,0-10	Dibentso(a,h)antraseeni	53-70-3	0,05-0,65
2,3,4,7,8-PentaCDF	57117-31-4	2,0-10	Fenantreeni	85-01-8	0,15
1,2,3,4,7,8-HeksaCDF	70648-26-9	2,0-15	Fluoranteeni	206-44-0	0,05-0,10
1,2,3,6,7,8-HeksaCDF	57117-44-9	2,0-15	Fluoreeni	86-73-7	0,05-0,10
1,2,3,7,8,9-HeksaCDF	72918-21-9	2,0-15	Indeno(1.2.3-c.d)pyreeni	193-39-5	0,05-0,65
2,3,4,6,7,8-HeksaCDF	60851-34-5	2,0-15	Kryseeni	218-01-9	0,05-0,10
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	67562-39-4	5,0	Naftaleeni	91-20-3	0,05-0,20
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	55673-89-7	2,0-25	Pyreeni	129-00-0	0,05-0,10
OktaCDF	39001-02-0	10	Summa PAH		1,0
Summa ng TEQ/kg k.a.		4,0-5,0	PFC		
PCB µg/kg k.a.			µg/kg k.a.		
Yhdiste	CAS-numero	LOQ	Yhdiste	CAS-numero	LOQ
PCB 28	7012-37-5	5,0-15	PFBA	376-72-7	0,40
PCB 52	35693-99-3	5,0-15	PFPeA	2706-90-3	0,10
PCB 101	37680-73-2	5,0-15	PFBS	307-35-7	0,20
PCB 118	31508-00-6	5,0-15	PFHxA	307-24-4	0,20
PCB 138	35065-28-2	5,0-15	PFHpA	375-85-9	0,10
PCB 153	35065-27-1	5,0-15	PFHxS	355-46-4	0,30
PCB 180	35065-28-2	5,0-15	PFOA	335-67-1	0,10
Summa PCB		50	PFNA	375-95-1	0,3
PBDE µg/kg k.a.			PFOS	1763-23-1	0,10
Yhdiste	CAS-numero	LOQ	PFDA	335-76-2	0,30
tri-BDE-17	147217-75-2	0,01	NP+NPEO		
tri-BDE-28	41318-75-6	0,01	mg/kg k.a.		
tetra-BDE-47	5436-43-1	0,01	Yhdiste	CAS-numero	LOQ
tetra-BDE-66	189084-61-5	0,02	4-nonyylifenoli	104-40-5	0,01-0,02
penta-BDE-100	189084-64-8	0,02	4-NF-monoetoksylaatti	104-35-8	0,15-0,5
penta-BDE-99	60348-60-9	0,03	4-NF-dietoksylaatti	20427-84-3	0,1-1
penta-BDE-85	182346-21-0	0,04	DEHP		
heksa-BDE-154	207122-15-4	0,05	mg/kg k.a.		
heksa-BDE-153	68631-49-2	0,05	Yhdiste	CAS-numero	LOQ
hepta-BDE-183	207122-16-5	0,005	DEHP	117-81-7	ei rap.
okta-BDE-197	117964-21-3	0,05	LAS 10-14		
okta-BDE-203	337513-72-1	0,03	mg/kg k.a.		
okta-BDE-196	446255-39-6	0,05	Yhdiste	CAS-numero	LOQ
nona-BDE-208	437701-78-5	0,1	LAS-C10	1322-98-1	
			LAS-C11	27636-75-5	
			LAS-C12	25155-30-0	

nona-BDE-206	63387-28-0	0,3
deca-BDE-209	1163-19-5	0,16
HBCD		
µg/kg k.a.		
Yhdiste	CAS-numero	LOQ
Heksabromosyklododekaani	3194-55-6	1000
TBBPA		
µg/kg k.a.		
Yhdiste	CAS-numero	LOQ
Tetrabromobisfenoli-A	79-94-7	ei rap.

LAS-C13	26248-24-8	
LAS-C14	28348-61-0	
Summa LAS-C10–C14		100
AOX		
mg/kg k.a.		
Yhdiste	CAS-numero	LOQ
AOX	ei ole ¹	5,0

ei rap. ei raportoitu

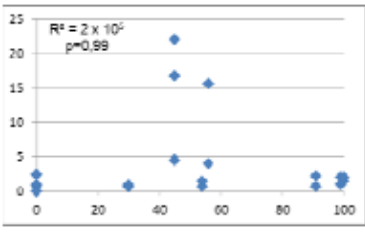
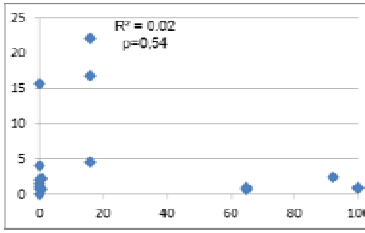
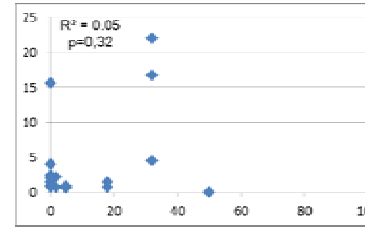
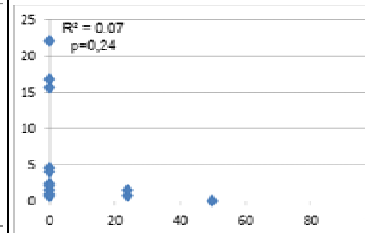
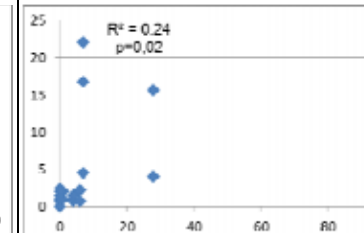
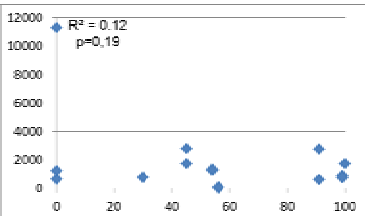
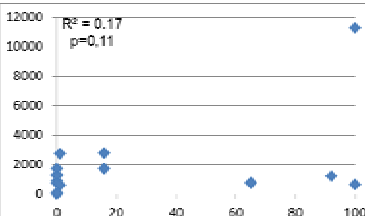
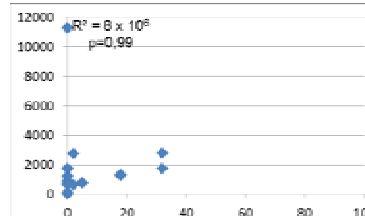
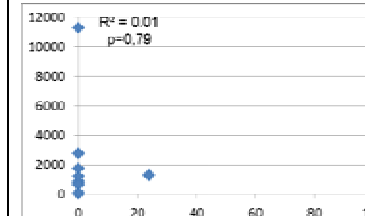
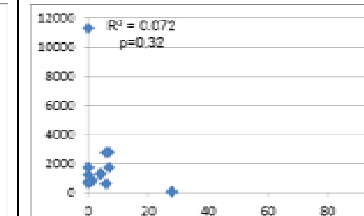
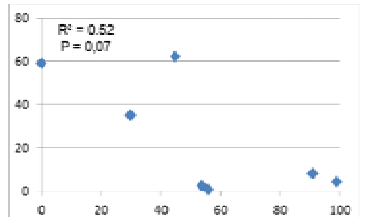
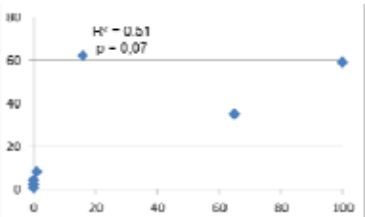
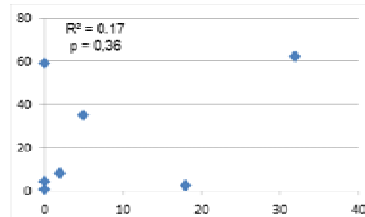
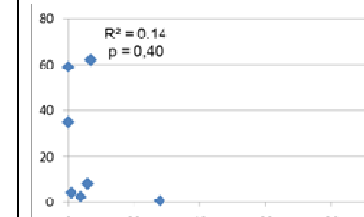
¹ AOX koostuu suuresta määrästä erilaisia yhdisteitä, joten sille ei ole olemassa CAS-numeroa

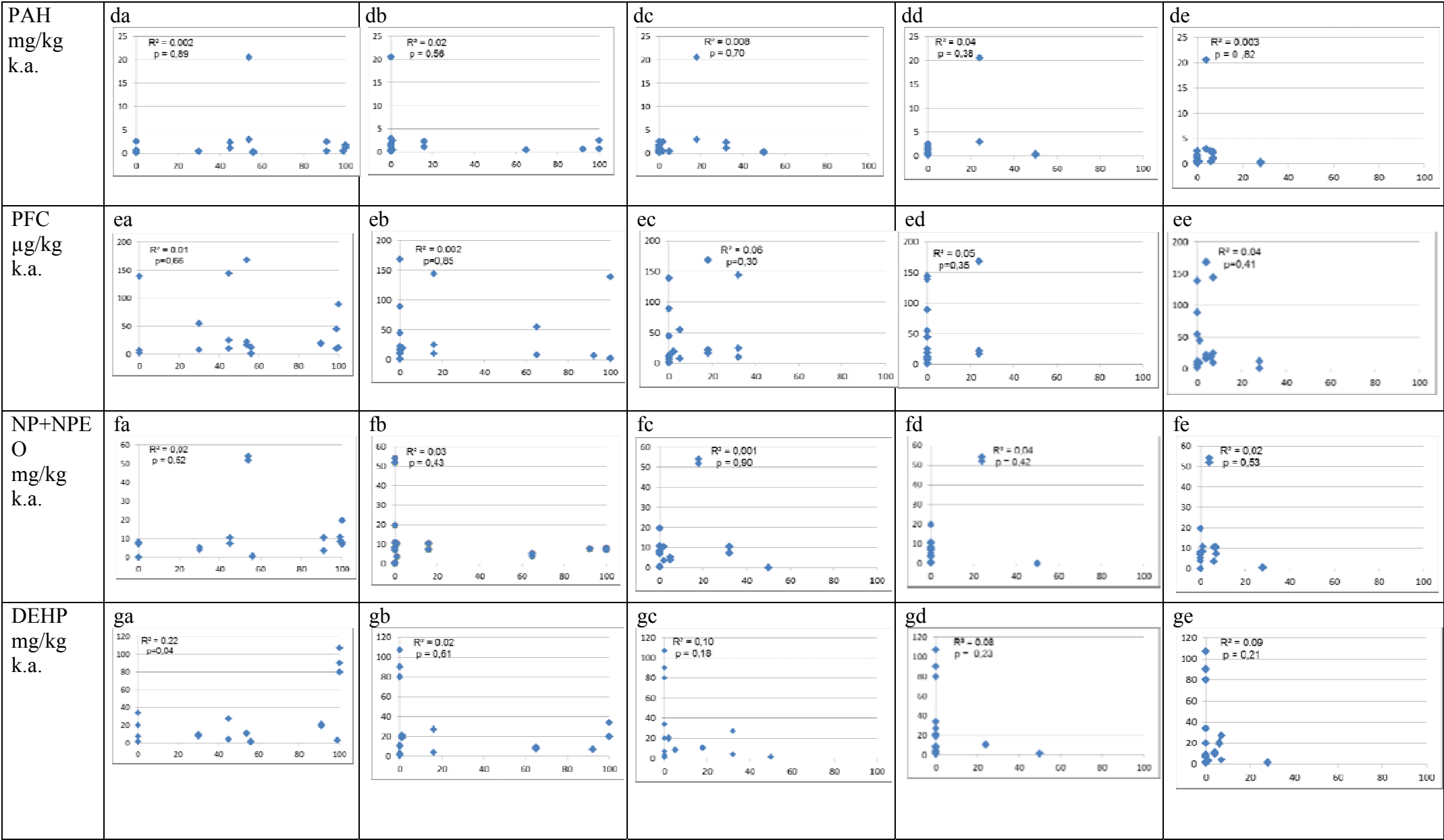
Liite 5. Työhön sisältyneet lääkeaineet, niiden CAS-numerot ja käsittelyjäännösten analyysien määrittämisraajat.

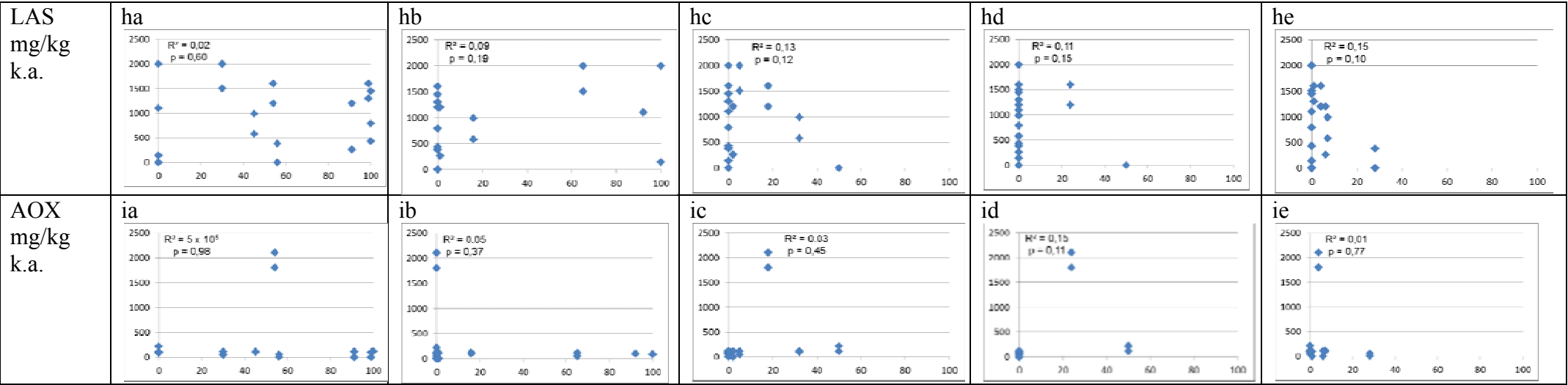
Lääkeaine	CAS-numero	Määrittämisraja (µg/kg k.a.)
Atenololi	29122-68-7	10
Betsafibraatti	41859-67-0	10
Diklofenaakki	15307-86-5	10 50 ¹
Erytromysiini	114-07-8	10
Estradioli	50-28-2	10
Estrioli (E3)	50-27-1	10
Etyleeniestradioli (EE2)	57-63-6	10
Flubendatsoli	31430-15-6	10
Ibuprofeeni	15687-27-1	10
Karbamatsepiini	298-46-4	10 20 ¹
Ketoprofeeni	22071-15-4	10
Klofibraatti	637-07-0	10
Metoprololi	51384-51-1, 37350-58-6	10
Naprokseeni	22204-53-1	10
Noretisteroni	68-22-4	10
Norfloksasiini	70458-96-7	10
Propyfenatsoni	479-92-5	10
Simvastatiini	79902-63-9	10
Siprofloksasiini	85721-33-1	1000
Sitalopraami	59729-33-8	10
Sotaloli	3930-20-9	10
Sulfadiatsiini	68-35-9	100
Sulfametoksatsoli	723-46-6	10
Tetrasykliini	60-54-8	10
Tylosiini	1401-69-0	10

¹ vuonna 2012 analysoidut näytteet

Liite 6. Haitallisten orgaanisten yhdisteiden korrelaatio biokaasulaitoksen syötteen suhteen.

Syötteen osuus kaikista syötteistä %					
Syöte/ Yhdiste- (ryhmä)	Puhdistamoliete	Biojäte	Elintarviketeollisuuden sivutuote	Kotieläinten lanta	Rasva
Dioksiini ng TEQ k.a.	aa 	ab 	ac 	ad 	ae 
PBDE µg/kg k.a.	ba 	bb 	bc 	bd 	be 
TBBPA µg/kg k.a.	ca 	cb 	cc 	cd Ei analysoitu lantaa käsittelevistä laitoksista	
					ce 





Liite 7. PFC-yhdisteiden kertyminen kasveihin – kasvatuskoe.

Koejärjestely

Työssä selvitettiin PFC-yhdisteiden (PFOS, PFOA, perfluoriheksaanihappo (PFHxA) ja perfluoributaanihappo (PFBA) kertymistä maaperästä kasveihin. Näistä PFOS käyttöä on EU:n alueella voimakkaasti rajoitettu. Käyttökohteesta riippuen PFOS:a korvaamaan on esitetty mm. PFHxA:ta ja perfluoributyylisulfonaattia (PFBS) ja muita yhdisteitä kuin PFC-yhdisteitä.

Ensimmäisessä kokeessa kasvatusmaahan (5 litraa) lisättiin tutkittavia aineita vesiliuoksina 0, 1, 10 ja 50 µg/kg maata, Toisessa kokeessa viiteen litraan kasvatusmaata lisättiin 500 g mädätysjäännöstä kolmelta biokaasulaitokselta. Astioihin kylvettiin retiisiä, ja yhdeksän viikon kuluttua sato korjattiin.

Tulokset

Ensimmäisessä kokeessa kasvatusmaahan lisättiin tutkittavia yhdisteitä 1, 10 ja 50 µg/kg. Mitatut PFC-yhdisteiden pitoisuudet kasvatusmaassa ja retiisissä selviävät liitteen 7 kuvista 1a-d. Biokertyvyystekijöiksi saatiin PFOS:lle 0,01; PFOA:lle 0,04; PFHxA:lle 0,12 ja PFBA:lle 0,19. Kaikki tulokset olivat tilastollisesti merkitseviä ($p < 0,01$).

Toisessa kokeessa kasvatusmaasta ja retiisien juurimukuloista mitatut pitoisuudet selviävät liitteen 7 kuvista 2a-d. Vaikka PFOS:n pitoisuus kasvatusmaassa oli suurin kaikista tutkituista yhdisteistä (57 - 1000 ng/kg), sen pitoisuus retiisin juurimukulassa oli alhaisin ($< \text{LOQ}$ - 13 ng/kg t.p.). PFOA:n pitoisuus kasvatusmaassa vaihteli 24 - 193 ng/kg, ja retiisin juurimukulassa pitoisuus oli 5,4 - 20 ng/kg t.p., kun PFHxA:n pitoisuudet maassa ja juurimukulassa olivat $< \text{LOQ}$ - 74 ng/kg ja $< \text{LOQ}$ - 55 ng/kg. Toisessa kokeessa biokertyvyystekijät olivat: PFOS 0,01; PFOA 0,05 ja PFHxA 0,58. Kaikki tulokset olivat tilastollisesti merkitseviä ($p < 0,02$).

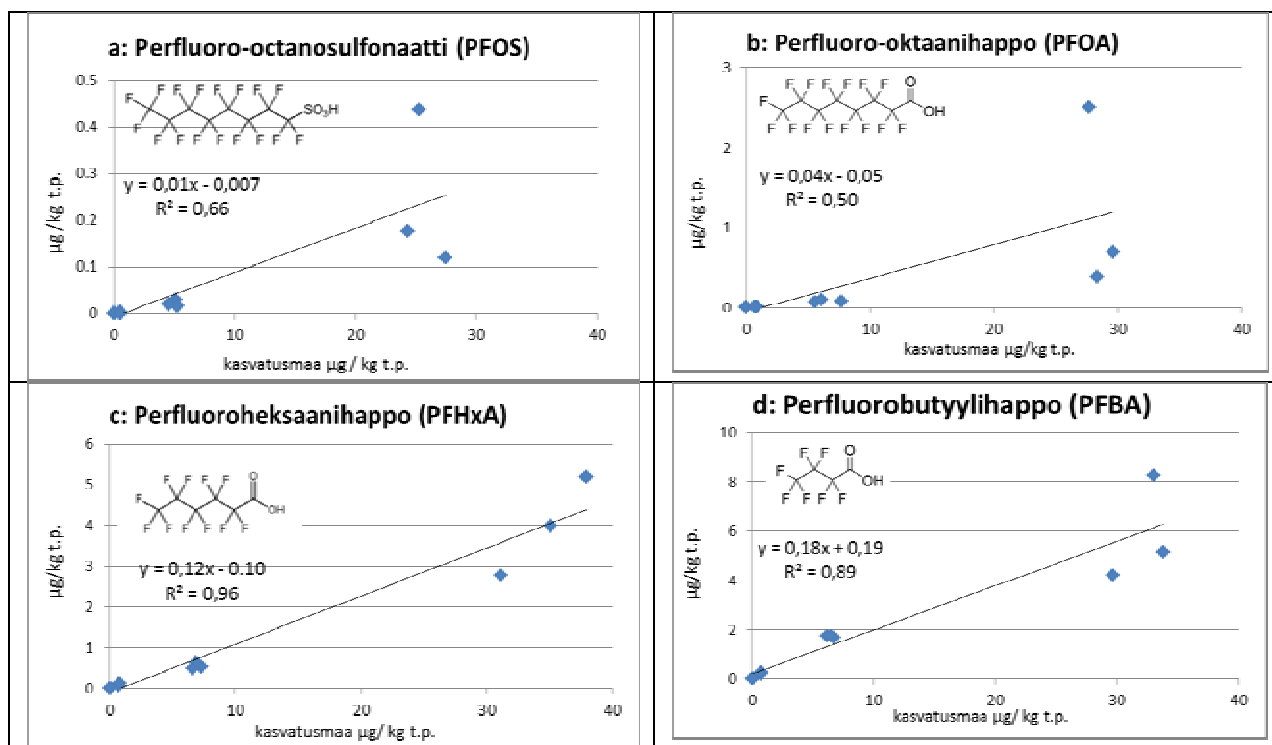
Tulosten perusteella PFHxA:n kertyvyys maaperästä retiisiin on 13 - 64 kertainen ja PFOA:n kertyvyys noin viisinkertainen verrattuna PFOS:iin. Tulokset osoittavat myös sen, että vaikka PFOA:n ja PFHxA:n pitoisuudet mädätysjäännöksissä ovat alhaisempia kuin PFOS:n, ensin mainitut aineet saattavat kertyä retiisiin suuremmassa määrin, jos niitä päätyy maaperään esim. lopputuotteiden käsittelyjäännösten lannoituskäytöstä.

Tulosten tarkastelu

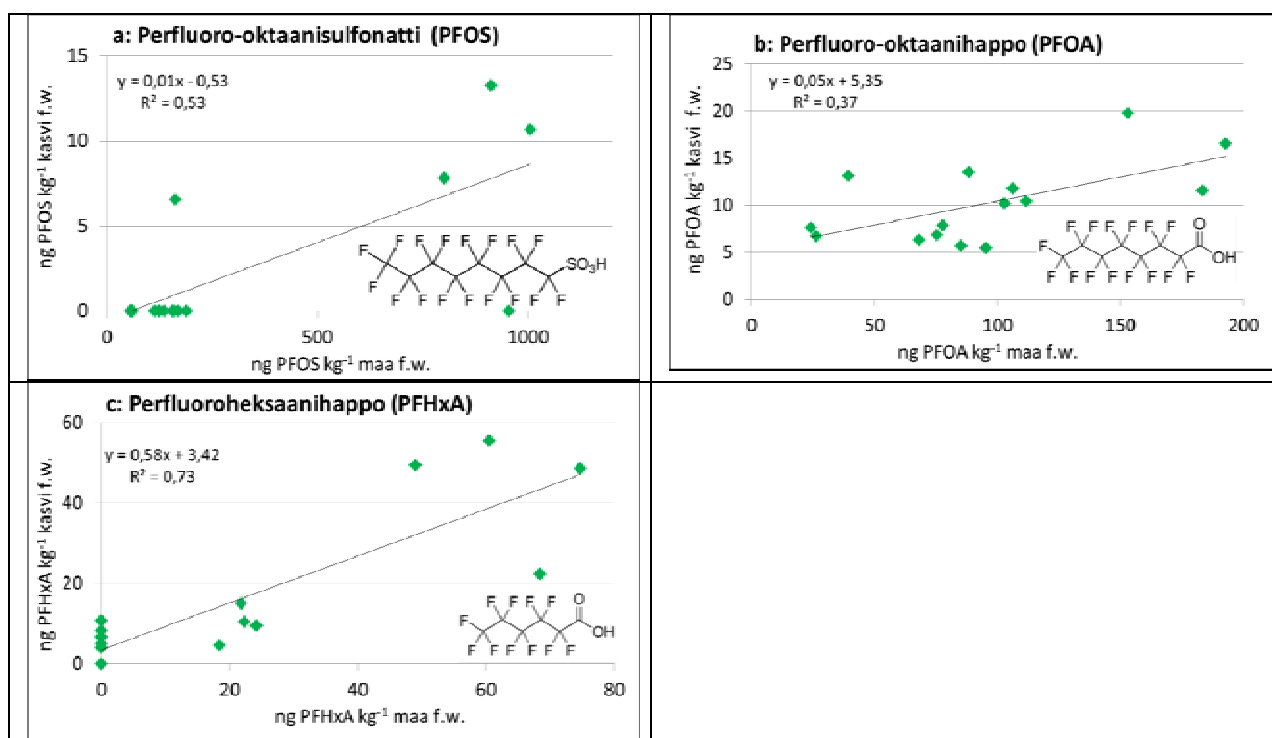
Yoo ym. (2011) määrittivät PFC-yhdisteiden kertyvyyttä eri ruoholajeihin maatalousmaista. Maahan oli levitetty lietettä puhdistamolta, joka oli vastaanottanut jätevetä PFC-yhdisteitä käsitelleeltä laitokselta. Maiden PFC-yhdisteiden summapitoisuus vaihteli 500 - 5500 µg/kg. Biokertyvyystekijät maasta ruohoon olivat 0,07 PFOS:lle ja 0,25 PFOA:lle. Bipokertyvyystekijä oli suurin lyhytketjuisimmalle tutkitulle perfluorohapolle (perfluoroheksaanihappo PFHxA, 3,4). Stahl (2009) selvittivät PFOS:n ja PFOA:n kertyvyyttä maissiin, kauraan ja vehnään. He käyttivät maata, johon oli keinotekoisesti lisätty tutkittavia yhdisteitä 10 - 50 mg/kg. Stahl (2009) tuloksista laskettu biokertyvyysarvot olivat vehnälle 3,99 (PFOA), 0,77 (PFOS), maissille 0,25 (PFOA), 0,16 (PFOS) ja kauralle 1,95 (PFOA).

Omat ja kirjallisuustulokset osoittavat, että PFC-yhdisteet voivat kertyä maaperästä kasveihin, jos maaperään päätyy suurehkoja määriä ko. yhdisteitä. Kertymispotentiaalissa on suuria kasvilajikohtaisia eroja. Jotta tutkittavien yhdisteiden pitoisuus retiisissä olisi riittävä mittauksia varten, tässä työssä tehdyissä kokeissa käytetyt PFC-yhdisteiden määrät kasvatusmaassa olivat huomattavasti korkeampia kuin mädätysjäännösten tavanomaisesta lannoituskäytöstä (ohjeellinen käyttömäärä 15 tonnia/ha) maaperään aiheutuva kuormitus. Ensimmäisessä kokeessa PFOS:n maahan lisätty määrä (1 - 50 µg/kg t.p.) oli 330 - 16000-kertainen mädätysjäännöksen käytön aiheuttamaan maaperän laskennalliseen mediaanikuormitukseen verrattuna. PFOA:n lisäysmäärä oli 2500 - 13000-kertainen ja PFHxA:n määrä 5800 - 290 000-kertainen laskennalliseen kuormitukseen verrattuna. Toisessa kokeessa käytetty mädätysjäännöksen määrä (500 g/5 litraa maata) oli noin 17-kertainen mädätysjäännöksen tavanomaiseen käyttöön (15 tonnia/ha) verrattuna. Myös Stahl ym. (2009) ja Yoo ym. (2011) töissä maaperästä ja kasvatusmaasta mitatut PFC-yhdisteiden pitoisuudet olivat huomattavasti korkeampia kuin tämän työn perusteella lopputuotteen kerta-lisäyksestä aiheutuva maaperäkuormitus tai normaalista maatalousmaasta mitattu pitoisuus. Kertyminen

voi olla erilaista erilaisissa pitoisuuksissa ja lisäksi mm. maaperän laatu vaikuttaa kertymiseen. Tämän vuoksi tulosten perusteella ei voi suoraan päätellä käsittelyjäännösten käytön aiheuttamaa PFC-yhdisteiden pitoisuuden nousua kasveissa.



Kuva 1. Kasvikoe 1, kasvatusmaahan lisätty PFC-yhdisteitä 1, 10 ja 50 µg/kg.



Kuva 2. Kasvikoe 2, kasvatusmaahan lisätty PFC-yhdisteitä sisältävää mädätysjäännöstä 500 g mädätysjäännöstä viiteen litraan maata.

Liite 8. Biokaasulaitoksen syötteen vaikutus lääkeainepitoisuuteen mädätysjäännöksissä. R=Pearsonin korrelaatiokerroin, R²=selityssaste.

MÄDÄTYS- JÄÄNNÖS	Puhdistamolietteet			Biojätteet			Elintarviketeollisuuden sivutuote			Rasvat ja rasvalietteet			Eläinten lanta		
	R	R ²	p-arvo	R	R ²	p-arvo	R	R ²	p-arvo	R	R ²	p-arvo	R	R ²	p-arvo
Lääkeaine	R	R ²	p-arvo	R	R ²	p-arvo	R	R ²	p-arvo	R	R ²	p-arvo	R	R ²	p-arvo
Atenololi	0,45	0,20	0,13	-0,24	0,06	0,43	-0,25	0,06	0,41	-0,29	0,08	0,34	-0,25	0,06	0,41
Betsafibraatti	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Diklofenaakki	0,54	0,30	0,05	-0,42	0,18	0,15	0,44	0,19	0,14	-0,21	0,04	0,49	-0,19	0,04	0,54
Erytromysiini	0,34	0,12	0,25	-0,27	0,07	0,37	0,30	0,09	0,32	-0,02	0,0003	0,96	-0,12	0,02	0,69
Estradioli	-0,35	0,12	n.a	0,34	0,12	0,25	-0,25	0,06	0,41	0,65	0,43	0,02	-0,12	0,02	0,69
Estrioli (E3)	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Etyleeniestradioli (EE2)	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Flubendatsoli	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Ibuprofeeni	0,47	0,22	0,10	-0,35	0,12	0,25	0,38	0,15	0,20	0,02	0,0004	0,95	-0,21	0,05	0,48
Karbamatsepiini	0,40	0,16	0,17	-0,30	0,09	0,31	0,31	0,10	0,30	-0,08	0,01	0,80	-0,06	0,00	0,85
Ketoprofeeni	0,32	0,10	0,28	-0,21	0,04	0,49	0,31	0,09	0,31	0,30	0,09	0,32	-0,27	0,07	0,37
Klofibraatti	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Metoprololi	0,17	0,03	0,58	-0,13	0,02	0,67	-0,26	0,07	0,40	-0,53	0,28	0,06	0,06	0,00	0,84
Naprokseeni	0,34	0,12	0,25	-0,27	0,07	0,37	0,30	0,09	0,32	-0,02	0,0003	0,96	-0,12	0,02	0,69
Noretisteroni	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Norfloksasiini	0,23	0,05	0,45	-0,31	0,09	0,31	-0,002	0,000	1,00	-0,41	0,17	0,17	0,47	0,22	0,11
Propyfenatsoni	0,34	0,12	0,25	-0,27	0,07	0,37	0,30	0,09	0,32	-0,02	0,00	0,96	-0,12	0,02	0,69
Simvastatiini	0,26	0,07	0,40	-0,20	0,04	0,51	0,08	0,01	0,80	-0,69	0,48	0,01	0,26	0,07	0,40
Siprofloksasiini	0,10	0,01	0,76	-0,23	0,05	0,45	0,04	0,00	0,90	-0,64	0,41	0,02	0,47	0,22	0,10
Sitalopraami	0,10	0,01	0,74	-0,10	0,01	0,76	-0,28	0,08	0,35	-0,67	0,45	0,01	0,32	0,10	0,29
Sotaloli	0,49	0,24	0,09	-0,27	0,07	0,37	0,06	0,004	0,85	-0,32	0,10	0,29	-0,38	0,14	0,21
Sulfadiatsiini	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Sulfametoksatsoli	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Tetrasykliini	0,09	0,01	0,76	-0,40	0,16	0,17	0,36	0,13	0,23	-0,11	0,01	0,71	0,99	0,99	<0,01
Tylosiini	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a

MTT TEKEE TIETEESTÄ ELINVOIMAA

MTT RAPORTTI₁₃₅

www.mtt.fi/julkaisut

MTT Raportti -verkkojulkaisusarjassa julkaistaan maatalous- ja elintarviketutkimusta sekä maatalouden ympäristötutkimusta käsitteleviä tutkimusraportteja. Lukijoille tarjotaan tietoa MTT:n kaikilta tutkimusaloilta eli biologiasta, teknologiasta ja taloudesta.

MTT, 31600 Jokioinen.
Puh. 029 5300 700, sähköposti julkaisut@mtt.fi

