

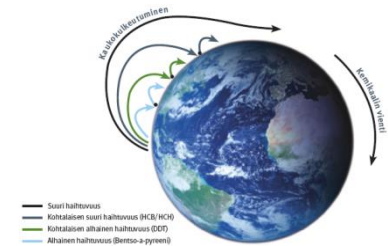
Ympäristötiedon foorumin ja Kuntaliiton
vesi - seminaari 11.1.2018
KUNTATALO, HELSINKI

Vesiympäristölle vaaralliset aineet – nyt ja huomenna

Jaakko Mannio, Suomen ympäristökeskus
Kulutuksen ja tuotannon keskus / haitalliset aineet

Tässä esityksessä

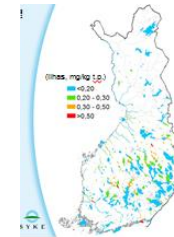
- Mitä vesiympäristölle **vaaralliset aineet** ovat?
 - – ja minne ne päätyvät?



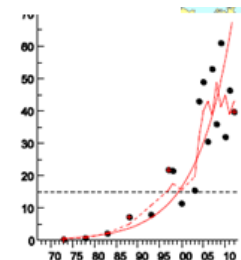
- Riskinarviointi kynnsarvoilla
 - **ympäristönlautunormit**



- **Vesiemme kemiallinen tila**
 - Esimerkkejä sisävesissä ja Itämerellä
 - Elohopea Hg
 - Perfluoratut yhdisteet PFAS



- **Uusia uhkia?**
- **Kuntien rooli?**



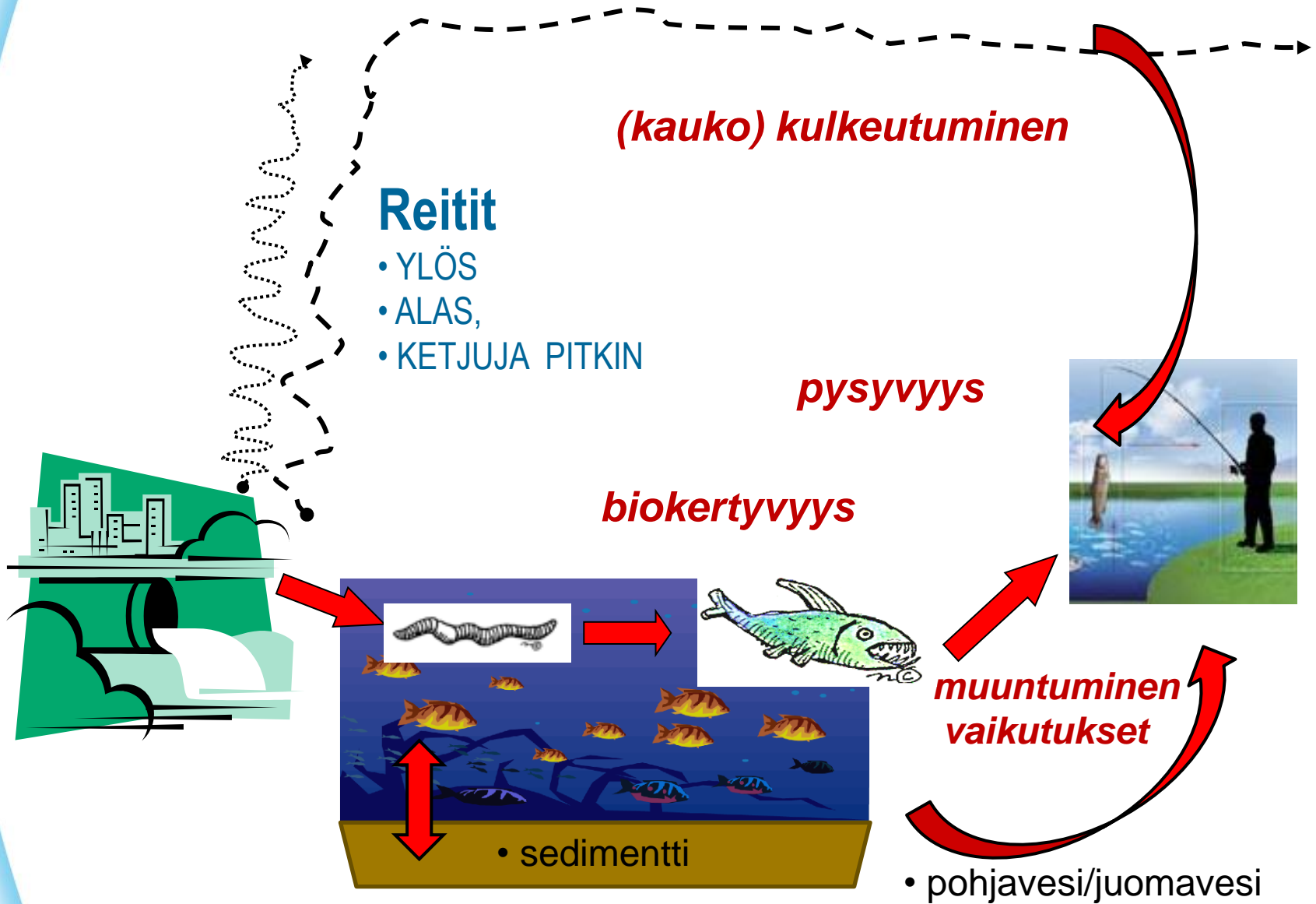
Vaaralliset ja haitalliset ?

- VN asetuksen (1022/2006) ja Vesipuitedirektiivin mukaan

Aineryhmän nimi	Määrittely
Vesiympäristölle vaarallinen aine	<p>Myrkyllinen, hitaasti hajoava ja eliöstöön kertyvä aine, joka tietyin kriteerein yksilöity ja vahvistettu vaaralliseksi EU-tasolla.</p> <p>Vaarallisten aineiden asetuksessa vesiympäristölle vaarallisella aineella tarkoitetaan asetuksen liitteen 1 C1 ja C2 merkittyjä (X), vesipuitedirektiivin mukaisesti vahvistettuja vaarallisia prioriteettiaineita, joita on 21.</p> <p>- ”Priority hazardous substances” (PHS) - jatkuvan vähentämisen velvoite ja pitkäaikaisseuranta - useat ns. POP yhdisteitä, mutta myös Hg, Cd ja TBT - ”joka paikasta löytyvä” (ubiquitous)</p>
Vesiympäristölle haitallinen aine	<p>Vaarallisten aineiden asetuksessa liitteen 1 C ja D kohdassa lueteltuja muita kuin vesipuitedirektiivin mukaisesti vaaralliseksi vahvistettuja aineita. Haitalliset aineet voivat aiheuttaa vesiympäristön pilaantumista.</p> <p>(siis sekä EU-tason että kansallisia aineita)</p>

Mihin kemikaalit karkaavat?

12.1.2018



Vesiympäristölle vaarallisten aineiden ”julkinen elinkaari”

”NOUSEVAT” AINEET

Mikromuovit

Nanomateriaalit?

Pintakäsittelyaineet (PFAS),

Uudet palonestoaineet ja pehmentimet,
BPA, siloksaanit

lääkeaineet, kosmetiikka, antibakteeriset
aineet, hormonihäiriköt

KONTROLLOIDUT AINEET

Esim. **PBDE**, HBCD, DEHP, TBT,
raskasmetallit (**Hg**, Cd, Ni)
nykyiset kasvinsuojeluaineet,
liuottimet, alkyylifenolit (NP/OP),
dioksiinit, PCB, PAH-yhdisteet

LASKEVAT AINEET

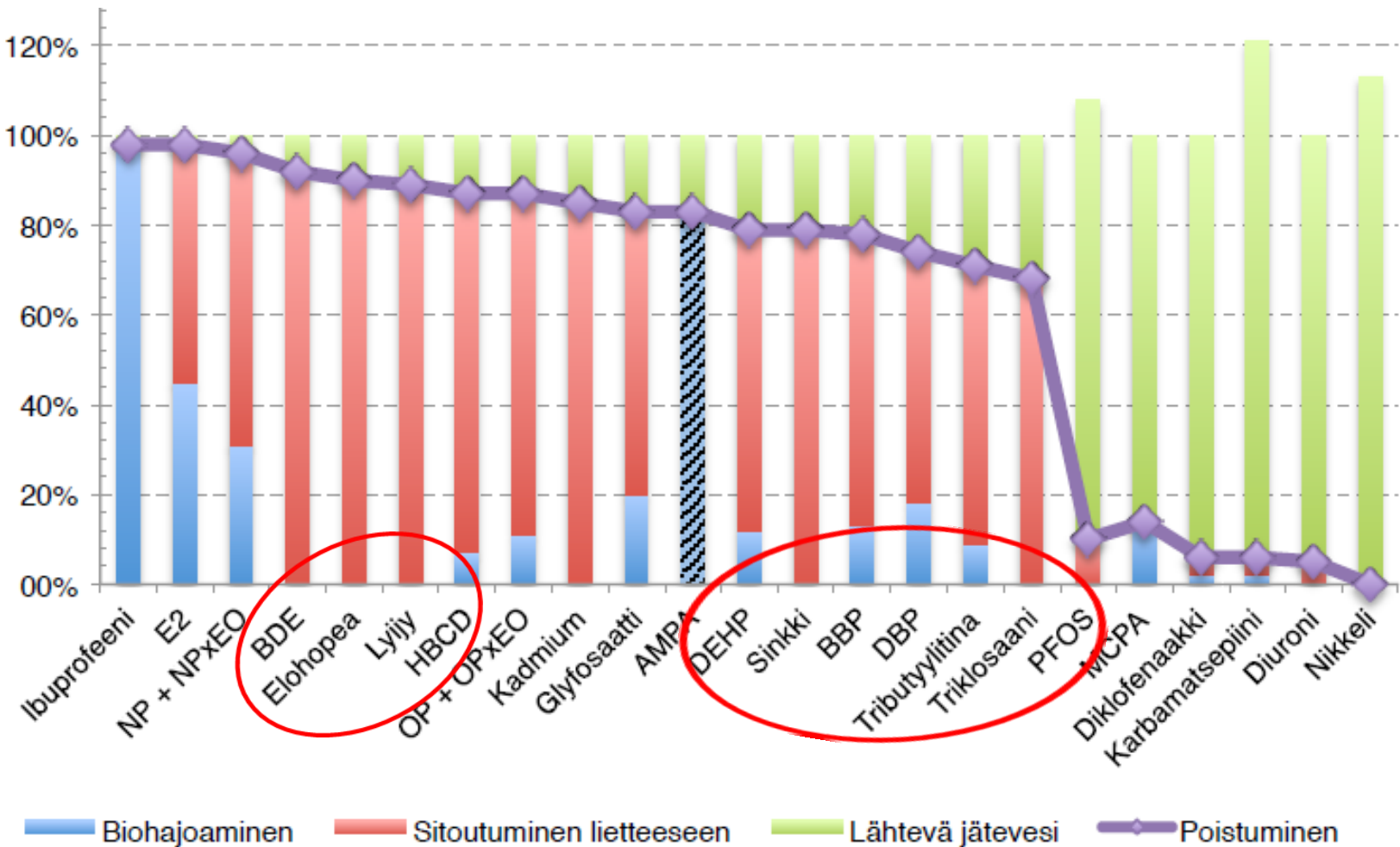
Pb, DDT, Lindaani (HCH),
muut vanhat torjunta-aineet

yleinen mielenkiinto



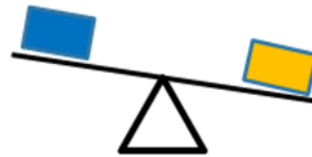
Mihin kontaminantit joutuvat jäteveden puhdistamolta?

– jos ei **veteen**, niin **lietteeseen**...ja sitten?



Loppuraportti linkistä: http://www.vvy.fi/files/3739/Haitta-aineet_loppuraportti_1.6.2014.pdf
 Vesilaitosyhdistyksen puhdistamokartoitus (Vesitalous 3/2014)

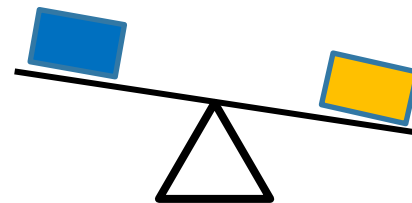
Riskien arviointi laatunormeilla



Vesiympäristön tilan arviot perustuvat yksilotteiseen riskin arviointiin

ALTISTUKSEN ARVIOINTI

- Käyttömäärät ja -tavat
- Päästötiedot
- Pysyvyys
- Kertyvyys
- Kulkeutuvuus



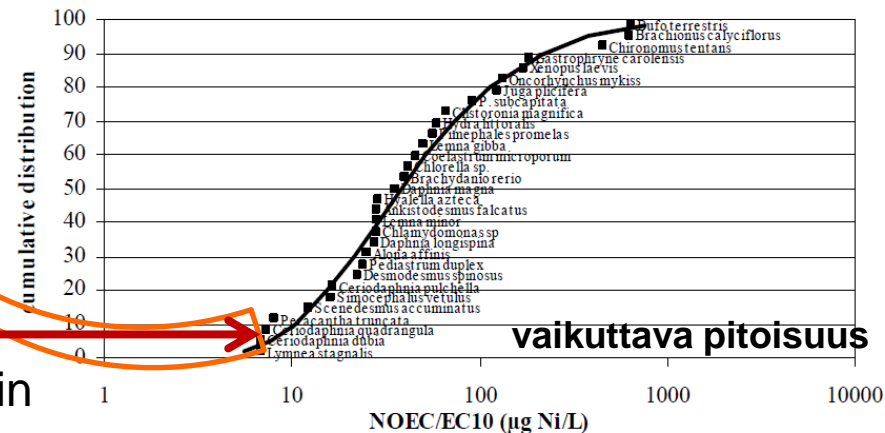
Mitattu pitoisuus
laatunormi

SUhteellinen RISKI =
Onko pitoisuus suurempi kuin laatunormi?

VAIKUTUSTEN ARVIOINTI

Toksisuus eliöille:

- "Perinteiset vaikutukset"
- Hormonaaliset vaikutukset
- Muut haitalliset vaikutukset





**MINÄ määrittelen
Suomen vesien
KEMIALLISTEN TILAN !**

**(ei paljon vedet eikä
ainakaan sedimentit)**

Me kans!

Entäs me ??



Pintavesien seuranta - eliöt

- Eliöistä seurattavien aineiden määrä ja normit lisääntyneet:
 - 13 ainetta/ryhmää 45:stä
 - Aiemmin **Hg**, HCB, HCBd
 - 2016 mm. **PBDE** ja PAH (BaP ja fluoranteeni)
 - 2018 **PFOS**, HBCDD, **dioksiinit ja dl-PCB**, dikofoli, heptakloori/epoksidi
punaiset = riski EQS ylityksiin nykytiedolla

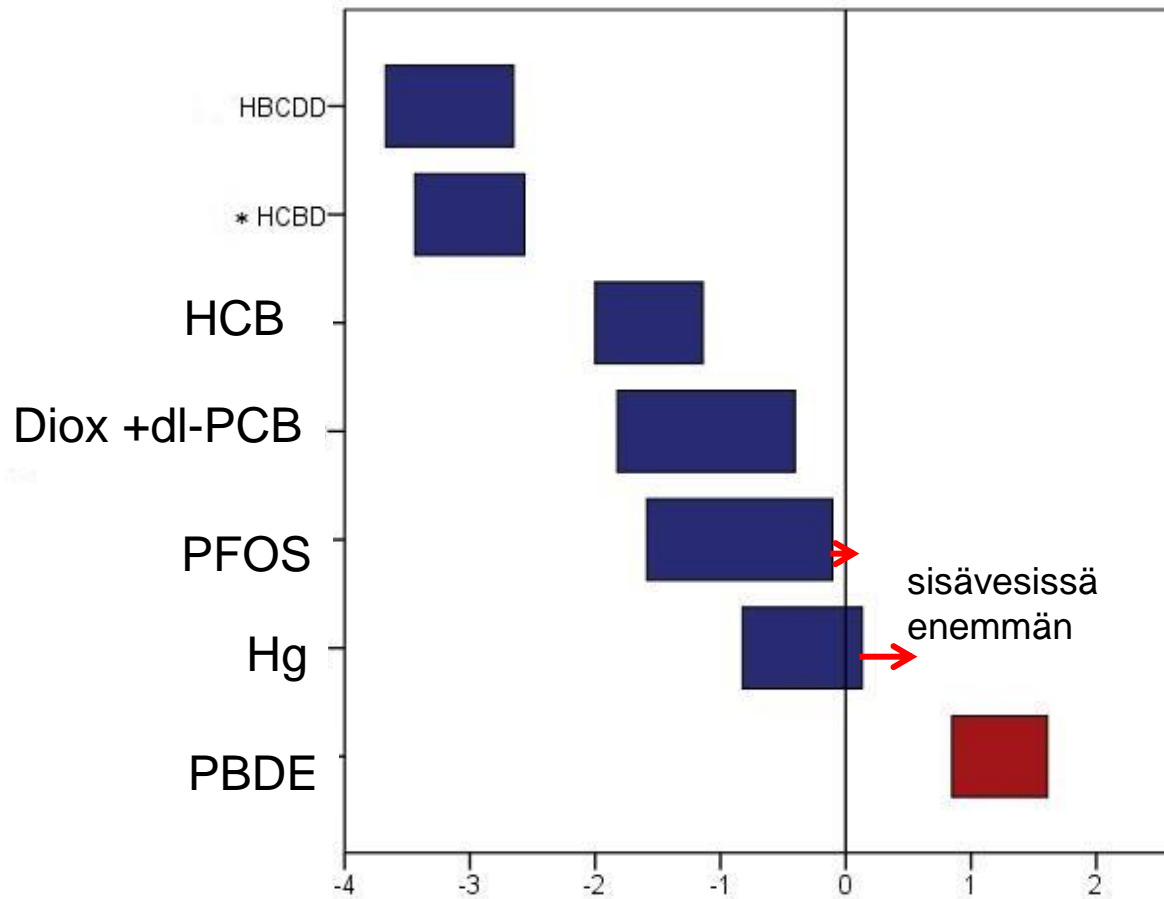
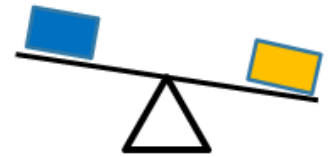
- Sisävesillä ja rannikolla:
 - **Ahven**, 1-2 kpl kokoomanäytteitä (10 yksilöä/anal ryhmä), lihas+nahka
 - Kokoluokka sisävesissä 15-20 cm, *rannikolla 18-23 cm (tekn muutos)*
 - Hg ahven yksilöistä
 - **PAH simpukoista**

- Avomerellä
 - **Silakka** (3-5v.) 1-2 kpl kokoomanäytteitä (20 yksilöä), lihas

- "Vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annettujen säädösten soveltaminen – Kuvaus hyvistä menettelytavoista" (YM raportteja nro 15/2012) – päivitys on ollut kommenttikierroksella ja sisältää eliöseurannan tekniset muutokset

Vaarallisten aineiden riskisuhde

= kalasta mitattu pitoisuus / ympäristölaatunormi



"Suomen
meriympäristön
tila 2018"
julkaistu 8.1.2018

Rannikon ahven- ja avomeren silakkatulokset yhdistetty, 2010 - 2016

10 ja 90 prosenttipiste, logaritminen asteikko

Punainen palkki: keskiarvopitoisuus kalassa ylittää ympäristölaatunormin

Vesiemme kemiallinen tila

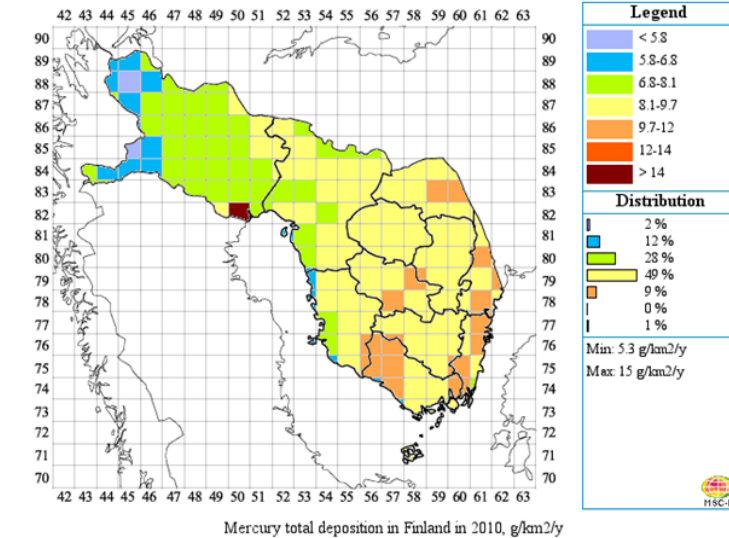
Esimerkit:

Elohopea – vesiemme feeniks –lintu
Perfluoratut yhdisteet – substituution ongelma?

molemmilla voi olla kuntatason merkitystä

Laskeuma ja muut syyt kalojen Hg pitoisuuteen

- **Kaukokulkeutumana tulee yli 90 %** Ilmaperäisestä Hg-laskeumasta Suomeen
 - **Maaperä on jatkuva varasto**
 - **Hg metylaatio, mobilisoituminen ja kertyminen kaloihin**
 - **Elohopeaa huuhtoutuu vesistöihin aina turvemaavaltaisilta alueilta.**
 - **Myös: kirkkaat karut latvajärvet, muuttunut eliö rakenne?**






Kuva 3. Elohopean mallinnettu kokonaislaskeuma Suomeen 2010 (g km⁻² vsi⁻¹)

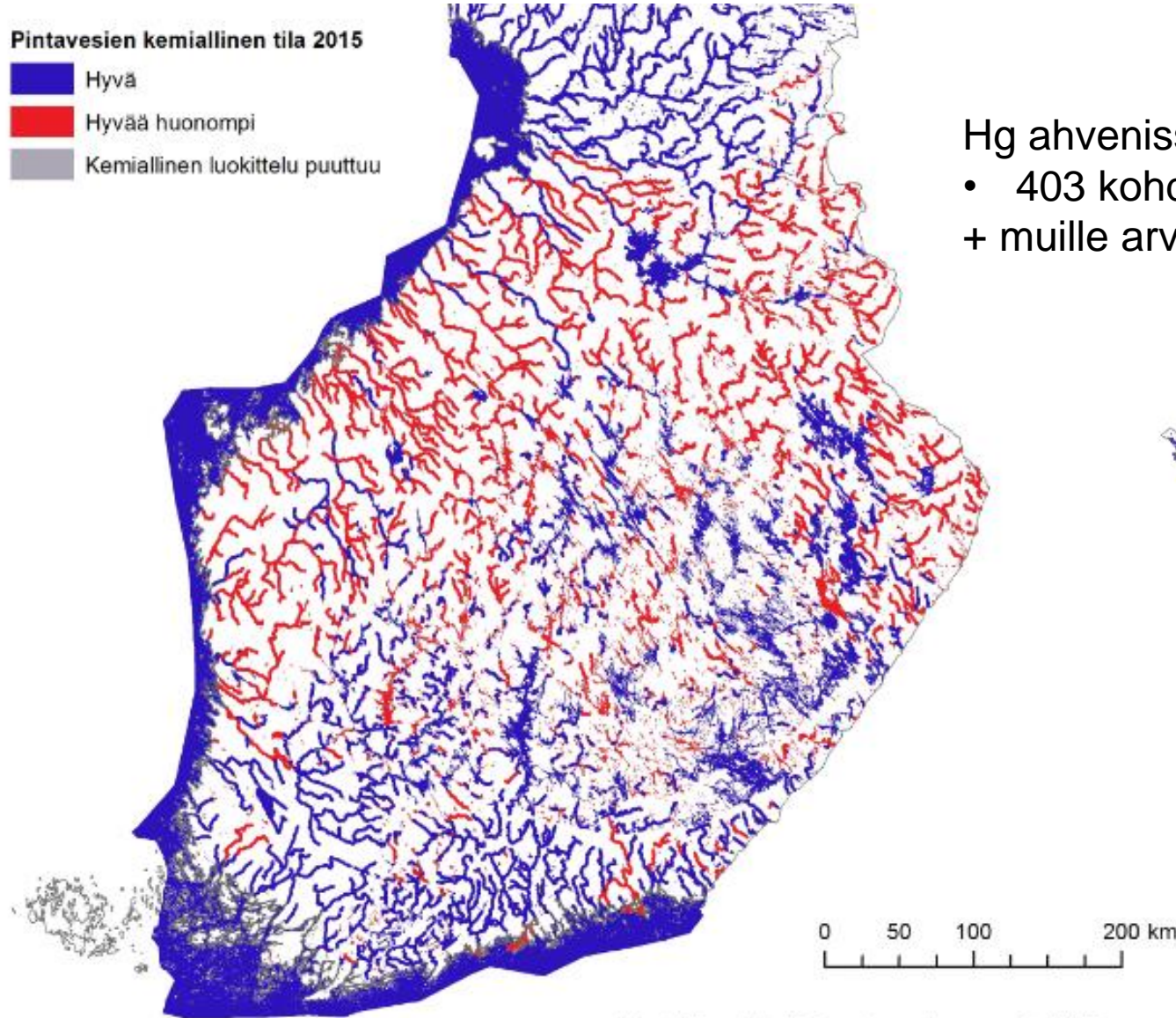
Muut syyt

- **Teollisuuden** 1900-luvulla aiheuttama kuormitus
 - Puunjalostus- ja kloorialkaliteollisuuden alapuolella edelleen paikoin kalojen Hg pitoisuudet suuria
- **Tekoaltaiden rakentaminen**
 - Kalojen elohopeapitoisuuden nousu altaassa ja/tai sen vaikutuspiirissä (maaperän varastot)
- **Metsänkäsittely?**
 - Avohakkuu ja maan muokkaus on joissakin tutkimuksissa edistänyt elohopean metyloitumista (pohjaveden pinnan nousu, kosteammat olosuhteet => metyloituminen)

Kartalla zoomattavissa kohteeseen mm. luokitus, tyypittely, seuranta.

Pintavesien kemiallinen tila 2015

-  Hyvä
-  Hyvää huonompi
-  Kemiallinen luokittelu puuttuu



Hg ahvenissa:

- 403 kohdetta
- + muille arvio järvityypin mukaan



Kuva 3. Pintavesien kemiallinen tila 2015.

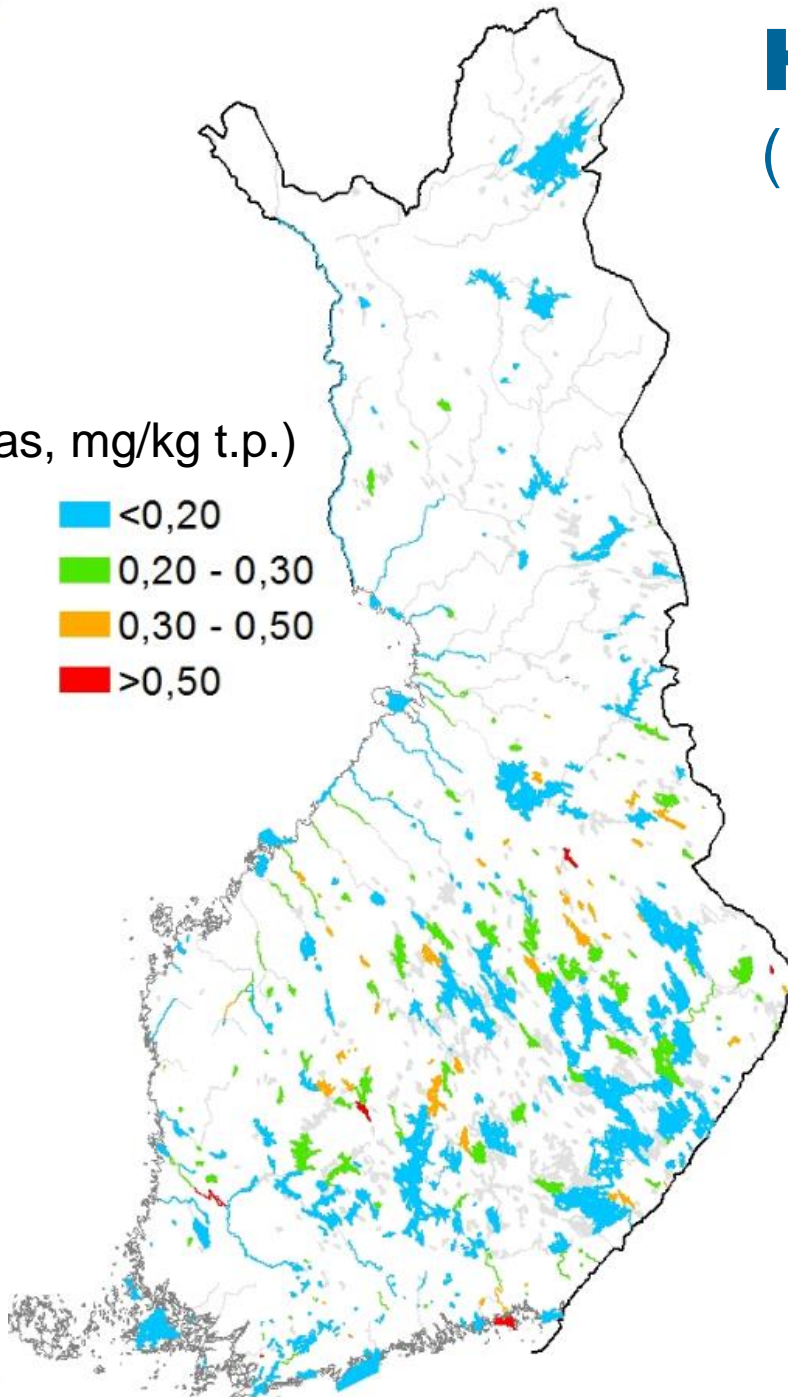
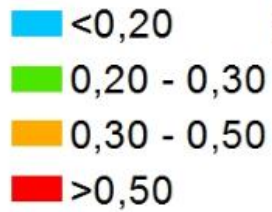
Kemiallinen tila, VPD vesimuodostumat © SYKE
(lähde: ELY-keskukset, rantaviiva-aineiston lähde: MML)
Suomen rajat © SYKE, MML

Hg ahvenessa

(15 - 20+ cm)

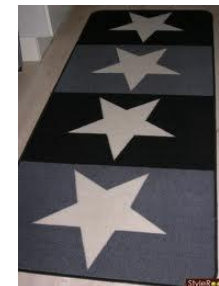
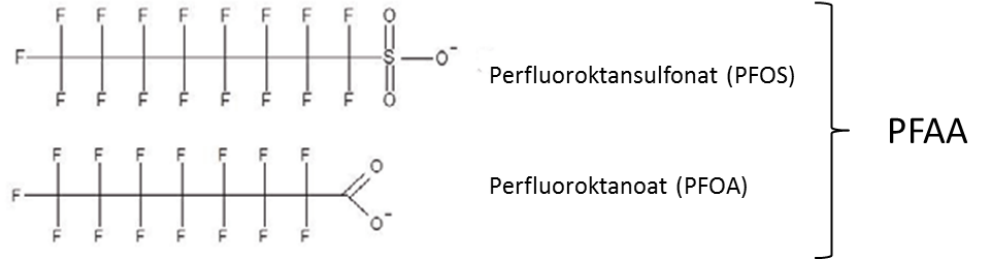
- 403 kohdetta
- 4307 näytettä
(2010-2014)

(lihas, mg/kg t.p.)



Mitä ovat perfluoratut yhdisteet? (PFAS)

- Fluorattu hiiliketju
- Erittäin pysyviä yhdisteitä
- Biokertyviä
- Sitoutuu proteiineihin – ei rasvaan
- KÄYTTÖ
 - Sammutusvaahdoissa
 - Pinnoitteena tekstiileissä, matoissa, nahassa ym.
 - Puhdistusaineissa
 - Ruoan valmistus astioissa
 - Ruoan pakkausmateriaaleissa



Substitution ongelma?

Never ending story of PFAS.....

> 3000 ainetta markkinoilla

PFAS-yhdisteiden "sukupuu" →
rajoitetut yhdisteet punaisella

A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)?

Zhanyun Wang,[†] Jamie C. DeWitt,[‡] Christopher P. Higgins,[§] and Ian T. Cousins^{*,||}

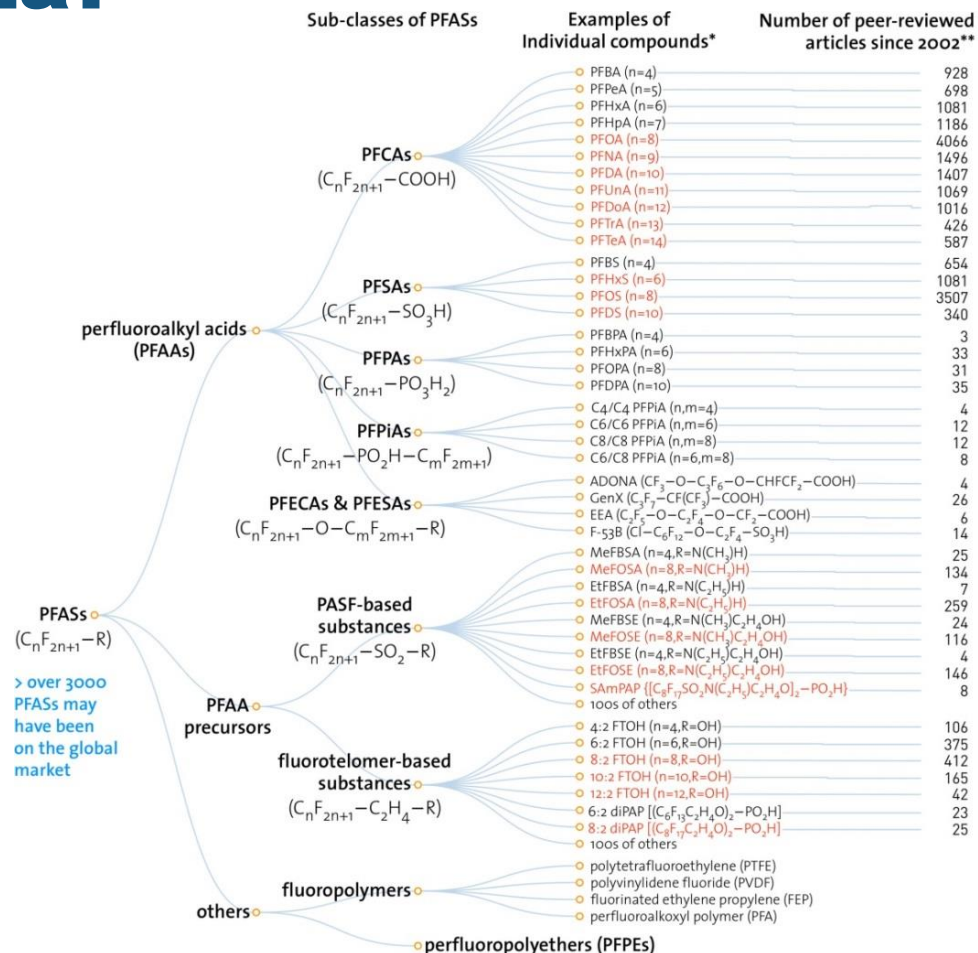
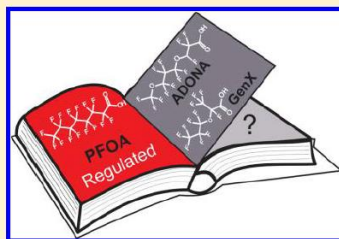
[†]Institute for Chemical and Bioengineering, ETH Zurich, CH-8093 Zurich, Switzerland

[‡]Department of Pharmacology and Toxicology, Brody School of Medicine, East Carolina University, Greenville, North Carolina 27834, United States

[§]Department of Civil and Environmental Engineering, Colorado School of Mines, 1500 Illinois Street, Golden, Colorado 80401, United States

^{||}Department of Environmental Science and Analytical Chemistry (ACES), Stockholm University, SE-10691 Stockholm, Sweden

ABSTRACT: More than 3000 per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) are, or have been, on the global market, yet most research and regulation continues to focus on a limited selection of rather well-known long-chain PFASs, particularly perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their precursors. Continuing to overlook the vast majority of other PFASs is a major concern for society. We provide recommendations for how to proceed with research and cooperation to tackle the vast number of PFASs on the market and in the environment.



* PFASs in RED are those that have been restricted under national/regional/global regulatory or voluntary frameworks, with or without specific exemptions (for details, see OECD (2015), Risk reduction approaches for PFASs. <http://oe.cd/iAN>).

** The numbers of articles (related to all aspects of research) were retrieved from SciFinder® on Nov. 1, 2016.

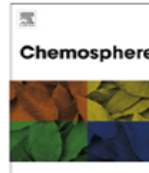


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere 114 (2014) 337-339

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere



Helsingør Statement on poly- and perfluorinated alkyl substances (PFASs)



Martin Scheringer^{a,*}, Xenia Trier^b, Ian T. Cousins^c, Pim de Voogt^d, Tony Fletcher^e, Zhanyun Wang^a, Thomas F. Webster^f

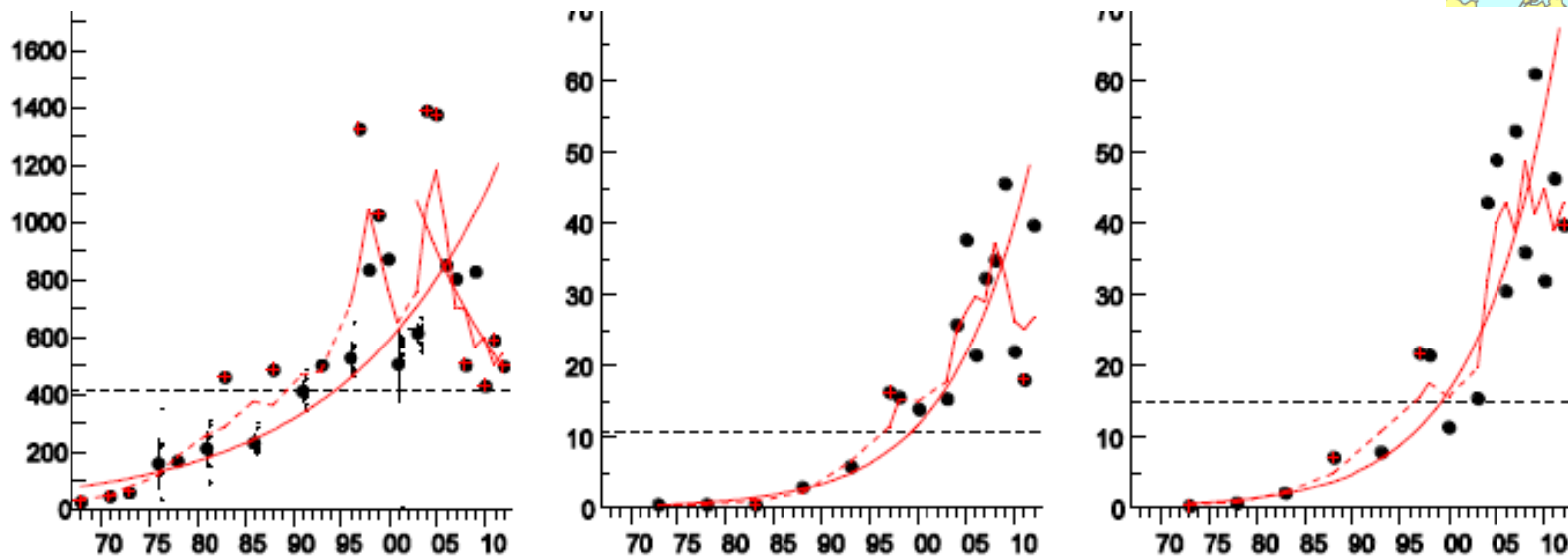
PFAS julistuksen huolet:

Pitkäketjuisia PFA yhdisteitä korvataan lyhyemmällä (ja pysyvillä), mutta tietoa on vähän niiden:

- **Tuotantomääristä - käytöstä - ominaisuuksista - biologisista vaikutuksista**
 1. PFAS löytyy joka paikasta
 2. Sääntely on vähentänyt joidenkin yhdisteiden pitoisuuksia, muttei kaikkien
 3. Korvaavista lyhytketjuisista tarvitaan nopeasti tietoa
 4. Vähemmän tehokkaiden korvaajien käyttö voi johtaa lisääntyvään käyttöön, päästöihin ja altistukseen
 5. Testausvaatimukset riittämättömät
 6. Sääntelyä tarvitaan niissä maissa missä sitä ei vielä ole
 7. Korvaavien aineiden **muuntumistuotteet ovat hyvin pysyviä**
 8. Lisääntynyt altistus lisää haitallisten vaikutusten riskiä
 9. Toksikologien datan tuottaminen kallista - Aineiden tuottajien tiedot saatava julkisiksi
 10. Ei-pysyviä vaihtoehtoja on kehitettävä



PFOS ja kaksi sen korvaajaa kiislan munissa (n. 1970-2012)



Stora Karlsö,
Gotland

Figure 29.21 Temporal trend of PFOS, PFTTrDA and PFUnDA concentrations in guillemot eggs (ng/g wet weight) (time series starting in 1968 and 1973).

PFAS ahvenissa (2012 – 2016)

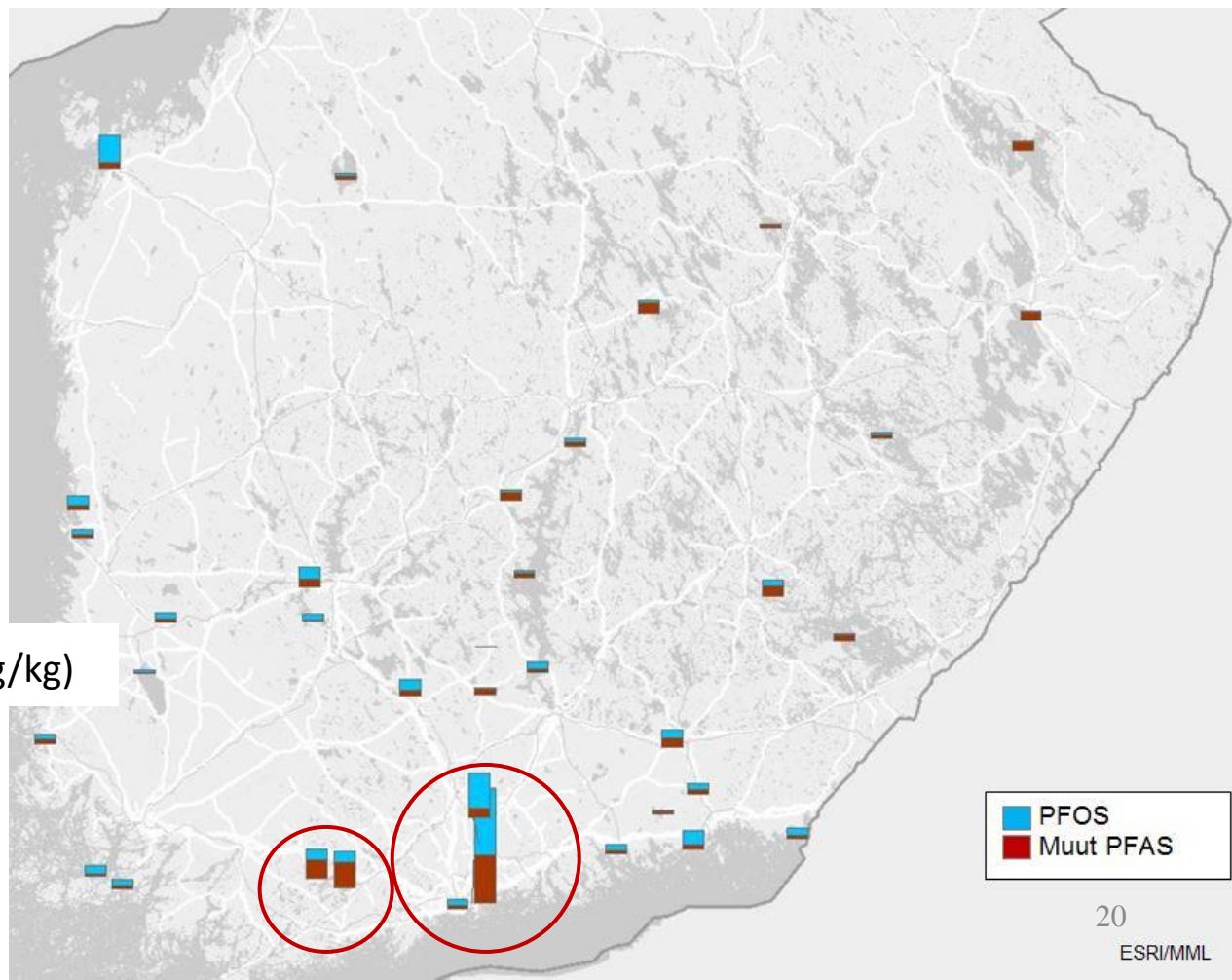
MISTÄ NIITÄ TULEE?

- Vanhankaupunginlahdessa ja Tuusulanjärvessä paljon PFOSia ja muitakin PFASeja
 - myös Vantaanjoen vedessä n.5 kertaisia muihin rannikon jokiin verrattuna
- Lohjanjärvessä paljon muita kuin PFOS



Tulokset ja aineiden
seurantaehdotus
6/2018

www.syke.fi/hankkeet/uupri



PFOS laatunormi (EQS) (9,1 µg/kg)



Muille PFASeille ei normia

12.1.2018

20

ESRI/MML

Uusien uhkien kartoitusta

Pohjoismainen palonestoaineiden kartoitus:

- Lähes kaikkia uusia palonestoaineita löytyy kaloista ja jätevesilietteestä
- Emme tiedä vaikutuksia, mutta löytyminen eliöistä on huono signaali!

Schlabach et al. 2011

Matrix	Sludge	Biota
Number of samples	16 %	21 %
Phenolic BFRs		
24DBP	8	39
246TBP	23	91
PBP	15	17
TBBPA	15	0
BFR esters & ethers		
ATE	31	4
DPTE	31	17
BTBPE	100	91
BATE	31	4
TBA	100	100
BEHTBP	100	70
EHTeBB	77	57
Others flame retardants		
DP	100	52
HBB	31	100
PBT	100	100
PBEB	69	43
DBDPE	100	70
TBECH, sum	46	81

Kaupungeille mietittävää

– yhteistyössä tutkimustahojen kanssa?

- **Haitallisten ja vaarallisten aineiden tunnistaminen esimerkiksi kun alueiden käyttö muuttuu - satamat, lahdet, rannat**
 - riskit arvioitava uudelleen
 - tai sen ensimmäisen kerran....
- **Lisää vaarallisten / haitallisten aineiden lähteiden arviointia**
 - ...ja vaikutusten, mutta tämä tutkimuksellisempaa
 - mukana lääkkeet ja mikromuovit
- Matriiseissa tilanteen mukaan alku- ja loppupäätä:
 - **Hulevedet, jätevedet, lietteet, sedimentit ja kalat**
- **Luontaisen puhdistumisen** käyttö maa- ja vesialueilla (sedimentit)
- **Mallintaminen**
 - Yhdyskuntajätevesien kuormitusmalli (YKJV) ja kaatopaikka-malli (COHIBA EU-projekti)
 - EU:n riskinarvioinnissa käytetty EUSES-malli, jota voi soveltaa esim. tehtaan keskimääräiseen kemikaalipäästöjen arviointiin.

Lopuksi

Kuntien rooli:

- Tärkeä **yhteistarkkailuissa**
- joihin tarvitaan lisää vaarallisten aineiden **kartoituksia**
 - ei välttämättä jatkuvaa seurantaa
- Velvollisuus kuntalaisia kohtaan olla tietoinen riskeistä
 - esimerkiksi kaloissa !

...mutta aina löytyy myös puhtaita alueita ja puhtaita lajeja!

KIITOS !



jaakko.mannio@ymparisto.fi

Kirjallisuutta

Suomen meriympäristön tila http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vaikuta_vesiin/Merenhoito

UUPRI -hanke, joka tulee esittämään ”uusien aineiden” tilan vesiympäristössä ja seurannan suuntaviivat 6/2018.

Lyhytosoite: <http://www.syke.fi/hankkeet/uupri>

EU kalat III (VN TEAS hanke, valmistuu 4/2018):

<https://www.evira.fi/tietoa-evirasta/esittely/toiminta/tieteellinen-tutkimus/hankkeet/kaynnissa/eu-kalat-iii2/>

LAPCON (VN TEAS hanke) Lapin (ja muunkin Suomen) POP-yhdisteiden ja elohopean tilanteesta

<http://tietokayttoon.fi/julkaisu?pubid=13402>

HELCOMin State of the Baltic Sea 2017 <http://stateofthebalticsea.helcom.fi/>

THLn kontaminanttisivusto, jossa kompaktisti olennaiset aine(ryhmä)tiedot:

<https://www.thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/ymparistomyrkyt>

ymparisto.fi -sivuilla:

Perfluoratut yhdisteet ympäristössä – tietopaketti <http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7BC7CCDE2E-857E-40C8-9573-00373E7EBC11%7D/119667>

Pysyvät orgaaniset yhdisteet (POP)

http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus_ja_tuotanto/Kemikaalien_ymparistoriskit/Pysyvat_organiset_yhdisteet_POP

Pohjoismaiset uusien aineiden kartoitukset ja seminaarit v. 2003 – 2016 www.nordicscreening.org/

Jestoi M., Virtanen K., Nykänen P., Korhonen P.K., Rajakangas L., Romppanen R. ja Mannio J. 2016. Viranomaisten välisellä yhteistyöllä edistetään myös luonnontuotteiden turvallisuutta. Ympäristö ja Terveys 1/47, 60-64.

Vesitalous –lehden numero 5/2016. Vesien haitta-aineet (useita artikkeleita)