

Uudet haitta-aineet jätevesissä ja järviympäristössä eteläisellä Saimaalla – UHASA

Puhdistamolietteestä peltoravinteeksi -webinaari
30.3.2023

Professori Mika Mänttari, vastuullinen johtaja, mika.manttari@lut.fi, 040 7342192
Tutkija Mirka Viitala, projektipäällikkö, mirka.viitala@lut.fi, 050 4341057



**Etelä-Savon
maakuntaliitto**



**LUT
University**



**MIKKELIN
VESILAITOS**



Savonlinna
SAVONLINNAN VESI

nanopar

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

**Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020**



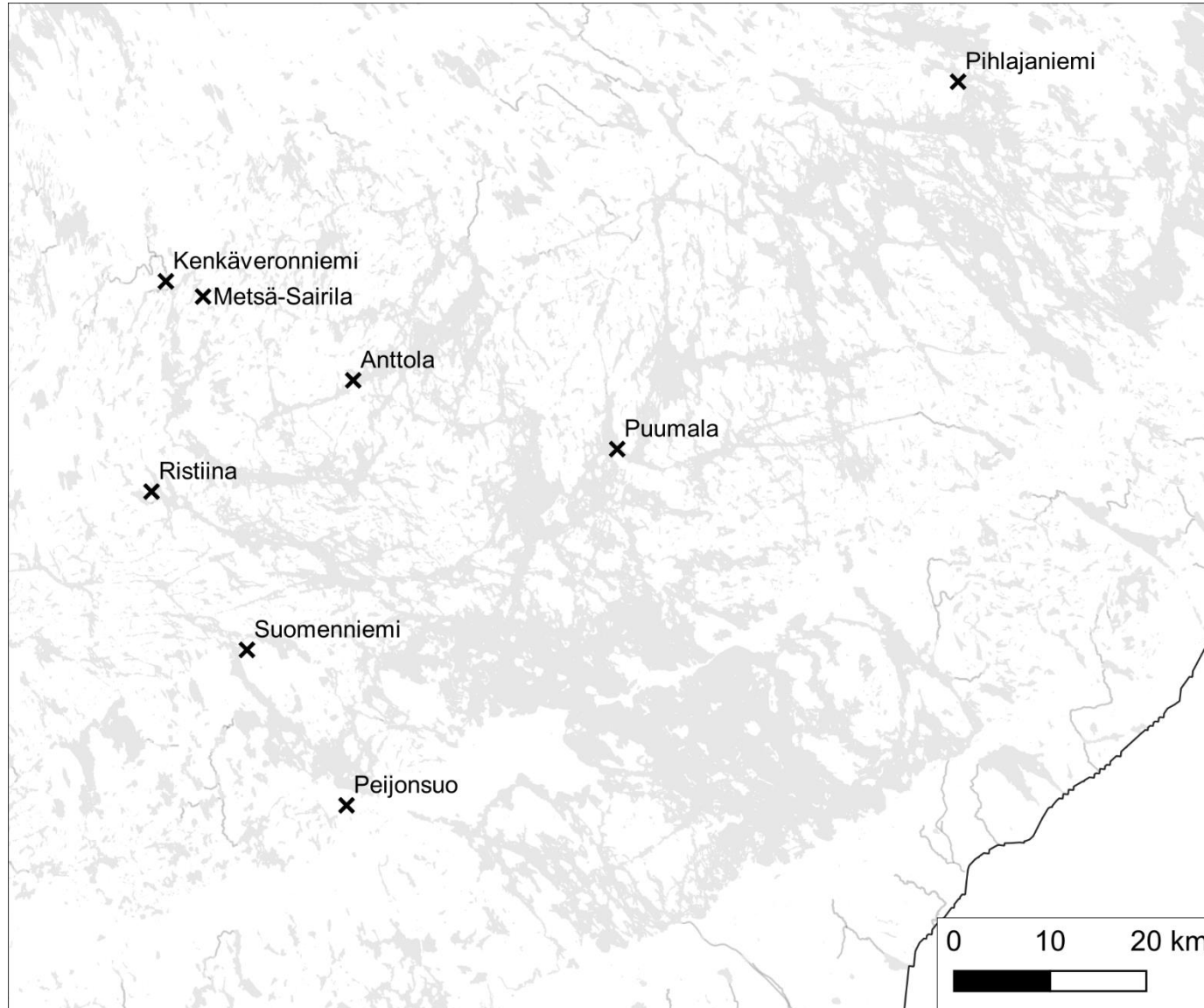
Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Uudet haitta-aineet jätevesissä ja järviympäristössä eteläisellä Saimaalla – UHASA

- Toteutusaika: 1.1.2020–31.12.2022
- Kokonaisbudjetti: 389 176 €
- Rahoittajat
 - Euroopan aluekehitysrahasto; Etelä-Savon maakuntaliitto
 - Mikkelin Vesilaitos
 - Savonlinnan Vesilaitos
 - Nanopar Oy
- Yhteistyötahot
 - Mikkelin Vesilaitos
 - Savonlinnan Vesilaitos
 - Nanopar Oy
 - Savitaipaleen kunta
 - Puumalan vesiosuuskunta
 - Eco WWS Oy
 - Etelä-Savon ELY-keskus
 - Operon Group Oy
 - Eurofins Environmental Testing Finland Oy
 - Saimaan vesi- ja ympäristötutkimus Oy järvinäytteenotto
 - Ramboll Finland Oy

Hankkeen tausta ja tavoitteet

- Jätevedenpuhdistamoita ei ole suunniteltu poistamaan ns. uusia haitta-aineita, kuten lääkaineita ja mikromuoveja
 - Uusien haitta-aineiden poistotehot voivat vaihdella prosesseista ja tutkittavista yhdisteistä riippuen
 - Jätevesivirrasta poistetut yhdisteet voivat joko hajota tai päätyä jätevesilietteeseen ja sitä kautta kulkeutua ympäristöön esimerkiksi viherrakentamisen kautta
- **Tavoitteena** tarjota tietoa eteläisen Saimaan jätevedenpuhdistamoiden kautta ympäristöön päätyvistä uusista haitta-aineista (mikromuovit ja lääkkeaineet)
 - **Poistotehot puhdistusprosesseissa**
 - **Lietteen kautta eteenpäin kulkeutuvat haitta-ainemäärät**
 - **Tietoa nykytilanteesta** jätevedenpuhdistusprosessien kehitystyöhön
 - **Mikromuovien ja lääkkeaineiden määrät jätevesiä vastaanottavissa vesistöissä** (järvivesi ja pohjasedimentti)



Tutkimusalue

- 7 jätevedenpuhdistamo
- 4 purkualuetta
 - Mikkelä; Kenkäveronniemi/Metsä-Sairila
 - Savonlinna
 - Puumala
 - Savitaipale

Näytteiden keruu jätevedenpuhdistamoilla

- Näytteet kerättiin pääosin laitosten omilla näytteenottimilla jäteveden viipymä huomioiden
 - Vesinäytteet aikapainotteisesti 24 tunnin kokoomanäytteinä
 - Tuleva jätevesi (n=3)
 - Lähtevä jätevesi (n=3)
 - Lähtevä liete kertanäytteinä (n=3) samana päivänä kuin lähtevä jätevesi
 - Mikromuovimääritykset vain Metsä-Sairilan, Pihlajaniemen ja Puumalan lietteille



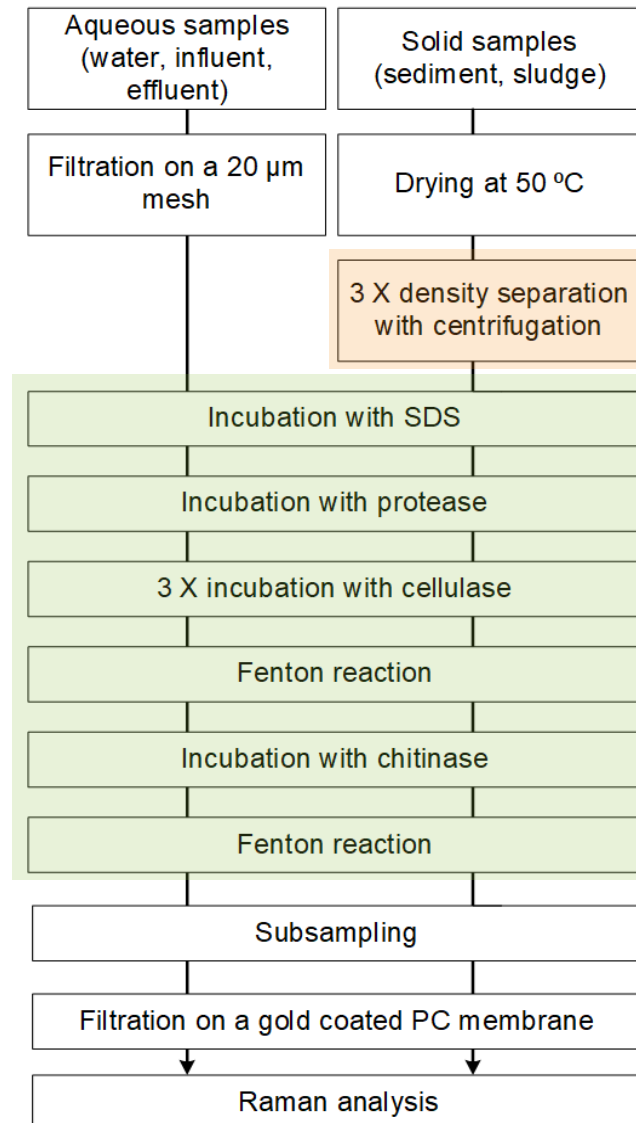
Mikromuovit

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Näytteiden esikäsittely mikromuovien analysointia varten [1]



- Näytemäärä
 - Tuleva jätevesi 0,3–0,75 L
 - Käsitelty jätevesi 4,8–72 L
 - Käsitelty liete 0,5–1,1 g kp
- Lietenäytteiden **tiheyserottelu** natriumtungstaatilla (Na_2WO_4 , $1,4 \text{ g/cm}^3$)
- **Orgaanisen aineen hajotus** entsyymaattisesti ja kemiallisesti [2]
- Näytteiden suodatus 20 µm metalliverkolle käsittelyjen välissä
- Menetelmän kiinteän aineksen poistoteho 98,2 % tulevalle jätevedelle, 99,6 % kuivatulle lietteelle ja 99,7% pohjasedimentille

[1] Tsering ym. 2022: The assessment of particle selection and blank correction to enhance the analysis of microplastics with Raman microspectroscopy. *Sci. Total Environ.* 842, 156804.

[2] Löder ym. 2017: Enzymatic purification of microplastics in environmental samples. *Environ. Sci. Technol.* 51, 14283–14292.

Yli 100 μm kokoisten mikromuovien analysointi Raman-mikroskoopilla [1]

- Analyysiin sisällytettiin näytteestä riippuen joko osanäyte tai koko käsitelty näyte
- Analysoinnissa hyödynnettiin partikkelintunnistusta
 - Etuina nopeampi analyysiaika
 - Rajoituksena taustanväristen mikromuovien ja kapeiden kuitujen jääminen analyysin ulkopuolelle sekä datan vaatima manuaalinen läpikäynti



[1] Tsering ym. 2022: The assessment of particle selection and blank correction to enhance the analysis of microplastics with Raman microspectroscopy. Sci. Total Environ. 842, 156804.

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



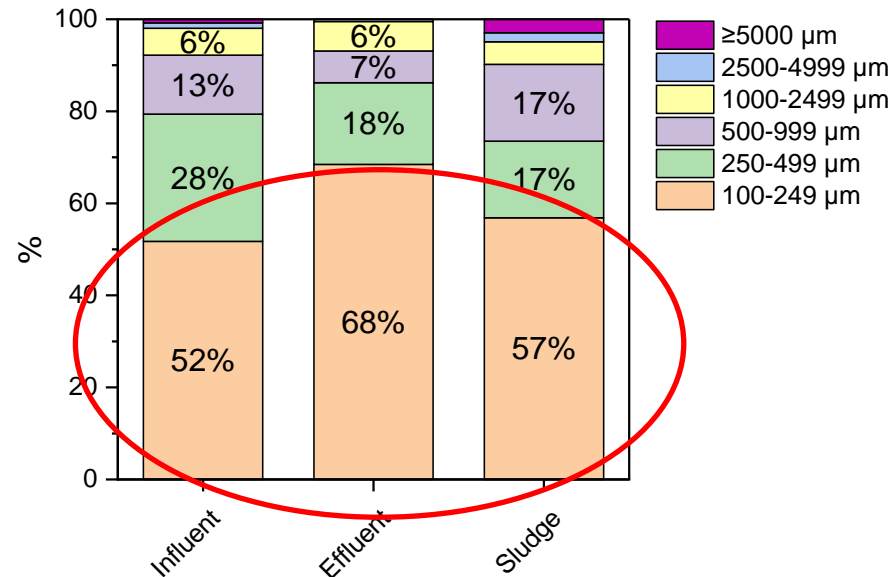
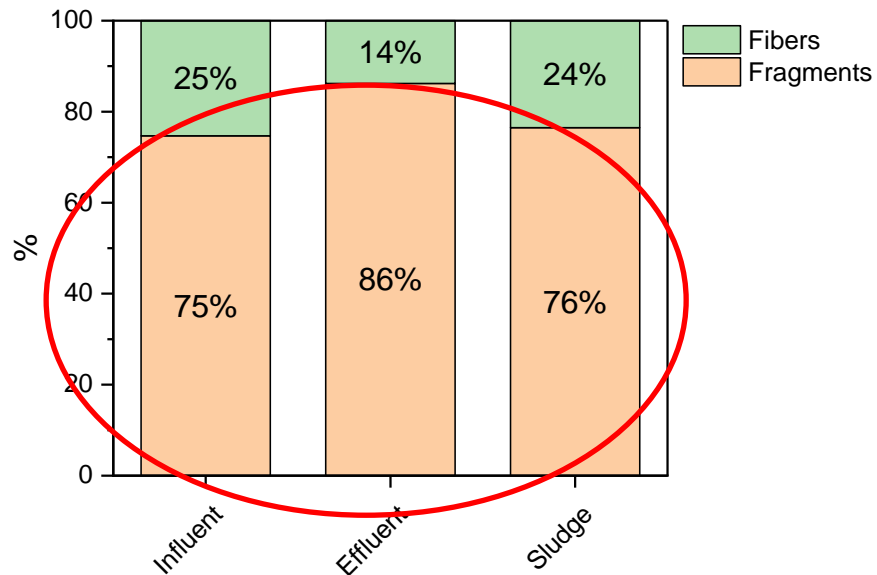
Havaitut mikromuovipitoisuudet ja poistotehot ($\geq 100 \mu\text{m}$)

| Kaupunki/ Kunta | Puhdistamo | Näytetyyppi | n | Näytteenottoaika | Pitoisuus ($\geq 100 \mu\text{m}$) | | Poistoteho ($\geq 100 \mu\text{m}$) | |
|--------------------|----------------------------|------------------|--------|------------------|--------------------------------------|--------|---------------------------------------|--------|
| | | | | | (MP/L or MP/g ka) | | (%) | |
| | | | | | Keskiarvo | 95% CI | Keskiarvo | 95% CI |
| Mikkeli | Metsä-Sairila | Tuleva jätevesi | 3 | 2/2022 | 71 | 69 | 99,8 | 0,1 |
| | | Lähtevä jätevesi | 3 | 2/2022 | 0,09 | 0,05 | | |
| | | Lähtevä liete | 3 | 2/2022 | 96 | 62 | | |
| | Anttola | Tuleva jätevesi | 3 | 8/2022 | 329 | 178 | 97,0 | 1,3 |
| | | Lähtevä jätevesi | 3 | 8/2022 | 11 | 11 | | |
| | Ristiina | Tuleva jätevesi | 1 | 8/2022 | 133 | - | 99,8* | - |
| | | Lähtevä jätevesi | 3 | 8–9/2022 | 0,2 | 0,04 | | |
| | Suomenniemi | Tuleva jätevesi | 3 | 9/2022 | 204 | 44 | 99,7 | 0,3 |
| Lähtevä jätevesi | | 3 | 9/2022 | 0,5 | 0,4 | | | |
| Savonlinna | Pihlajaniemi | Tuleva jätevesi | 3 | 2–3/2022 | 91 | 19 | 99,7 | 0,2 |
| | | Lähtevä jätevesi | 3 | 2–3/2022 | 0,3 | 0,2 | | |
| | | Lähtevä liete | 3 | 2–3/2022 | 97 | 52 | | |
| Puumala | Puumalan vesiosuuskunta | Tuleva jätevesi | 3 | 3/2022 | 204 | 128 | 99,5 | 0,4 |
| | | Lähtevä jätevesi | 3 | 3/2022 | 0,8 | 0,05 | | |
| | | Lähtevä liete | 3 | 3/2022 | 58 | 60 | | |
| Savitaipale | Peijonsuo | Tuleva jätevesi | 3 | 3/2022 | 87 | 35 | 97,5 | 2,1 |
| | | Lähtevä jätevesi | 3 | 3/2022 | 2 | 2 | | |

Mahdollista kontaminaatiota ei ole huomioitu

Mikromuovien ominaisuudet

- Valtaosa fragmentteja
 - Analyysimenetelmästä johtuen kuitujen tunnistus heikompi
- Yli puolet analysoiduista muoveista <250 µm
 - Lähtevän veden näytteissä mikromuovit keskimäärin pienempiä kuin muissa näytetyypeissä
- Yleisimmät muovilaadut PET, PE, PP ja PS



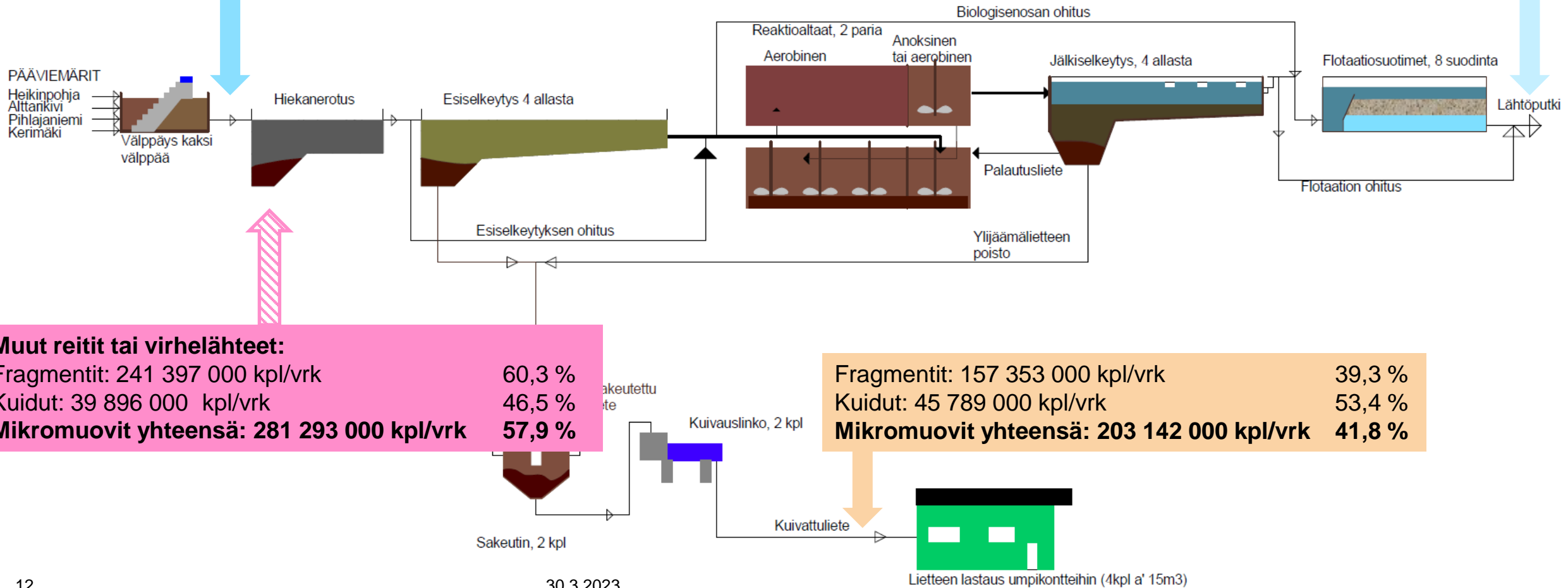
Jätevedenpuhdistamoiden mikromuovikuormat

- Virtaamatiedot puhdistamoilta tulevalle ja lähtevälle jätevedelle sekä lähtevälle lietteelle
 - Puhdistamosta riippuen päiväkohtaiset tiedot tai pidemmältä ajalta lasketut keskiarvot (liete)
 - Osalta puhdistamoilta erilliset virtaamatiedot tulevalle ja lähtevälle vedelle, osalla molemmille käytettiin tulevan veden tietoja
- Keskiarvoiset mikromuovipitoisuudet suhteutettiin näytteenottojakson keskiarvovirtaamiin
 - Lieteikää (3-24 vrk) ei huomioitu näytteenotossa, joten lietenäytteet eivät edusta tulovirtaamaa
- Lähtevän veden ja lietteen sisältämät mikromuovimäärät suhteutettiin tulevan veden mikromuovimääriin

Mikromuovikuorma ($\geq 100 \mu\text{m}$) – Pihlajaniemen puhdistamo, Savonlinna

Fragmentit: 400 213 000 kpl/vrk 100 %
 Kuidut: 85 760 000 kpl/vrk 100 %
Mikromuovit yhteensä: 485 973 000 kpl/vrk 100 %

Fragmentit: 1 464 000 kpl/vrk 0,4 %
 Kuidut: 75 000 kpl/vrk 0,09 %
Mikromuovit yhteensä: 1 539 000 kpl/vrk 0,3 %



Muut reitit tai virhelähteet:
 Fragmentit: 241 397 000 kpl/vrk 60,3 %
 Kuidut: 39 896 000 kpl/vrk 46,5 %
Mikromuovit yhteensä: 281 293 000 kpl/vrk 57,9 %

Fragmentit: 157 353 000 kpl/vrk 39,3 %
 Kuidut: 45 789 000 kpl/vrk 53,4 %
Mikromuovit yhteensä: 203 142 000 kpl/vrk 41,8 %

Yhteenveto – Mikromuovit

- **97–99 % mikromuoveista ($\geq 100 \mu\text{m}$) poistettiin jätevedestä** tutkituilla jätevedenpuhdistamoilla
- Käsitelty jätevesi sisältää pieniä pitoisuuksia (0,09–11 kpl/L) mikromuoveja ($\geq 100 \mu\text{m}$), joita kulkeutuu jatkuvasti käsiteltyjä jätevesiä vastaanottavaan järviympäristöön
 - Yli puolet analysoiduista mikromuoveista kooltaan $< 250 \mu\text{m}$
 - Linjassa ympäristönäytteistä analysoitujen mikromuovien kanssa
- **Tutkituilta laitoksilta kulkeutuu Saimaaseen päivittäin noin 5 000 000 yli $100 \mu\text{m}$ kokoista mikromuovipartikkelia**
 - Johtuen analyysimenetelmän rajoituksista (erityisesti kuitujen osalta) todellinen mikromuovimäärä on todennäköisesti suurempi
- **Lietteen mukana kulkeutuu eteenpäin päivittäin yli 600 miljoonaa mikromuovia**

Lääkeaineet

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



| ATC-päryhmä | Lääkeaine | Käyttökohde | Määrittäjäoptimoissa | | EU:n tarkkailulistalla (2020/1161) |
|--|--------------------------------|--|----------------------|------------------------------|------------------------------------|
| | | | vesinäytteet (µg/L) | kiinteät näytteet (mg/kg ka) | |
| B – Veritautien lääkkeet | Varfariini | Antikoagulantti | 0,005 | 0,001 | |
| C – Sydän- ja verisuonisairauksien lääkkeet | Atenololi | Beetasalpaaja; rytmihäiriöt, angiina, migreeni | 0,005 | 0,001 | |
| | Betsafibraatti | Kolesterolilääke | 0,005 | 0,001 | |
| | Bisoprololi | Verenpainelääke | 0,01 | 0,001 | |
| | Furosemidi | Nesteenpoistolääke, verenpainelääke | 0,05 | 0,01 | |
| | Losartaani | Verenpainelääke | 0,005 | 0,002 | |
| | Metoprololi | Verenpainelääke | 0,005 | 0,001 | |
| | Propanololi | Beetasalpaaja; rytmihäiriöt, paniikkihäiriöt | 0,005 | 0,001 | |
| | Ramipriili | Verenpainelääke | 0,005 | 0,001 | |
| | Sotaloli | Beetasalpaaja; verenkierto- ja sydäntaudit | 0,01 | 0,001 | |
| G – Sukupuoli- ja virtsaelinten sairauksien lääkkeet | Naprokseeni | Tulehduskipulääke | 0,01 | 0,005 | |
| J – Systemisesti vaikuttavat infektio lääkkeet | Siprofloksasiini | Antibiootti | 0,05 | 0,01 | X |
| | Klaritromysiini | Antibiootti | 0,01 | 0,005 | |
| | Erytromysiini | Antibiootti | 0,25 | 0,005 | |
| | Flukonatsoli | Sienilääke | 0,005 | 0,005 | X |
| | Ketokonatsoli | Sienilääke | 0,005 | 0,001 | |
| | Sulfadiatsiini | Antibiootti | 0,01 | 0,001 | |
| | Sulfametoksatsoli | Antibiootti | 0,01 | 0,001 | X |
| | Trimetopriimi | Antibiootti | 0,001 | 0,001 | X |
| L – Syöpälääkkeet ja immuunivasteen muuntajat | Metotreksaatti | Syöpälääke | 0,01 | 0,001 | |
| M – Tuki- ja liikuntaelinten sairauksien lääkkeet | Diklofenaakki | Tulehduskipulääke | 0,005 | 0,001 | |
| | Ibuprofeeni | Tulehduskipulääke | 0,05 | 0,01 | |
| N – Hermostoon vaikuttavat lääkkeet | Karbamatsepiini | Epilepsia- ja mielialalääke | 0,005 | 0,001 | |
| | Sitalopraami | Masennuslääke | 0,01 | 0,001 | |
| | Parasetamoli | Kipulääke | 0,02 | 0,001 | |
| | Oksatsepaami* | Rauhoittava | 0,01 | - | |
| | Primidoni | Epilepsialääke | 0,005 | 0,001 | |
| | Ketiapiini | Psykoosilääke | 0,005 | - | |
| | Sertraliini ja nortsertraliini | Masennuslääke | 0,005 | 0,001 | |
| | Tramadoli | Kipulääke | 0,005 | 0,001 | |
| | Tsolpideemi* | Unilääke | 0,01 | - | |
| | Venlafaksiini | Masennuslääke | 0,005 | 0,001 | X |
| Q – Eläinlääkkeet | Klopidoli* | Kokkidiostaatti | 0,01 | - | |
| | Krotamitoni* | Syyhy- ja punkkien aiheuttamat infektiot | 0,01 | - | |
| R – Hengityselinten sairauksien lääkkeet | Klenbuteroli | Astmalääke | 0,005 | 0,001 | |
| | Salmeteroli | Astmalääke | 0,005 | 0,001 | |
| V – Muut | Diatritsoaatti | Varjoaine | 0,02 | 0,005 | |
| | Iopamidoli | Varjoaine | 0,02 | 0,001 | |

Tutkitut lääkeaineet

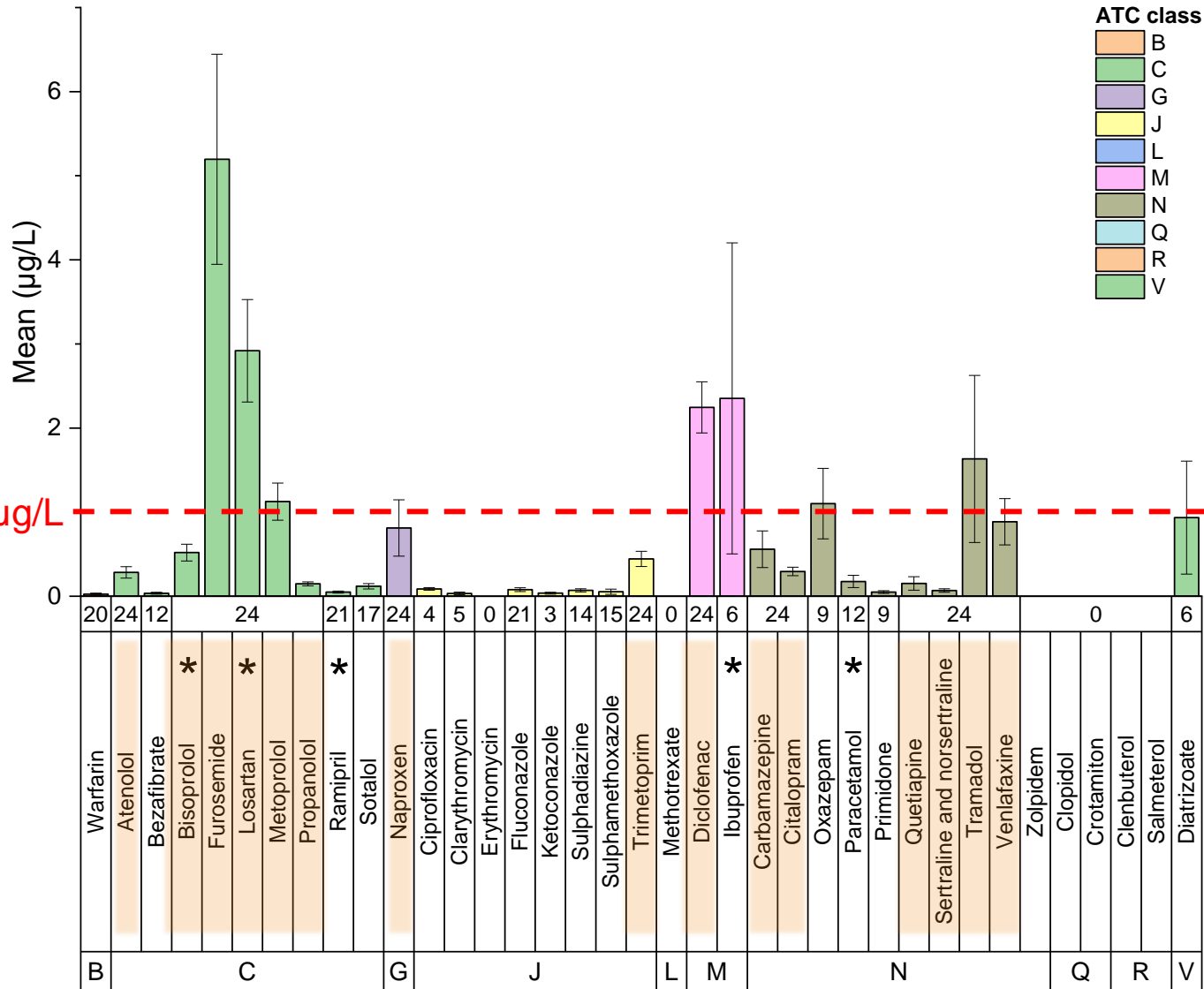
- Jätevedet: 38 lääkeainetta
 - Näistä neljä (*) analysoitiin vain Anttolan, Ristiinan ja Suomenniemen puhdistamonäytteistä
- Liete: 33 lääkeainetta

Lääkeaineet jätevedenpuhdistamoilla

- HPLC/MS/MS-analyysit Eurofins Environment Testing Finland Oy (EPA 1694)
- Tuloksena **pitoisuuksien keskiarvot** (95% luottamusväli)
 - Määrittäjäraja (LOQ) pienemmät pitoisuudet eivät sisälly keskiarvoihin
 - Mukana myös Pihlajaniemeltä elokuussa 2021 ilman viipymän huomiointia kerätyt näytteet
- **Poistotehot** (95% luottamusväli) laskettiin vastaavasti kuin VVY:n raportissa nro 70 [1]
 - Erikseen kullekin jätevesinäyteparille (tuleva ja lähtevä jätevesi), kun pitoisuus tulevassa jätevedessä >LOQ
 - Määrittäjäraja (LOQ) pienemmät lähtevän jäteveden pitoisuudet → 50% LOQ

[1] Vieno ja Arjonen, 2020: Uudet haitalliset aineet suomalaisilla jätevedenpuhdistamoilla. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 70.

Lähtevä jätevesi – Kaikki puhdistamot



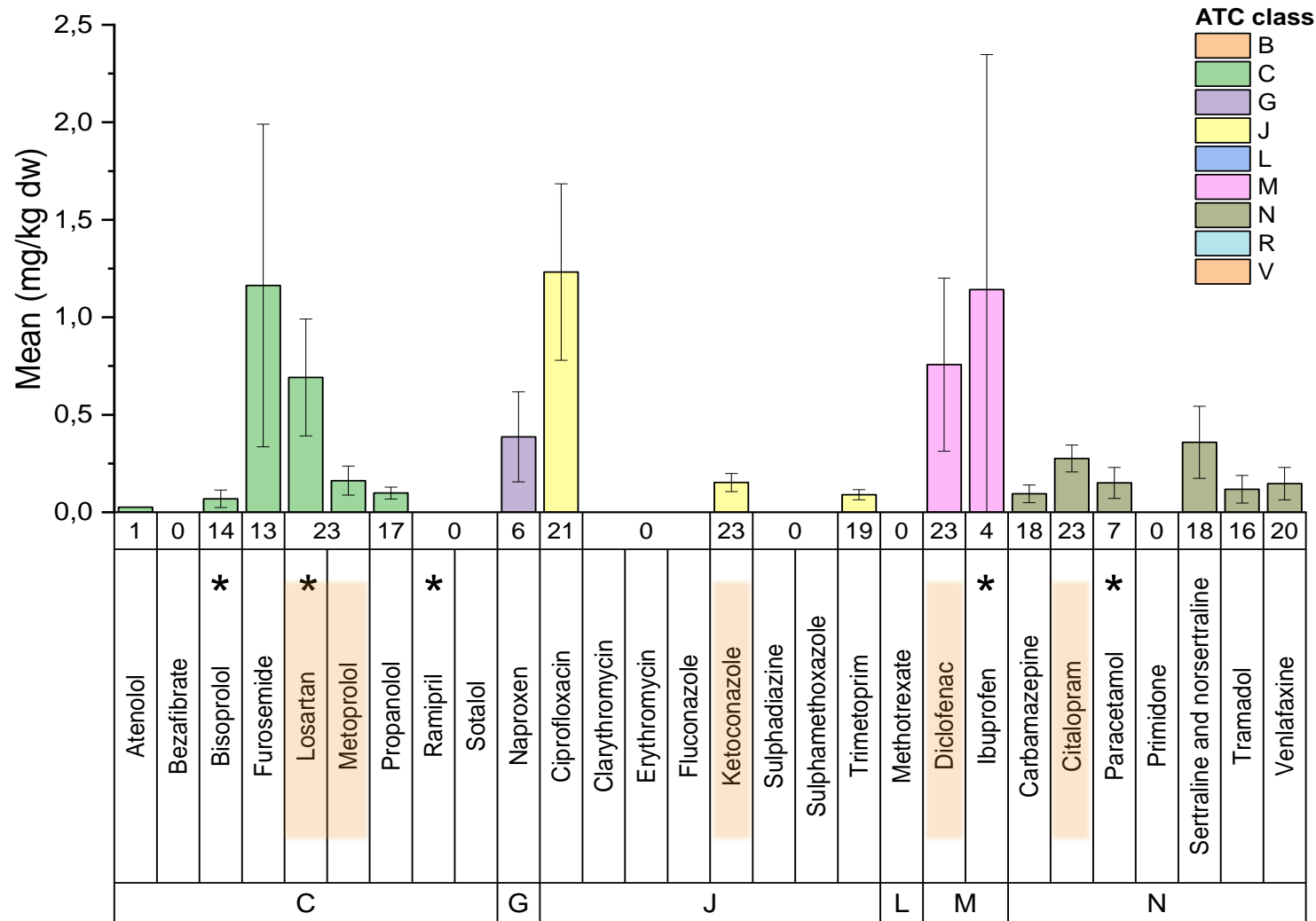
- Keskiarvo ± 95 % luottamusväli
- Vain määritysrajaa (LOQ) suuremmat pitoisuudet mukana
- Tutkituista lääkeaineista 15 havaittiin yli määritysrajojen kaikissa lähtevän jäteveden näytteissä

→ >1 µg/L: 5 lääkeainetta

- Furosemidi
- Losartaani
- Diklofenaakki
- Tramadoli
- Metoprololi

* 10 kulutetuinta lääkeainetta Suomessa (Fimea ja Kela: Suomen lääketilasto 2020)

Jätevesiliete – Kaikki puhdistamot



- Keskiarvo \pm 95 % luottamusväli
- Määritysrajat vaihtelivat näytteiden välillä
- Myös lietteiden tyypit vaihtelivat puhdistamosta riippuen
- Tutkituista lääkeaineista 5 havaittiin yli määritysrajojen kaikissa lietenäytteissä
 - Diklofenaakki
 - Losartaani
 - Sitalopraami
 - Metoprololi
 - Ketokonatsoli

* 10 kulutetuinta lääkeainetta Suomessa (Fimea ja Kela: Suomen lääketilasto 2020)

Poistotehojen perusteella järviympäristölle ”turvalliset” ja huolta herättävät lääkeaineet

| Poistuvat tehokkaasti (>80%) jätevedestä | Poistuvat heikosti (<50 %) jätevedestä |
|---|---|
| Ibuprofeeni | Diklofenaakki |
| Ketiapiini | Flukonatsoli * |
| Ketokonatsoli | Karbamatsepiini |
| Parasetamoli | Propranololi |
| Sertraliini ja norsertraliini | Sitalopraami |
| Siprofloksasiini | Tramadoli |
| Sulfadiatsiini | Trimetopriimi * |
| Sulfametoksatsoli | Venlafaksiini * |

* EU:n tarkkailulistalla (2020/1161)

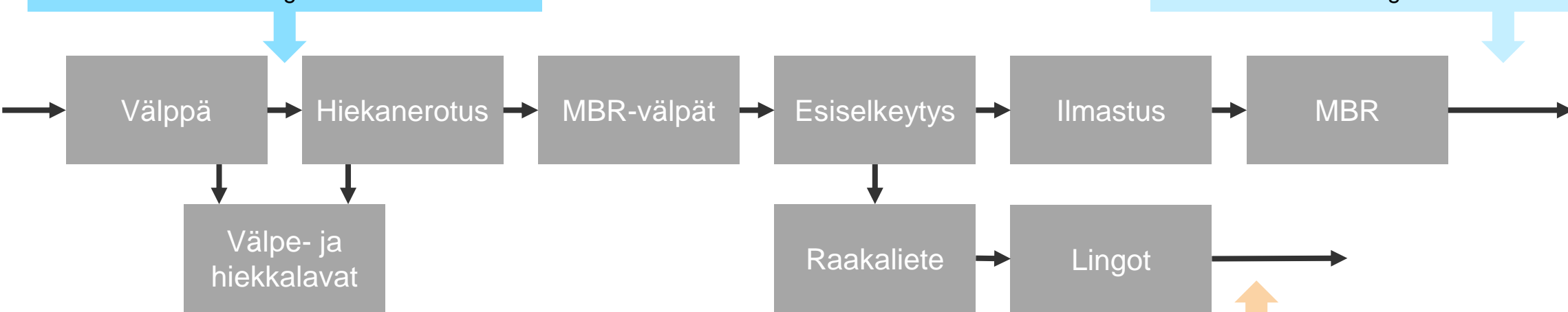
**Tehokkaammat
käsittelymenetelmät,
kohdepoistot tai lääkeaineiden
kehitys kohti helpommin
hajoavia yhdisteitä?**

- Virtaamatiedot puhdistamoilta tulevalle ja lähtevälle jätevedelle sekä lähtevälle lietteelle
- Keskiarvoiset lääkeainepitoisuudet suhteutettiin näytteenottojakson keskiarvovirtaamiin
 - Lieteikää (3–24 vrk) ei huomioitu näytteenotossa, joten lietenäytteet eivät edusta ajallisesti tulovirtaamaa
- Lähtevän veden ja lietteen sisältämät lääkeainemäärät suhteutettiin tulevan veden lääkeainemääriin

Lääkeainekuormitus – Metsä-Sairila, Mikkeli

| | |
|----------------------------|-------|
| Diklofenaakki: 19 917 mg/d | 100 % |
| Losartaani: 23 737 mg/d | 100 % |
| Sitalopraami: 2 919 mg/d | 100 % |
| Metoprololi: 6 903 mg/d | 100 % |
| Ketokonatsoli: 2 401 mg/d | 100 % |

| | |
|----------------------------|--------|
| Diklofenaakki: 17 794 mg/d | 89,3 % |
| Losartaani: 7 513 mg/d | 31,7 % |
| Sitalopraami: 1 864 mg/d | 63,9 % |
| Metoprololi: 5 197 mg/d | 75,3 % |
| Ketokonatsoli: ~42 mg/d | ~1,8 % |



Muut reitit, hajoaminen, muuntuminen tai virhelähteet:

| | |
|--------------------------|--------|
| Diklofenaakki: 1333 mg/d | 6,7 % |
| Losartaani: 15 394 mg/d | 64,9 % |
| Sitalopraami: 572 mg/d | 19,6 % |
| Metoprololi: 1470 mg/d | 21,3 % |
| Ketokonatsoli: 2098 mg/d | 87,4 % |

| | |
|-------------------------|--------|
| Diklofenaakki: 789 mg/d | 4,0 % |
| Losartaani: 830 mg/d | 3,5 % |
| Sitalopraami: 483 mg/d | 16,5 % |
| Metoprololi: 235 mg/d | 3,4 % |
| Ketokonatsoli: 261 mg/d | 10,9 % |

Yhteenveto – lääkeaineet

- Lääkeaineiden poistotehot vaihtelevat jätevedenpuhdistamoiden välillä
- Heikosti poistuvia yhdisteitä erityisesti sydän- ja verisuonitautien lääkkeissä, infektiolääkkeissä, tulehduskipulääkkeissä ja hermostoon vaikuttavissa lääkkeissä
- Tiettyjen lääkeaineiden osalta kohdepoistomenetelmiä voisi hyödyntää esim. sairaaloilla, joiden jätevedet sisältävät suurempia pitoisuuksia tiettyjä lääkeaineita [1]
 - Esimerkiksi varjoaineena käytetty diatrISOaatti

[1] Salmi ym. 2023: Sairaalajäteveden erilliskäsittely lääkeainepäästöjen hallinnassa. Dosis 1/2023 (39).

Jatkotutkimuskohteita?

- **Valtaosa mikromuoveista ja osa lääkeaineista siirtyy jätevedestä lietteeseen**
 - **Lietteenkäsittelymenetelmät ravinteiden kierrätyksen mahdollistamiseksi**
 - **Testattiin myös mikromuovien poistotehoa Nanopar Oy:n infrapunakuivauksella**
 - Kuivaus muutti lietteen koostumusta siten, että esikäsittelymenetelmä ei toiminut yhtä tehokkaasti ja analyysiin voitiin sisällyttää hyvin pieni osanäyte
 - Muutaman näytteen perusteella **mikromuovipitoisuudet olivat 72–86 % pienempiä käsitellyissä kuin käsittelemättömissä lietenäytteissä**, mutta tulokset vain suuntaa-antavia



KIITOS!

Mirka Viitala, tutkija

LUT-yliopisto, Erotustekniikan osasto

mirka.viitala@lut.fi, +358 50 434 1057



@MirkaViitala

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto