

Martta Heinonen

**POLYSYKLISET AROMAATTISET
HIILIVEDYT HULEVESISSÄ –
PÄÄSTÖLÄHTEET, ESIINTYMINEN JA
HALLINTA**

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: Marja Palmroth
Toukokuu 2021

TIIVISTELMÄ

Martta Heinonen: Polysykliset aromaattiset hiilivedyt hulevesissä – päästölähteet, esiintyminen ja hallinta
Polycyclic aromatic hydrocarbons in stormwater – sources, presence and management
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-ohjelma, ympäristö- ja energiatekniikka
Toukokuu 2021

Hulevesillä tarkoitetaan rakennetuille pinnoille kertyviä sade- ja sulamisvesiä, ja niiden hallinta on tärkeä osa kaupunkiturvallisuuden laajempaa kokonaisuutta. Tässä kirjallisuustutkimuksena toteutettavassa kandidaatintyössä tutkitaan polysyklisten aromaattisten hiilivetyjen (engl. polycyclic aromatic hydrocarbons) eli PAH-yhdisteiden esiintymistä hulevesissä. Esiintyvyyden lisäksi työssä tarkastellaan PAH-yhdisteiden päästölähteitä, PAH-yhdisteiden aiheuttamia vaikutuksia ihmisiin ja ympäristöön, sekä keinoja hulevesien PAH-yhdistekuormituksen minimointiin ja hallintaan.

Ihmisiin kohdistuvat PAH-yhdisteiden haittavaikutukset liittyvät pääsääntöisesti PAH-yhdisteiden karsinogeenisuuteen, mikä liittyy niiden hajoamisreaktioihin soluissa. Kasveissa PAH-yhdisteiden on huomattu hidastavan kasvua, vaikuttaen laskevasti muun muassa yhteyttämiseen osallistuvien väriaineiden määrään. PAH-yhdisteiden on lisäksi havaittu olevan ympäristössä kertyviä, mikä voi saada aikaan niiden kertymisen ravintoketjuissa.

PAH-yhdisteet voivat päätyä hulevesiin monista eri päästölähteistä. PAH-yhdisteitä muodostuu globaalisti suuria määriä myös luonnollisissa prosesseissa, kuten metsäpalojen ja vulkanismin yhteydessä, mutta hulevesiin päätyneet PAH-yhdisteet ovat pääsääntöisesti peräisin ihmisen toiminnasta. Ihmistoiminnasta aiheutuvia PAH-yhdisteiden päästölähteitä ovat esimerkiksi liikenne, energiantuotanto ja erilaisten raakaöljypohjaisten materiaalien kuluminen.

PAH-yhdisteiden esiintyminen hulevesissä on yleistä, mutta havaittavat PAH-yhdistepitoisuudet riippuvat tutkittavan hulevesinäytteen valuma-alueen ominaisuuksista. Tässä tutkielmassa tarkasteltiin hulevesien PAH-yhdistepitoisuuksia neljästä erilaisesta kohteesta, joiden ympäristöt koostuivat taajama- ja teollisuusalueesta, pientaloalueesta, tiheästä esikaupunkialueesta ja erittäin tiheästä kaupunkialueesta. Tarkastelukohteista havaittuja PAH-yhdistepitoisuuksia verrattiin muun muassa raja-arvoon, jonka Tukholman lääni on asettanut hulevesien maksimibentso(a)pyreenipitoisuudelle, edustamaan kaikkia PAH-yhdisteitä. Raja-arvo ylittyi jokaisessa tarkastelukohteessa, mikä kertoo laaja-alaisista puutteista hulevesien käsittelyssä.

Hulevesiin kohdistuvaa PAH-yhdistekuormitusta voidaan minimoida monin eri tavoin, kuten ajoneuvojen käyttövoimiin vaikuttamalla. Keinon tehokkuus perustuu siihen, että esimerkiksi sähköautoissa ei tapahdu lainkaan hiilivetyjen palamista, jolloin myöskään PAH-yhdisteitä ei muodostu. Myös erilaiset päästöjenhallintaratkaisut on havaittu tehokkaiksi keinoiksi minimoida hulevesiin päätyvien PAH-yhdisteiden määrää. Esimerkiksi eräässä hiilivoimalassa tehdystä tutkimuksessa voimalan PAH-yhdistepäästöt vähenivät päästöjenhallintalaitteiston avulla jopa 99 %. Muita sovelluksia päästöjenhallintaan ovat esimerkiksi ajoneuvojen katalyysaattorit ja palamisen tehostaminen kotitalouksien pienpoltossa.

Toisaalta hulevesiin päätyneitä PAH-yhdistekuormaa on syytä hallita ympäristön PAH-yhdistekuormituksen minimoimiseksi. Koska vesiympäristössä PAH-yhdisteet esiintyvät pääsääntöisesti orgaaniseen kiinteään ainekseen sitoutuneena, poistavat erilaiset suodatusratkaisut PAH-yhdisteitä hulevesistä erityisen tehokkaasti. Eräässä tutkimuksessa suodatusjärjestelmän aikaansaama PAH-yhdisteiden poistotehokkuus oli jopa 90 %. Toisaalta hulevesien sisältämiä PAH-yhdistepitoisuuksia voidaan vähentää myös esimerkiksi hulevesialtaiden avulla, joiden pohjalle huleveden sisältämä kiintoainelaseutuu ja tällöin kiintoainekseen sitoutuneet PAH-yhdisteet eivät enää kulkeudu eteenpäin ympäristössä.

Avainsanat: Polysykliset aromaattiset hiilivedyt, hulevesi, hulevesien käsittely, huuhtoutuminen, laskeuma

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. PAH-YHDISTEET	3
2.1 PAH-yhdisteiden muodostuminen	3
2.2 PAH-yhdisteiden ominaisuudet	3
2.3 PAH-yhdisteiden vaikutukset.....	6
3. PAH-YHDISTEET HULEVESISSÄ.....	9
3.1 PAH-yhdisteiden päätyminen hulevesiin	9
3.2 Päästölähteet.....	10
3.2.1 Liikennepolttoaineet.....	11
3.2.2 Energiantuotanto ja teollisuus.....	13
3.2.3 Muut päästölähteet	14
3.3 Esiintyvyys	15
4. HULEVESIEN PAH-YHDISTE KUORMITUKSEN MINIMOINTI JA HALLINTA	19
4.1 Hulevesien PAH-kuormituksen minimointi.....	19
4.2 Hulevesien PAH-kuormituksen hallinta	20
4.2.1 Hulevesien PAH-kuormituksen hallintakeinoja.....	20
4.2.2 Huomioitavaa hallintaratkaisuja suunniteltaessa	22
5. JOHTOPÄÄTÖKSET	24
LÄHTEET	25

1. JOHDANTO

Hulevesillä tarkoitetaan rakennetuille alueille kertyviä vesiä, jotka voivat olla peräisin sadevedestä (Park 2007), tai lumen ja jään sulamisesta. Muodostuvien hulevesien määrään tietyllä alueella vaikuttaa erityisesti alueelle ominainen sadanta, sekä läpäisemättömän pinnan osuus alueella. (Valtanen et al. 2014)

Hulevesien hallinta on tärkeä osa kaupunkiturvallisuuden laajempaa kokonaisuutta, jolla tässä kandidaatintyössä tarkoitetaan kaupunkiympäristössä esiintyvien, sekä ihmisiin että ympäristöön kohdistuvien vaarojen ehkäisemistä. Suuret hulevesimäärät voivat kaupungeissa aiheuttaa esimerkiksi tulvia ja vesivahinkoja, vahingoittaen sekä ihmisiä että omaisuutta (Borba et al. 2016). Tulevaisuudessa hulevesien hallinta tulee entistä oleellisemmaksi etenevän ilmastomuutoksen saadessa sademäärät jakautumaan aiempaa epätasaisemmin, sekä alueellisesti että ajallisesti (Hoegh-Guldberg et al. 2018, s.191-196). Hulevesimäärien voidaan tulevaisuudessa odottaa kasvavan myös maailmanlaajuisesti voimistuvan kaupungistumisilmiön takia, jonka myötä yhä suurempia maa-alueita muuttuu ihmistoiminnan vaikutuksesta vettä läpäisemättömiksi (Michael & Judy 2001, s.335).

Hulevesien suurten määrien lisäksi myös niiden sisältämät haitta-aineet aiheuttavat riskejä. Haitta-aineiksi tässä kandidaatintyössä määritellään kuuluvaksi sellaiset ihmisen toiminnasta ympäristöön levinneet aineet, joilla on haitallisia vaikutuksia eläviin organismeihin (Rennie & Law 2016, s.196). Hulevesissä esiintyvät haitta-aineet voivat olla esimerkiksi hiilivetyjä, raskasmetalleja tai torjunta-aineita (Zgheib et al. 2012), ja ne voivat olla peräisin esimerkiksi energiantuotannosta, liikenteestä tai maatalousmailta (Rule et al. 2006).

Haitta-ainepitoisuudet ovat usein korkeita esimerkiksi teollisuusalueiden hulevesissä, kun monia merkittäviä päästölähteitä on asettuneena lähelle toisiaan. Hulevesien haitta-ainekuorma jakautuu aiempaa vahvemmin tietyille alueille myös kaupungistumisilmiön takia, asutuksen, palveluiden ja liikenteen keskittyessä tiheille kaupunkialueille. (Zgheib et al. 2012) Haitta-aineiden haitallisia vaikutuksia saatetaan havaita jo hulevesien kertymisalueilla, mutta usein niiden vaikutukset huomataan vasta maaperässä tai vesistössä, johon hulevedet laskevat ja johon haitta-aineet voivat kerääntyä (Fatoki et al. 2009).

Tässä kandidaatintyössä hulevesien sisältämistä tyypillisistä haitta-aineista keskitytään polysyklisiin aromaattisiin hiilivetyihin (engl. polycyclic aromatic hydrocarbons) eli PAH-yhdisteisiin. Koska hulevedet ovat yksi vesiympäristöjen merkittävimmistä PAH-yhdisteiden lähteistä (Bandowe et al. 2014), on hulevesien laadunhallinnalla iso merkitys vesistöjen PAH-yhdistekuormituksen minimoimisessa. Erityisen kiinnostavaa PAH-yhdisteiden tutkimisesta tekee niiden yleisyys (Zgheib et al. 2012) ja haitallisuus (Fatoki et al. 2009).

Tavoitteena tässä opinnäytetyössä on selvittää, millaista PAH-yhdistekuormitusta hulevesiin kohdistuu ja mistä hulevesiin päätyvät PAH-yhdisteet ovat tyypillisimmin peräisin. Lisäksi työssä tutkitaan, millaisia vaikutuksia hulevesien sisältämillä PAH-yhdisteillä voi olla ihmisiin ja ympäristöön, ja myös erilaisia ratkaisuja hulevesien PAH-yhdistekuormituksen hallintaan tarkastellaan.

Tämä kandidaatintyö toteutetaan kirjallisuustutkimuksena. Työn 2. luvussa tutkitaan PAH-yhdisteitä kemiallisina yhdisteinä ja tarkastellaan, millaisia vaikutuksia niillä on ympäristössä ja ihmisissä. Seuraavaksi luvussa 3 selvitetään, miten PAH-yhdisteitä päätyy hulevesiin ja millaisissa pitoisuuksissa niitä hulevesissä esiintyy. Luvussa 4 tarkastellaan yhteiskuntien mahdollisuuksia minimoida hulevesien PAH-yhdistekuormitusta, ja toisaalta myös hallita PAH-yhdisteiden leviämistä hulevesien mukana ympäristöön. Luvussa 5 esitellään työn johtopäätökset.

2. PAH-YHDISTEET

Tämän luvun ensimmäisessä alaluvussa tarkastellaan PAH-yhdisteiden muodostumista ja toisessa alaluvussa tutkitaan PAH-yhdisteiden ominaisuuksia. Kolmas alaluku puolestaan pyrkii vastaamaan tutkimuskysymykseen siitä, millaisia vaikutuksia PAH-yhdisteet kohdistavat ihmisiin ja ympäristöön.

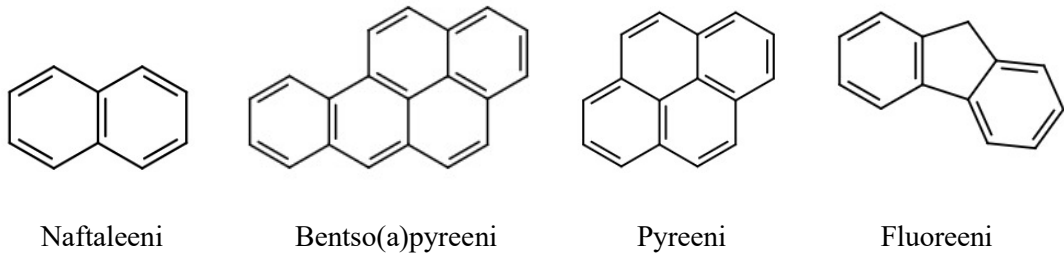
2.1 PAH-yhdisteiden muodostuminen

PAH-yhdisteiden syntyperän mukaan ne voidaan jakaa petro- ja pyrogeenisiin PAH-yhdisteisiin. Petrogeenisia PAH-yhdisteitä esiintyy esimerkiksi raakaöljyssä ja sen erilaisissa jalosteissa, kuten asfaltissa ja dieselöljyssä. Petrogeeniset PAH-yhdisteet ovat muodostuneet pitkän ajan kuluessa, öljyn syntyprosessin yhteydessä (Zakaria et al. 2002).

Pyrogeeniset PAH-yhdisteet sen sijaan muodostuvat orgaanisten yhdisteiden, kuten puun, kivihillen tai liikennepolttoaineiden epätäydellisen palamisen yhteydessä. Erityisesti PAH-yhdisteitä syntyy palamisen ohessa tapahtuvassa pyrolyysissä (Mastral et al. 1996), jossa poltettava aines hajoaa kuumentamisen seurauksena ilman happea (Park & Allaby 2013). Pyrogeenisissa prosesseissa syntyneiden PAH-yhdisteiden kokojaumat vaihtelevat muun muassa palavan orgaanisen materiaalin mukaan (Schmidt et al. 2018), mutta tyypillisesti pyrogeenisissa prosesseissa muodostuu kooltaan suurempia PAH-yhdisteitä kuin petrogeenisissa prosesseissa. (Neff et al. 2005).

2.2 PAH-yhdisteiden ominaisuudet

PAH-yhdisteet koostuvat kahdesta tai useammasta yhteen liittyneestä bentseenirenkaasta (Kuva 1). Bentseenirengas (C_6H_6) puolestaan on rengasrakenteinen hiilivety, jossa hiiliatomit ovat liittyneet toisiinsa σ -sidoksin sekä delokalisoitunein π -sidoksin. PAH-yhdisteiden sisältäessä alkuaineista ainoastaan hiiltä ja vetyä, lukeutuvat ne poollittomiin yhdisteisiin. (Zumdahl & DeCoste 2012, s.1031-1033)



Kuva 1. Esimerkkejä eräistä usein ympäristössä havaittavista PAH-yhdisteistä.

Poolittomuus tekee PAH-yhdisteistä rasvaliukoisia ja niiden pääsääntöisesti heikko vesiliukoisuus selittyykin osittain sillä, että vesi tätä vastoin on poolinen yhdiste (Fatoki et al. 2009). Kuitenkin myös esimerkiksi PAH-yhdisteen koolla on vaikutusta sen vesiliukoisuuteen. Pienin PAH-yhdiste naftaleeni (Zumdahl & DeCoste 2012, s.1033), voi liueta veteen joissain määrin, mutta kuten Taulukosta 1 nähdään, laskee PAH-yhdisteiden vesiliukoisuus nopeasti bentseenirenkaiden lukumäärän lisääntyessä.

Taulukko 1. PAH-yhdisteiden kertymiseen ja kulkeutumiseen liittyviä ominaisuuksia.

PAH-yhdiste	Bentseeni- renkaiden lukumäärä	Molekyyli- massa (a)	Vesiliukoi- suus [mg/l, 25 °C] (b)	Log K _{ow} (a)	K _d (a)
Naftaleeni	2	128,2	31,6	3,32	21
Fluoreeni	2	166,2	1,8	4,23	226
Fenantreeni	3	178,2	1,3	4,60	266
Pyreeni	4	202,2	0,14	5,20	1060
Bentso(a)antraseeni	4	228,3	0,01	5,66	2840
Kryseeni	4	228,3	0,003	5,80	3750
Bentso(a)pyreeni	5	252,3	<0,001	6,20	8280

Taulukon tiedot lähteistä (a) Sverdrup et al. 2002 ja (b) Monaco et al. 2017.

PAH-yhdisteiden käyttäytymistä ympäristössä voidaan arvioida myös yhdistekohtaisten oktanolijakautumiskertoimien ($\text{Log } K_{ow}$) ja maa-vesi-jakautumiskertoimien (K_d) avulla (Taulukko 1). Oktanolijakautumiskertoimella kuvataan yhdisteen rasvaliukoisuutta ja kertyvyyttä siten, että mitä suuremman $\text{Log } K_{ow}$ -arvon yhdiste saa, sitä rasvaliukoisempi ja kertyvämpi se on. Maa-vesi-jakautumiskerroin puolestaan kertoo yhdisteen jakautumisesta maa-ainekseen ja veden välillä. Mitä suurempi yhdisteelle arvioitu K_d -arvo on, sitä todennäköisemmin yhdiste pyrkii maaperässä pidättymään maa-ainekseen, jolloin se ei maaperässä esiinny helposti liukenevassa ja kulkeutuvassa muodossa. Jakautumiskertoimien avulla voidaan vertailla ominaisuuksia eri yhdisteiden välillä, mutta arvoja tarkastellessa on hyvä huomioida jakautumisen riippuvan myös ympäristön olosuhteista. (Reinikainen 2007, s.39)

Ilmakehässä PAH-yhdisteet voivat esiintyä sekä kaasumuodossa että ilmakehän partikkeleihin, kuten nokihiukkasiin, sitoutuneena (Mannio et al. 2011, s.34). Pienempien PAH-yhdisteiden, kuten naftaleenin ja fenantreenin, on havaittu esiintyvän pääsääntöisesti kaasufaasissa, kun taas yli kolme bentseenirengasta sisältäviä PAH-yhdisteitä, kuten pyreeniä ja bentso(a)pyreeniä, havaitaan yleisimmin partikkelifaasissa (Benner et al. 1989). Vedessä PAH-yhdisteet sen sijaan, veteen varsin niukkaliukoisina yhdisteinä, esiintyvät pääsääntöisesti orgaaniseen ainekseen sitoutuneina (Taulukko 1). PAH-yhdisteiden sitoutuminen kiinteään ainekseen on havaittu myös esimerkiksi Inha et al. (2013) suorittamassa, maantiehulevesiä käsittelevässä selvityksessä. Kun maantiehulevesinäytteenä suodatettiin laboratoriossa kiintoainees pois, havaittiin näytteen PAH-yhdistekonsentraatiossa yli 80 % vähenemä. Ympäristössä PAH-yhdisteen jakautumiseen eri faasien välillä vaikuttavat erityisesti yhdisteeseen liittyvät kemialliset ominaisuudet, mutta myös ympäristön ominaisuuksien, kuten lämpötilan (Sánchez et al. 2013) ja ilman kosteuden (Mannio et al. 2011, s.34), on havaittu vaikuttavan asiaan. Esimerkiksi säätilan viilentyessä on PAH-yhdisteiden absorboitumisen kiinteään aineeseen havaittu lisääntyvän (Lv et al. 2015).

PAH-yhdisteet voivat hajota ympäristössä biohajoamisen kautta, mutta johtuen osittain niiden taipumuksesta sitoutua orgaaniseen maa-ainekseen, ovat monet PAH-yhdisteet ympäristössä myös melko pysyviä ja heikosti hajoavia yhdisteitä. Hajoamistehokkuudessa on havaittu eroja eri PAH-yhdisteiden välillä, ja esimerkiksi Crampon et al. (2014) suorittamassa tutkimuksessa fenantreenin hajoaminen maaperässä havaittiin keskimäärin noin kaksi kertaa pyreenin hajoamista nopeammaksi. Yleensä PAH-yhdisteen biohajoaminen on sitä tehokkaampaa, mitä vähemmän bentseenirenkaita se sisältää. Kuiten-

kin muutkin yhdisteeseen liittyvät ominaisuudet, kuten PAH-yhdisteen sisältämien bentseenirenkaiden tapa liittyä toisiinsa, vaikuttavat sen taipumukseen biohajota (Arellano-Leyva et al. 2017). PAH-yhdisteen ominaisuuksien lisäksi myös ympäristön olosuhteilla, kuten maaperän kosteudella ja pH:lla on huomattu olevan vaikutusta PAH-yhdisteiden biohajoamiseen (Juhasz et al. 2014).

Biohajoamisen lisäksi PAH-yhdisteet voivat hajota ympäristössä fotolyysin, eli auringon valon vaikutuksesta aiheutuvan fysikaalisen hajoamisen seurauksena. Fotolyysia esiintyy paikoissa, joihin auringon säteily ulottuu, kuten ilmakehässä ja veden pintaosissa. Kuten biohajoamisen, myös fotolyysin tehokkuus riippuu ympäristön ominaisuuksista. Esimerkiksi pohjoisella pallonpuoliskolla PAH-yhdisteiden hajoaminen fotolyysin vaikutuksesta vähenee talvisin, mutta lisääntyy kesäisin valoisen ajan lisääntyessä ja auringon säteilyn voimistuessa. (Lv et al. 2015)

2.3 PAH-yhdisteiden vaikutukset

Ihmisiin kuten muihinkin elollisiin organismeihin PAH-yhdisteet voivat vaikuttaa sekä ulkoisen että sisäisen altistumisen kautta. Ulkoinen altistuminen voi aiheutua esimerkiksi ihmisen ollessa suorassa ihokontaktissa maaöljyn, noen tai PAH-yhdisteillä pilaantuneen maaperän kanssa. Sisäisesti ihminen voi altistua hengittäessään PAH-yhdisteillä saastunutta ilmaa tai tupakansavua, sekä nauttiessaan PAH-yhdisteillä kontaminoitunutta ruokaa tai juomaa. (Suman et al. 2016)

PAH-yhdisteiden haitallisuus liittyy niiden molekyyliarakenteiden monimutkaisuuteen. Eläinsoluissa tapahtuvissa PAH-yhdisteiden hajotusreaktioissa syntyy metaboliatuotteina dioliepoksiedeja, jotka voivat sitoutua DNA-ketjussa kriittisiin kohtiin. Aiheuttamalla näin muutoksia eläimen DNA-rakenteessa, voi altistuminen PAH-yhdisteille saada aikaan mutageenisia ja karsinogeenisiä vaikutuksia. Pääsääntöisesti PAH-yhdisteiden karsinogeenisuuden on havaittu kasvavan bentseenirenkaiden määrän noustessa, (Boström et al. 2002) mutta toisaalta akuutin toksisuuden on havaittu olevan pienempien PAH-yhdisteiden, kuten naftaleenin, tapauksessa merkittävä (Holloway 2017, s.23-24). Lisäksi esimerkiksi riskin lapsen kognitiivisen kehityksen häiriöille on havaittu kasvavan sikiön raskausaikaisen PAH-yhdisteille altistumisen myötä (Jedrychowski et al. 2015).

PAH-yhdisteet ovat pääsääntöisesti rasvaliukoisia (Taulukko 1) ja tästä syystä niillä on taipumus kertyä eliöiden rasvapitoisiin kudoksiin, kuten munuaisiin ja maksaan (Fatoki et al. 2009). Täten etenkin ihmiset ja muut ravintoketjujen loppupäähän asettuvat eläimet

voivat altistua PAH-yhdisteille myös ravinnon kautta. PAH-yhdisteiden kertymistä erityisesti kaloihin on tutkittu paljon ja ilmiön on havaittu aiheuttavan myös ihmisille terveydellisen riskin, sillä kontaminoituneita kaloja ravintonaan käyttävät ihmiset altistuvat kaloihin kertyneille PAH-yhdisteille. Tästä syystä esimerkiksi Suomen lainsäädäntöön on asetettu raja-arvo kalojen suurimmalle sallitulle PAH-yhdistepitoisuudelle. Tässä raja-arvossa bentso(a)pyreenipitoisuus edustaa kaikkia PAH-yhdisteitä, ja asetuksen mukaan kalat saavat sisältää bentso(a)pyreeniä enintään 5,0 µg/kg (Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 2006/1022). Euroopan Unioni puolestaan on asettanut ravintona käytettävien kalojen sisältämien PAH-yhdisteiden enimmäispitoisuudelle raja-arvon, jonka mukaan savustettukin kala saa sisältää bentso(a)pyreeniä maksimissaan 5,0 µg/kg (Komission Asetus (EY) N:o 1881/2006).

Vaikka PAH-yhdisteitä havaitaan suuressa osassa tutkimuksissa analysoitavista kalänäytteistä, alittavat kalojen sisältämät PAH-yhdisteet pääsääntöisesti niille asetetut raja-arvot (Bandowe et al. 2014; Johnson et al. 2015; Ranjbar et al. 2020). Pitoisuuksien kuitenkin havaitaan olevan korkeampia sellaisissa ympäristöissä, joiden läheisyyteen on sijoittunut merkittäviä PAH-yhdisteiden päästölähteitä (Johnson et al. 2015). Tästä syystä voidaan kalojen PAH-yhdistepitoisuuksien valvomisen ajatella olevan tärkeää sellaisilla vesistöalueilla, joiden läheisyyteen on asettunut tunnistettuja PAH-yhdisteiden päästölähteitä.

Pretorius et al. (2018) tutkivat PAH-yhdisteiden kertymistä eräisiin yrttikasveihin, jotka kasvoivat PAH-yhdisteitä sisältävässä maaperässä. Tutkimuksessa maaperän PAH-yhdistepitoisuus pysyi kahden vuoden tarkastelujakson ajan melko tasaisena, mutta tarkasteltavien kasvien PAH-yhdistekonsentraatioiden havaittiin kasvavan ensimmäisen ja toisen tarkasteluvuoden välillä noin 8-kertaiseksi. Vaikka tutkimuksessa tarkasteltavien kasvien juuria ei käytetä ihmisravintona, voidaan tuloksista päätellä, että haitallisten PAH-yhdistemäärien päätyminen ihmisiin voi olla mahdollista myös kasviravinnon kautta, mikäli viljelykasveja kasvatetaan kontaminoituneessa ympäristössä.

Kaakkois-Nigeriassa ruoantuotantoa on sijoittunut lähelle teollisuusalueita, mikä sai Onyedikachi et al. (2019) tutkimaan PAH-yhdisteiden kertymistä alueella viljeltäviin ravintokasveihin. Suurimman osan kasveihin päätyvistä PAH-yhdisteistä havaittiin ensinnäkin kulkeutuvan niihin maaperän kautta, mikä korostaa esimerkiksi viljelyalueille tuotujen kasteluvesien sekä niille päätyvien hulevesien laadunvalvonnan tärkeyttä. Tutkimuksessa korkeimmat PAH-pitoisuudet havaittiin kurpitsanlehdille, joiden kuivapainon bentso(a)pyreenipitoisuudeksi mitattiin jopa yli 50 mg/kg. Appelsiinin kuivapainossa havaittiin korkeimmillaan 11 mg/kg bentso(a)pyreenipitoisuuksia. Koska pitoisuudet mitat-

tiin tutkimuksessa kuivapainoista, voitaisiin niitä verrata Euroopan Unionin lainsäädännössä annettuun raja-arvoon, jonka mukaan banaanilastut saavat sisältää bentso(a)pyreeniä maksimissaan 2 µg/kg (Komission Asetus (EY) N:o 1881/2006). Mittaustulokset ylittävät raja-arvon reilusti, minkä takia tutkimustulosten voidaan ajatella olevan huoletuttavia.

Myös suoranaisesti kasveihin PAH-yhdisteiden on havaittu aiheuttavan epäsuotuisia vaikutuksia. Jajoo et al. (2014) suorittamassa tutkimuksessa osoittautui, että kasvin altistuminen PAH-yhdisteille vähentää yhteyttämiseen osallistuvien väriaineiden määrää kasvissa, ja myös kasvin kasvu hidastuu altistuksen myötä huomattavasti. Tutkimuksessa esimerkiksi pyreenille altistuneiden kasvien keskimääräiseksi massaksi mitattiin vain noin 30 % PAH-yhdisteille altistumattomien kasvien keskimääräisestä massasta.

Ympäristöön levinneiden PAH-yhdisteiden aiheuttamat riskit riippuvat paljolti siitä, millaiselle alueelle yhdisteet päätyvät. Kuten edellä on todettu, voivat PAH-yhdisteet kulkeutua ihmiseen ravinnon kautta. Tällöin yhdisteiden päätyminen ravinnontuotannossa, kuten kalastuksessa tai viljelemisessä, hyödynnettävään ympäristöön, voidaan ajatella olevan erityisen haitallista. Hyvin haitallista on myös PAH-yhdisteiden päätyminen raakavesilähteinä käytettäviin pinta- ja pohjavesiin, koska juomaveden kautta PAH-yhdisteet voivat päätyä altistamaan suuria ihmisjoukkoja (Fatoki et al. 2009).

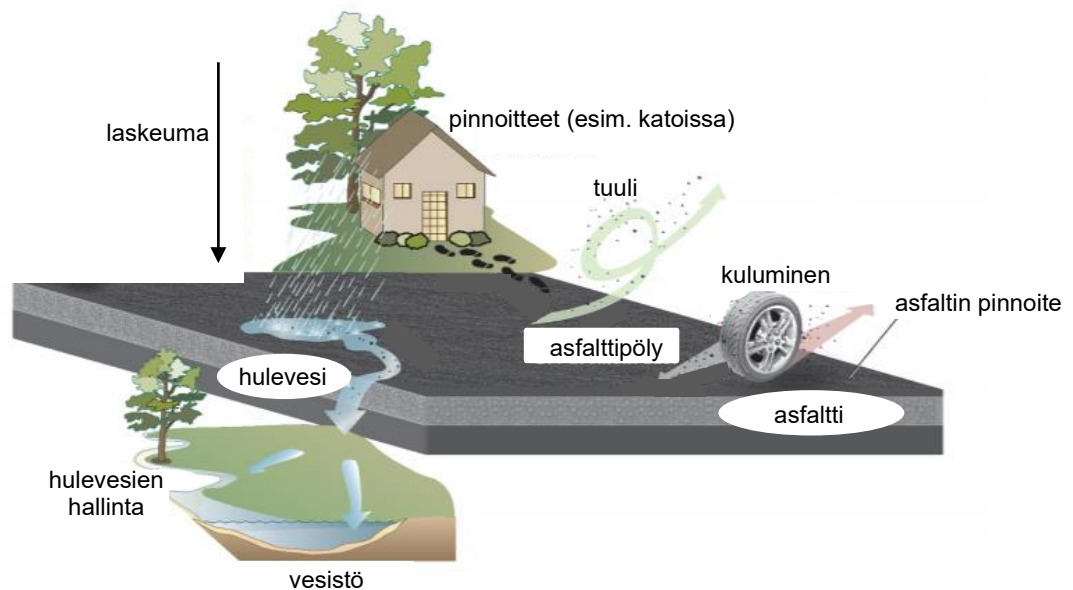
PAH-yhdisteet ovat suuri joukko erilaisia yhdisteitä, jolloin niiden ominaisuudet ja haittavaikutuksetkin vaihtelevat paljon eri yhdisteiden välillä (Holloway 2017, s.23-24). PAH-yhdisteistä haitallisimpina ja merkityksellisimpinä pidetään usein Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston ensisijaisten epäpuhtauksien listalle asettamaa 16 PAH-yhdistettä (United States Environmental Protection Agency 2014). Tähän listaan sisältyvät myös Suomen lainsäädäntöön koottuihin ympäristölaatonormeihin listatut kahdeksan vesiympäristölle erityisen vaaralliseksi ja haitalliseksi havaittua PAH-yhdistettä (Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 2006/1022). Erilaisissa tutkimuksissa ja raja-arvoissa erityistä huomiota kohdistetaan usein myös bentso(a)pyreenin esiintymiseen, koska se on havaittu yhdeksi kaikkein haitallisimmista PAH-yhdisteistä (Miura et al. 2019). Kuitenkin kaikkiin PAH-yhdisteisiin on syytä suhtautua varovaisesti, sillä tutkimustietoakin puuttuu vielä moniin PAH-yhdisteisiin (Reinikainen 2007, s.29) ja erityisesti niiden karsinogeenisiin haittavaikutuksiin liittyen (Holloway 2017, s.23-24).

3. PAH-YHDISTEET HULEVESISSÄ

Tässä luvussa tarkastellaan PAH-yhdisteiden esiintymistä erityisesti hulevesissä. Ensimmäisessä alaluvussa tutkitaan, kuinka PAH-yhdisteet päätyvät hulevesiin ja toinen alaluku käsittelee hulevesissä havaittavien PAH-yhdisteiden päästölähteitä. Kolmannessa alaluvussa siirrytään tarkastelemaan hulevesistä mitattuja PAH-yhdistepitoisuuksia.

3.1 PAH-yhdisteiden päätyminen hulevesiin

PAH-yhdisteet päätyvät hulevesiin pääsääntöisesti laskeuman tai huuhtouman kautta, mitä havainnollistetaan Kuvassa 2. Kuva havainnollistaa myös haitta-aineiden kulkeutumista hulevesien mukana eteenpäin ympäristössä, mihin pyritään vaikuttamaan erilaisien hulevesien hallintaratkaisuiden avulla.



Kuva 2. Havainnollistus hulevesien PAH-yhdistekuormituksen muodostumisesta ja PAH-yhdisteiden kulkeutumisesta hulevesien mukana ympäristöön. Muokattu lähteestä Mahler et al. 2012.

Ilman epäpuhtauksiksi päätyneet PAH-yhdisteet voivat kulkeutua hulevesiin kuiva- tai märkälasseuman kautta. Kuivalasseumassa yhdisteet laskeutuvat maan tai veden pinnalle painovoiman vaikutuksesta, kun taas märkälasseumassa ne laskeutuvat sadepiisaroiden mukana. (Porteous 2008, s.173-174) Siihen, kuinka PAH-yhdiste laskeutuu, on

esimerkiksi PAH-yhdisteen koolla havaittu olevan vaikutusta. Wang et al. (2016) suorittamassa tutkimuksessa havaittiin pienempien PAH-yhdisteiden, kuten naftaleenin ja fluoreenin, tapauksessa märkälasseuman olevan kuivalasseumaa yleisempi kulkeutumisreitti, ja esimerkiksi naftaleenia laskeutui märkälasseuman kautta lähes kaksinkertainen määrä kuivalasseumaan verrattuna. Suurempien PAH-yhdisteiden, kuten bentso(a)pyreenin ja pyreenin, osuus sen sijaan kuivalasseumassa havaittiin märkälasseumaa suuremmaksi, ja esimerkiksi bentso(a)pyreeniä laskeutui kuivalasseuman mukana noin kaksinkertainen määrä märkälasseumaan verrattuna. Kuitenkin myös sääolosuhteiden havaittiin vaikuttavan yhdisteiden laskeutumiseen, sillä sateisuudella on märkälasseutumista kasvattava vaikutus, ja tuulisuus puolestaan hidastaa yhdisteiden laskeutumista pinnoille.

PAH-yhdisteet voivat lisäksi huuhtoutua hulevesiin erilaisilta rakennetuilta pinnoilta, joille esimerkiksi kuivalasseuma, öljyvuo-dot ja PAH-yhdisteitä sisältävien materiaalien kulumisen kerryttävät PAH-yhdistekuormaa. Kuormitusta kerryttäviä kulumia materiaaleja voivat olla esimerkiksi asfaltti ja erilaiset pinnoitteet. Kulumisessa irtoavien, kiinteiden PAH-yhdisteitä sisältävien partikkeleiden leviämialueen laajuus riippuu muun muassa tuulisuudesta. Huleveden virratessa rakennetuilla pinnoilla, voivat nämä pinnoille kertyneet haitta-aineet lähteä kulkeutumaan veden mukana. (Mahler et al. 2012) Toisaalta hulevedet voivat itsekin aiheuttaa erilaisille pinnoille eroosiota, irrottaen niistä PAH-yhdisteitä sisältävää ainesta, joka lähtee kulkeutumaan hulevesien mukana eteenpäin ympäristössä (Wehrer & Totsche 2008).

Hulevesissä on havaittu huuhtoutumiseen liittyviä ajallisia laatuvariaatioita, sillä sadetapahtuman alussa on huomattu tapahtuvan niin kutsuttu alkuhuutouma (engl. first flush), jolloin hulevesi on likaisimmillaan. Sadetapahtuman loppupuolella huleveden haitta-ainepitoisuudet sen sijaan ovat pääosin matalampia, kun aiemmin muodostunut hulevesi on jo huuhtonut ison osan pinnoille kertyneistä haitta-aineista. (Perera et al. 2021)

3.2 Päästölähteet

Merkittävä osuus ilmakehään päätyvistä PAH-yhdisteistä on peräisin luonnollisista prosesseista, kuten metsäpaloista, joiden osuudeksi vuoden 2004 globaaleista PAH-yhdistepäästöistä on arvioitu noin 17% (Zhang & Tao 2009). Metsäpalojen lisäksi muita luonnollisia päästölähteitä PAH-yhdisteille ovat esimerkiksi vulkanismi sekä joidenkin mikro-bien toiminta (Fatoki et al. 2009). Luvuissa 3.2.1-3.2.3 esitellään tarkemmin erilaisia PAH-yhdisteiden päästölähteitä. Koska valtaosa hulevesiin päätyvistä PAH-yhdisteistä

on peräisin ihmistoiminnasta (Fatoki et al. 2009), keskitytään myös tässä alaluvussa käsittelemään ihmisen aiheuttamia PAH-yhdistepäästöjä. Listaus päästölähteistä ei ole täysin kattava, mutta työhön on pyritty nostamaan niistä yleisimpiä.

3.2.1 Liikenne

Vilkasliikenteisistä tieympäristöistä mitatut hulevesien PAH-yhdistepitoisuudet ovat usein korkeita, mikä johtuu kulkuneuvoissa käytettävistä öljyhiilivedyistä ja niiden epäpuhtaasta palamisesta (Eriksson et al. 2007). Liikennepolttoaineiden palamisen polttomoottoreissa on havaittu tuottavan ilmakehään noin 5 % globaaleista PAH-yhdistepäästöistä (Zhang & Tao 2009), joista osa päätyy laskeumana hulevesiin (Benner et al. 1989).

Ajoneuvon käyttämä polttoaine vaikuttaa oleellisesti sen tuottamiin PAH-yhdistepäästöihin. Esimerkiksi biodieselin käyttämisen, tavallisen dieselin sijasta dieselmoottorin polttoaineena on havaittu laskevan ajoneuvon tuottamia PAH-yhdistepäästöjä. Biodieseliin liittyy toisaalta myös ongelmia, sillä sen käyttäminen polttoaineena voi lisätä muita auton tuottamia päästöjä. (Lin et al. 2006) PAH-yhdistepäästöjä on vertailtu myös diesel- ja bensiinijajoneuvojen välillä, ja esimerkiksi Marr et al. (1999) toteuttamassa tutkimuksessa raskaiden dieselajoneuvojen PAH-yhdistepäästöjen havaittiin olevan jopa 20-kertaiset kevyiden bensiinikäyttöisten ajoneuvojen päästöihin verrattuna. Myös kevyiden dieselkäyttöisten ajoneuvojen tuottamat PAH-yhdistepäästöt on havaittu bensiinikäyttöisten kevytajoneuvojen tuottamia PAH-yhdistepäästöjä suuremmiksi. Erilaisissa moottoreissa syntyneiden PAH-yhdisteiden kokojakaumatkin ovat tyypillisesti erilaisia. Dieselmoottoreissa syntyy bensiinikäyttöisiä ottomoottoreita enemmän pienempiä ja kevyempiä PAH-yhdisteitä, kuten naftaleenia ja pyreeniä. Sen sijaan ottomoottoreissa syntyneistä PAH-yhdisteistä suurempien ja painavampien PAH-yhdisteiden, kuten bentso(a)pyreenin ja koroneenin, osuudet ovat dieselmoottorin PAH-yhdistepäästöihin verrattuna isompia. (Boström et al. 2002)

Käytetyn polttoaineen lisäksi esimerkiksi ajoneuvon koon voidaan olettaa vaikuttavan sen tuottamiin PAH-yhdistepäästöihin. Ajoneuvon massan lisääntyessä on toisaalta polttoaineen kulutuksen, mutta myös ajoneuvon tuottamien pienhiukkaspäästöjen määrän nimittäin havaittu lisääntyvän (Cecchel et al. 2018), ja PAH-yhdisteet usein esiintyvätkin juuri pienhiukkasiin sitoutuneina. Lisäksi ajoneuvon iälläkin on usein vaikutusta sen tuottamiin PAH-yhdistepäästöihin, sillä nykyiset päästösäädökset vaikuttavat merkittävimmin uusien ajoneuvojen päästöihin (Fallah Shorshani et al. 2014).

Myös ilmasto-olosuhteilla on vaikutusta ajoneuvon aiheuttamiin päästöihin. Kylmässä ilmassa ajoneuvojen moottorit kuluttavat enemmän polttoainetta, ja lisäksi polttoaineen

palaminen on kylmässä moottorissa epäpuhtaampaa, mikä yhtä lailla nostaa PAH-yhdistepäästöjä (Weilenmann et al. 2009). Ludykar et al. (1999) suorittamassa tutkimuksessa mitattiin bensiinikäyttöisen auton tuottamia PAH-yhdistepäästöjä eri ympäristön lämpötiloissa. Tutkimusraportissa esiteltujen tulosten mukaan ympäristön lämpötilassa -20 °C auton bentso(a)pyreenipäästöjen laskettiin olevan jopa 700-kertaisia, ja kokonais-PAH-yhdistepäästöjen noin 33-kertaisia verrattuna ympäristön lämpötilaan +22 °C.

Fossiilisten liikennepolttoaineiden raaka-aineena käytettävä raakaöljy sisältää PAH-yhdisteitä jo itsessäänkin (Zakaria et al. 2002; Lea-Langton et al. 2013), minkä vuoksi myös öljyjen vuotaminen voi kasvattaa ympäristön PAH-yhdistekuormitusta. Erityisen haitallisia ovat luonnollisesti suuret öljyvuoto-onnettomuudet, mutta myös tavanomainen tieliikenne voi aiheuttaa liikennepolttoaineiden (Wang et al. 2009), voiteluöljyjen ja jarrunesteiden vuotamista ympäristöön (El-Mufleh et al. 2013). Lisäksi PAH-yhdisteitä sisältäviä öljyjä voi levitä ympäristöön huoltoasematoiminnan myötä, esimerkiksi auton tankkauksen yhteydessä (Alves et al. 2017).

Muita liikenteeseen yhdistettäviä PAH-yhdistelähteitä ovat muun muassa asfaltti ja autonrenkaat (Aatmeeyata & Sharma 2010), sillä niihin liittyvän materiaalin kulumisen on havaittu lisäävän hulevesien PAH-yhdistekuormitusta. Asfaltin raaka-aineena käytetään PAH-yhdisteitä sisältävää raakaöljyä, ja sen sisältämät PAH-yhdisteet leviävät ympäristöön erityisesti liikenteen aiheuttaman asfaltin kulumisen takia. (Hossain et al. 2019) Etenkin pohjoismaissa kulumisen voidaan olettaa korostuvan talvisin, jolloin nastarenkaat ja lumenauraus kuluttavat asfalttia kesäaikaa enemmän (Mahler et al. 2012). Asfalttialueen kulumisesta aiheutuva PAH-yhdistekuormitus riippuu kuitenkin osittain myös asfaltin päällystämiseen käytetystä pinnoitemateriaalista. Erityisesti Yhdysvalloissa asfaltin pinnoitteena paljon käytetty kivihiiliterva on osoittautunut merkittäväksi PAH-yhdistelähteeksi. (Watts et al. 2010; Mahler et al. 2012)

Asfaltin lisäksi myös autonrenkaiden valmistuksessa käytetään raaka-aineena öljyjalosteita, jotka voivat raakaöljyn tavoin sisältää PAH-yhdisteitä. Vuonna 2010 voimaan astunut Euroopan parlamentin ja neuvoston REACH-asetus on kuitenkin rajoittanut autonrenkaiden sisältämiä PAH-pitoisuuksia tiukasti, ja nykyisin renkaiden sisältämien, asetuksessa lueteltujen PAH-yhdisteiden yhteispitoisuuden tulee alittaa 0,001 paino-%. (Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus 1907/2006) Vaikka autorenkaiden kulumista on perinteisesti pidetty merkittävänä PAH-yhdisteiden lähteenä (Aatmeeyata & Sharma 2010), voidaan merkittävyyden ajatella rajoitustoimien myötä olevan laskemassa.

3.2.2 Energiantuotanto ja teollisuus

Monet perinteiset energiantuotantotavat perustuvat orgaanisia yhdisteitä sisältävien polttoaineiden palamisreaktioihin, joiden yhteydessä ympäristöön vapautuu PAH-yhdisteitä. Tällaisia energiantuotannossa käytettäviä polttoaineita ovat esimerkiksi öljy, kivihiili, turve, biomassa ja yhdyskuntajäte. (Samburova et al. 2016) Energiantuotannon yhteydessä muodostuvat PAH-yhdistepäästöt päätyvät yleensä ilmansaasteiksi, jotka voivat kulkeutua hulevesiin päästölasseuman mukana. Toisaalta PAH-yhdisteitä voi päästä ympäristöön myös esimerkiksi energiantuotantoon käytettävien, öljyn tai hiilen (Achten & Hofmann 2009) leviämisen seurauksena, sillä ne sisältävät PAH-yhdisteitä jo itsessään.

Myös asuinalueiden pienpoltto, sisältäen esimerkiksi puulämmityksen, saunat ja takat, on merkittävä PAH-yhdistepäästöjen lähde (McDonald et al. 2000; Kaivosoja et al. 2012). Puun lisäksi esimerkiksi Pohjois-Kiinassa hiilen pienpoltto on yleinen tapa lämmittää kohteja, mikä aiheuttaa suurta paikallista PAH-yhdistekuormitusta (Miura et al. 2019). Vuonna 2007 tehdyn arvion mukaan globaaleista PAH-yhdisteiden ilmanpäästöistä jopa 65 % on peräisin yksittäisten kotitalouksien pienpoltosta, tehden siitä kaikkein suurimman PAH-yhdisteiden päästölähteen (Shen et al. 2013). Luvun suuruuteen vaikuttaa esimerkiksi se, ettei pienpoltossa ilmanpäästöjen laatu ole yleensä kovin säännösteltyä, minkä vuoksi päästöjen puhdistus jää usein heikkotehoiseksi. Kuitenkin modernin teknologian avulla päästöjä on saatu vähenemään, ja erityisen suuria PAH-päästöjä aiheuttavatkin vanhat polttolaitteistot. (Tissari et al. 2019) Erityisesti pienpoltto vaikuttaa asuinalueiden ilmanlaatuun (Kaivosoja et al. 2012), mutta laskeuman kautta päästöt voivat päätyä myös hulevesiin.

Energiantuotantoon liittyvien PAH-yhdisteiden muodostuminen ja esiintyminen riippuvat myös ilmasto-olosuhteista. Kylmä ilmasto lisää PAH-yhdisteiden päästömäärää ensinnäkin siitä syystä, että lämmöntuotantoa ja orgaanisen aineksen polttamista joudutaan lisäämään lämmitystarpeen noustessa (Roberts et al. 2014). Kovilla pakkasilla voimalliset saattavat myös joutua turvautumaan normaalitilannetta suuripäästöisempiin varapolttoaineisiin. Usein varapolttoaineena voidaan pitää esimerkiksi öljyä sen helpon varastoitavuuden ja korkean lämpöarvon vuoksi (Jalovaara et al. 2003, s.21).

Teollisuusalueiden hulevesissä PAH-pitoisuudet ovat usein korkeita johtuen niille ominaisen raskaan liikenteen, suuren energiantarpeen ja erilaisten teollisuusprosessien vaikutuksesta (Valtanen et al. 2012). Teollisuudenaloista esimerkiksi alumiinintuotanto on havaittu merkittäväksi PAH-yhdisteiden lähteeksi. Iso osa maailmassa tuotetusta alumiini-

nista tuotetaan Söderberg-tekniikkaa käyttäen (Kurteeva et al. 2006), missä PAH-yhdisteitä voi syntyä jopa 4,4 kg jokaista tuotettua alumiinitonnia kohden (Alfheim & Wikström 1984). Alumiinintuotannon lisäksi suuria PAH-päästöjä on yhdistetty muun muassa rauta- ja terästeollisuuteen (Yang et al. 2002).

3.2.3 Muut päästölähteet

Myös maailman yleisimmiksi roskiksi arvioidut tupakantumpit ovat usein huomattavia PAH-yhdistepitoisuuksia sisältäviä tuotteita, joihin PAH-yhdisteitä muodostuu tupakanlehtien epätäydellisessä palamisessa. Vaikka tupakantumpit ovat kooltaan pieniä, tekee niiden yleisyys niistä huomattavan saastuttajan tupakantumpien kuluessa ja hajotessa ympäristössä. (Dobaradaran et al. 2020) Tupakantumpien pieni koko saattaa myös edesauttaa niiden kulkeutumista hulevesivirtaamien mukana pidemmälle ympäristöön.

Muovi- ja kumituotteetkin saattavat raakaöljypohjaisista materiaaleista valmistettuina sisältää PAH-yhdisteitä, jolloin niidenkin kulumisen ja hajoamisen ympäristössä voi lisätä hulevesien PAH-yhdistekuormitusta (Geiss et al. 2018). Monien käyttöesineiden muovi- ja kumiosien sisältämiä PAH-yhdistepitoisuuksia on kuitenkin vuodesta 2015 alkaen rajoitettu Euroopan parlamentin ja neuvoston REACH-asetuksessa. Asetetun raja-arvon mukaan asetuksessa lueteltujen PAH-yhdisteiden yhteispitoisuuden tulee näissä esineissä alittaa arvo 0,001 paino-%. (Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus 1907/2006) Asetuksen myötä muovi- ja kumituotteiden merkittävyyden PAH-yhdisteiden päästölähteinä voidaan olettaa laskeneen viime vuosien aikana etenkin Euroopassa.

Muita PAH-yhdisteiden päästölähteitä ovat muun muassa kreosootilla kyllästetyt puuosat ja bitumipohjaisella maalilla maalatut rakenteet, joiden kulumisen voi kerryttää PAH-yhdisteitä ympäristöön. Kreosootti on laajasti puunsuoja-aineena käytetty kemikaali, jota valmistetaan kivihielestä tislaamalla. Kemikaalia on käytetty erityisesti ratapölkkyjen ja sähköpylväiden suojana, mutta myös esimerkiksi puutarhakalusteissa ja aidoissa. (Ikarashi et al. 2005) Nykyisin ymmärrys kreosootin haitallisuudesta on kuitenkin lisääntynyt ja esimerkiksi Euroopan Unionin REACH-asetuksessa sen käyttöä rajoitetaan etenkin kuluttajatuotteissa (Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1907/2006). Bitumi puolestaan on raakaöljyn jaloste, jota käytetään tyypillisimmin tienrakennuksessa. Muita bitumin käyttökohteita ovat esimerkiksi vedenpitävät maalit. Nykyisin bitumipohjaisia maaleja käytetään lähinnä teollisuuden sovelluksissa (Aydemir et al. 2013), mutta 1900-luvun loppupuolella bitumia on käytetty paljon esimerkiksi kattorakenteiden päällystämisenä ja näitä rakenteita on yhä käytössä (Zhu et al. 2014).

Toisaalta myös jätteenpolton tuhkaa pyritään aiempaa tehokkaammin käyttämään uusiomateriaalina maanrakennuksessa, esimerkiksi kevyen liikenteen väylissä ja pysäköintialueilla (Kaartinen et al. 2010, s. 3,34). Jätteenpolton tuhka on PAH-yhdisteitä sisältävää ainetta, mutta pitoisuudet vaihtelevat paljon, tuhkan ollessa ominaisuuksiltaan hyvin vaihtelevaa. Tästä syystä kuitenkin myös jätteenpolton tuhkasta valmistetut materiaalit ja niiden eroosio voivat toimia PAH-yhdisteiden päästölähteinä. (Xuan et al. 2018)

Lisäksi PAH-yhdisteitä voi huuhtoutua hulevesiin erilaisilta PAH-yhdisteillä pilaantuneilta maa-alueilta, joita esimerkiksi Euroopasta löytyy monilta vanhoilta kivihiihen energiakäyttöön yhdistettäviltä alueilta (Boulangé et al. 2019). Etenkin suuret ja nopeasti virtaavat hulevesimäärät voivat aiheuttaa maa-alueille eroosiota, saaden niistä haitta-aineita sisältäviä partikkeleita irtomaan (Wehrer & Totsche 2008). Erityisesti ongelman voidaan olettaa vaikuttavan vanhojen teollisuusalueiden hulevesiin.

3.3 Esiintyvyys

Kuten aiemmin työssä on todettu, on hulevesien syntypaikkaa ympäröivän alueen ominaisuuksilla ja sen sisältämällä toiminnoilla paljon vaikutusta hulevesissä havaittaviin PAH-yhdistepitoisuuksiin. Ympäröivillä toiminnoilla on PAH-yhdisteiden määrän lisäksi vaikutusta myös syntyvien PAH-yhdisteiden kokojakaumaan, sillä eri toiminnot tuottavat erilaisia PAH-yhdisteitä erilaisessa suhteessa. Myös ilmasto-olosuhteilla voidaan havaita olevan vaikutusta hulevesien PAH-yhdistepitoisuuksiin, säätilojen vaikuttaessa muun muassa yhdisteiden muodostumiseen, niiden jakautumiseen eri faasien välillä, sekä yhdisteiden laskeutumiseen.

Taulukossa 2 vertaillaan hulevesistä mitattuja PAH-yhdistepitoisuuksia neljästä erilaisesta kohteesta. Kohteet valittiin vertailuun siitä syystä, että ne ovat maankäytöltään erilaisia. Kohde 1 edustaa hyvin tiheää kaupunkialuetta, kun kohteen 2 hulevedet ovat peräisin teollisuus- ja taajama-alueelta sisältävältä valuma-alueelta. Kohde 3 puolestaan edustaa tiheää esikaupunkialuetta ja kohde 4 pientaloalueen ympäröimää taajamatietä. Jokaisesta kohteesta on analysoitu sekä veteen lienneet että kiinteään ainekseen sitoutuneet PAH-yhdisteet, joiden yhteispitoisuudet ilmoitetaan Taulukossa 2. Tarkemmista tutkimusraporteista käy kuitenkin ilmi, että kiinteään ainekseen sitoutuneiden PAH-yhdisteiden osuus kaikista näytteissä havaituista PAH-yhdisteistä on ollut dominoiva. Esimerkiksi Zhang et al. (2008) tutkimuksessa vain noin 12% PAH-yhdisteistä havaittiin liuenneessa muodossa, ja erityisen vähän liuenneena havaittiin suurempia PAH-yhdisteitä, kuten kryseenia ja bentso(a)pyreenia.

Koska PAH-yhdisteet ovat valtavan suuri ryhmä erilaisia yhdisteitä, keskitytään hulevesitutkimuksissa tarkastelemaan vain tiettyjen, merkittävimmiksi sekä yleisyyden että haitallisuuden puolesta havaittujen PAH-yhdisteiden esiintymistä. Taulukkoon 2 on kohteissa 1-4 analysoiduista PAH-yhdisteistä valittu seitsemän suurimmissa määrin esiintynyttä. Kohteita 1-3 käsittelevissä tutkimuksissa on lisäksi tutkittu Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston ensisijaisten epäpuhtauksien listalle asettamien 16 PAH-yhdisteen summapitoisuutta, jotka on myös otettu osaksi Taulukkoon 2 koottuja tietoja.

Taulukko 2. Erilaisista kohteista mitattuja hulevesien PAH-yhdistepitoisuuksia.

	Kohde 1 (a)	Kohde 2 (b)	Kohde 3 (c)	Kohde 4 (d)
Näytteenottoaika	Kaksi lähekkäistä tietä tiheällä kaupunkialueella, arvioitu päivittäinen liikenne toisella tiellä 30 000, ja toisella 20 000 ajoneuvoa (Peking, Kiina)	Ympäröivän valuma-alueen hulevedet kokoava hulevesiviemäri (Kööpenhamina, Tanska)	Ympäröivän valuma-alueen hulevedet kokoava hulevesiviemäri (Pariisi, Ranska)	Taajamatie, päivittäinen liikenne noin 10 000 autoa (Kangasala, Suomi)
Näytteenottoaika ympärvän alueen kuvaus	Paljon kaupallisia palveluita ja toimistorakennuksia, läpäisemättömän pinnan osuus alueella hyvin suuri.	Teollisuus- ja taajama-alueita, metsää. Teollisuusalueella läpäisemättömän pinnan osuus suuri, mutta taajama-alueella paljon myös viheralueita.	Tiheää esikaupunkialuetta, sisältäen paljon erilaisia kaupallisia palveluita ja kerrostaloja. Läpäisemättömä pintaa noin 65%.	Pientaloalue, sisältää paljon myös läpäisemättömä pintaa.
Σ 16 PAH (ng/l)	4420	1576	3301	-
Naftaleeni	105,1	21	131	-
Pyreeni	717,8	270	575	1174
Fluoreeni	66,0	180	425	-
Kryseeni	471	-	331	316
Fenantreeni	523,5	110	370	474
Bentso(a)pyreeni	178,4	60	159	381
Bentso(a)antraseeni	179,6	66	147	244

Taulukon tiedot lähteistä (a) Zhang et al. 2008, (b) Birch et al. 2011, (c) Zgheib et al. 2011 ja (d) Inha et al. 2013.

Seuraavaksi kohteiden 1-4 PAH-yhdistepitoisuuksia tutkitaan tarkemmin, ja erilaisia syitä kohteissa mitatuille PAH-yhdistepitoisuuksille pyritään kohteiden kuvauksien perusteella erittelemään. Mittauskohteissa vallitsevien ilmasto-olojen, tai niiden vaihtelun vaikutusta hulevesien PAH-yhdistepitoisuuksiin ei kuitenkaan ole mahdollista arvioida, sillä usean kohteen tapauksessa Taulukossa 2 esitellyt pitoisuudet ovat ympäri vuotta otettujen näytteiden keskiarvoja.

Tukholman lääni on asettanut hulevesien PAH-yhdistepitoisuuksille ohjearvon, jota hulevedet eivät saisi ylittää. Ohjeistuksessa bentso(a)pyreenipitoisuus edustaa kaikkia PAH-yhdisteitä ja sille on asetettu maksimipitoisuudeksi hulevesissä 30-70 ng/l, riippuen siitä millaiseen vesistöön hulevesi laskee. (Riktvärdesgruppen 2009) Kuten monessa muussakaan valtiossa, ei Suomessakaan ole asetettu samanlaisia ohjearvoja hulevesien haitta-ainepitoisuuksille. Kuitenkin valtioneuvoston asetukseen vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista (2006/1022) on listattu sisämaan pintavesille suunnatut ympäristölaatu normit, joita voi olla hyödyllistä vertailla myös hulevesien pitoisuuksiin. Asetuksesta löytyy enimmäispitoisuuksia monille eri PAH-yhdisteille, esimerkiksi bentso(a)pyreenille 270 ng/l ja naftaleenille 130 000 ng/l. Sekä Tukholman läänin hulevesiraporttiin että Suomen valtion ympäristölaatu normeihin kirjatut ohjearvot perustuvat PAH-yhdisteiden haitallisiin ympäristö- ja terveysvaikutuksiin, ja ohjeiden asettamisen tavoitteena on näiden haittavaikutusten ehkäiseminen (Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 2006/1022; Riktvärdesgruppen 2009).

Taulukosta 2 nähdään, että PAH-yhdistepitoisuuksia on havaittu jokaisessa tarkastelu-kohteessa. Jokaisessa listatuissa kohteessa havaitaan myös bentso(a)pyreenipitoisuuden ylittymistä Tukholman läänin raja-arvoon verrattuna, ja kohde 4 ylittää myös ympäristölaatu normeihin asetetun bentso(a)pyreenin enimmäispitoisuuden. Ohjearvojen ylittymisestä voidaan päätellä, että hulevesien käsitteleminen on puutteellista jokaisessa tarkastelukohteessa.

Taulukon 2 vertailussa havaitaan, että kohteiden 1 ja 4 pitoisuudet ovat suuria muihin mittaustuloksiin verrattuna. Asiaan vaikuttaa todennäköisesti se, että näissä kohteissa näytteet otettiin suoraan teiden pintavalunnasta, kun kohteissa 2 ja 3 likaisimmilta pinnoilta valuvat hulevedet ovat sekoittuneet hulevesiviemärissä puhtaampien alueiden hulevesiin ja laimentuneet. Kohteessa 4 havaitusta ympäristölaatu normin ylittävästä bentso(a)pyreeni-pitoisuudesta voidaan päätellä, että liikenteen vaikutus hulevesien laatuun on merkittävä. Toisaalta suomalaisilla pientaloalueilla puun pienpoltto on tyypillisesti suosittua (Kaivosoja et al. 2012), mikä on todennäköisesti lisännyt myös kohteen 4 huleveteen kohdistunutta PAH-yhdisteiden päästölaskeumaa.

Kohteesta 2 mitatut pitoisuudet ovat puolestaan melko matalia muihin kohteisiin verrattuna. Syynä ovat oletettavasti kohteen valuma-alueen sisältämät taajama- ja metsäalueet, joiden aiheuttamat PAH-yhdistepäästöt eivät todennäköisesti ole kovin suuria. Metsä- ja taajama-alueilla myös läpäisevän pinnan osuus on suuri, mikä voi toisaalta edistää PAH-yhdisteiden pidättymistä maaperään ja estää niiden kulkeutumista hulevesiin.

4. HULEVESIEN PAH-YHDISTE KUORMITUKSEN MINIMOIMINEN JA HALLINTA

Tässä luvussa tarkastellaan, millä tavoin hulevesiin päätyvään PAH-yhdistekuormaan voidaan vaikuttaa. Ensimmäisessä alaluvussa käsitellään PAH-yhdistekuormituksen minimoimista ja PAH-yhdisteiden pääsyn estämistä hulevesiin. Toisessa alaluvussa keskitytään kuormituksen hallintaan ja keinoihin, joilla hulevesiin päätyneiden PAH-yhdisteiden kulkeutumista pidemmälle ympäristöön voitaisiin välttää.

4.1 Hulevesien PAH-kuormituksen minimoiminen

Liikenteen aiheuttamaan PAH-yhdistekuormitukseen voidaan vaikuttaa erityisesti ajoneuvojen suunnitteluvaiheessa. Esimerkiksi polttoaineen palamisen tehostaminen on tärkeä ajoneuvojen PAH-yhdistepäästöjä vähentävä tekijä, ja lisäksi ajoneuvoihin voidaan asentaa tehokkaita päästöjenhallintaratkaisuja (Mannio et al. 2011, s.34). Ajoneuvoihin lisättyjen katalysaattoreiden on havaittu voivan vähentää liikenteessä syntyviä PAH-yhdistepäästöjä jopa yli 80 % (Boström et al. 2002). Myös ajoneuvojen massan keventämisellä on havaittu olevan PAH-yhdistepäästöjä vähentävä vaikutus (Cecchel et al. 2018), jolloin tämäkin on oleellista ottaa huomioon suunnittelussa.

Iso merkitys on myös ajoneuvojen käyttövoimilla. Erityisesti sähköautojen osuuden lisääntyminen autokannassa laskee liikenteen aiheuttamaa PAH-yhdistekuormaa, mikäli autojen akkuja ladataan ilman hiilivetyjen polttamista tuotetulla sähköenergialla. Kuitenkin myös polttomoottoreissa käytettävien erilaisten hiilivetyjen polttoaineiden tuottamissa PAH-yhdistepäästöissä on eroja, kuten luvussa 3.1.1 havaittiin. Ajoneuvojen käyttövoimiin voidaan pyrkiä vaikuttamaan esimerkiksi erilaisilla valtiollisilla ohjaustoimenpiteillä, kuten polttoaineverotuksella, sekä erilaisilla vähäpäästöisempien kulkuneuvojen hankintaan tai vähäpäästöisempien käyttövoimien jakeluinfraan liittyvillä tuilla. (Liikenne ja viestintäministeriö 2020)

Liikenteen PAH-yhdistepäästöjä on pyritty laskemaan myös asettamalla rajoituksia polttoöljyjen PAH-yhdistepitoisuuksille. Esimerkiksi Euroopan Unionin lainsäädäntöön on bensiinille kaikkien aromaattisten hiilivetyjen maksimiyhteispitoisuudeksi asetettu 35,0 % v/v, ja dieselille PAH-yhdisteiden maksimipitoisuudeksi 8,0 % m/m (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2009/30/EY). Näitä rajoituksia voitaisiin kuitenkin tiukentaa entisestäänkin päästöjen laskemiseksi.

Kuten liikenteessä, on energiantuotannossakin energiantuotantotavalla iso vaikutus tuotantolaitoksen PAH-yhdistekuormitukseen. Suosimalla ilman hiilivetyjen polttoreaktioita tuotettavaa energiaa, kuten aurinko- ja tuulivoimaa, voidaan vähentää myös PAH-yhdisteiden syntymistä. Kuitenkin erilaisilla päästöjenhallintaratkaisuilakin on suuri vaikutus energiantuotannon aiheuttamaan PAH-yhdistekuormaan. Tehokkailla menetelmillä esimerkiksi eräässä hiilivoimalassa syntyvistä PAH-päästöistä saatiin poistettua jopa 99 % (Wu et al. 2021). Päästöjenhallintaratkaisujen lisäksi myös palamisen tehostamisella voi olla merkittäviä vaikutuksia toiminnosta aiheutuvien PAH-yhdistepäästöjen vähentämiseen. Erityisesti kotitalouksien pienpoltossa palamisen tehostamisella olisi potentiaalia laskea PAH-yhdistepäästöjä. (Tissari et al. 2019)

Toisaalta myös pilaantuneiden maiden kunnostaminen voi olla hulevesien PAH-yhdistekuormitusta vähentävä tekijä. Eräs keino PAH-yhdisteillä pilaantuneiden maaperien kunnostamiseen on esimerkiksi fytoimediaatio, jossa kasveja voidaan käyttää puhdistamaan maaperää PAH-yhdisteistä. Myös erilaisia PAH-yhdisteitä hajottavia bakteereja ja sieniä voidaan hyödyntää maaperän puhdistamisessa. (Gan et al. 2009)

PAH-yhdistekuormitukseen voidaan vaikuttaa myös kaupunkisuunnittelun ja kaavoittamisen avulla. Kaavoittamisen kautta voidaan esimerkiksi välttää mahdollisten PAH-yhdistelähteiden, kuten vilkasliikenteisen tien tai korkeapäästöisen teollisuuslaitoksen, sijoittumista erityisen herkästi pilaantuville alueille. Lisäksi kaavoittamisen avulla voidaan vaikuttaa yksityisautoilun, ja siten myös sen tuottamien päästöjen vähenemiseen. (Liikenne- ja viestintäministeriö 2020) Liikenteen PAH-yhdistekuormaan voidaan vaikuttaa myös nopeusrajoituksia asettamalla, sillä matalalla nopeudella ajaessa polttoaineen kulutus on pienempää ja näin ollen myös ajoneuvon PAH-yhdistepäästöt jäävät matalammiksi.

4.2 Hulevesien PAH-kuormituksen hallinta

Alaluvussa 4.2.1 tarkastellaan keinoja, joiden avulla hulevesiin päätynyttä PAH-yhdistepitoisuutta voidaan vähentää ennen hulevesien laskemista ympäristöön. Tämän jälkeen alaluvussa 4.2.2 käydään läpi asioita, joita hulevesien hallintaratkaisujen suunnittelemisessa on tärkeää huomioida.

4.2.1 Hulevesien PAH-kuormituksen hallintakeinoja

Kaupunkiympäristössä suuri läpäisemättömän pinnan osuus estää sadevesien normaalia imeytymistä maaperään, jolloin alueen kykyyn pidättää ja varastoida vettä voidaan

vaikuttaa erilaisilla rakennetuilla hulevesien hallintaratkaisulla (Kerkez et al. 2016). Perinteisesti hulevesijärjestelmät ovat keskittyneet hulevesien keräämiseen ja kuljettamiseen pois kaupunkialueilta, mutta nykyisin lähtökohtana hulevesien hallinnassa pidetään syntypaikkakohtaisia ratkaisuja (Holman-Dodds 2007). Tällaisia voivat olla esimerkiksi erilaiset hulevesialtaat tai viherkatot, joita käytetään sekä hulevesien viivyty- että käsittelyratkaisuina. (Bressy et al. 2012)

PAH-yhdisteet sitoutuvat vesiympäristössä usein orgaaniseen ainekseen sitoutuneena (Taulukko 1), mistä syystä PAH-yhdisteitä sisältävien hulevesien hallinnassa ovat erilaiset suodatinmenetelmät osoittautuneet tehokkaiksi. Esimerkiksi David et al. (2015) suorittamassa tutkimuksessa PAH-yhdisteiden määrä väheni jopa 90 % huleveden suodatusjärjestelmän avulla. Tutkimuksessa käytetyn suodatusrakenteen ylin kerros koostui soramullasta, jota seurasi hiekan, siltin, saven ja orgaanisen aineksen seoksesta koostuva kerros. Alimmana järjestelmässä olivat vielä sorakerros sekä tiivis alusrakenne. Diblasi et al. (2009) tutkivat PAH-yhdisteiden poistumista hulevesiojaan tehdyn suodatusjärjestelmän kautta, joka sisälsi sekoitetun kerroksen maata, hiekkaa ja orgaanista ainetta, minkä päälle oli istutettu sopivaa kasvillisuutta. Tässä tutkimuksessa PAH-yhdisteiden määrissä havaittiin 31-99 % vähenemiä, ja tehokkaimmin hulevedestä poistuivat juuri kiintoainekseen sitoutuneet PAH-yhdisteet.

Myös erilaisten viheralueiden ovat havaittu vähentävän hulevesien sisältämiä PAH-pitoisuuksia, kuten muun muassa Arellano-Leyva et al. (2017) tutkiessa PAH-yhdisteiden poistumista laaja-alaisen viherkaton läpi suodattuneessa hulevedessä. Tutkimuksessa PAH-yhdisteiden poistuminen havaittiin tehokkaaksi lukuun ottamatta naftaleeniä, jonka pitoisuudet hieman nousivatkin suodatuksen jälkeen. Syynä tähän saattaa olla esimerkiksi se, että naftaleeni on suhteellisen vesiliukoinen PAH-yhdiste (Taulukko 1).

Hulevesialtaita voidaan käyttää sekä hulevesivirtaamien viivyttämiseen että epäpuhtauksien poistamiseen hulevesistä. Hulevesialtaksiin liittyvä epäpuhtauksien poistotehokkuus liittyy erityisesti siihen, että veden sisältämä kiintoaines laskeutuu altaan pohjalle. (Parolari et al. 2018) Koska PAH-yhdisteet esiintyvät usein juuri kiintoainekseen sitoutuneena, tehostavat altaat myös PAH-yhdisteiden puhdistamista hulevesistä. Esimerkiksi Sébastien et al. (2014) tutkivat teollisuusalueen läheisyydessä PAH-yhdisteiden poistumista hulevedestä, joka kulki hulevesialtaan läpi. Havaittu poistotehokkuus vaihteli välillä 39-66 %. Myös El-Mufleh et al. (2013) suorittamassa tutkimuksessa havaittiin, että etenkin teollisuusalueiden läheisyydessä esiintyvien hulevesialtaiden sedimentteihin kertyi hyvin suuria PAH-yhdistepitoisuuksia, jopa yli 13 000 µg/kg.

Monissa tilanteissa hulevesien riittävää syntypaikkakohtaista käsittelyä ei kuitenkaan kyetä mahdollistamaan. Tämän vuoksi hulevesiä hallitaan usein myös viemäröintijärjestelmien avulla, joita pitkin vedet kuljetetaan niiden syntypaikalta kohti purkuvesistöä. Hulevesien viemäröintijärjestelmien yhteyteen voidaan kuitenkin lisätä myös erilaisia laadunhallintaratkaisuja, joiden avulla hulevesien sisältämiä haitta-aineita saadaan poistettua ennen veden laskemista purkuvesistöön. Ennen vesistöön laskeuttamista hulevesi voidaan viemäriputken avulla ohjata esimerkiksi hulevesialtaaseen tai -kosteikkoon, joihin haitta-aineita pyritään pidättämään. (Schmitt et al. 2015)

Hulevesien viemäröintijärjestelmien lisäksi myös muita hulevesien hallintaratkaisuja voidaan yhdistää toisiinsa. Esimerkiksi hulevesialtaan pinnalta hulevesi voitaisiin johtaa kosteikkoon, haitta-aineiden mahdollisimman tehokkaan poistumisen aikaansaamiseksi. (Schmitt et al. 2015)

4.2.2 Huomioitavaa hallintaratkaisuja suunniteltaessa

Hulevesien hallintaratkaisujen suunnitteleminen pohjautuu pitkälti riskienhallintaan ja kaupunkiturvallisuuden lisäämiseen, jolloin hulevesien käsittelytarvetta voidaan perustella niiden aiheuttamien riskien avulla. Hulevesiin päätyneet PAH-yhdisteet voivat aiheuttaa monenlaisia ympäristö- ja terveystriskejä, joiden suuruuksia voidaan arvioida esimerkiksi hulevesistä mitattujen PAH-yhdistepitoisuuksien, havaittujen PAH-yhdisteiden haitallisuuksien, sekä ihmisten ja eläinten altistumistodennäköisyyksien avulla. Hallintaratkaisuja suunniteltaessa on toisaalta myös ratkaisurakenteiden, kuten hulevesialtaiden ja -kosteikoiden turvallisuudesta tärkeää huolehtia.

Hulevesien hallinta on tärkeä osa kaupunkisuunnittelua. Erilaisten hulevesiratkaisujen suunnitteleminen on tehtävä olemassa olevien kaavoitusratkaisujen rajoissa, mutta samoin kaavoittamisessa ja uusien asuinalueiden suunnittelemisessa on valtavan tärkeää ottaa tulevat hulevesien hallintaratkaisut huomioon. Kaavoitukseen liittyen hulevesien käsittelytarpeeseen vaikuttavat esimerkiksi alueen sisältämät läpäisemättömien pintojen osuudet, sekä alueen sisältämät toiminnot, kuten ympäröivä liikenne ja teollisuuslaitokset.

Koska kaavoittamisessa ja kaupunkisuunnittelussa pyritään yleensä pitkäaikaisiin ratkaisuihin (Babovic & Mijic 2019), on niiden yhteydessä tärkeää arvioida myös esimerkiksi ilmastonmuutoksen ja kaupungistumiskehityksen vaikutusta tulevaisuuden hulevesiin. Tulevaisuustarkastelua voidaan toteuttaa esimerkiksi hulevesimallintamisen avulla, joka perustuu tarkastelukohteen ilmasto-olosuhteiden mukaisiin sademääräennusteisiin,

sekä niihin perustuviin hulevesivirtaamiin nykytilassa ja tulevaisuudessa. (Pina et al. 2016) Mallintamisella voidaan hulevesimäärien lisäksi tarkastella myös hulevesien laatuominaisuuksia ja päästöjen kulkeutumista. Mallinnusohjelmien avulla pystytään tekemään arvioita hulevesien hallintaratkaisujen, kuten viherkattojen ja hulevesialtaiden, kapasiteettien riittävydestä sekä niiden puhdistus- ja viivytystehokkuuksista. (Parolari et al. 2018)

Hulevesien hallintatoimenpiteiden kohdistuessa usein kaupunki- tai taajama-alueille, on toimenpiteiden toimivuuden ja tehokkuuden lisäksi myös niiden esteettisyys otettava huomioon. Joillakin alueilla pyritään mahdollisimman luonnollisiin ratkaisuihin, kun jollain alueilla suositaan rakennettuja rakenteita. Tärkeimpänä voidaan kuitenkin pitää ratkaisuiden toimivuutta ja turvallisuutta.

5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli tarkastella PAH-yhdisteiden esiintymistä hulevesissä, sekä löytää erilaisia ratkaisuja hulevesien ja ympäristön PAH-yhdistekuormituksen vähentämiseen. Vaikka PAH-yhdisteet eivät esiinny hulevesissä yleensä kovin suurissa pitoisuuksissa (valituissa tarkastelukohteissa PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet välillä 1-5 µg/l), on niiden esiintyminen hyvin yleistä. Yleisyyden lisäksi PAH-yhdisteiden haitallisuus ihmisille jo suhteellisen pienissä pitoisuuksissa tekee niistä tärkeän tutkimuskohteen.

Pääasialliset kulkeutumisreitit hulevesien PAH-yhdisteille ovat laskeutuminen ja huuhtoutuminen. Laskeuman kautta esimerkiksi kotitalouksien pienpoltosta tai liikennepolttoaineista ilmansaasteiksi päätyneet PAH-yhdisteet voivat päätyä haitta-aineiksi hulevesiin. Huuhtouman myötä hulevesiin päätyy veden virtausreitille kerääntyneitä, PAH-yhdisteitä sisältäviä aineita, joita kertyy pinnoille esimerkiksi asfaltin ja erilaisten pinnoite-materiaalien kulumisen sekä öljyvuotojen seurauksena.

Primaarisena vaikutuskeinona hulevesien PAH-yhdistekuormitukseen voidaan pitää kuormituksen minimointia, jonka avulla PAH-yhdisteiden päätymistä hulevesiin pyritään estämään. Kuormitusta voidaan minimoida esimerkiksi ajoneuvojen käyttövoimiin vaikuttamalla, sekä erilaisten päästöjenhallintaratkaisuiden ja kaavoittamisen avulla.

PAH-yhdisteiden päätymistä hulevesiin ei voida kuitenkaan kokonaan estää, minkä vuoksi myös kuormituksen hallintamenetelmät ovat tärkeitä. Hallintamenetelmillä tulisi pyrkiä mahdollisimman tehokkaaseen syntypaikkakohtaiseen hallintaan, jotta ongelma haitta-aineista ei siirtyisi eteenpäin. Koska PAH-yhdisteet esiintyvät vesiympäristössä pääsääntöisesti kiinteään orgaaniseen ainekseen sitoutuneena, ovat esimerkiksi hulevesialtaat ja erilaiset suodatusmenetelmät tehokkaita keinoja PAH-yhdistekuormituksen hallinnassa. Eräässä tutkimuksessa PAH-yhdisteiden määrä vähenikin jopa 90 % hulevesien suodatusjärjestelmän avulla.

Jatkotutkimusta aiheeseen liittyen kaivattaisiin erityisesti PAH-yhdisteiden ominaisuuksiin ja niiden haittavaikutuksiin liittyen, sillä tutkimus on vielä monien PAH-yhdisteiden osalta jäänyt vähäiseksi. Myös suhteessa enemmän tutkittujen PAH-yhdisteiden ominaisuuksissa, ja esimerkiksi niiden aiheuttamissa karsinogeenisissa haittavaikutuksissa on vielä paljon epävarmuutta. Globaalisti tarkasteltuna ei myöskään ole yleistä asettaa raja-arvoja hulevesien haitta-ainepitoisuuksille. Tämä kuitenkin selkeyttäisi hulevesihallintaa ja sen suunnittelua, sekä lisäisi kaupunkiturvallisuutta.

LÄHTEET

- Aatmeeyata, & Sharma, M. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons, elemental and organic carbon emissions from tire-wear. *The Science of the Total Environment*, Vol.408(20), pp.4563-4568.
- Achten, C., & Hofmann, T. (2009). Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals – A hardly recognized source of environmental contamination. *The Science of the Total Environment*, Vol.407(8), pp.2461-2473.
- Alfheim, I., & Wikström, L. (1984). Air pollution from aluminum smelting plants I. The emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and of mutagens from an aluminum smelting plant using the Söderberg process. *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol.8(1), pp.55-72.
- Alves, R. N., Mariz, C. F., Paulo, D. V. d., & Carvalho, P. S. M. (2017). Toxicity of effluents from gasoline stations oil-water separators to early life stages of zebrafish *danio rerio*. *Chemosphere (Oxford)*, Vol.178, pp.224-230.
- Arellano-Leyva, E., Hernández-Quiróz, M., Huerta-Guzmán, R. G., & Collazo-Ortega, M. (2017). Extensive green roofs as a means to capture polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol.37(4), pp.280-291.
- Aydemir, R., Eren, M., Aşkun, H., Özbey, A. E., & Orbay, M. (2013). Bitumen paints, an old story with new approach, part-1, solvent based paints. *Progress in Organic Coatings*, Vol.76(6), pp.966-971.
- Babovic, F. & Mijic, A. (2019). The development of adaptation pathways for the long-term planning of urban drainage systems. *Journal of flood risk management*, Vol.12 (S2), pp.n/a.
- Bandowe, B. A. M., Bigalke, M., Boamah, L., Nyarko, E., Saalia, F. K., & Wilcke, W. (2014). Polycyclic aromatic compounds (PAHs and oxygenated PAHs) and trace metals in fish species from Ghana (West Africa): Bioaccumulation and health risk assessment. *Environment International*, Vol.65, pp.135-146.

- Benner, B. A., Gordon, G. E., & Wise, S. A. (1989). Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: A roadway tunnel study. *Environmental Science & Technology*, Vol.23(10), pp.1269-1278.
- Borba, M. L., Warner, J. F., & Porto, M. F. A. (2016). Urban stormwater flood management in the cordeiro watershed, Sao Paulo, Brazil: Does the interaction between socio-political and technical aspects create an opportunity to attain community resilience? *Journal of Flood Risk Management*, Vol.9(3), pp.234-242.
- Boström, C., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Ranug, A., Törnqvist, M., Victorin, K., Westerholm, R. (2002). Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental Health Perspectives*, Vol.110, pp.451-488.
- Boulangé, M., Lorgeoux, C., Biache, C., Julien, M., Michels, R. & Faure, P. (2019). Aging as the main factor controlling PAH and polar-PAC (polycyclic aromatic compound) release mechanisms in historically coal-tar-contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research International*, Vol.26(2), pp.1693-1705.
- Bressy, A., Gromaire, M., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F. & Chebbo, G. (2012). Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment: Special issue on stormwater in urban areas. *Water Research (Oxford)*, Vol.46(20), pp.6799-6810.
- Cecchel, S., Chindamo, D., Turrini, E., Carnevale, C., Cornacchia, G., Gadola, M., Panvini, A., Volta, M., Ferrario D. & Golimbioschi, R. (2018). Impact of reduced mass of light commercial vehicles on fuel consumption, CO₂ emissions, air quality, and socio-economic costs. *The Science of the Total Environment*, Vol.613-614, pp.409-417.
- Crampon, M., Bureau, F., Akpa-Vinceslas, M., Bodilis, J., Machour, N., Le Derf, F., & Portet-Koltalo, F. (2014). Correlations between PAH bioavailability, degrading bacteria, and soil characteristics during PAH biodegradation in five diffusely contaminated dissimilar soils. *Environmental Science and Pollution Research International*, Vol.21(13), pp.8133-8145.

- David, N., Leatherbarrow, J. E., Yee, D., & McKee, L. J. (2015). Removal efficiencies of a bioretention system for trace metals, PCBs, PAHs, and dioxins in a semiarid environment. *Journal of Environmental Engineering (New York, N.Y.)*, Vol.141(6), pp.4014092.
- DiBlasi, C. J., Li, H., Davis, A. P. & Ghosh, U. (2009). Removal and Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Pollutants in an Urban Stormwater Bioretention Facility. *Environmental science & technology*, Vol.43 (2), pp.494-502.
- Dobaradaran, S., Schmidt, T. C., Lorenzo-Parodi, N., Kaziur-Cegla, W., Jochmann, M. A., Nabipour, I., Lutze H. V. & Telgheder, U. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) leachates from cigarette butts into water. *Environmental Pollution*, Vol.259, pp.113916.
- El-Mufleh, A., Béchet, B., Grasset, L., Rodier, C., Gaudin, A. & Ruban, V. (2013). Distribution of PAH residues in humic and mineral fractions of sediments from stormwater infiltration basins. *Journal of Soils and Sediments*, Vol.13(3), pp.531-542.
- Eriksson, E., Baun, A., Scholes, L., Ledin, A., Ahlman, S., Revitt, M., Noutsopoulos, C. & Mikkelsen, P. S. (2007). Selected stormwater priority pollutants — a European perspective. *The Science of the Total Environment*, Vol.383(1), pp.41-51.
- Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1907/2006, kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista (REACH), Euroopan kemikaaliviraston perustamisesta, direktiivin 1999/45/EY muuttamisesta sekä neuvoston asetuksen (ETY) N:o 793/93, komission asetuksen (EY) N:o 1488/94, neuvoston direktiivin 76/769/ETY ja komission direktiivien 91/155/ETY, 93/67/ETY, 93/105/EY ja 2000/21/EY kumoamisesta.
- Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2009/30/EY, direktiivin 98/70/EY muuttamisesta bensiinin, dieselin ja kaasuöljyn laatuvaatimusten osalta sekä kasvihuonekaasupäästöjen seurantaan ja vähentämiseen tarkoitettun mekanismin käyttöönottamisen osalta, neuvoston direktiivin 1999/32/EY muuttamisesta sisävesialusten käyttämien polttoaineiden laatuvaatimusten osalta ja direktiivin 93/12/ETY kumoamisesta.
- Fallah Shorshani, M., Bonhomme, C., Petrucci, G., André, M. & Seigneur, C. (2014). Road traffic impact on urban water quality: A step towards integrated traffic, air

and stormwater modelling. *Environmental Science and Pollution Research International*, Vol.21(8), pp.5297-5310.

Fatoki, O. S., Van Ree, T., & Nakhavhembe, J. (2009). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface waters and runoff. *Highway and Urban Environment*, Vol.17, pp.207–215.

Gan, S., Lau, E. V., & Ng, H. K. (2009). Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, Vol.172(2), pp.532-549.

Geiss, O., Senaldi, C., Bianchi, I., Lucena, A., Tirendi, S. & Barrero-Moreno, J. (2018). A fast and selective method for the determination of 8 carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in rubber and plastic materials. *Journal of Chromatography A*, Vol.1566, pp.13-22.

Hoegh-Guldberg, O., Jacob, D., Taylor, M. Bindi, M., Brown, S., Camilloni, I., Diedhiou, A., Djalante, R., Ebi K. L., Engelbrecht, F., Guiot, J., Hijioka, Y., Mehrotra, S., Payne A., Seneviratne, S. I., Thomas, A., Warren R., & Zhou, G. (2018). Impacts of 1.5°C of global warming on natural and human Systems In: *Global warming of 1.5°C. an IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. Intergovernmental Panel on Climate Change.

Holloway, T. N. (2017). *Micropollutants*. Nova Science Publishers, Hauppauge, New York, 119 p.

Holman-Dodds, J. (2007). Towards greener stormwater management. *Journal of Green Building*, Vol.2(1), pp.68-96.

Hossain, M. I., Yadavalli, J. P. S., Pan, J., & Azam, H. M. (2019). Molecular-dynamics simulation approach to identifying PAH release from asphalt concrete pavements due to mechanical and environmental factors. *Journal of Transportation Engineering. Part B, Pavements*, Vol.145(3), pp.4019023.

Ikarashi, Y., Kaniwa, M., & Tsuchiya, T. (2005). Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons and water-extractable phenols in creosotes and creosote-treated

woods made and procurable in Japan. *Chemosphere (Oxford)*, Vol.60(9), pp.1279-1287.

Inha L., Kettunen, R. & Hell, K. (Toukokuu 2013). Maanteiden hulevesien laatu. Liikennevirasto, väylätekniikkaosasto, liikenneviraston tutkimuksia ja selvityksiä 12/2013. 49 s. Saatavissa: https://julkaisut.vayla.fi/pdf3/lts_2013-12_maanteiden_hulevesien_web.pdf.

Jajoo, A., Mekala, N. R., Tomar, R. S., Grieco, M., Tikkanen, M., & Aro, E. (2014). Inhibitory effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on photosynthetic performance are not related to their aromaticity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Vol.137, pp.151-155.

Jalovaara, J., Aho, J., Hietamäki, E. & Hyytiä, H. (15.8.2003). Paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT) 5-50 MW:n polttolaitoksissa Suomessa. Suomen ympäristökeskus, Suomen ympäristö 649/2003. 53 s.

Jedrychowski, W. A., Perera, F. P., Camann, D., Spengler, J., Butscher, M., Mroz, E., Majewska, R., Flak, E., Jacek, R. & Sowa, A. (2015). Prenatal exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and cognitive dysfunction in children. *Environmental Science and Pollution Research International*, Vol.22(5), pp.3631-3639.

Johnson, L. L., Ylitalo, G. M., Myers, M. S., Anulacion, B. F., Buzitis, J., & Collier, T. K. (2015). Aluminum smelter-derived polycyclic aromatic hydrocarbons and flatfish health in the Kitimat marine ecosystem, British Columbia, Canada. *The Science of the Total Environment*, Vol.512-513, pp.227-239.

Juhasz, A. L., Aleer, S., & Adetutu, E. M. (2014). Predicting PAH bioremediation efficacy using bioaccessibility assessment tools: Validation of PAH biodegradation–bioaccessibility correlations. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol.95, pp. 320-329.

Kaartinen, T. Laine-Ylijoki, J. Koivuhuhta, A. Korhonen, T. Luukkanen, S. Mörsky, P. Neitola, R. Punkkinen, H. Wahlström, M. (Joulukuu 2010). Pohjakuonan jalostus uusiomateriaaliksi. VTT, VTT Tiedotteita 2567. 98 s. Saatavissa: <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/tiedotteet/2010/T2567.pdf>

Kaivosoja, T., Virén, A., Tissari, J., Ruuskanen, J., Tarhanen, J., Sippula, O., & Jokiniemi, J. (2012). Effects of a catalytic converter on PCDD/F, chlorophenol and

PAH emissions in residential wood combustion. *Chemosphere (Oxford)*, Vol.88(3), pp.278-285.

Kerkez, B., Gruden, C., Lewis, M., Montestruque, L., Quigley, M., Wong, B., Bedig, A., Kertesz, R., Braun, T., Cadwalader, O., Poresky, A. & Pak, C. (2016). Smarter stormwater systems. *Environmental Science & Technology*, Vol.50(14), pp.7267-7273.

Komission Asetus (EY) N:o 1881/2006, tiettyjen elintarvikkeissa olevien vierasaineiden enimmäismäärien vahvistamisesta.

Kurteeva, L. I., Morozov, S. V., & Anshits, A. G. The sources of carcinogenic PAH emission in aluminium production using Soderberg cells, In: Lombardi S., Altunina L. & Beaubien S. *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide. Nato Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences*, Vol.65, pp.57-65.

Lea-Langton, A. R., Ross, A. B., Bartle, K. D., Andrews, G. E., Jones, J. M., Li, H., Pourkashanian, M. & Williams, A. (2013). Low temperature PAH formation in diesel combustion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.103, pp.119-125.

Liikenne- ja viestintäministeriö. (6.10.2020). Vaikutusarvioinnit yhteenveto. 12 s. Saatavissa: https://api.hankeikkuna.fi/asiakirjat/d99a3ae3-b7f9-49df-afd2-c8f2efd3dc1d/10829fc0-10da-4d71-bae5-4fd7b84a0d93/MUIS-TIO_20201006063145.PDF.

Lin, Y., Lee, W., Wu, T., & Wang, C. (2006). Comparison of PAH and regulated harmful matter emissions from biodiesel blends and paraffinic fuel blends on engine accumulated mileage test. *Fuel (Guildford)*, Vol.85(17), pp. 2516-2523.

Ludykar, D., Westerholm, R., & Almén, J. (1999). Cold start emissions at +22, -7 and -20°C ambient temperatures from a three-way catalyst (TWC) car: Regulated and unregulated exhaust components. *The Science of the Total Environment*, Vol.235(1), pp. 65-69.

Lv, Y., Li, X., Xu, T. T., Cheng, T. T., Yang, X., Chen, J. M., Iinuma, Y. & Herrmann, H. (2015). Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere: Sorption mechanism and source contributions to respiratory deposition. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, Vol.15(15), pp.20811-20850.

- Mahler, B. J., Metre, P. C. V., Crane, J. L., Watts, A. W., Scoggins, M., & Williams, E. S. (2012). Coal-tar-based pavement sealcoat and PAHs: Implications for the environment, human health, and stormwater management. *Environmental Science & Technology*, Vol.46(6), pp.3039-3045.
- Mannio, J., Mehtonen, J., Londesborough, S., Grönroos, M., Paloheimo, A., Köngäs, P., Kalevi, K., Erkomaa, K., Huhtala, S., Kiviranta, H., Mäntykoski, K., Nuutinen, J., Paukku, R., Piha, H., Rantakokko, P., Sainio, P. & Welling, L. (Joulukuu 2011). Vesiympäristölle haitallisten teollisuus- ja kuluttaja-aineiden kartoitus (VESKA 1). Suomen ympäristökeskus, Suomen ympäristö 3/2011. 97 s.
- Marr, L. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H., Hering, S. V., & Hammond, S. K. (1999). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environmental Science & Technology*, Vol.33(18), pp.3091-3099.
- Mastral, A. M., Callén, M., & Murillo, R. (1996). Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. *Fuel (Guildford)*, Vol.75(13), pp.1533-1536.
- McDonald, J. D., Zielinska, B., Fujita, E. M., Sagebiel, J. C., Chow, J. C., & Watson, J. G. (2000). Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion. *Environmental Science & Technology*, Vol.34(11), pp.2080-2091.
- Michael, J. P., & Judy, L. M. (2001). Streams in the urban landscape. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, Vol.32, pp.333-365.
- Miura, K., Shimada, K., Sugiyama, T., Sato, K., Takami, A., Chan, C. K., Kim, I. S., Kim, Y. P., Lin, N. & Hatakeyama, S. (2019). Seasonal and annual changes in PAH concentrations in a remote site in the Pacific Ocean. *Scientific Reports*, Vol.9(1), pp.12591-10.
- Neff, J. M., Stout, S. A., & Gunster, D. G. (2005). Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: Identifying sources and ecological hazard. *Integrated Environmental Assessment and Management*, Vol.1(1), pp.22-33.
- Park, C. (2007). stormwater, In *A Dictionary of Environment and Conservation* (1 ed.). Oxford University Press. Saatavissa (viitattu 28.4.2021): <https://www.oxfordreference.com/view/10.1093/acref/9780198609957.001.0001/acref-9780198609957-e-7821>.

- Park, C., & Allaby, M. (2013). pyrolysis. In *A Dictionary of Environment and Conservation* (2 ed.). Oxford University Press. Saatavissa (viitattu 24.4.2021): <https://www.oxfordreference.com/view/10.1093/ac-ref/9780199641666.001.0001/acref-9780199641666-e-6543>.
- Parolari, A. J., Pelrine, S., & Bartlett, M. S. (2018). Stochastic water balance dynamics of passive and controlled stormwater basins. *Advances in Water Resources*, Vol.122, pp.328-339.
- Perera, T., McGree, J., Egodawatta, P., Jinadasa, K. B. S. N., & Goonetilleke, A. (2021). Catchment based estimation of pollutant event mean concentration (EMC) and implications for first flush assessment. *Journal of Environmental Management*, Vol.279, 9 p.
- Pina, R. D., Ochoa-Rodriguez, S., Simões, N. E., Mijic, A., Marques, A. S. á, & Maksimović, Č. (2016). Semi- vs. fully-distributed urban stormwater models: Model set up and comparison with two real case studies. *Water (Basel)*, Vol.8(2), pp. 58.
- Porteous, A. (2008). Deposition processes. *Dictionary of environmental science and technology* (4th ed.). Hoboken: Wiley. 797 p.
- Pretorius, T. R., Charest, C., Kimpe, L. E., & Blais, J. M. (2018). The accumulation of metals, PAHs and alkyl PAHs in the roots of *echinacea purpurea*. *PloS One*, Vol.13(12). pp.0208325.
- United States Environmental Protection Agency. (Joulukuu 2014). Priority pollutant list. 2 p. Saatavissa: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>.
- Ranjbar Jafarabadi, A., Mashjoor, S., Riyahi Bakhtiari, A., & Jadot, C. (2020). Dietary intake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from coral reef fish in the Persian Gulf — human health risk assessment. *Food Chemistry*, Vol.329, pp.127035.
- Reinikainen, J. (Syyskuu 2007). *Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittämisperusteet*. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. 164 p. Suomen ympäristö 23 / 2007.

- Rennie, R., & Law, J. (2016). pyrolysis, In A dictionary of chemistry. Oxford University Press. Saatavissa: <https://www.oxfordreference.com/view/10.1093/acref/9780198722823.001.0001/acref-9780198722823-e-3438?rskey=Mz2MaY&result=3946>
- Riktvärdesgruppen. (Helmikuu 2009). Förslag till riktvärden för dagvattenutsläpp. Regionala dagvattennätverket i Stockholms län. Regionplane- och trafikkontoret. 20 p. Saatavissa: https://www.mjolby.se/download/18.667955fc16ddd5d3164141fb/1571917186227/F%C3%B6rslag_till_riktv%C3%A4rden_dagvattenutsl%C3%A4pp.pdf
- Roberts, A., Brooks, R., & Shipway, P. (2014). Internal combustion engine cold-start efficiency: A review of the problem, causes and potential solutions. *Energy Conversion and Management*, Vol.82, pp.327-350.
- Rule, K. L., Comber, S. D. W., Ross, D., Thornton, A., Makropoulos, C. K., & Rautiu, R. (2006). Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment—trace organic chemicals. *Chemosphere (Oxford)*, Vol.63(4), pp.581-591.
- Samburova, V., Connolly, J., Gyawali, M., Yatavelli, R. L. N., Watts, A. C., Chakrabarty, R. K., Zielinska, B., Moosmüller, H. & Khlystov, A. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons in biomass-burning emissions and their contribution to light absorption and aerosol toxicity. *The Science of the Total Environment*, Vol.568, pp. 391-401.
- Sánchez, N. E., Millera, Á, Bilbao, R., & Alzueta, M. U. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), soot and light gases formed in the pyrolysis of acetylene at different temperatures: Effect of fuel concentration. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.103, pp.126-133.
- Schmidt, G., Trouvé, G., Leyssens, G., Schönnenbeck, C., Genevray, P., Cazier, F., Dewaele, D., Vandenbilcke, C., Faivre, E., Denance, Y. & Le Dreff-Lorimier, C. (2018). Wood washing: Influence on gaseous and particulate emissions during wood combustion in a domestic pellet stove. *Fuel Processing Technology*, Vol.174, pp.104-117.
- Schmitt, N., Wanko, A., Laurent, J., Bois, P., Molle, P., & Mosé, R. (2015). Constructed wetlands treating stormwater from separate sewer networks in a residential Strasbourg urban catchment area: Micropollutant removal and fate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.3(4), pp.2816-2824.

- Sébastien, C., Barraud, S., Gonzalez-Merchan, C., Perrodin, Y., & Visiedo, R. (2014). Stormwater retention basin efficiency regarding micropollutant loads and ecotoxicity. *Water Science and Technology*, Vol.69(5), pp.974-981.
- Shen, H., Huang, Y., Wang, R., Zhu, D., Li, W., Shen, G., Wang, B., Zhang, Y., Chen, Y., Lu, Y., Chen, H., Li, T., Sun, K., Li, B., Liu, W., Liu, J. & Tao, S. (2013). Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions. *Environmental Science & Technology*, Vol.47(12), pp.6415-6424.
- Suman, S., Sinha, A., & Tarafdar, A. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India. *Science of the Total Environment*, Vol.545-546, pp.353-360.
- Tissari, J., Väätäinen, S., Leskinen, J., Savolahti, M., Lamberg, H., Kortelainen, M., Karvosenoja, N. & Sippula, O. (2019). Fine particle emissions from sauna stoves: Effects of combustion appliance and fuel, and implications for the Finnish emission inventory. *Atmosphere*, Vol.10(12), pp.775-783.
- Valtanen, M., Sillanpää, N., & Setälä, H. (2014). Effects of land use intensity on stormwater runoff and its temporal occurrence in cold climates. *Hydrological Processes*, Vol.28(4), pp.2639-2650.
- Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista, L 23.11.2006/1022.
- Wang, D., Yang, M., Jia, H., Zhou, L. & Li, Y. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and surface soil: Comparisons of concentration, profile, and source. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol.56(2), pp.173-180.
- Wang, Q., Liu, M., Li, Y., Liu, Y., Li, S., & Ge, R. (2016). Dry and wet deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and comparison with typical media in urban system of Shanghai, China. *Atmospheric Environment*, Vol.144, pp.175-181.
- Watts, A. W., Ballesteros, T. P., Roseen, R. M., & Houle, J. P. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons in stormwater runoff from sealcoated pavements. *Environmental Science & Technology*, Vol.44(23), pp.8849-8854.

- Wehrer, M., & Totsche, K. U. (2008). PAH release from tar-oil contaminated soil material in response to forced environmental gradients: Implications for contaminant transport. *European Journal of Soil Science*, Vol.59(1), pp.50-60.
- Weilenmann, M., Favez, J., & Alvarez, R. (2009). Cold-start emissions of modern passenger cars at different low ambient temperatures and their evolution over vehicle legislation categories. *Atmospheric Environment* (1994), Vol.43(15), pp.2419-2429.
- Wu, X., Liu, W., Gao, H., Alfaro, D., Sun, S., Lei, R., Jia, T. & Zheng, M. (2021). Coordinated effects of air pollution control devices on PAH emissions in coal-fired power plants and industrial boilers. *The Science of the Total Environment*, Vol.756, pp.144063.
- Xuan, D., Tang, P., & Poon, C. S. (2018). Limitations and quality upgrading techniques for utilization of MSW incineration bottom ash in engineering applications – A review. *Construction & Building Materials*, Vol.190, pp.1091-1102.
- Yang, H., Lai, S., Hsieh, L., Hsueh, H., & Chi, T. (2002). Profiles of PAH emission from steel and iron industries. *Chemosphere (Oxford)*, Vol.48(10), pp.1061-1074.
- Zakaria, M. P., Takada, H., Tsutsumi, S., Ohno, K., Yamada, J., Kouno, E., & Kumata, H. (2002). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs. *Environmental Science & Technology*, Vol.36(9), pp.1907-1918.
- Zgheib, S., Moilleron, R., & Chebbo, G. (2012). Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – case of separate storm sewers. *Water Research*, Vol.46(20), pp.6683-6692.
- Zhang, Y., & Tao, S. (2009). Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*, Vol.43(4), pp.812-819.
- Zhu, J., Birgisson, B., & Kringos, N. (2014). Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. *European Polymer Journal*, Vol.54(1), pp.18-38.
- Zumdahl, S. S., & DeCoste, D. J. (2012). *Chemical principles* (7th ed.). Belmont, Cengage Learning Custom Publishing. 1077 p.