

# KUOPION YLIOPISTO

Ympäristötieteet



UNIVERSITY OF KUOPIO

## Metallien yhdennetty kohdekohtainen riskinarviointi



Maria Nikkarinen, Virpi Kollanus, Pauliina Ahtoniemi, Tommi Kauppila, Anne Holma, Marja Liisa Räisänen, Sari Makkonen ja Jouni T. Tuomisto (toim.)

**3/2008**

KUOPION YLIOPISTON YMPÄRISTÖTIETEEN LAITOKSEN MONISTESARJA

UNIVERSITY OF KUOPIO  
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL SCIENCE  
POB 1627, FIN-70211 KUOPIO, FINLAND

ISSN 0786-4728

## Metallien yhdenmety kohdekohtainen riskinarviointi

Maria Nikkarinen<sup>1</sup>, Virpi Kollanus<sup>2</sup>, Pauliina Ahtoniemi<sup>2,3</sup>, Tommi Kauppila<sup>1</sup>, Anne Holma<sup>4</sup>, Marja Liisa Räisänen<sup>1,3</sup>, Sari Makkonen<sup>3</sup>, Jouni T. Tuomisto<sup>2</sup> (toim.)

<sup>1</sup> Geologian tutkimuskeskus

<sup>2</sup> Kansanterveyslaitos, Ympäristöterveyden osasto

<sup>3</sup> Kuopion yliopisto, Ympäristötieteen laitos

<sup>4</sup> Suomen ympäristökeskus

Kuopion yliopiston Ympäristötieteen laitoksen monistesarja 3/2008

ISSN 0786-4728

URN:NBN:fi-fe200806251588

Finmerac-projektin loppuraportti

Kuopio 2008

## **Metallien yhdenntetty kohdekohtainen riskinarviointi**

Maria Nikkarinen<sup>1</sup>, Virpi Kollanus<sup>2</sup>, Pauliina Ahtoniemi<sup>2,3</sup>, Tommi Kauppila<sup>1</sup>, Anne Holma<sup>4</sup>, Marja Liisa Räisänen<sup>1,3</sup>, Sari Makkonen<sup>3</sup>, Jouni T. Tuomisto<sup>2</sup> (toim.)

<sup>1</sup> Geologian tutkimuskeskus

<sup>2</sup> Kansanterveyslaitos, Ympäristöterveyden osasto

<sup>3</sup> Kuopion yliopisto, Ympäristötieteen laitos

<sup>4</sup> Suomen ympäristökeskus

Kuopion yliopiston Ympäristötieteen laitoksen monistesarja 3/2008

ISSN 0786-4728

URN:NBN:fi-fe200806251588

<b>Julkaisija: Kuopion yliopiston ympäristötieteiden laitokset PL 1627, 70211 Kuopio</b>	Kuopion yliopiston ympäristötieteiden laitosten monistesarja 3/2008 kesäkuu 2008
<b>Toimittajat:</b> Maria Nikkarinen <sup>1</sup> , Virpi Kollanus <sup>2</sup> , Pauliina Ahtoniemi <sup>2,3</sup> , Tommi Kauppila <sup>1</sup> , Anne Holma <sup>4</sup> , Marja Liisa Räisänen <sup>1,3</sup> , Sari Makkonen <sup>3</sup> , Jouni T. Tuomisto <sup>2</sup>	Tutkimuksen nimi: Finmerac
<sup>1</sup> Geologian tutkimuskeskus, <sup>2</sup> Kansanterveyslaitos, Ympäristöterveyden osasto, <sup>3</sup> Kuopion yliopisto, Ympäristötieteiden laitos, <sup>4</sup> Suomen ympäristökeskus	Rahoittajat: Tekes, Ympäristöministeriö ja Teknologiateollisuus ry
<b>Julkaisun nimike: Metallien yhdennetty kohdekohtainen riskinarviointi</b>	
<p><b>Tiivistelmä</b></p> <p>Työn lähtökohtana oli värimetallien eli kuparin, kobolttin, nikkelin ja sinkin ympäristöriskinarvioinnin monitieteinen yhteistyö. Tavoitteena oli ekologien, geologien, toksikologien ja riskinarvioinnin asiantuntijoiden yhteistyöllä edistää metallien ekologista ja terveysriskinarviointia. Tarkoituksena oli kehittää yleismenettely, joka mahdollistaa tarkasteltavan kohteen olosuhteiden huomioimisen. Tämä raportti sisältää kehitetyn metallien riskinarviointimenettelyn kuvauksen ja kolmen kohteen riskinarvioinnin esimerkin. Tärkeä periaate oli tieteellisyys vaatimus ja arvioinnin läpinäkyvyys joka kohdassa.</p> <p>Projektin aineistona käytettiin pääosin muiden tutkimusten yhteydessä tuotettua yleistä tietoa ja esimerkkikohteista tuotettua riskinarviointiin soveltuvaa mittaustietoa. Keskeisenä menetelmänä sovellettiin KTL:lla kehitettyä Pyrkilö-menettelyä. Siinä riskinarviointi ja sitä varten laadittavat riskinarviointimallit muodostuvat muuttujista ja niiden välisistä suhteista. Projektin tuloksena syntyi metallien riskinarvioinnin syy-seuraussuhde käsittekaavio. Koostetun riskinarviointimallin laskennallinen osuus tehtiin Analytica-ohjelmistolla.</p> <p>Projektin päätelmä oli, että luotettava kohdekohtainen metallien ympäristöriskinarviointi edellyttää monitieteistä yhteistyötä. Yleiskäyttöisiä luotettavia Suomen olosuhteisiin soveltuvia metallien kulkeutumisen ja käyttäytymisen laskentakaavoja ei kaikilta osin ollut projektissa mahdollista laatia. Syynä on toisaalta riittävän tieteellisen tutkimustiedon puute ja toisaalta syysuhteiden moniulotteisuus luonnossa. Eri asiantuntijoiden yhteen koostamat aineistot ja muuttujakuvakset yhdessä paikassa kaikkien saatavilla auttavat ymmärtämään eri osapuolien tarvitsemää ja käyttämää tietoa. Se myös mahdollistaa yhteisen keskustelun ja eri näkökulmien esille tuomisen perusteluineen. Metallien riskinarvioinnissa tarvitaan jatkossakin avoimia ja läpinäkyviä käytäntöjä, joihin kaikilla sidosryhmillä eli viranomaisilla, toiminnanharjoittajilla, tutkijoilla ja kuntalaisilla on mahdollisuus osallistua.</p>	
Avainsanat: kupari, sinkki, koboltti, nikkeli, metallit, ekologinen riskinarviointi, terveysriskinarviointi, kulkeutuminen, vesi, sedimentti, avoin arviointi, pyrkilö	Luokitus: YKL 50.1, 59
ISSN 0786-4728	URN:NBN:fi-fe200806251588
Kokonaissivumäärä: 401. Kieli: suomi.	Hinta: 40 €, sähköinen versio vapaasti. Luottamuksellisuus: julkinen.
<b>Jakaja:</b> Marja-Leena Patronen Kuopion yliopisto, ympäristötieteiden laitos, PL 1627, 70211 KUOPIO, puh. 017-163156, fax. 017-163191	Lisätietoja: <a href="http://www.uku.fi/ympiti/monistesarja.shtml">http://www.uku.fi/ympiti/monistesarja.shtml</a> <a href="http://tyjak.pyrkilo.fi/tyjak/index.php/Finmerac">http://tyjak.pyrkilo.fi/tyjak/index.php/Finmerac</a>

<p><b>Publisher: University of Kuopio</b></p> <p><b>Department of Environmental Science</b>  <b>P.O.Box 1627, FI-70211 Kuopio</b></p>	<p>University of Kuopio, Department of Environmental Science: Seminar Publications 3/2008  June 2008</p>
<p>Editors:</p> <p>Maria Nikkarinen<sup>1</sup>, Virpi Kollanus<sup>2</sup>, Pauliina Ahtoniemi<sup>2,3</sup>, Tommi Kauppila<sup>1</sup>, Anne Holma<sup>4</sup>, Marja Liisa Räisänen<sup>1,3</sup>, Sari Makkonen<sup>3</sup>, Jouni T. Tuomisto<sup>2</sup></p> <p><sup>1</sup> Geological Survey of Finland, <sup>2</sup> National Public Health Institute (KTL), Department of Environmental Health, <sup>3</sup> University of Kuopio, Department of Environmental Science, <sup>4</sup> Finnish Environment Institute</p>	<p>Name of research: Finmerac</p> <p>Funders: Tekes, Ministry of Environment, and Teknologiateollisuus ry</p>
<p>Name of publication: <b>Integrated site-specific risk assessment of metals</b></p>	
<p><b>Abstract</b></p> <p>The starting point for this work was a collaborative approach to environmental risk assessment of copper, cobalt, nickel, and zinc. The objective was to promote ecological and health risk assessment by collaboration of ecologists, geologists, toxicologists, and risk assessment experts. The aim was to develop a general approach to site-specific risk assessment of metals. This report contains the description of the method that was developed, and also three case studies as examples. An important principle identified was that an assessment must be fully open for evaluation and scientific criticism.</p> <p>The material used was mostly existing data from other research projects, and site-specific measurements from the case studies. The central method used was the so called pyrkiilo method, which has been developed in KTL. In pyrkiilo, a risk assessment and the models used consist of variables and the relations between them. A causal diagram for metal risk assessment was developed in the project. Analytica was used for actual computing.</p> <p>A conclusion from the project was that reliable site-specific metal risk assessment must be done as interdisciplinary collaboration. It was not always possible to develop computing methods that are generally applicable in Finnish conditions about metal transport and fate. This is because there is not enough scientific research, and because the causal relations are so complex in the nature. Interdisciplinary work in synthesising the existing data into variable descriptions helped in understanding the information needed and used by other participants. Common descriptions also enable a joint discussion with explicit argumentation. Open and transparent metal risk assessment methods are needed also in the future. All stakeholders, including authorities, industry, researchers, assessors, and citizens should be able to participate.</p>	
<p>Key words: Copper, zinc, cobalt, nickel, metal, ecological risk assessment, health risk assessment, transport, water, sediment, open assessment, pyrkiilo</p>	<p>Classification: Finnish library classification 50.1, 59</p>
<p>ISSN 0786-4728</p>	<p>URN:NBN:fi-fe200806251588</p>
<p>Number of pages: 401. Language: Finnish.</p>	<p>Price: 40 €, electronic version free.  Confidentiality: public.</p>
<p><b>Distributor:</b> Marja-Leena Patronen University of Kuopio, Department of Environmental Science, P.O.Box 1627, FI-70211 KUOPIO, tel. +358-17-163156, fax. +358-17-163191</p>	<p>Additional information:  <a href="http://www.uku.fi/ympti/monistesarja.shtml">http://www.uku.fi/ympti/monistesarja.shtml</a>  <a href="http://tyjak.pyrkiilo.fi/tyjak/index.php/Finmerac">http://tyjak.pyrkiilo.fi/tyjak/index.php/Finmerac</a></p>

## Esipuhe

Tässä loppuraportissa esitetään metallien riskinarvioinnin kehittämiseen keskittyneen Tekes-projektin tuloksia. Tämä ns. FINMERAC-hanke ("Integrated risk assessment of metals in Finland") toteutettiin kaksivuotisena tutkimusryhmähankkeena elokuun 2006 ja kesäkuun 2008 välisenä aikana. Projektia koordinoi Geologian tutkimuskeskus (GTK). Muina tutkimusosapuolina olivat Kansanterveyslaitos (KTL), Kuopion yliopisto ja Suomen ympäristökeskus (SYKE). Projektin rahoittamiseen osallistuivat Tekesin ja tutkimusosapuolten lisäksi ympäristöministeriö sekä Teknologiateollisuus ry.

FINMERAC-hanke on osa laajempaa osaamiskeskushanketta (Environmental Risk Assessment Centre – ERAC). ERAC-hankkeen päämääränä on luoda Suomeen kansainvälinen ja arvostettu integroidun riskinarvioinnin osaamiskeskus, jonka tehtävänä on ennen muuta kehittää riskinarvioinnin työkaluja viranomaisten, tutkijoiden ja teollisuuden käyttöön.

Projektin työtä valvoi 11-henkinen johtoryhmä. Johtoryhmän puheenjohtajana toimi laboratoriopäällikkö Harri Leppänen Ruukki Oy:stä. Muut johtoryhmän jäsenet olivat osastopäällikkö Kirsi Kosunen (Tekes), ympäristö- ja tuotevalvonnan päällikkö Leila Laine (Norilsk Nickel Harjavalta Oy), turvallisuus-, terveys- ja ympäristöpäällikkö Raija Urpelainen (Pyhäsalmi Mine Oy), laboratorionjohtaja Hannu Komulainen (KTL), tutkimuspäällikkö Taina Nysten (SYKE), ympäristöinsinööri Jorma Lappalainen (Pohjois-Savon ympäristökeskus), ympäristöasiantuntija Hilikka Leino-Forsman 21.8.2007 asti ja sen jälkeen osastopäällikkö Pirjo Kaivos (Teknologiateollisuus ry), professori Jukka Juutilainen, Kuopion yliopisto ja tutkimusprofessori Reijo Salminen (GTK) ja toimialapäällikkö Raimo Nevalainen (GTK).

Tutkijat kiittävät projektin rahoittajia, johtoryhmän jäseniä ja muita asiantuntijoita projektin aikana saaduista arvokkaista neuvoista ja loppuraportin palautteesta.

Kuopiossa kesäkuussa 2008

Toimituskunta:

- Maria Nikkarinen, Tommi Kauppila ja Marja Liisa Räisänen (Geologian tutkimuskeskus)
- Jouni T. Tuomisto ja Virpi Kollanus (Kansanterveyslaitos)
- Sari Makkonen ja Pauliina Ahtoniemi (Kuopion yliopisto)
- Anne Holma (Suomen ympäristökeskus)

## Lyhenteet ja määritelmät

Termi	Englanninkielinen termi	Selite
ADI	Acceptable Daily Intake	Aineen turvalliseksi katsottava päivittäinen saanti (vrt. TDI)
Altistuminen	Exposure	Ihmisen tai elion kanssa kosketukseen tuleva ainemäärä. Altistuminen ei edellytä aineen sisäänottoa tai vaikutuksia.
Altistumisväliaine, altistumislähde	Exposure medium	Materiaali, jonka välityksellä haitta-ainealtistuminen tapahtuu (esim. ravinto, juomavesi, maaperä)
Annosvaste	Dose response	Altistumisen ja haittavaikutuksen välinen suhde
ARO	Acceptable range of oral intake	Hivenaineen riittävän ja turvallisen saannin vaihteluväli
Arviointikerroin, epävarmuuskerroin	Assessment Factor, Uncertainty Factor	Epävarmuustekijälle annettava kerroin, käytetään riskiperusteisten viitearvojen johtamisessa sekä riittävää turvamarginaalia ( $MOS_{ref}$ ) määrittäessä
BCF	Bioconcentration Factor	Biokonsentraatiokerroin, aineen tai yhdisteen kertyvyys eliöön suhteessa ympäristön pitoisuuteen tasapainotilassa
BLM	Biotic Ligand Model	Arvioi metallien toksisuutta vesieliöille vesiympäristössä. Malli huomioi metallit vapaina ioneina ja arvioi niiden sitoutumista esim. kalojen kidusten ligandeihin. Voidaan käyttää myös biosaatavan metallin määrittämisessä vesiympäristössä
Biosaatavuus	Bioavailable fraction of a metal	Kuvasi altistumisväliaineesta ihmiselle tai eliölle saatavaa alkuainemäärää.
Deterministinen	Deterministic	Määräytyvä, ehdottomaan syy-seuraussuhteeseen perustuva
EC10	Effective Concentration 10%	Pitoisuus, joka aiheuttaa tietyn vaikutuksen 10%:lle koe-eliöistä
Elimistöön imeytyvä annos	Uptake, absorbed dose	Kehon rajapinnoilta elimistöön imeytyvä ainemäärä
ERA	Ecological Risk Assessment	Ekologinen riskinarviointi
HC5	Hazardous Concentration 5%	Pitoisuus, joka aiheuttaa haittaa 5%:lle organismeista tai lajeista
Helppoliukoinen	Easily soluble	Tietyillä heikkouuttomenetelmillä analysoitu alkuainepitoisuus.
HERAG	Metals Health Risk Assessment Guidance	EU:n metalliteollisuuden, viranomaisten ja monien yliopistojen ja tutkimuslaitosten toteuttama metallien terveysriskinarvioinnin projekti
HI	Hazard Index	Vaaraindeksi, useista haitta-aineista aiheutuvan riskin suuruutta kuvaava lukuarvo
HQ	Hazard Quotient	Vaarasuhde tai vaaraosamäärä, altistumisen suhde haitattomaksi katsottuun altistumiseen tai haitta-ainepitoisuuden suhde haitattomaksi katsottuun

		haitta-ainepitoisuuteen
ICP-AES		Induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometri
Indikaattoriorganismi	Indicator organism	Organismi, jonka läsnäolo tai poissaolo kuvaa ympäristön tilaa
Integroitu riskinarviointi	Integrated risk assessment	Kokonaisvaltainen riskinarviointi, joka käsittää terveysriskien ja ekologisten riskien samanaikaisen arvioimisen kohteessa.
Karsinogeenisuus	Carcinogenic	Syöpävaarallisuus, kyky aiheuttaa syöpää
Kokonaispitoisuus	Total concentration	Alkuaineen kokonaismäärä tutkittavassa materiaalissa
Käsitteellinen malli	Conceptual model	Malli, joka kuvaa jonkin ilmiön käsitteellistä olemusta yleisellä tasolla. Tavoitteena on antaa yleiskuva ilmiöstä, toisin kuin varsinaisella laskentamallilla, joka kuvaa ilmiötä niin yksityiskohtaisesti, että mallin avulla voidaan laskea numeerisia tuloksia. Ihannetapauksessa tietyn ilmiön käsitteellinen ja laskennallinen malli ovat yleisrakenteeltaan samat ja poikkeavat vain yksityiskohdiltaan.
LC50	Lethal Concentration 50%	Pitoisuus, joka tappaa 50% koe-eliöistä
LD50	Lethal Dose 50%	Annos, joka tappaa 50% koe-eliöistä
LOAEC	Lowest Observed Adverse Effect Concentration	Toksisuustutkimuksessa pienin havaittavan haittavaikutuksen aiheuttava pitoisuus
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level	Toksisuustutkimuksessa pienin havaittavan haittavaikutuksen aiheuttava altistumistaso
Malliorganismi	Model organism	Haitta-aineelle tarpeeksi herkkä eliölaji, jonka vasteen oletetaan kuvaavan myös muiden vastaavanlaisten eliöiden vastetta.
MERAG	Metals Environmental Risk Assessment Guidance	EU:n metalliteollisuuden, viranomaisten ja monien yliopistojen ja tutkimuslaitosten toteuttama metallien ekologisen riskinarvioinnin projekti
MOS	Margin of Safety	Turvamarginaali altistumisen haitatonta ja haitallista tasoa kuvaavaan kynnysarvoon
MOS <sub>ref</sub>	Reference for margin of safety	Riittäväksi katsottava turvamarginaali
NOAEC	No Observed Adverse Effect Concentration	Pitoisuus, jolla ei havaita toksisuustutkimuksessa haitallisia vaikutuksia
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level	Altistuminen, jolla ei havaita toksisuustutkimuksessa haitallisia vaikutuksia
NOEC	No-Observed Effect Concentration	Pitoisuus, joka ei aiheuta havaittavaa haittavaikutusta
NOEL	No-Observed Effect Level	Altistuminen, joka ei aiheuta havaittavia haitallisia vaikutuksia kohde-eliössä



Orsivesi		Varsinaisen pohjavesiesiintymän yläpuolella, vettä huonosti johtavan kerrostuman päällä oleva vapaa pohjavesivyöhyke
PEC	Predicted Environmental Concentration	Arvioitu pitoisuus ympäristössä
PM <sub>10</sub>	Thoracic particles	Hengitettävien hiukkasten massapitoisuus (halkaisija <10 mikrometriä)
PNEC	Predicted No Effect Concentration	Arvioitu pitoisuus, joka tietyllä todennäköisyydellä ei aiheuta vaikutuksia
Probabilistinen	Probabilistic	Todennäköisyyspohjainen
Pyrkilö-teoria	Pyrkilo theory	Teoria, joka vastaa seuraavaan tutkimuskysymykseen: "Miten voidaan yhdistää tieteellistä tietoa ja arvoarvostelmia johdonmukaiseksi kokonaisuudeksi päätöksentekoa varten siten, että sallitaan avoin osallistuminen?" Teoriasta käytetään myös nimeä avoimen arvioinnin teoria.
Pyrkilö-menetelmä	Pyrkilo method	Menetelmä, joka perustuu pyrkilö-teoriaan. Menetelmästä käytetään myös nimeä avoimen arvioinnin menetelmä.
Rajapintamuuttuja	Interface variable	Muuttuja (tiettyä todellisuuden osaa kuvaava olio), joka toimii tuotoksena yhdelle mallin osalle ja syötteenä toiselle mallin osalle.
RfD	Reference dose	Päivittäin suun kautta tuleva haitta-aineen saanti, joka ei todennäköisesti aiheuta haitallisia vaikutuksia elinikäisen altistumisen seurauksena (USEPA)
Riski	Risk	Riskille on useita määritelmiä:  1. Tilanteen tai toiminnan ominaisuus, joka kuvaa että mahdollisia lopputuloksia on kaksi tai useampia, on epävarmaa mikä lopputuloksista toteutuu ja että ainakin yksi lopputulos on epätoivottu. 2. Todennäköisyys, että haitta-aine aiheuttaa haitallisen vaikutuksen kohde-eliölle tai prosessille. 3. Altistumisen suhde haitattomaan altistumistasoon (HQ) kuvaa riskin suuruutta
Riskin luonnehdinta, Riskin karakterisointi	Risk characterisation	Yhteenveto riskinarvioinnissa tarkasteltavista, mielenkiinnon kohteena olevista ilmiöistä. Riskin luonnehdinnassa kuvataan ekologisia ja terveydellisiä vaikutuksia mutta myös riskin kokemista ja jakautumista väestössä.
Saanti	Intake	Ihmisen tai elion kanssa kosketuksiin tuleva haitta-aineen määrä painokiloa kohden
Saatava metallipitoisuus	Available fraction of a metal	Tarkasteltavaan materiaaliin heikosti sitoutunut osa metallin kokonaismäärästä, vrt. heppoliukoinen
SSD	Species sensitivity distribution	Lajien herkkyyssjakauma

Syövän annosvasteen kulmakerroin	Cancer slope factor	Kuvaa, kuinka paljon yksilön syöpäriski kasvaa altistumisen yksikköä kohden
Syövän yksikköriski	Cancer unit risk	Kuvaa, kuinka paljon yksilön syöpäriski kasvaa altistumismedian metallipitoisuuden yksikköä kohden
Taustapitoisuus	Background concentration	Aineen luontainen pitoisuus ympäristössä, joka ei ole peräisin kohteesta harjoitetusta toiminnasta
TCA	Tolerable Concentration in Air	Aineen turvalliseksi katsottava pitoisuus ilmassa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
TDI	Tolerable Daily Intake	Aineen turvalliseksi katsottava päivittäinen saanti (vrt. ADI) ( $\text{mg}/\text{kg}/\text{d}$ )
Terrestrinen ympäristö	Terrestrial Environment	Maanpäällinen ympäristö. Pitää sisällään maanpäällisen ekosysteemin sekä elottoman ympäristön (ulottuu kallioperästä ilmakehän biosfääriin asti)
TGD	Technical Guidance Document	EU:n kemikaalien (olemassa olevien ja uusien kemikaalien) riskinarvion tekninen ohje
UF	Uptake factor	Saantikerroin, aineen tai yhdisteen pitoisuus eliössä suhteessa aineen tai yhdisteen pitoisuuteen altistumisväliaineessa

# Sisällysluettelo

Esipuhe  
 Lyhenteet ja määritelmät  
 Sisällys

1 Yhteenveto ja päätelmät 12

## OSA 1: MENETTELYTAPA

2 Johdanto	20
3 Metallien luontaisen esiintymisen ominaispiirteet Suomessa	23
4 Ekologisen riskinarvioinnin yleiset periaatteet	30
5 Terveysriskinarvioinnin yleiset periaatteet	34
6 Metallien riskinarvioinnin nykytilanne	36
6.1 Metallien riskinarvioinnin asema lainsäädännössä Suomessa: PIMA	36
6.2 Metallien riskinarvioinnin asema lainsäädännössä EU:ssa: REACH	38
6.3 Käytännön kokemuksia ympäristön metallien riskinarvioinnin tilanteesta ja kehittämisen tarpeesta tutkimuksen näkökulmasta	40
6.4 Käytännön kokemuksia ympäristön metallien riskinarvioinnin tilanteesta ja kehittämisen tarpeesta vastuuviranomaisen näkökulmasta	42
6.5 Käytännön kokemuksia ympäristön metallien riskinarvioinnin tilanteesta ja kehittämisen tarpeesta metalliteollisuuden näkökulmasta	45
7 Riskinarvioinnin teoreettinen perusta	48
7.1 Riskinarvioinnin tarkoitus	48
7.2 Riskinarvioinnin yleiset rakenteet ja prosessit	54
8 Metallien yhdenmisen RA:n yleismallin rakenne ja periaatteet	66
9 Metallien erityispiirteet riskinarvioinnin kannalta	69
10 Teollisuusprosesseista saatavan tiedon erityispiirteet riskinarvioinnin kannalta	70
11 Kohteen geologian huomioiminen riskinarvioinnissa	81
12 Metallikuormitusta aiheuttavan toiminnan ja päästöjen arviointi	83
13 Ilman kautta tulevan metallikuormituksen arviointi	88
14 Maaperän metallipitoisuuden arviointi	92
15 Pintavesiin ja sedimentteihin kertyvän metallin määrän arviointi	101
16 Sedimentin metallipitoisuuksien normalisointi toksisuusarvioinnissa	111
17 Veden kulkeutumisreittien ja metallikuormituksen arviointi maa- ja pohjavedessä	113
18 Ekologinen riskinarviointi	121
18.1 Eliöiden kohdekohtainen metallialtistuksen arviointi	121
18.2 Metallien ekologisten vaikutusten arviointi	128
18.3 Ekologisten riskien luonnehdinta	131
19 Terveysriskinarviointi	134
19.1 Väestön kohdekohtainen ympäristöperäisen metallialtistumisen arviointi	134
19.2 Metallien toksisuus ja annosvasteiden määrittely	146
19.3 Terveysriskien luonnehdinta	155
20 Metallien yleismallin hyödyntäminen tulevissa riskinarvioinneissa	163
21 Avoin arviointi suhteessa muihin menetelmiin	165
21.1 Avoimen arvioinnin suhde ohjeistuksiin ja muihin menettelyihin kuten PIMA, MERAG, HERAG	165
21.2 Pyrkilön käytettävyys kuormituksen ja ympäristöpitoisuuksien kuvaamisessa	167

21.3 Avoimen arvioinnin käytettävyys ekologisessa riskinarvioinnissa	169
21.4 Avoimen arvioinnin käytettävyys terveystriskin arvioinnissa	170
21.5 Pienalue-epidemiologian hyödyntäminen avoimessa arvioinnissa	173

## OSA 2: HARJAVALLAN TAPAUSTUTKIMUS

22 Johdanto	176
23 Kohteen kuvaus	177
24 Kuormitus ja ympäristöpitoisuuksien arviointi	187
24.1 Teollinen toiminta ja sen päästöt	187
24.2 Maaperän tila ja kuormitus	199
24.3 Pohjaveden tila ja kuormitus	220
24.4 Pintaveden ja sedimentin tila ja kuormitus	226
24.5 Pitoisuudet ilmassa	228
25 Ekologinen riskinarviointi	236
26 Terveysperusteinen riskinarviointi	261
27 Yhteenveto ekologisen ja terveystriskinarvioinnin tuloksista	286
28 Pienalue-epidemiologinen syöpä- ja kuolleisuusriskien analyysi Harjavallan ympäristössä	289
29 Ilmaperäisten hiukkasten tutkimukset	305
30 Riskiviestintä ja riskien kokeminen	313
31 Harjavallan tapaustutkimuksen yhteenveto	316

## OSA 3: KOKKOLAN TAPAUSTUTKIMUS

32 Johdanto	320
33 Kokkolan kohteen kuvaus	321
33.1. Yleistä suurteollisuusalueesta	321
33.2. Maaperän kuormitus	327
33.3. Meriveden ja sedimentin kuormitus	332
34 Ekologisen vaaran arvioiminen	336
34.1. Yleistä kohteen ympäristöstä	336
34.2. Vaaran hahmottaminen	342
34.3. Altistumisen arviointi	343
34.4. Metallien haitallisuus	352
34.5. Vaaranarvioinnin tulokset	355
34.6. Johtopäätökset	361
35 Biotestit kompostilieroilla	365
36 Pohjaveden riskinarviointi	368
36.1. Pohjaveden tila ja kuormitus	368
36.2. Pohjaveden virtaussuuntien mallinnus	371
36.3. Johtopäätökset	374
36.4. Liitteet	376

## OSA 4: PYHÄSALMEN TAPAUSTUTKIMUS

37 Johdanto	388
38 Ongelman kuvaus	390
39 Pyhäsalmen kohteen tulokset	392
40 Riskinarvioinnin tulokset ja luonnehdinta	398
40.1. Epävarmuuden arviointi tutkimusaineiston pohjalta	400
40.2. Johtopäätökset	401

# 1. Yhteenveto ja päätelmät

## Kehitetyn menettelyn kuvaus

Pyrkilö on ympäristöterveyden riskinarviointiin kehitetty menetelmä, jonka lähtökohtana on ollut parantaa riskinarviointien laatua, mahdollistaa perinteistä kemikaalikohtaista riskinarviointia monipuolisemmat tarkastelut ja sisällyttää tietoa ja näkemyksiä arviointiin myös erilaisilta sidosryhmiltä.

Finmerac-projektin tarkoituksena oli kehittää pyrkilö-menetelmää riskinarvioinnin viitekehyksenä ja soveltaa sitä metallien kohdekohtaisessa yhdenmetyssä riskinarvioinnissa. Lisäksi tavoitteena oli kehittää yleismalli vastaavanlaisten metallien riskinarviointien tekemiseen.

Projektin kuluessa pyrkilö määriteltiin täsmällisemmin teoriaksi, joka vastaa seuraavaan tutkimuskysymykseen: Kuinka tieteellistä tietoa ja arvoarvostelmia voi jäsentää yhteiskunnallisen päätöksenteon tueksi tilanteessa, jossa avoin osallistuminen on sallittu? Pyrkilö-menetelmä puolestaan on menetelmä, joka soveltaa teoriaa käytäntöön. Tutkimuskysymyksessä asetetun avoimen osallistumisen lisäksi menetelmälle määriteltiin kaksi muutakin keskeistä tavoitetta: menetelmän ja sen tuotosten pitää kestää tieteellinen kritiikki, ja arviointien eri osien pitää olla uudelleen käytettävissä toisissa riskinarvioinneissa mahdollisimman helposti.

Avoimuuden tärkeys korostui projektin aikana entisestään, ja menetelmää alettiin tämän takia kutsua myös *avoimeksi arvioksi*. Avoin arviointi ei kuitenkaan rajoitu metalleihin eikä ympäristöterveyteen, vaan siitä muotoutui yleinen arvioinnin viitekehys.

Pyrkilössä - tai avoimessa arvioinnissa - arvioinnit ovat rakenteeltaan vakiomuotoisia kuvauksia, joiden keskeinen osa on tutkimuskysymyksen muodossa oleva täsmällinen tavoite ja rajaus. Kysymykseen vastaamiseksi tutkitaan kysymykseen liittyvää ilmiötä, joka jaetaan pienempiin, täsmällisesti määriteltäviin osiin. Näitä osia kutsutaan muuttujiksi, ja niillä on myös vakiorakenne. Erityisen kiinnostavia ovat muuttujien väliset syy-seuraussuhteet, koska esimerkiksi tietyn päätöksen vaikutukset tärkeään lopputulokseen voidaan kuvata juuri näiden muuttujien välisten suhteiden avulla.

Metallien riskinarvioinnin kannalta tämä tarkoitti sitä, että tutkimuskysymyksen rajauksen jälkeen alettiin rakentaa teollisuuspäästölähteen ympärillä havaittavista metallipitoisuuksista ja vaikutuksista käsitteellistä mallia. Mallia täsmennettiin työn aikana niin, että monet osat saatiin kehitettyä laskennallisen mallin tasolle, ja mallilla pystyttiin arvioimaan terveys- ja ekologisia riskejä. Mallin laskentakaavojen lisäksi olennaista olivat myös yksityiskohtaiset sanalliset kuvaukset mallin eri osista (osamalleista ja muuttujista). Kuvaukset tehtiin siten, että niiden myöhempi päivittäminen ja parantaminen on mahdollista. Käytännössä kuvaukset kirjoitettiin Mediawiki-pohjaiseen internet-sivustoon.

## Finmerac-projektin hyödynnettävyys

Projekti osoitti monitieteisen tutkimusyhteistyön tärkeyden kohdekohtaisessa riskinarvioinnissa. Yhteisesti aikaansaatu kokonaiskaavio nopeuttaa tulevia vastaavia tutkimuksia hahmottamaan osa-alueet, jotka kuuluvat metallien kohdekohtaiseen kokonaisriskinarvioon. Osamallit osoittavat aihealueet, joiden asiantuntemus tulee sisällyttää riskinarviointiin.

Tulosten hyödyntäjiä ovat toiminnanharjoittajat, ympäristölupaviranomaiset, asiantuntijat ja tutkimusverkostot. Projektin tulokset auttavat toiminnanharjoittajaa hahmottamaan ympäristön kokonaisuuden syy-seuraussuhteet päästöistä vaikutuksiin. Tämä mahdollistaa kohdentamaan täydentävät ympäristöselvitykset entistä paremmin palvelemaan riskinarviointia ja toisaalta auttavat ehkä karsimaan seurantoja, jotka eivät välittömästi kuulu riskinarvioinnin syy-seurausketjuun.

Valvontaviranomaiselle kokonaismalli mahdollistaa johdonmukaisuuden lisäämisen arviointien välillä ja toimii tarkistuslistana kaikkien osa-alueiden riittävään huomioimiseen ja mukanaoloon. Edelleen kokonaismalli antaa vastuuviranomaiselle ja toiminnanharjoittajalle yhteisen lähtökohdan velvoitetarkkailun suunnittelun pohjaksi.

Projektista koitui välitöntä, arvokasta hyötyä osallistuville tutkimusosapuolille. Lähtötilanteessa hyvän riskinarvioinnin periaatteiden tuntemus oli tutkimusryhmässä vaihtelevaa. Projektiin osallistuminen mahdollisti vertaisoppimisen parhaimmillaan. Uudenlaisen työskentelytavan omaksuminen eli riskinarvioinnin toteutus yhteisessä internet-ympäristössä vaati ennakoitua enemmän opettelua ja aikaa. Työskentelytapa paransi yhteisen tieteellisen lähtötiedon hyödyntämistä ja ratkaisevasti tehosti sisäistä kriittisyyttä ja lopputuloksen läpinäkyvyyttä. Verkottuminen kansainvälisiin metallien riskinarviointia kehittäviin tutkimusryhmiin käynnistyi ja tiivistyi projektin aikana ja hanke onkin herättänyt toivotulla tavalla kansainvälistä kiinnostusta. Tämä hanke paransi kansainvälisen yhteistyön edellytyksiä.

## Harjavallan kohteen tulokset

Harjavallan tapaustutkimuksen tarkoituksena oli kerätä kokemuksia integroidun riskinarvioinnin laatimisesta pyrkilö-menetelmällä. Tätä varten Harjavallan Suurteollisuuspuistosta laadittiin riskinarvio, joka käsitti sekä ekologisen että terveystieteellisen riskinarvioinnin. Yhteistä molemmille oli syy-seurausketjun alkupää, eli teollisuusprosessien, päästöjen ja ympäristöpitoisuuksien kuvaaminen.

Suurteollisuuspuiston päätoimijoiden prosesseista ja päästöistä kerättiin tietoja mm. ympäristölupahakemuksista ja -päätöksistä sekä ympäristöraporteista. Erityisesti terveystieteellistä riskinarviointia varten pyrittiin arvioimaan kokonaismetallikuormituksen lisäksi myös päästöjen tarkka koostumus, josta tietoja oli vähemmän saatavissa. Ilmapäästöjen leviämisen tarkastelun pohjaksi hyödyllistä olisi lisäksi erottelu yksittäisten päästölähteiden tasolla.

Suurteollisuuspuiston toimintojen aiheuttama nykyinen metallikuormitus on varsin pieni, mutta pitkä teollinen historia on aiheuttanut metallien kertymistä maaperään. Tämän vuoksi suuri osa nikkelin ja kuparin aiheuttamista riskeistä on peräisin aiemmasta kuormituksesta maaperään. Humuksen metallipitoisuuksien perusteella ilmaperäinen laskeuma on ollut voimakkainta Suurteollisuuspuiston läheisyydessä, minkä vuoksi tutkimusalue jaettiin viiteen kuormitusvyöhykkeeseen riskien tarkastelua varten (vyöhyke V oli tausta-alue). Kaikilla kuormitusvyöhykkeillä (I-IV) humuskerroksen metallipitoisuudet olivat tausta-aluetta korkeampia, mutta mineraalimaan yläosassa lähinnä vain sisimmällä vyöhykkeellä.

Sekä mitattujen että laskennallisten pitoisuuksien perusteella Suurteollisuuspuiston metallikuormitus ei aiheuta merkittävää pitoisuuksien kohoamista Kokemäenjoen vedessä. Jokisedimenttien metallipitoisuudet olivat selvemmin koholla, mutta ns. happovolatilisoituvan sulfidin määrä Harjavallan patoaltaan syvänteen sedimentissä oli riittävän suuri sitomaan sedimentin metallit, jolloin ekologisia vaikutuksia ei yleensä ilmene.

Suurteollisuuspuiston toiminnot ovat aikojen kuluessa aiheuttaneet metallipitoisuuksien kohoamisen alueen orsi- ja pohjavesissä, mutta kunnallisen vedenjakelun vuoksi yksityiskaivot eivät ole merkittävä altistuslähde. Kerättyjen aineistojen mukaan yksityiskaivot eivät ole pilaantuneet kuparilla, mutta joissakin on ollut nikkelin suhteen talousvesiohjearvojen ylityksiä.

Terveysvaikutuksien arvioimiseksi toteutettiin kolme osahanketta, joista kaksi arvioi terveysriskejä: 1) Harjavallan ympäristöperäiseen kupari-, nikkeli-, arseeni- ja kadmiumaltistukseen liittyvä syöpä- ja muu terveysriski ihmisten nykyisellä altistumistasolla (2000-luku) ja 2) ihmisten syöpäriski ja riski kuolla sydän- ja verisuonisairauksiin Harjavallassa 1980- ja 1990-luvuilla (historiallisen altistumisen vaikutukset). Terveysriskien arviointiin oli käytettävissä vaihtelevanlaatuista ja -ikäistä tietoa metallien pitoisuuksista Harjavallan ympäristössä. Tietoa oli käytettävissä kaikkiin osioihin siinä määrin, että oheinen yleisarvio riskistä voitiin tehdä. Terveysriskinarvio pitää sisällään päästöt kaikista lähteistä suurteollisuusalueen tuntumassa (koko teollisuus, liikenne, kaukokulkeuma).

Nykypäivän (2000-luvun) altistumistasoa aiheuttaman terveysriskin arviointia varten laskettiin ihmisten altistuminen metalleille hengitysilmassa, juomavedessä, uimavedessä ja ravinnossa. Hiukkasten ja metallien päästöt pienenevät voimakkaasti 1990-luvun puoliväliin mennessä tehtyjen päästövähennystoimien ansiosta. Samalla pienenevät metallien vuosikeskiarvopitoisuudet. Kuparin ja nikkelin vuosipitoisuuksissa on sen jälkeen ollut melko suurta vaihtelua, mutta nikkelin vuosikeskiarvo on pysynyt vuonna 2007 voimaan tulleen EU-tavoitearvon (20 ng/m<sup>3</sup>) tasolla. Arseenin vuosikeskiarvopitoisuus on jatkuvasti ylittänyt nykyisen EU-tavoitearvon (6 ng/m<sup>3</sup>).

Tärkeimmät metalleille tapahtuvaa kokonaisaltistumista lisäävät lähteet ovat ravinto (erityisesti tehdasalueen vieressä kasvatettujen marjojen ja vihannesten syönti) ja muu suora altistuminen maaperälle (mm. maan tahallinen ja tahaton syönti). Lapset (alle 3-vuotiaat) altistuvat laskennallisesti keskimäärin 3-5 kertaa enemmän metalleille kuin aikuiset, mutta he eivät ole erityisen herkkiä näille metalleille. Toisaalta hengitysteitse tapahtuva altistuminen kohdistuu suoraan herkkään elinjärjestelmään, joka on erityisen haavoittuva pienillekin määrille hiukkasmaisessa olomuodossa tulevia saasteita. Pienten hiukkasten otto soluihin aktivoi tulehdusta, solukuolemaa ja soluperimämuutoksia. Nämä vaikutukset voivat hengitysteiden kautta ulottua myös sydämeen ja verenkiertoelimistöön.

Takautuvaan ympäristöperäiseen altistumiseen liittyviä terveysvaikutuksia tutkittiin pienalue-epidemiologisin menetelmin. Menetelmällä selvitettiin, onko ihmisillä, jotka ovat asuneet lähellä suurteollisuuspuistoa 1980- ja 1990-luvuilla, enemmän syöpää tai sydän- ja verisuonitautikuolemia kuin vertailuväestössä. Menetelmä mittaa kuolleisuutta kaikkiin mahdollisiin kyseisiin sairauksiin aiheuttaviin syihin, myös metallialtistumisen vaikutuksen jo ennen 1980-lukua (edellyttäen, että ihminen on asunut samalla paikalla koko ajan, historiallinen altistuminen). Myös työperäinen metallialtistuminen on analyysissä mukana. Lähimpänä Harjavallan sulattoja vuonna 1980 asuneilla naisilla havaittiin tilastollisesti merkitsevä noin 2,5-kertainen suhteellinen hengityselinsyöpien riski vuosina 1981-2000 verrattuna vähiten altistuneeseen vertailuväestöön. Naisten keuhkosyövän ja hengityselinten syöpien suhteelliset riskit kohosivat altistumistasoa kasvaessa. Miehillä ei vastaavaa yhteyttä havaittu. Sekä miesten että naisten kuolleisuusriskit verisuonitauteihin ja erityisesti iskeemisiin sydäntauteihin olivat kohonneita sulattoja lähinnä olevalla altistumisvyöhykkeellä. Iskeemisten sydänkuolemien suhteellinen riski vuosina 1981-2005 eniten altistuneilla miehillä oli 25 % ja naisilla 13 % vertailuväestöä suurempi. Vastaavasti verisuonitautikuolleisuuden riski oli miehillä 17 % ja naisilla 14 %.

Terveysvaikutuksia siis arvioitiin kahdella eri tavalla, kahta eri aikajaksoa koskien. Tulokset tukevat toisiaan. Teollisuusalueen metallipäästöt (ja muutkin päästöt) ilmaan ja ympäristöön ovat olleet

huomattavasti suuremmat 1990-luvun alkuun saakka. Tätä edeltävänä ajanjaksona tapahtuneeseen altistumiseen näyttäisi liittyvän terveysriskejä. Tuloksista ei voi päätellä pelkästään metallialtistumisen osuutta lisäkuolemien syynä, sillä samanaikaisesti erikokoisten hiukkasten päästöt ja rikkidioksidin päästöt sekä niiden tuottama väestön altistuminen ovat olleet nykyistä suurempia. Joka tapauksessa metalleille altistuminen on ollut suurinta tehdasalueen vieressä asuvilla. Metallipäästöt suurteollisuusalueelta ovat nykyisin pieni osa edellisten vuosikymmenten tasoista. Laskennallisesti niihin ei liity merkittävää terveysriskiä.

Harjavallan alueelta on tehty aiempia tutkimuksia, joissa on havaittu mm. metsäkasvillisuudessa, maaperäeliöissä ja linnuilla ekologisia vaikutuksia. Havaintoja muutoksista esiintyy ainakin tämän riskinarvioinnin kuormitusvyöhykkeelle III asti. Samoin vertailtaessa humuskerroksen nikkelin ja kuparin pitoisuuksia maaperän ohjearvoihin, jotka on asetettu molemmille metalleille ekologisin perustein, ohjearvot ylittyivät keskimääräisillä pitoisuuksilla vyöhykkeillä I ja II, maksimipitoisuuksilla vyöhykkeellä III ja kuparin osalta vielä vyöhykkeellä IV. Mineraalimaan yläosassa ohjearvot ylittyivät vain kuparilla vyöhykkeellä I. Maaperäeliöille metallien haitattomat pitoisuudet ylittyivät humuksessa kaikilla vyöhykkeillä mikrobiprosessien (erityisesti hiilen mineralisaatio ja nitrifikaatio), lierojen ja kasvien osalta. Mineraalimaan yläosan kuparipitoisuudet olivat haitallisella tasolla ainoastaan vyöhykkeellä I.

Euras:in kehittämällä lajiherkkyyssjakaumiin (SSD) pohjautuvalla haitattomien pitoisuuksien (PNEC) arviointiohjelmistolla laskettujen vaarasuhteiden mukaan molempien metallien haitaton pitoisuus ylittyi jokaisella vyöhykkeellä, myös taustapitoisuus huomioiden. Maaperän kationivaihtokapasiteetilla laskettuna metallit esiintyivät Harjavallassa biosaatavammassa muodossa kuin, jos huomioidaan pH, OM% ja saveksen määrä ilman maaperän kationivaihtokapasiteetti-tietoja.

Nisäkkäille ja linnuille altistuminen laskettiin keskimääräisenä päiväannoksena. Tuloksen mukaan pääasiallinen altistumisreitti oli metallipitoinen ravinto ja maan syönti. Eliöille haitattomien pitoisuuksien valinnassa pyrittiin huomioimaan testitilanteiden maaperän pH, kationinvaihtokapasiteetti ja eloperäisen aineksen määrä. Eliöiden kokonaisaltistuminen kasvoi ravintoketjussa alaspäin. Isäkkäillä kuparin haitaton pitoisuus ylittyi vyöhykkeellä I erityisesti maaperäeliöitä syöville nisäkkäillä ja kasvinsyöjillä. Linnuilla kuparin haitaton pitoisuus ylittyi hieman myös vyöhykkeellä II.

Vesieläimillä haitattomat pitoisuudet eivät ylittyneet lukuun ottamatta niukkaa ylitystä kaloilla kuparin maksimipitoisuudella. Okisedimenteissä kuparin pitkäaikainen haitaton pitoisuus ylittyi, mutta SEM-AVS -tulosten perusteella sedimentin metallit eivät aiheuta haittaa.

Hankkeen yhtenä tavoitteena on ollut arvioida ja verrata samanaikaisesti päästöjen aiheuttamaa terveysriskiä ja ympäristöön kohdistuvaa riskiä (integroitu riskinarvio). Tulokset osoittavat, että nikkeli- ja kuparipitoisuuksista kohdistuu ympäristöön edelleen selvä vaikutus, koska metallit ovat pysyvinä alkuaineina kertyneet vuosia maaperään ja niiden kokonaiskuorma ylittää haitallisen pitoisuuden rajan. Väestön altistuminen seuraa kiinteämmin muutoksia päästöissä ja ilmanlaadussa, minkä vuoksi terveysriskien voidaan katsoa hyvin merkittävästi pienentyneen 1990- ja 2000-luvuilla.

## **Kokkolan kohteen tulokset**

Kokkola-osahankkeen tarkoituksena oli sinkin ja koboltin kohdekohtaisen ekologisen riskinarvioinnin toteuttaminen pyrkilö-menettelyllä ja samalla kehittää yleistä metallien riskinarvioinnin menettelytapaa. Osahankkeen toinen tavoite oli pohjavesien pilaantumisen riskin



arviointi, joka toteutettiin yhteistyössä Erac-menetelmänsä kanssa.

Kokkolan ilmapäästöt ovat vähentyneet, mikä osittain näkyy jo kasvillisuuden elpymisenä lähinnä jäkälissä ja havupuissa. Vie kuitenkin pitkään ennen kuin päästövähennys on nähtävissä maaperässä. Metallit ovat pidättyneet tehdasalueen lähistöllä maan pintakerrokseen.

Muiden tutkimusten aineistoihin pohjautuvan alustavan ekologisen riskinarvioinnin perusteella Kokkolan edustan merialueella vesieliöille ja pohjaeläimille pintaveden ja sedimentin sinkki- ja kobolttipitoisuuksista ei keskimäärin ole haittaa. Ykspihlajassa ja Kokkolassa herkemmille maaperäeliöille ja metallikuormittuneen alueen maaperäeliöitä syöville eläimille maaperän sinkkipitoisuus voi olla mahdollinen riski. Myös kobolttikuormitus voi aiheuttaa haittaa kasvillisuudelle ja maaperäeliöille.

Tässä projektissa toteutettiin alueelta vuosina 2006 ja 2007 kerätyillä pintamaanäytteillä lierotestejä maaperän metallien biosaatavuuden ja haitallisuuden arvioimiseksi. Tutkitut näytteet eivät olleet koe-eliönä käytetylle kompostilierolle (*Eisenia fetida*) akuutisti myrkyllisiä 28 vrk kokeessa. Lierojen lisääntymiskokeissa todettiin poikasten tuoton vähentyneen useimmissa näytteissä, mutta yksittäistä metallia tai muuta selkeää syytä ei voitu osoittaa. Kadmium, arseeni ja koboltti voivat kertyä ja siten aiheuttaa haittavaikutuksia maaperäeliöihin. Sinkki näyttäisi kertyvän ja aiheuttavan haittavaikutuksia vasta korkeina pitoisuuksina, yli 1200 mg/kg.

Kokkolan teollisuusalueella pohjaveden sinkki-, koboltti- ja nikkelpitoisuudet ovat Suomen kaivovesien keskimääräisiä pitoisuuksia suuremmat. Vedenlaatuaineistojen ja alustavan mallinnustarkastelun perusteella teollisuusalueelta ei kulkeudu metallipitoisia vesiä Patamäen pohjavesialueelle. Patamäen pohjavesialueen pohjoisosassa pohjaveden laatu on heikentynyt. Se selittyy maannoksen heikosta pidätyskyvystä ja pintavesien kulkeutumisesta soraottolammikoista pohjaveteen. Vedenottamalla pumppausmäärän lisääminen voi aiheuttaa pilaantumisen voimistumista.

## **Pyhäsalmen kohteen tulokset**

Pyhäsalmen erillistutkimuksessa selvitettiin Junttiselän veden happamoitumisen ja metallikuormituksen välistä yhteyttä sekä siihen liittyvää metallien, varsinkin sinkin liukoisuusriskiä. Geokemiallisten fraktiointimenetelmien soveltaminen happamuutta tuottavien ja haitallisten alkuaineiden liikkuvuutta säätelevien tekijöiden tunnistamiseen onnistui ja edesauttoi syy-seurausketjun määrittämisessä. Junttiselän veden happamoituminen kytkeytyy veden laadun vuodenaikaisvaihteluun.

Junttiselän happamuus on lisääntynyt viimeisten 30 vuoden aikana. Ilmiö liittyy vesirungon talviaikaiseen kerroksellisuuteen ja veden keväiseen täyskiertoon. Talvella järven pintavesi on hapekasta ja alusvesi vähähappista. Jään sulaessa veden kerroksellisuus häviää pintaveden sekoittuessa alusveteen ja samalla veden liukoinen rauta ja orgaaninen aines hapettuvat. Hapettumista seuraa pH:n lasku ja alumiinin liukoisuuden kasvu. Liukoinen alumiini ylläpitää happamuutta ja osaltaan edesauttaa potentiaalisesti toksisen, liukoisen sinkin esiintymistä vedessä. Järven pohjaeliöstölle ja kalastolle voidaan pitää haitallisena niin talven alusveden vähähappisuutta, kohonneita rautapitoisuuksia kuin myös täyskierron aikana tapahtuvaa veden happamoitumista. Happamuus edistää alumiinin liukoisuutta, mikä rautapitoisuuksien ohella muodostaa suurimman toksisuusriskin varsinkin kaloille (kertyminen kiduksiin).

## Suosituksset

Projektin aikana ehdittiin kehittää pyrkilö-menetelmää ja testata sitä käytännön tapaukseen metallien yhdenntystystä riskinarvioinnista. Kehitystyö sen enempää menetelmän kuin metalliriskien arvioinninkaan osalta ei ole lähimainkaan valmis. Kehitetyt internet-työkalut kuitenkin tekevät mahdolliseksi työn jatkamisen siitä, mihin Finmerac pääsi. Projektin tulosten tieteellisen julkaisemisen yhteydessä julkaistaan myös menetelmän ja metallimallin yksityiskohdat ja niiden kuvaukset, sekä työkalut, joilla kehitystyötä voi jatkaa. Internet-työskentely on jo nyt mahdollista samantapaisten projektien osalta osoitteissa <http://tyjak.pyrkilo.fi> (suomenkielinen sivu) ja <http://heande.pyrkilo.fi> (englanninkielinen sivu). Finmeracin tulosten hyödyntämiseksi tätä internetiin tulevaa tietoa pitäisi edelleen kehittää. Samalla sitä pitäisi myös jalostaa helpommin eri toimijoiden hyödynnettäväksi. Tämä vaatii käyttäjien aktiivista osallistumista.

Menetelmän kehittäminen sidottiin kiinteästi riskinarviointiin esimerkkikohteissa. Tämä työskentelytapa paljasti osa-alueita, jotka aiheuttavat eniten epävarmuutta metallien kohdekohtaiseen riskinarviointiin. Näitä ovat ennen muuta vuodenaikaisvaihtelun ja luontaisesti happaman maankamaran vaikutus metallien biosaataavuuteen. Nämä tekijät aiheuttavat tulkintaongelmia etenkin sovellettaessa erilaisten olosuhteiden lähtötietoihin pohjautuvia yleismalleja Suomen olosuhteisiin. Toksisuus- ja terveystieto ovat universaaleja, mutta riskinarviointiin tarvitaan paikkakohtainen altistumistieto. Projekti osoitti konkreettisesti että sekä ekologisen että terveystieteen luotettavuus riippuu ensisijaisesti altistumistiedon laadusta ja luotettavuudesta.

Kaikilta osin ei pystytty tuottamaan koko ketjun syy-seuraussuhteiden laskentamalleja. Etenkin mittaustiedon lisäämistä tarvitaan laskentamallien kehittämiseen kuvaamaan metallien kulkeutumista maaperä-maavesisysteemissä. Keskeistä tässä on todentaa kenttätutkimuksilla metallien vuodenaikaisvaihteluun liittyvät kulkeutumista säätelevät reaktiot, joilla on merkitystä altistumisriskin arvioinnissa ja jotka ovat perustana laskentamalleissa. Laskentamallien luominen on edellytys ekologisen ja terveystieteen ennakoimiseen toiminnan tai olosuhteiden muuttuessa tulevaisuudessa. Myös metallien yhteisvaikutukset tulisi tulevaisuudessa huomioida ekologisessa riskinarvioinnissa. Yhteisvaikutuksia ei Finmerac-projektissa huomioitu, ja kaiken kaikkiaan tämä osa-alue on puutteellisesti tunnettu.

Harjavallan kohteesta oli saatavissa suhteellisen runsaasti mittausaineistoa maaperän pitoisuuksista, mutta systemaattinen alueellinen näytteenotto tarkentaisi kuvaa pitoisuuksien alueellisesta jakaantumisesta. Erityisesti taajama-alueen pitoisuuksien arviointi on hankalaa, koska ihmistoiminta vaikuttaa taajamassa laajalti.

Erityisesti ekologista riskinarviointia varten on suositeltavaa määrittää maaperästä myös heikkoliukoisia metallipitoisuuksia. Nyt heikkouutoilla tehtyjä metallimäärytyksiä oli saatavissa vain vähän. Jokisedimentit näyttivät mahdollisesti haittaa aiheuttavilta, jos tarkasteltiin niiden metallien kokonaispitoisuuksia. Kuitenkin biosaataavuuden huomioon ottaminen SEM-AVS-menetelmällä viittasi metallipitoisuuksien haittomuuteen. Arvioinnin varmuutta voisi lisätä jokisedimentin huokosvesitutkimuksilla, huokosveteen sovellettavalla bioligandimallinnuksella ja jokisedimentillä tehtävillä toksisuuskokeilla.

Ihmisten altistumisen osalta arvioinnin epävarmuutta tulisi pienentää mittaamalla metallipitoisuuksia paikallisista puutarhamaista, juomavedestä ja elintarvikkeista, mukaan lukien luonnonmarjat ja sienet.

Kokkolan alustavan ekologisen riskinarvioinnin perusteella maaperän sinkin ja koboltin suurimmat pitoisuudet ylittivät herkimpien lajien haitattoman pitoisuuden. Näiltä osin suositellaan

lisäselvityksiä metallien biosaatavuuden tutkimiseksi.

Koska Patamäen pohjavesialueen pohjoisosan veden laadun seuranta tutkimukset ovat nykyisellään keskittyneet lähinnä sinkin pitoisuuksien tarkkailuun Ykspihlajan suurteollisuusalueelta, olisi suositeltavaa tarkkailla säännöllisesti sinkin, koboltin ja nikkelin pitoisuuksia Patamäen pohjavesialueen pohjoisosasta ja vedenottamon läheisyydestä. Alueen maankäytön muutoksia tai Patamäen pohjavedenottamon pumppausmäärien kasvattamista suunniteltaessa tulisi ottaa huomioon muutosten vaikutukset pohjaveden laatuun ja virtaussuuntiin. Riittävien lähtötietojen avulla muutosten vaikutukset pystytään ennakoimaan.

Pyhäsalmeilla bioligandi-mallinnusohjelmaa ei voitu soveltaa sinkin ekotoksisuuden määrittämiseen, koska Junttiselän ja myös vertailujärven Kirkkoselän veden laatuparametrit eivät täyttäneet menetelmän toimivuuden rajoja. Suositeltavaa on kehittää ekotoksisuuden arvioinnissa käytettäviä mallinnusohjelmia soveltuvaksi myös pohjoisen alueen pintavesille, joiden koostumus vaihtelee valuma-alueen maaperän geologisen ominaisuuden ja vuoden aikojen sekä ilmaston mukaan eikä ainoastaan teollista toiminnasta tulevien päästöjen mukaan.

## Osa 1: Menettelytapa

## 2. Johdanto

*Maria Nikkarinen, Geologian tutkimuskeskus*

Riskinarviointi on tullut keskeiseksi menettelyksi maaperän pilaantuneisuuden ja kunnostustarpeen arvioinnissa. Uuden kansallisen lainsäädännön mukaan maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnin on perustuttava arvioon maaperässä olevien haitallisten aineiden aiheuttamasta vaarasta tai haitasta terveydelle ja ympäristölle. Kemikaalien riskinarviointi on kehittynyt etenkin ennakkohyväksyttävien kemikaalien hyväksymisprosessin osana (lääkkeet, torjunta-aineet, elintarvikkeiden lisäaineet). Tästä on aiheutunut prosessiin piirteitä, joista seuraa ongelmia sovellettaessa samoja periaatteita ympäristössä luonnostaan esiintyviin kemikaaleihin kuten metalleihin. Nikkeliä, kuparia, sinkkiä ja kobolttia esiintyy luontaisesti maaperässä, pinta- ja pohjavedessä sekä eliöstössä eri yhdisteinä. Pitoisuuksien vaihteluväli luonnossa on luonnostaan suuri.

Ympäristön metallien riskinarviointimenettelyä ei ole yksityiskohtaisesti toistaiseksi säädetty missään yksittäisessä laissa tai säädöksessä. Sen tähden vielä tällä hetkellä metallien ympäristöriskin arviointimenettelyt vaihtelevat suuresti. Ympäristöministeriö on antanut maaperän ja pilaantuneisuuden arviointia koskevan ohjeen (YM ohjeita 2/2007). Ohje kattaa kaikki haitalliset aineet, joille vuonna 2007 voimaan tullessa valtioneuvoston asetuksessa (PIMA-asetus 214/2007) on annettu kynnys- ja ohjearvot, mukaan lukien FINMERAC- hankkeen kohdemetallit kupari, nikkeli, sinkki ja koboltti. Ohje ei ole sitova. Sitä on tarkoitus soveltaa kohteen luonteen ja ominaisuuksien mukaan siten, että arvioinnin sisältö, laajuus ja toteutustapa ovat tarkoituksenmukaisia.

EY- REACH asetus 1907/2006 (Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals) koskee myös metalleja ja metallituotteita. REACH asetuksen toimeenpano-ohjeiden laatiminen teollisuudelle aineiden tietovaatimuksista on käynnissä ja ne valmistuvat pääosin vuoden 2007 loppuun mennessä. Teknisiä ohjeasiakirjoja metallien ja epäorgaanisten metalliyhdisteiden turvallisuuden arviointiin on kehitetty kahdessa tutkimusprojektissa. MERAG-projekti (Metal Risk Assessment Guidance document) on painottunut metallien ekologisten riskienarvioinnin ohjeistukseen. Projektin tavoitteena on kehitellä "Technical Guidance Documentin" kaltainen opas metallien ja epäorgaanisten metalliyhdisteiden riskinarviointia varten. HERAG-projekti (Human health risk assessment of metals) puolestaan on painottunut tuottamaan ohjeistusta metallien terveysriskin arvioinnin ohjeistukseen.

Yleisesti riskinarvioinnin ydinosaamiseen liittyvää tietoa on olemassa, mutta se on eriytynyt eri organisaatioihin.

## Finmerac-projektin toteutus

FINMERAC toteutettiin kaksivuotisena monitieteisenä tutkimusryhmähankkeena. Projektin päärahoittaja oli Tekes. Muut rahoittajat osallistuvien tutkimusorganisaatioiden lisäksi olivat Teknologiateollisuus ja ympäristöministeriö. Tutkimusryhmän muodostivat Geologian tutkimuskeskus (GTK), Kansanterveyslaitos (KTL), Kuopion yliopisto (KuY) ja Suomen ympäristökeskus (SYKE).

GTK:n vastuulla oli hankkeen koordinointi ja metallien kulkeutumisen arvioinnin kehittäminen. Kansanterveyslaitos oli asiantuntija integroidun riskinarvioinnin kokonaismallin kehittämisessä ja vastasi projektissa käytetyn Pyrkilö-menettelyn edistämisestä metallien riskinarviointiin soveltuvaksi. Edelleen metallien terveystarkastus oli KTL:n vastuulla. Kuopion yliopisto vastasi pääosin ekologisen riskinarvioinnin toteutuksesta. Suomen ympäristökeskuksen tutkijat osallistuivat ekologiseen riskinarviointiin, ekotoksisuustestien toteutukseen ja eri osien kirjoitustyöhön.

Projekti jaettiin ja toteutettiin osatehtävinä, joilla oli vastuullinen johtaja ja monitieteinen tutkijaryhmä. Kokonaismallin kehittämiseen osallistuvat kaikki projektin 30 tutkijaa + 10 senioritutkijaa. Osatehtävät olivat:

1. Projektin koordinointi (Maria Nikkarinen, GTK)
2. Kokonaismallin kehittäminen Pyrkilö-menettelmällä (Jouni Tuomisto, KTL)
3. Metallien riskinarviointi Harjavallan kohteessa (Tommi Kauppila, GTK)
4. Metallien riskinarviointi Kokkolan kohteessa (Sari Makkonen KuY)
5. Metallien riskinarviointi Pyhäsalmen kohteessa (Marja Liisa Räisänen (GTK)

Kokonaismallin kehittäminen sidottiin kiinteästi kohdeajatteluun. Tämän periaatteen uskottiin parantavan menetelmän sovellettavuutta käytännön riskinarviointiin, joka on aina paikkasidonnaista. Projekti lyhentyi hyväksymisvaiheesta kolmesta vuodesta kahteen vuoteen ja uuden mittaustiedon tuottaminen jäi täten projektissa niukaksi. Kohdetarkasteluissa turvaututtiin pääasiassa kohteissa aiemmin muiden tutkimusten yhteydessä tuotettuun tutkimustietoon. Tutkimustietoa on kohteista kertynyt runsaasti, sillä kaikilla kohteilla on pitkäaikainen teollisuusaluehistoria. Projektin alussa paljon aikaa ja vaivaa kului aiemman tutkimustiedon hankkimiseen ja sen käyttökelpoisuuden analysoimiseen.

Hankkeen tutkijoiden käytössä oli yhteinen tietovarasto (M-files), jonne koottiin kattavasti aiheeseen liittyvää kirjallisuutta ja kohteista saatu tutkimustieto. Toinen projektin yhteiskäyttöinen työväline oli KTL:n ylläpitämä MediaWiki- sivusto, jonne työstettiin metallien riskinarvioinnin Pyrkilö menetelmää.

Kaksi vuotta on lyhyt aika tutkimushankkeelle, jolla on monitieteinen kehittämistavoite. Tämän raportin lisäksi projektin tuotoksina syntyy tieteellisiä julkaisuja - pääosin vasta projektin päätyttyä. Pyrkilö-menettelyn kehittäminen MediaWiki-sivustoilla jatkuu ja jalostuu avointa riskinarviointiperiaatetta noudattaen. Projektin tuotoksena syntynyt M-files arkisto on myös merkittävä projektin tuotos.

Loppuraportin tarkoitus on esitellä Finmerac-projektissa syntyneet tulokset. Raportin ensimmäinen osa sisältää kokonaismallin eli runkoprojektin tuotoksen kuvauksen. Toisessa osassa kuvataan toteutettu riskinarviointiprosessi kolmessa esimerkkikohteessa, jotka ovat Pyhäsalmen sinkki-kuparikaivos, Kokkolan teollisuusalue ja Harjavallan yritysalue.

Raportin luonne ei ole ohjeistus vaan apuväline, jonka toivotaan edistävän metallien riskinarvioinnin edelleen kehittymistä. Se pohjautuu osallistujien näkemykseen hyvän riskinarvioinnin ominaisuuksista ja sisältää myös läpinäkyvästi tämänhetkiset tiedolliset puutteet ja epävarmuudet. Raportti on suunnattu vastuuviranomaisille, metalliteollisuudelle ja tutkijoille. Yleisessä osassa käsitellään kohdemetalleja (kupari, nikkeli, sinkki ja koboltti) yhteisesti. Yleisosan aluksi kuvataan tiivistetysti metallien riskinarvioinnin nykytilanne. Käytännön kokemusten kuvaamisen niin viranomaisen, toiminnanharjoittajan kuin tutkijan näkökulmasta toivotaan laajentavan lukijan näkökulmaa oman sektorin tarkastelusta kokonaisuuden hahmottamiseen.

Metallien riskinarviointiin liittyvien tutkimuksellisten osa-alueiden kuvausten toivotaan antavan lukijalle yleiskuvan metallien kiertokulkua luonnossa säätelevistä tekijöistä ja metallien poikkeavista piirteistä orgaanisiin haitta-aineisiin verrattuna.

Pyrkilö –menetelmän kuvaus on keskeinen osa loppuraportin yleisosaa. Pyrkilö jäsentää tieteellistä tietoa ja arvoja monipuolisen osallistumisen avulla. Menettelyssä pystytään hyödyntämään muissa projekteissa tuotettu pätevä, sovellettavissa oleva tieteellinen tutkimustieto. Arviointiprosessi on vaiheittain kokonaisuudesta yksityiskohtaiseen tarkoituksenmukaisesti etenevä ja asteittain tarkentuva lähestymismalli. Menetelmä poikkeaa muista riskinarviointimenetelmistä siten, että riskinarvioinnin tuotos on syy-seurauskaavio. Kaikki osat on kuvattu muuttujina käyttäen tiettyä muuttujarakennetta.

Kattavin kohteellinen riskinarviointimenettely toteutettiin Harjavallan kohteessa. Harjavallan kohteen tapaustutkimuksessa painotutaan nikkeliin ja kupariin, Kokkolan kohteessa sinkkiin ja kobolttiin ja Pyhäsalmissa sinkkiin. Kaikissa kohteissa käsitellään muita metalleja ja alkuaineita soveltuvin osin.

Esimerkkikohteiden kuvauksissa painotus on tilanteeseen ja olosuhteisiin sopivuus. Kohdekohtaisten osaprojektien tavoitteena on syventää tutkimuksellista tietämystä metallien mahdollisista haitoista valituissa kohteissa ja auttaa kohdentamaan tarkkailua ja valvontaa mahdollisimman oleellisiin asioihin. Osaprojektien kuvausten yhteydessä tuodaan esiin kohdekohtaisen riskinarvioinnin sisällön laatua rajoittavat puutteet tietopitoisuuden ja tarkkuuden suhteen, sillä tässä projektissa uutta mitattua tutkimustietoa tuotettiin hyvin rajoitetusti. Pääasiassa tukeuduttiin kohteista aiemmin tuotetun tiedon hyödyntämiseen ja yhdistämiseen. Aiemmin tuotettua tietoa oli kaikista kohteista runsaasti mutta kaikki tuotettu tieto ei ollut merkityksellistä Finmerac-projektin rajauksen puitteissa.

Koko loppuraportin punainen lanka on osoittaa, että metallien riskinarviointi on elävä edelleen kehittyvä prosessi. Pyrkilö-menetelmän esittelyn ja raportissa kuvatun käytön metallien riskinarvioinnissa toivotaan virittävän keskustelua menetelmän soveltuvuudesta ja käytettävyydestä käyttäjärühmissä. Finmerac-projekti tuottaa myöhemmin myös joukon tieteellisiä julkaisuja, joiden toivotaan palvelevan metallien riskinarvioinnin edelleen kehittymistä sekä kansallisesti että EU-tasolla.

### 3. Metallien luontaisen esiintymisen ominaispiirteet Suomessa

*Maria Nikkarinen, Geologian tutkimuskeskus*

Riskinarvioinnin lähtöoletuksena on, että eliöt ovat sopeutuneet maaperän luontaisiin metallipitoisuuksiin, sillä metalleja esiintyy luontaisesti kaikkialla. Ominaista tarkastelun kohteena olevien metallien kuparin (Cu) nikkelin (Ni), sinkin (Zn) ja koboltin (Co) luontaiselle esiintymiselle on epätasainen jakautuminen. Täten ihmistoiminnan aiheuttaman metallin lisäyksen haitan arviointi edellyttää kohteen taustapitoisuuden ja yleisimpien ominaispiirteiden tuntemista.

Metallien alueellisesta vaihtelusta ympäristön eri materiaaleissa on tuotettu laajasti tietoa. Geologian tutkimuskeskus (GTK) on kerännyt systemaattisesti tietoja alkuaineiden pitoisuuksista eri maalajeissa. Koko maan kattavat kartoitukset sisältävät tietoja metallien pitoisuuksista Suomen yleisimmässä maalajissa moreenissa (Koljonen 1992, Salminen 1995). Valtakunnalliset ympäristögeokemialliset kartoitukset ovat tuottaneet tietoa metallien pitoisuuksista purovesissä ja sedimenteissä (Lahermo et al. 1996). Pohjavesien metallipitoisuudesta on karttunut tietoa kaivovesikartoituksissa (Lahermo 1990, Lahermo et al. 2002). Uusi Suomen harjujen ja reunamuodostumien kartoitusohjelma kattaa karkealajitteisten mineraalimaalajien alkuainepitoisuudet (Salminen et al. 2007). Lisäksi viimeaikaiset taajamageokemialliset GTK:n taustapitoisuuskartoitukset ovat tuottaneet tarkentavaa lisätietoa ympäristön metallipitoisuuksista esim. pääkaupunkiseudun kehyskunnista, Pirkanmaalta, Porvoosta ja Satakunnasta (Tarvainen et al. 2003, Tarvainen et al. 2006, Kuusisto et al. 2007).

Maa- ja elintarviketeollisuuden tutkimuskeskus (MTT) on kartoittanut kattavasti peltojen alkuainepitoisuuksia kansallisissa seurantaohjelmissa (Erviö et al. 1990, Mäkelä-Kurto, 2007). Lisäksi erillistutkimukset ovat tuottaneet tietoa peltojen metallipitoisuuksista (Hatakka et al. 2007).

Metsäntutkimuslaitoksen (Metla) nk. valtakunnallisessa metsäinventoinnissa on 488 pysyvää tutkimuspistettä, joista on otettu näytteitä vuosina 1986-1989 ja 1995 (Tamminen 2004). Metla on lisäksi tutkinut metallilaskeumaa metsäsammalnäytteistä 1980 puolivälistä alkaen (Piispanen 2006).

Vertailutietoa pinta- ja pohjamaan metallipitoisuuksien vaihtelusta pohjoismaissa ja Baltian alueella löytyy myös Baltic Soil Survey tutkimuksen tuloksista (Tarvainen ja Kuusisto 1999, Reiman et al. 2003). Koko EU:n laajuista alueellista vertailutietoa löytyy FOREG-projektin tuottamana. Tässä kartoituksessa näytemateriaaleina ovat olleet purovesi, purosedimentit, tulvasedimentit, maaperä ja humus (Salminen et al. 2005).

#### **Koboltin, kuparin, nikkelin ja sinkin taustapitoisuuden vaihtelu**

Metallien luontaista jakautumista ympäristössä säätelee ennen muuta kallioperän laatu. Sinkkiä on kallioperässä keskimäärin runsaammin kuin kuparia ja nikkeliä. Kobolttia on ympäristössä luontaisesti vähiten. Kupari, nikkeli, sinkki ja koboltti ovat geokemialliselta luonteeltaan kalkofiilisiä eli niillä on voimakas taipumus muodostaa yhdisteitä rikin kanssa. Tärkein kuparimineraali on kuparikiisu ( $\text{CuFeS}_2$ ) ja tunnetuin nikkelimineraali on pentlandiitti [(Fe, Ni) $_9$ S $_8$ ]. Yleisin sinkkimineraali on sinkkivälke ( $\text{ZnS}$ ) (Hytönen, K. 1999).



Yleistäen voidaan sanoa, että Suomessa metallipitoisuudet ovat keskimääräistä suuremmat Keski-Lapin alueella ja ns. sulfidimalmivyöhykkeellä, joka ulottuu Raahesta Laatokkaan. Keskimääräistä niukemmin kobolttia, kuparia, nikkeliä ja sinkkiä on laajalla graniittialueella Keski-Suomessa Jyväskylän ympäristössä. Paikallisesti korkeita luontaisia metallipitoisuuksia tavataan alueilla joiden kallioperä sisältää mustaliuskeita tai sulfidimalmeja ja mineralisaatioita.

Metallien taustapitoisuuteen eri maalajeissa vaikuttavat kallioperän lisäksi maalajin raekokojakauma ja orgaanisen aineksen määrä. Alkuaineiden pitoisuuserot eri maalajeissa ovat selviä. Suurin metallipitoisuuksien vaihteluväli on Suomen yleisimmässä maalajissa moreenissa, joka on lajittumaton kivennäismaalaji (taulukko 3.1). Hienorakeisten maalajien kuten saven metallipitoisuudet ovat keskimäärin suuremmat kuin karkearakeisten lajittuneiden kivennäismaalajien. Maalajin orgaanisen aineksen määrä korreloi positiivisesti metallipitoisuuden kanssa. Orgaanisella aineksella on suuresta ioninvaihtokapasiteetista johtuen kyky sitoa lähes kaikkia alkuaineita. Täten humuksen etenkin kuparin ja sinkin pitoisuudet ovat keskimäärin suuremmat kuin muiden maalajien. Alhaisimmat metallipitoisuudet luontaisesti ovat karkeissa lajittuneissa maalajeissa sorassa ja hiekassa (taulukko 3.1).

## **Koboltin, kuparin, nikkelin ja sinkin pitoisuudet vesissä ja sedimenteissä**

Aineiden suuresta kiertokulusta johtuen kallioperästä peräisin olevat, maaperään joutuneet metallit aiheuttavat metallipitoisuuksia myös pintavesiin ja vesistöjen pohjaan kertyneisiin sedimenttikerrokseen. Järvien ja jokien pohjan sedimenttikerrokset toimivat vedestä pois saostuvien metallien varastona. Sedimenteissä on vaihtelevasti orgaanista ainesta ja ne sisältävät keskimäärin metalleja vähemmän kuin savi mutta enemmän kuin hiekka ja sora. Pintavesien metallipitoisuudet ovat kertaluokkaa pienemmät kuin maaperän pitoisuudet mutta vesissäkin luontainen vaihtelu on suurta.

Kaivovedet sisältävät keskimäärin tarkastelun kohteena olevia metalleja samassa runsausjärjestyksessä kuin kallioperä eli järjestys runsaimmasta niukimpaan on sinkki, kupari, nikkeli ja koboltti (taulukko 3.2). Kuparille ja nikkelille on annettu talousveden laatuvaatimus. Nikkelin enimmäispitoisuuden (20 µg/L) havaittiin ns. tuhannen kaivon tutkimuksessa ylittyvän Suomessa 2,2%:ssa rengaskaivoista ja 1,1 %:ssa porakaivoista (Lahermo et al. 2002). Kuparin sallitun enimmäispitoisuuden (2000 µg/L) ylityksiä ei valtakunnallisessa tuhannen kaivon tutkimuksessa havaittu. Sinkille ja koboltille ei kaivovesien laatuvaatimusta ole määritetty.

## **Kuparin, nikkelin ja sinkin pitoisuudet peltomaissa ja humuksessa**

Peltomailla humuskerrosta ei muodostu maanmuokkaustoimenpiteiden vuoksi. Peltomaiden muokkauskerroksen metallipitoisuuksien havaittiin olevan maalajisidonnaisia valtakunnallisessa peltomaiden kartoituksessa, joka on tuottanut tilastotietoa kuningasvesiliukoisten metallien keskimääräisistä pitoisuuksista ja alueellisesta vaihtelusta (Mäkelä- Kurtto et al. 2007). Peltomaiden kuparin mediaanipitoisuus (17 mg/kg) ei suuresti poikkea Suomen moreenien mediaanipitoisuudesta mutta peltomaissa kuparipitoisuuden vaihteluväli on pienempi (taulukko 3.2). Peltomaiden nikkelpitoisuudet olivat keskimäärin pienemmät kuin moreenin ja saven. Peltomaiden suurimmat nikkelpitoisuudet olivat savipelloilla ja sijaitsivat alueellisesti samoilla alueilla kuin nikkeliikkaat moreenit. Valtakunnallisessa kartoituksessa tutkittujen peltomaiden nikkelpitoisuudet alittivat kaikki kynnsarvon 50 mg/kg (Mäkelä-Kurtto et al. 2007). Peltomaiden

sinkkipitoisuuden vaihteluväli on muita kyseessä olevia metalleja suurempi. Suurimmat sinkkipitoisuudet olivat savipelloilla ja sijoittuivat Lounais-Suomeen.

Metlan tutkimustulosten mukaan Suomessa kuparin, nikkelin ja sinkin pitoisuudet metsämaan orgaanisessa kerroksessa ovat keskimäärin vähäiset verrattuna esimerkiksi Saksassa tehdyn tutkimuksen vastaaviin pitoisuuksiin (Tamminen 2000). Edelleen Metlan sammaltutkimusten mukaan kuparin, nikkelin ja sinkin pitoisuudet ovat pienentyneet tarkastelujakson 1985-2000 aikana (Piispanen 2001).

**Taulukko 3.1** Tilastollisia tunnuslukuja kobolttin, kuparin, nikkelin ja sinkin kuningasvesiliukoisista pitoisuuksista alle 2 mm fraktiossa.

	<b>Mediaani</b>	<b>Vaihteluväli</b>
<b>Koboltti, Co</b>		
Moreeni <sup>1</sup>	7,95 mg/kg	1,58 - 231 mg/kg
Savi <sup>2</sup>	11,55 mg/kg	4,3 - 27,7 mg/kg
Hiekka/sora <sup>3</sup>	5,24 mg/kg	1,94 - 17 mg/kg
Peltomaat <sup>4</sup>	9,5 mg/kg	
Metsähumus <sup>2</sup>	1,87 mg/kg	0,70 - 22,3 mg/kg
Purosedimentti <sup>5</sup>	10,5 mg/kg	2,4 - 48,5 mg/kg
Purovesi <sup>5</sup>	0,17 µg/l	0,02 - 3,87 µg/l
Pohjavesi <sup>6</sup>	0,09 µg/l	0,09 µg/l
<b>Kupari, Cu</b>		
Moreeni <sup>1</sup>	21,8 mg/kg	5,1 - 1640 mg/kg
Savi <sup>2</sup>	22,8 mg/kg	8,2 - 48,4 mg/kg
Hiekka/sora <sup>3</sup>	12,0 mg/kg	1 - 38 mg/kg
Peltomaat <sup>4</sup>	17,1 mg/kg	2,7 - 91,6 mg/kg
Metsähumus <sup>2</sup>	43,6 mg/kg	11,8 - 131 mg/kg
Purosedimentti <sup>5</sup>	12,4 mg/kg	4,1 - 45,2 mg/kg
Purovesi <sup>5</sup>	0,64 µg/l	0,13 - 3,71 µg/l
Pohjavesi <sup>6</sup>	2,49 µg/l	<0,04 - 410 µg/l
<b>Nikkeli, Ni</b>		
Moreeni <sup>1</sup>	17,2 mg/kg	2,96 - 1750 mg/kg
Savi <sup>2</sup>	21,1 mg/kg	7,6 - 52,7 mg/kg
Hiekka/sora <sup>3</sup>	10,3 mg/kg	<5 - 31,4 mg/kg
Peltomaat <sup>4</sup>	10,0 mg/kg	1,2 - 46,4 mg/kg
Metsähumus <sup>2</sup>	16,4 mg/kg	5,0 - 304 mg/kg

Purosedimentti <sup>5</sup>	13,9 mg/kg	4,5 - 52,4 mg/kg
Purovesi <sup>5</sup>	0,52 µg/l	0,09 - 10,4 µg/l
Pohjavesi <sup>6</sup>	0,84 µg/l	0,06-277 µg/l
<b>Sinkki, Zn</b>		
Moreeni <sup>1</sup>	30,8 mg/kg	7,6 - 2210 mg/kg
Savi <sup>2</sup>	60,7mg/kg	21,9 - 146 mg/kg
Hiekka/sora <sup>3</sup>	23,4 mg/kg	12,2 - 83,4 mg/kg
Peltomaat <sup>4</sup>	42,6mg/kg	5,7 - 264 mg/kg
Metsähumus <sup>2</sup>	71,6 mg/kg	36,8 - 218 mg/kg
Purosedimentti <sup>5</sup>	45,9 mg/kg	14,2- 165 mg/kg
Purovesi <sup>5</sup>	3,6 µg/l	1,1 - 22,7 µg/l
Pohjavesi <sup>6</sup>	10,4 µg/l	0,813-2930 µg/l

<sup>1</sup> koko Suomi n= 882064 Salminen, 1995, fraktio alle 0.64mm

<sup>2</sup> Satakunta n=51 Kuusisto et al. 2007

<sup>3</sup> Suomen harjut n=47 , Salminen et al 2007

<sup>4</sup> Suomen peltomaat n=338, Mäkelä-Kurtto et al. 2007

<sup>5</sup> Koko Suomi n=1050, Lahermo et al. 1996

<sup>6</sup> Koko Suomi n=739, Lahermo et al. 2002

## **Koboltin, kuparin, nikkelin ja sinkin pitoisuuksien vertikaalivaihtelu maaperässä**

Geokemiallisissa taustapitoisuuskartoituksissa on tuotettu tietoa alkuaineiden pitoisuuden vaihtelusta maaperän eri syvyyskerroksissa (Tarvainen et al. 2007, Salminen et al. 2007). Näissä tutkimuksissa pintamaanäyte on otettu kivennäismaasta 0-25 cm syvyydeltä ja pohjamaanäyte 50 -200 cm. Yleisesti voidaan todeta että pintamaan ja pohjamaan metallipitoisuuksien välillä vallitsee merkitsevä tilastollinen korrelaatio. Pääkaupunkiseudun kehyskunnista tehdyn tutkimuksen (Tarvainen et al. 2006) mukaan pinta- ja pohjamaiden väliset koboltin, kuparin, nikkelin ja sinkin pitoisuudet korreloivat keskenään positiivisesti sekä metsä- että peltomailla. Koko Suomesta tehdyn vertailun perusteella voidaan yleistää metallien keskimääräisten kuningasvesiliukoisten pitoisuuksien olevan samaa tasoa pohjamaassa ja pintamaassa (Tarvainen ja Kuusisto 1999). Lievästi suurempi vaihteluväli pohjamaanäytteissä selittyy metallien sitoutumistavasta. Sulfidit ovat rapautumisalttiimpia pintamaan hapettavissa olosuhteissa kuin syvemmillä maakerroksissa.

**Taulukko 3.2** Kobolttin, kuparin, nikkelin ja sinkin pintamaan (0-25 cm) ja pohjamaan (50-75 cm) pitoisuusvertailu.

N =135 <sup>a</sup>	Pintamaa		Pohjamaa	
	Mediaani	Vaihteluväli	Mediaani	Vaihteluväli
mg/kg				
Koboltti, Co	4,25	<1,0-19,5	4,40	<1,0-33,8
Kupari, Cu	13,45	<1,0-60,2	11,0	<1,0-78,2
Nikkeli, Ni	8,08	<2,0-60,1	10,6	<2,0-65,1
Sinkki, Zn	21,9	<1,0-121	16,0	<1,0-140

<sup>a</sup> Tarvainen, Timo; Kuusisto, Erna 1999. Baltic soil survey : Finnish results. In: Geological Survey of Finland, Current Research 1997-1998. Geological Survey of Finland. Special Paper 27. Espoo: Geological Survey of Finland, 69-77.

## Maaperän metallien kokonaispitoisuudet ja riskinarviointi

Yleisenä tapana on analysoida näytteen alle 2 mm lajitteesta alkuaineen kuningasveteen liukeneva osa (taulukko 3.1). Kuningasveteen liuenneiden metallien pitoisuudet kuvastavat lähinnä metallien kokonaismäärää maaperässä. Siitä kaikki ei ole eliöstön saatavilla. Osa ympäristön metallien kokonaismäärästä on sitoutunut maaperän olosuhteissa pysyviin yhdisteisiin. Merkittävää maaperän metalleille altistumista ei tapahdu niin kauan kun metallit pysyvät maaperässä liukenemattomassa kiinteässä muodossa. Maaperän metallien kokonaispitoisuudet eivät täten ole paras lähtötieto riskinarviointiin mutta useimmin tieto, joka on käytettävissä. Maaperässä saatavilla olevia helppoliukoisia metallipitoisuuksia on tavallisesti arvioitu käyttäen heikkouuttoja. Kansainvälisesti yleisesti käytetty menetelmä on 1 M ammoniumasetaattiuutto pH 4,5. MTT:n seurannoissa käyttämä menetelmä on ammoniumasetaattiuutto pH 4,65 + EDTA.

Luonnontilaisen moreenin alle 2 mm fraktiossa metallien "saatavan" pitoisuuden on havaittu olevan vain 1-5% totaalipitoisuudesta (Tarvainen & Kallio 2002). Orgaanisissa maalajeissa, peltomailla ja metalleilla kuormittuneilla alueilla liukoisuusprosentti vaihtelee huomattavasti. Kohteen maaperän olosuhdetekijät, erityisesti happamuus, hapetus-pelkistys, mineraalien rapautuvuus ja orgaanisen aineksen määrä, säätelevät metallien kulkeutumista tai pidättymistä maakerrokseen. Näiden tekijöiden vaikutuksesta kerrotaan tarkemmin kohdassa 14.

## Kirjallisuus

Erviö, R., Mäkelä- Kurtto R., Sippola, J. 1990. Chemical characteristics of Finnish agricultural soils in 1974 and in 1987.

Hatakka, T., Mäkelä-Kurtto, R., Tarvainen, T., Laakso, P., Laitonen, A., Eurola, M. 2007. Trace elements in top- and subsoil on selected crop and dairy farms in Finland in 2004. Agrifood Research Reports 108: 80 s. <http://www.mtt.fi/met/pdf/met108.pdf> Verkkojulkaisu päivitetty 14.12.2007

Hytönen, K. 1999. Suomen mineraalit. Geologian tutkimuskeskus. Erillisjulkaisu. 399 s.

Koljonen, Tapio (ed.) 1992. Suomen geokemian atlas. Osa 2 : Moreeni = The Geochemical Atlas of

Finland. Part 2 : Till. Espoo: Geologian tutkimuskeskus. 218 p. + 9 app. maps.

Kuusisto, E. Tarvainen T. Huhta P. 2007. Alkuaineiden taustapitoisuudet eri maalejeissa Satakunnan alueella. Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti S41/1141/2007/11 Espoo 22s.

Lahermo, Pertti; Ilmasti, Maija; Juntunen, Risto; Taka, Matti 1990. Suomen geokemian atlas. Osa 1 : Suomen pohjavesien hydrogeokemiallinen kartoitus = The Geochemical Atlas of Finland. Part 1 : The hydrogeochemical mapping of Finnish groundwater. Espoo: Geologian tutkimuskeskus. 66 p. + 1 app.

Lahermo, P. Väänänen P., Tarvainen T., ja Salminen R. 1996. Suomen geokemian atlas, osa 3: Ympäristögeokemia- purovedet ja sedimentit. Geologian tutkimuskeskus 149 s.

Lahermo, Pertti; Tarvainen, Timo; Hatakka, Tarja; Backman, Birgitta; Juntunen, Risto; Kortelainen, Nina; Lakomaa, Tuula; Nikkarinen, Maria; Vesterbacka, Pia; Väisänen, Ulpu; Suomela, Pekka 2002. Tuhat kaivoa - Suomen kaivovesien fysikaalis-kemiallinen laatu vuonna 1999. Summary: One thousand wells - the physical-chemical quality of Finnish well waters in 1999. Geologian tutkimuskeskus. Tutkimusraportti 155. Espoo: Geologian tutkimuskeskus. 92 p. [Kokoteksti]

Mäkelä-Kurtto, R., Eurola, M., Laitonen, A. 2007. Monitoring programme of Finnish arable land: Aqua regia extractable trace elements in cultivated soils in 1998. Agrifood Research Reports 104: 61 s.

Piispanen, J., Poikolainen, J. & Kubin, E. 2006. Raskasmetalli- ja typpilaskeuman seuranta sammalten avulla. Julkaisussa: Niemi, J. (toim.). Ympäristön seuranta Suomessa 2006-2008. Suomen ympäristö 24: 89-90.

Reimann, C. Siewers, U. Tarvainen, T. Bityukova, L. Eriksson, J. Gilucis, A., Grerauskiene, V. Matinian, N. Pasieczna, A. 2003. Agricultural Soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas.- Geol. Jb. Sonderheft SD 5: 1-270; Hannover. ISBN 3-510-95906-X

Salminen R. (toim) 1995. Alueellinen geokemiallinen kartoitus Suomessa vuosina 1982-1994. Geologian tutkimuskeskus. Tutkimusraportti 130. 47 s.

Salminen, R. (ed.); Batista, M. J.; Bidovec, M.; Demetriades, A.; De Vivo, B.; De Vos, W.; Duris, M.; Gilucis, A.; Gregorauskiene, V.; Halamic, J.; Heitzmann, P.; Lima, A.; Jordan, G.; Klaver, G.; Klein, P.; Lis, J.; Locutura, J.; Marsina, K.; Mazreku, A.; O'Connor, P. J.; Olsson, S. Å.; Ottesen, R. T.; Petersell, V.; Plant, J. A.; Reeder, S.; Salpeteur, I.; Sandström, H.; Siewers, U.; Steenfelt, A.; Tarvainen, T. 2005. Geochemical atlas of Europe. Espoo: Geological Survey of Finland. 525 p.

Salminen, Reijo; Tarvainen, Timo; Moisio, Teppo 2007. Alkuaineiden taustapitoisuudet Suomen harjujen ja reunamuodostumien karkealajitteisissa mineraalimaalajeissa [Electronic resource]. Summary: The background concentrations of elements in coarse-grained sorted sediments from Finnish eskers and ice-marginal formations. Geologian tutkimuskeskus. Tutkimusraportti 167. Espoo: Geologian tutkimuskeskus. 33 p. Electronic publication

Tamminen P., Starr, M. & Kubin, E. 2004. Element concentrations in boreal, coniferous forest humus layers in relation to moss chemistry and soil factors. Plant and Soil 259(11): 51-58.

Tarvainen, Timo; Kuusisto, Erna 1999. Baltic soil survey : Finnish results. In: Geological Survey of Finland, Current Research 1997-1998. Geological Survey of Finland. Special Paper 27. Espoo: Geological Survey of Finland, 69-77.

Tarvainen, T.; Kallio, E. 2002. Baselines of certain bioavailable and total heavy metal concentrations in Finland. In: Environmental geochemistry : selected papers from the 5th International Symposium, Cape Town, South Africa, 24-29 April 2000. Applied Geochemistry 17 (8), 975-980

Tarvainen, Timo; Hatakka, Tarja; Kumpulainen, Sirpa; Tanskanen, Heikki; Ojalainen, Jukka; Kahelin, Hanna 2003. Alkuaineiden taustapitoisuudet eri maalajeissa Porvoon ympäristössä. 57 s., 1 liite. Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti, S/41/3021/2003/1.

Tarvainen, Timo; Salla, Antti; Jarva, Jaana 2007. Helsingin ja pääkaupunkiseudun kehyskuntien maaperän taustapitoisuudet. Ympäristö ja Terveys 38 (6), 22-27.

## 4. Ekologisen riskinarvioinnin yleiset periaatteet

*Katarina Björklöf & Jaana Sorvari, Suomen ympäristökeskus*

Riskinarviointi on prosessi, jossa tunnistetaan tietty vaara ja määritetään todennäköisyys sille, että vaara toteutuu. Vaaran suuruutta kuvaa haittavaikutuksen vakavuus. Riskinarviointi perustuu tieteellisiin menetelmiin, joilla pyritään ennustamaan tulevaisuudessa ilmeneviä haittoja. Arviointiin liittyy siksi väistämättä aina epävarmuutta. Epävarmuus aiheutuu mm. ympäristöolosuhteiden ja eliöiden ominaisuuksien luonnollisesta vaihtelusta, arvioinnissa tehdyistä ympäristön alueellisista ja ajallisista rajauksista, laboratorionkokeiden ja mallien rajallisuudesta kuvata todellista moninaista ympäristöä sekä todellisista tiedon puutteista (unknown unknowns) koskien esim. vaikutusmekanismeja.

Ekologisen riskinarvioinnin käytännöt ja menetelmät eivät toistaiseksi ole yhtä vakiintuneita kuin terveysriskien arvioinnin käytännöt. Lainsäädännössä ekologisia riskejä pidetään kuitenkin yhtä tärkeinä kuin terveysriskejä (YSL 86/2000). Ekologinen riskinarviointi johtaa kuitenkin usein erilaisiin johtopäätöksiin koskien kunnostustavoitteita tai kunnostusmenetelmien valintaa kuin terveysriskien arviointi.

Ekologisessa riskinarvioinnissa (ERA) haitta on eliön kannalta negatiivinen tapahtuma, joka johtaa eliön elinkelpoisuuden vähenemiseen. Metalleilla kuormittuneiden alueiden tapaus- ja kohdekohtaista ekologista riskinarviointia tarvitaan aina silloin, kun epäillään ympäristön pilaantuneisuutta alueella, jossa on ekologisia suojeltavia arvoja.

Ekologiset riskit voivat ilmetä eri tasoilla (solu-eliö-populaatio-yhteisö-ekosysteemi). Ekologisessa riskinarvioinnissa mielenkiinnon kohteena ovat kuitenkin yleisesti laajat, koko ekosysteemin rakenteeseen ja toimintaan kohdistuvat haitalliset vaikutukset. Tällaisessa arvioinnissa joudutaan tarkastelemaan hyvin monimutkaisia syy-seuraussuhteita, joissa vaikutusten kohteina ovat alueen eläimet, kasvit ja mikro-organismit sekä niiden ylläpitämät prosessit. Käytännössä ERA:ssa keskitytään ekotoksikologisiin vaikutuksiin, jotka ovat helpommin arvioitavissa kuin ekologiset vaikutukset kuten esim. muutokset käyttäytymisessä. Eroista lajikoostumuksessa, yksilöiden herkkyudessa ja muiden stressitekijöiden esiintymisessä yms. johtuvasta vaikutusten moninaisuudesta sekä luonnossa esiintyvien lajien välisistä monimutkaisista vuorovaikutussuhteista (mm. trofiatasot) johtuen ekologisista vaikutuksista tiedetään huomattavasti vähemmän kuin terveysvaikutuksista.

Ekologisessa riskinarvioinnissa, kuten myös terveysriskien arvioinnissa, on suositeltavaa käyttää vaiheittaista toimintamallia (tiered approach). Tämän mallin ensimmäisessä ns. seulontavaiheessa (screening level, tier 0) arvioidaan esiintyykö haitta-aine sellaisina pitoisuuksina, että siitä voisi aiheutua haitallisia vaikutuksia. Mitattuja tai arvioituja pitoisuuksia verrataan tällöin yleisiin ohje- tai viitearvoihin. Haitallisten aineiden ohjearvot on johdettu valituista toksisuustestien tuloksista tilastollista laskentatapaa, arviointikertoimia, herkkyys- tai tasapainojakaumia hyväksikäyttäen. Metallien ohjearvojen osalta sovelletaan usein ns. lisätyn riskin lähestymistapa (added risk approach), jossa huomioidaan luonnon luontaiset metallipitoisuudet (Commentuijn et al. 1997). Lähtötiedot ohjearvojen laatimiseen on valittu luotettavista alkuperäisistä kansainvälisistä lähteistä, joissa testit kuvataan riittävällä tarkkuudella. Hyväksyttäväksi testituloksiksi on katsottu ainoastaan ne, joissa on käytetty yleisesti hyväksytyjä (yleensä standardoituja) ja herkiksi todettuja menetelmiä tai testiorganismeja (Traas 2001). Tulosten vertailujen tekemiseksi toksisuustietoja joudutaan mm.

normalisoimaan tiettyihin ympäristöolosuhteisiin (esim. maaperän saves ja orgaaninen aines). Ohjearvojen määrittelyyn liittyy aina mm. toksisuustulosten ekstrapoloinnista (esim. eliö1 => eliö2, suuret pitoisuudet => pienet pitoisuudet) epävarmuutta, joka otetaan huomioon ns. epävarmuuskertoimilla. Ohjearvot eivät ota huomioon kaikkia pilaantuneiden kohteiden erikoispiirteitä. Niiden laatimisen jälkeen on myös saattanut tulla uutta tutkimustietoa.

Mikäli ensimmäisen arviointivaiheen tulos osoittaa, että vaara on olemassa, suoritetaan alustava riskinarviointi (preliminary/baseline risk assessment). Tässä arviointivaiheessa kerätään tarkempia tietoja haitta-aineiden vaikutuksista ja luodaan tarkasteltavaa pilaantunutta kohdetta kuvaava käsitteellinen malli. Käsitteellisessä mallissa kuvataan haitta-aineen lähteet, niiden mahdolliset altistusreitit ja kulkeutuminen sekä altistuvat kohdeorganismit. Usein tässä arviointivaiheessa määritetään pahin mahdollinen tilanne (worst case scenario). Käytännössä ei usein ole mahdollista määrittää riskiä kaikille ympäristössä esiintyville eliölajeille. Tämän vuoksi joudutaan jo aikaisessa vaiheessa tekemään rajauksia, jotka vaikuttavat riskinarvioinnin lopputulokseen. Nämä rajaukset sisältävät mm. määrittelyn, mitkä ovat arvioinnissa tarkasteltavat eliöt ja vaikutukset, jotka ilmentävät hyvin ekologisia riskejä tarkasteltavalla alueella. Rajauksissa voidaan esim. kuvata olennaisimmat ympäristön osat (ekosysteemin ylläpitämisen kannalta olennaiset ekologiset tasot), joita halutaan suojella tai erityisen herkäät lajit tai prosessit (indikaattorieliöt, -prosessit).

Jos alustavan riskinarvioinnin perusteella hyväksyttävä riskitaso ylittyy suoritetaan tarkennettu riskinarviointi (detailed risk assesment). Silloin hyödynnetään kaikki mahdollinen tieto kokonaisriskin arvioimiseksi. Tässä vaiheessa on tärkeä käyttää mahdollisimman paljon kohdekohtaista tietoa, jota voidaan saada mm. ekologisista tutkimuksista kuten lajisto- ja yksilömäärien kartoituksista kohteesta sekä toksisuustesteistä. Kun aineistoa kerätään kohteesta, tulisi tutkimusaineiston olla riittävän suuri luotettavuustason määrittämiseksi. Erilaista toksisuustietoa on kirjallisuudessa saatavilla runsaasti, mutta toistaiseksi suurin osa tiedoista koskee vaikutuksia vesiympäristössä. Erilaisten mallien avulla (mm. altistuslaskenta, biokertyvyysmallit, ravintoverkkomallit) voidaan mallintaa yksityiskohtia silloin, kun kohde- tai haitta-ainekohtainen tieto on puutteellista. Kulkeutumismalleja voidaan käyttää, mikäli kaikkia ympäristön osia (maa, pohjavesi, pintavesi, ilma, sedimentti) ei ole tutkittu tai tuloksia ei ole riittävästi. Mallien käyttö edellyttää tietoja niiden ominaisuuksista ja laskentaperiaatteista. Monimutkaisempien ja realistisempiä tuloksia antavien mallien lähtötietojen tarve on myös yleensä suuri, jolloin lähtötietojen hankintaan ja valintaan on kiinnitettävä erityistä huomiota. Ekologisessa riskinarvioinnissa tavoitteena on usein keskittyminen pitkäaikaisvaikutusten ennustamiseen, valitettavasti saatavilla oleva tieto kuitenkin kuvaa usein lyhytaikaisia eli akuuttivaikutuksia.

Ekologisessa riskinarvioinnissa on mahdollista hyödyntää erilaisia tutkimusmenetelmiä samanaikaisesti. Yhdistämällä ekologisista, ekotoksikologisista ja kemiallisista tutkimuksista saatua tietoa (ns. triad approach) saadaan luotettavampi kuva kokonaisriskistä kuin tukeutumalla yksittäisellä tutkimusmenetelmällä tuotettuihin tuloksiin. Eri menetelmillä saadut tulokset ovat kuitenkin usein ristiriitaisia. Tällöin voidaan käyttää painotusmenetelmää, jossa eri menetelmillä saaduille tutkimustuloksille annetaan painokertoimia niiden luotettavuuden perusteella. Painottaminen edellyttää menetelmien periaatteiden, soveltuvuuden ja rajoitteiden tuntemista. Myös tieto tutkimusta tekevän laboratorion luotettavuudesta vaikuttaa kokonaisarviointiin. Useimmiten kohdekohtaisia mittaustuloksia ja havaintoja voidaan pitää luotettavampina kuin runsaasti oletuksia sisältäviin malleihin perustuvien laskelmien tuloksia.

Riskin suuruutta voidaan kuvata erilaisilla lukuarvoilla. Altistuslaskelmissa ja pitoisuus vs. viitearvovertailussa riskin mittana käytetään usein vaarasuhdetta (HQ). Toksisuustestien ja ekologisten tutkimusten osalta riskiluvut vaihtelevat. Toksisuustestien tulosten tulkinnassa riskien mittarina voidaan käyttää esim. suojeltavan lajin yksilömäärien vähenemistä (ts. kuolleisuuden



lisääntyminen) ja ekologisten tutkimusten luonnehdinnassa esim. lajien määrää suhteessa vertailualueeseen. On huomattava, että ilman kuvausta todennäköisyydestä nämä mittarit kuvaavat pikemminkin haitan suuruutta (vaaraa) kuin riskiä. Riskien luonnehdinnassa kuhunkin mittariin tulisi siten liittää joko laadullinen tai määrällinen kuvaus haitan todennäköisyydestä.

Todennäköisyyden arviointi perustuu arvioon riskinarvioinnin epävarmuudesta, joka arvioidaan epävarmuusanalyysissä. Epävarmuusanalyysissä otetaan huomioon mm. puutteellinen tieto haitta-aineiden levinneisyydestä ja vaikutuksista sekä näytteenoton ja analytiikan epävarmuus. Tässä vaiheessa huomioidaan myös ekotoksikologisten testien pieni aineisto, testattujen lajien suppeus ja vertailualueen kelpoisuus sekä laboratorioeliöiden – ja olosuhteiden ja todellisten alueella elävien eliöiden ja –olosuhteiden väliset eroavuudet. Lisäksi on otettava huomioon, että metallit voivat esiintyä luonnossa ominaisuuksiltaan hyvin erilaisissa yhdisteissä, jotka vaikuttavat metallien biosaatavuuteen ja siten niiden toksisuuteen.

Monet luonnossa tapahtuvat prosessit vaikeuttavat toksisuustesteissä ja altistuslaskelmissa saatujen tulosten tulkintaa ja siten koko ekologisten riskien arviointia. Tällaisia prosesseja ovat esim. eliöiden sopeutuminen (adaptation), korvautuminen (compensation), palautumiskyky (recovery potential) ja välttämiskyky (avoidance). Arviointia vaikeuttaa myös se, että kotimaisilla eliöillä ei ole tehty riittävästi biosaatavuuskokeita (Pellinen et al. 2007) ja että maaperässä haitalliset aineet muuttavat muotoa ajan myötä (ns vanhenevat), jolloin biosaatavuus ja vaikutukset saattavat muuttua erilaisiksi kuin mitä toksisuustestien tulokset näyttävät (Traas 2001). Yleensä tarkasteltavassa kohteessa on läsnä useita haitallisia aineita ja näiden aineiden yhteisvaikutukset ovat useimmiten tuntemattomat. Myös luonnonnäytteitä testaavissa ekotoksikologisissa tutkimuksissa ei monestikaan voida varmuudella osoittaa, mikä haitta-aine aiheutti vaikutukset vai oliko kyse yhteisvaikutuksesta tai jonkun muun stressitekijän kuin haitta-aineen aiheuttama vaste (epäsuotuisat ympäristöolosuhteet esim. maaperän koostumus tms.). Näitä yhteyksiä voidaan selvittää erilaisten tilastomatematiikan menetelmien avulla. Nämä menetelmät edellyttävät kuitenkin usein huomattavan määrän tutkimusaineistoa, jonka hankkiminen ei resurssien puutteen vuoksi useinkaan ole mahdollista.

Riskinarvioinnin lopuksi tehdään loppupäätelmät riskeistä ja arvioidaan niiden hyväksyttävyyttä. Yleistä kansainvälistä konsensusta suojelun tasosta ja mitä lajeja tai toimintoja suojellaan milloinkin ei ole luotu ja esim. yhteisö- ja populaatiotasolla on käytetty tasoja 50%, 90% ja 95% lajeista turvassa. Eurooppalaisten ja pohjoisamerikkalaisten käytäntöjen välillä on eräitä periaatteellisia eroja. Eurooppalaiset ovat lähinnä Hollannin esimerkin mukaisesti omaksuneet toiminnallisen näkökulman (esim. maaperän toiminta turvattava), kun taas amerikkalaiset painottavat avaineliöiden (wildlife) suojelua. Nämä eroavaisuudet heijastuvat osaltaan myös käytetyissä arviointimentelmissä.

Ekologinen riskinarviointi on siis hyvin laaja ja monitahoinen prosessi, joka vaatii eri osa-alueiden syvällistä osaamista. Riippumatta siitä, miten hyvään asiantuntemukseen ja taustatietoon arviointi perustuu, luonnon vaihtelevuus aiheuttaa aina suurta epävarmuutta tuloksiin. Tämän epävarmuuden tunnistaminen ja arviointi on tärkeä osa ERA:a ja olennaista riskinhallintatoimien suunnittelun kannalta.

## **Kirjallisuus**

European Chemicals Bureau EC (2003) Technical guidance document on risk assessment in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation /EC) no1488/94 on risk assessment for existing substances. Part II. European Commission Office for Official Publication of the European Community, Luxembourg, pp 328

Commentuijn T, Polder MD, Van de Plassche EJ (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. The National Institute of Public Health and the Environment (RIVM) Report no 601501001, Bilthoven, pp 260

Pellinen J, Sorvari J, Soimasuo M (2007) Pilaantuneen maaperän ekologinen riskinarviointi. Suomen ympäristökeskus, Ympäristöopas, Helsinki, pp 113

Reinikainen J (2007) Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittämisperusteet., Suomen ympäristökeskus, Suomen ympäristö 23, Helsinki, pp 164

Sorvari J, Assmuth T (1998) Saastuneiden alueiden riskinarviointi- mitä, miksi, miten. Suomen ympäristökeskus, Ympäristöopas 50, Helsinki, pp152

Traas TP (2001) Guidance document on deriving environmental risk limits 601501012. . The National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Report no601501012, Bilthoven, pp 117

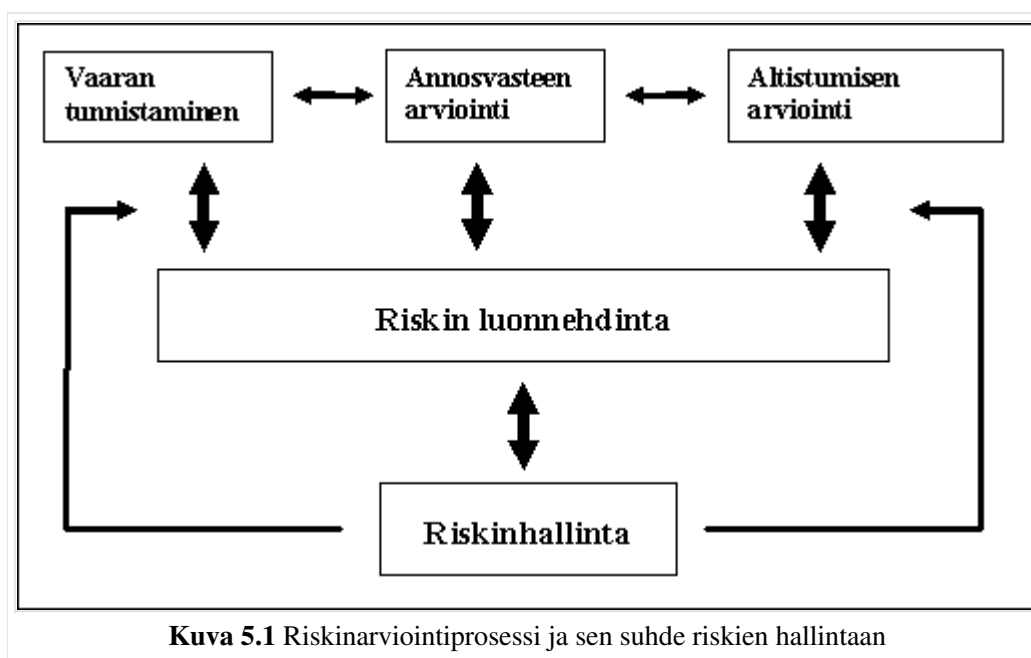
Verbruggen EMJ, Posthumus R, Wezel APv (2001) Ecotoxicological serious risk concentrations for soil, sediment and (ground) water: updated proposals for first series of compounds. The National Institute of Public Health and the Environment (RIVM) RIVM report 711701020, Bilhoven, p 263

Ympäristöministeriö (2007) Maaperän pilaantuneisuuden ja pudistustarpeen arviointi. Ympäristöhallinnon ohjeita 2, Helsinki, pp 210.

## 5. Terveysriskinarvioinnin yleiset periaatteet

Hannu Komulainen, Kansanterveyslaitos

Kemiallisten aineiden terveysriskin arviointiin on muotoutunut rakenne, jota on sovellettu jo vuosikymmeniä toksikologiassa ja jota mm. EU:n kemikaaliriskinarviossa sovelletaan. Sen elementtejä tarvitaan yhtä hyvin myös muiden altisteiden riskinarviossa. Prosessi on jaettu neljään osioon (Kuva 5.1), mikä helpottaa asian hahmottamista ja käytössä olevan tiedon lajittelua: Vaaran tunnistamiseen (hazard assessment), annos-vasteen kuvaukseen (dose-response), altistumisen arviointiin (exposure assessment) ja riskinluonnehdintaan (risk characterisation). Näistä kaksi ensimmäistä kuvaa aineen/altisteen ominaisuuksia, altistumisen arviointi tilannetta, johon liittyen riskiä arvioidaan ja riskinluonnehdinta sanan mukaisesti kuvaa riskin (suuruuden).



Kuva 5.1 Riskinarviointiprosessi ja sen suhde riskien hallintaan

**Vaaran tunnistaminen** on altisteen toksisten ominaisuuksien selvittämistä: millaisia toksisia vaikutuksia altisteella on (esim. maksatoksisista, herkistävä, syövyttävä, karsinogeeninen). Riskinarvion kannalta parasta olisi ihmistä koskeva tieto, koska tuloksia ei tarvitse tällöin extrapoloida lajista toiseen. Relevanttia ja kattavaa tietoa on kuitenkin yleensä niukasti olemassa. Tavallisimmin tämä tieto hankitaan eläinkokeilla. Jossakin määrin pystytään hyödyntämään *in vitro*-kokeita (esimerkiksi altisteen syövyttävyys). Ihmisiä koskeva tieto perustuu usein työperäiseen altistumiseen, jossakin määrin tapauskuvauksiin (onnettomuudet, myrkytykset). Epidemiologiset tutkimukset selvittävät altisteen ja vasteen assosiaatiota valitussa väestössä. Päätteeseen, johtuuko haitta altisteesta (syy-seuraussuhde), tarvitaan tietoa myös altisteen ominaisuuksista.

Tieto **annos-vasteesta** (millä annoksella/altistustasolla haittavaikutus ilmenee, miten vaste muuttuu kun altistustaso kasvaa) kullekin haittavaikutukselle on erittäin tärkeä. Ilman sitä on vaikea tehdä luotettavaa riskinarviota. Edustavaa annos-vastetietoa on harvoin saatavilla ihmisiin kohdistuvasta vaikutuksesta, mutta jos tietoa on, se on ensisijaista. Useimmiten annos-vastetieto saadaan eläinkokeista. Eläinkokeita tarvitaan erityisesti tähän (kokonaisvaltainen elimistön vaste, useita eri annostasoja). Eläinkokeesta otetaan tavallisimmin riskinarviioon alin annos/altistustaso, jonka ei ole

todettu aiheuttavan haittaa (NOAEL, No-Observed-Adverse-Effect-Level).

Tieto aineen haitallisista ominaisuuksista ei vielä kerro, kuinka iso tai merkittävä terveysriski siihen kussakin tilanteessa liittyy. Sen määrittämiseksi/arvioimiseksi tarvitaan tieto tasosta, jolle ihmiset altistuvat (elimistöön päätyvä ainemäärä). Tieto **altistumistasosta** on välttämätön elementti riskinarviossa, useimmiten myös sen heikoin/epävarmin kohta (tieto niukkaa, ei edusta täysin altistumistilannetta tai tietoa ei ole). Pitoisuustieto ilmassa, vedessä, ravinnossa on tavallisinta lähtötietoa. Niistä voidaan laskea/arvioida tarvittaessa tarkemmin elimistöön päätyvä osuus.

Riskinarvio kulminoituu **riskin luonnehdintaan**. Se tehdään riskinarvioon valituille haittavaikutuksille jokaiselle erikseen. Todettua altistumistasoa verrataan altisteen haitalliseksi tiedettyyn pitoisuuteen. Vertailu tehdään teknisesti eri tavalla eri yhteyksissä, mutta mitä suuremmaksi todetun altistumisen ja haitalliseksi tiedetyn tason väli jää, sitä isompi turvamarginaali on ja sitä pienempi riski. Riskinarviossa tavoitteena on tuon turvamarginaalin mahdollisimman luotettava määrittäminen. Se riippuu sekä toksisuustiedoista että altistumistiedoista.

Arviossa otetaan lopuksi kanta hyväksyttävään turvamarginaaliin. Turvalliselle marginaalille ei ole yksiselitteistä arvoa. Hyväksyttävä marginaali on päätettävä arviokohtaisesti, koska arvion epävarmuus (käytettävissä olleen tiedon laatu) on otettava huomioon. Usein marginaalia 100 pidetään hyväksyttävänä. Mutta turvamarginaali 10 saattaa jo olla riittävä jos arvio perustuu kokonaan luotettavaan ihmisdataan. Syöpäriskiä on toistaiseksi arvioitu eri periaatteella, olettaen, että altistukseen liittyy aina jonkinlainen riski. Yleisesti hyväksytty ”taustariski” on  $10^{-6}$ , yksi syöpätapaus miljoonalle ihmiselle koko elinaikanaan. Epidemiologisissa tutkimuksissa tarkastellaan riskisuhteita; onko altistuvien riskisuhde merkitsevästi koholla, ja miten paljon ja millaiseen aineistoon riskisuhde perustuu.

Riskinarviosta on hyvä tiedostaa, että se on juuri niin luotettava ja tarkka kuin on käytettävissä olleen tiedon edustavuus ja luotettavuus. Hyvä riskinarvio on läpinäkyvä. Siihen liittyvät valinnat on perusteltu. Riskinarvion luotettavuus tulisi arviossa kuvata ja merkittävät epävarmuudet osoittaa. Riskinarvio voi parhaimmillaan olla iteratiivinen prosessi. Epävarmuutta vähennetään lisätiedolla. Näin erityisesti on syytä tehdä, jos riski näyttää olevan merkittävä. Samoin riskinhallintatoimenpiteiden vaikutusta riskiin voidaan testata käyttämällä uusia tietoja (Kuva 5.1). Tavallisimmin altistumista pyritään vähentämään.

Riskinarvioon liittyy aina tuloksen kertominen (riskikommunikaatio). Parasta olisi, että se osuisi kohdalleen. Ydintulos pitäisi kertoa selkeästi ja tavalla, jonka kohderyhmä ymmärtää. Tuloksen varmuusaste on syytä myös kertoa, eli miten varmaan ja luotettavaan tietoon arvio perustuu.

## 6. Metallien riskinarvioinnin nykytilanne

### 6.1 Metallien riskinarvioinnin asema lainsäädännössä Suomessa: PIMA

*Jussi Reinikainen, Suomen ympäristökeskus*

Ympäristönsuojelulaki (YSL 86/2000) on keskeisin ympäristönsuojelua koskeva kansallinen säädöksemme. Se on pilaantumisen torjunnan yleislaki, jonka ensisijaisena tavoitteena on ehkäistä ympäristön pilaantumista sekä poistaa ja vähentää pilaantumisesta aiheutuvia vahinkoja. Laki edellyttää, että pilaantumisen vaaraa aiheuttavalle toiminnalle haetaan ympäristölupa ja toiminnanharjoittaja on riittävästi selvillä toimintansa ympäristövaikutuksista, ympäristöriskeistä ja haitallisten vaikutusten vähentämismahdollisuuksista. Ympäristönsuojelulain nojalla annetaan myös tarkempia maaperän-, vesien- ja ilmansuojelua koskevia säädöksiä.

Toistaiseksi yksi ympäristöriskinarviointia tarkimmin ohjaavista säädöksistä on valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007 eli ns. PIMA-asetus. Sen perustana on ympäristönsuojelulain yleinen maaperän pilaamiskielto. Kiellon mukaan maaperään ei saa jättää tai päästää jätettä eikä muutakaan ainetta siten, että seurauksena on sellainen maaperän laadun huononeminen, josta voi aiheutua vaaraa tai haittaa terveydelle tai ympäristölle, viihtyisyyden melkoista vähentymistä tai muu niihin verrattava yleisen tai yksityisen edun loukkaus (YSL 7 §). Siten myös maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnin on perustuttava kohdekohtaiseen arviointiin maaperässä olevien haitallisten aineiden mahdollisesti aiheuttamasta vaarasta tai haitasta terveydelle tai ympäristölle. Arviossa on otettava huomioon:

- maaperässä todettujen haitallisten aineiden pitoisuudet, kokonaismäärä, ominaisuudet, sijainti ja taustapitoisuudet,
- maaperä- ja pohjavesiolosuhteet alueella sekä tekijät, jotka vaikuttavat haitallisten aineiden kulkeutumiseen ja leviämiseen alueella ja sen ulkopuolella,
- alueen ja sen ympäristön ja pohjaveden nykyinen ja suunniteltu käyttötarkoitus,
- altistumahdollisuus haitallisille aineille lyhyen ja pitkän ajan kuluessa,
- altistumisen seurauksena terveydelle ja ympäristölle aiheutuvan haitan vakavuus ja todennäköisyys sekä haitallisten aineiden mahdolliset yhteisvaikutukset sekä
- käytettävien tutkimustietojen ja muiden lähtötietojen sekä arviointimenetelmien epävarmuus.

Käytännössä pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi voi sisältää jo syntyneiden ja todennettavissa olevien haittojen tai haittojen vakavuutta ja todennäköisyyttä ilmentävien riskien tarkastelua. Arvioinnin tavoitteena on vastata kysymykseen, voiko kohteen haitallisista aineista aiheutua sellainen haitta tai riski, jota ei voida hyväksyä.

Asetuksen mukaan arviointiin on ryhdyttävä silloin, kun yhden tai useamman haitallisen aineen pitoisuus maaperässä ylittää asetuksen liitteessä säädetyn kynnyksarvon ja aineen taustapitoisuuden. Siten arviointitarve ei koske kohteita, joissa kynnyksarvon ylitykset johtuvat maaperässä luontaisesti esiintyvien aineiden, kuten metallien, alueellisesti kohonneista pitoisuuksista.

Asetuksen liitteessä esitettyjä ohjearvoja käytetään arvioinnin apuna arvioitaessa haittojen ja riskien hyväksyttävyyttä. Lisäksi asetus korostaa pilaantuneisuustutkimusten edustavuuden ja luotettavuuden tärkeyttä.

Ympäristöministeriön julkaisu Ympäristöhallinnon ohjeita 2/2007 (Ympäristöministeriö 2007) tarkentaa PIMA-asetuksen yleisiä arviointiperiaatteita ja ympäristönsuojelulain pilaamiskiellon tulkintaa. Ohjeessa esitetään vaiheittain etenevä arviointimenettely, jonka perusteella tunnistetaan, määritetään ja kuvataan maaperän haitallisista aineista aiheutuvat ympäristö- ja terveysriskit sekä arvioidaan niiden hyväksyttävyyden. Ohjeessa tarkennetaan myös PIMA-asetuksen liitteessä säädettyjen kynnyks- ja ohjearvojen käyttöä. Ohje on tarkoitettu sovellettavaksi tarkasteltavan kohteen luonteen ja ominaisuuksien mukaan siten, että arvioinnin sisältö, laajuus ja toteutustapa olisivat tarkoituksenmukaisia. Ohje ei ole sitova eikä se esitä vaatimuksia arvioinnin käytännön toteutukselle kuten arviointimenetelmien valinnalle. Arvioinnin tavoitteenasettelu ja rajaukset perustellaan aina tapauskohtaisesti.

Arvioinnissa käytettävät menetelmät valitaan arvioinnille asetettuja tavoitteita seuraten. Monet yleisesti käytössä olevat pilaantuneiden alueiden riskinarviointimenetelmät, kuten kokonaispitoisuuksiin perustuvat tasapainojakaumamallit, on kehitetty erityisesti orgaanisille haitta-aineille. Siten ne eivät välttämättä suoraan sovellu metalleille, jotka voivat esiintyä maaperässä ominaisuuksiltaan hyvin erilaisina yhdisteinä. Esimerkiksi orgaanisten haitta-aineiden kulkeutumista maaperässä ohjaa tyypillisesti lähinnä maan orgaanisen hiilen pitoisuus, kun taas metalleilla siihen vaikuttavat myös monet muut ympäristötekijät (mm. pH, savimineraalien määrä, hapetus-pelkistys –olosuhteet sekä raudan, alumiinin ja mangaanin oksidit). Vastaavasti ympäristöolosuhteilla ja metallin esiintymismuodolla on keskeinen merkitys arvioitaessa ekologisia riskejä ja niihin vaikuttavia tekijöitä kuten aineen biosaatavuutta. Näistä syistä johtuen metallien riskinarviointia tulisikin tarkentaa mahdollisuuksien mukaan aina ympäristömittauksilla, kute pohja- ja huokosvesitutkimuksilla ja liukoisuustesteillä sekä tarvittaessa biotesteillä ja ekologisilla tutkimuksilla.

Maaperän haitta-aineet saattavat kulkeutuessaan aiheuttaa riskin laajempaan ympäristön pilaantumiseen. Siksi pilaantuneeksi epäiltyjen alueiden riskinarvioinnissa on yleensä otettava huomioon myös pohjaveden, vesistöjen ja ilman suojelua koskevat sektorikohtaiset säädökset. Esimerkiksi mahdollisuus pohjaveden laadun heikentymiseen pitkän ajan kuluessa maaperän haitta-aineiden vuoksi voi olla riittävä syy maaperän puhdistamiseen, vaikka ihmisten ja eliöstön altistuminen aineille ei olisikaan riskien kannalta merkittävää.

Maaperän puhdistustarpeen selvittämisen lisäksi riskinarvioinnilla haetaan tyypillisesti sellaista puhdistustasoa, jolla todetut riskit voidaan vähentää hyväksyttävälle tasolle. Siten riskinarviointi ohjaa myös puhdistusmenetelmien valintaa. Käytännössä ympäristöviranomaisen määrittää ilmoitus- tai ympäristölupapäätöksessä, millaiset vähimmäistavoitteet alueen puhdistamiselle asetetaan. Puhdistamisen yleistavoitteet määräytyvät ympäristönsuojelulain 75 §:n mukaan. Siinä pilaaja tai muu vastuutaho veloitetaan puhdistamaan maaperä tai pohjavesi siihen tilaan, ettei siitä voi aiheutua terveyshaittaa tai vaaraa ympäristölle.

Puhdistamisen tavoitteisiin ja laajuuteen vaikuttavat ympäristö- ja terveysriskien ohella monet muut tekijät kuten alueen arvo ja arvostus, vaikutukset ihmisten viihtyvyyteen ja elinoloihin tai alueen omistukseen liittyvät imagotekijät. Näiden tekijöiden osalta tavoitteet eivät yleensä määräydy riskinarvion perusteella, vaan esimerkiksi kunnan alueellisten suunnitelmien ja puhdistustoimenpiteistä vastaavan tahon omien päämäärien kautta.

## **Kirjallisuus**

Ympäristöministeriö 2007. Ympäristöhallinnon ohjeita 2/2007. ISBN 978-952-11-2726-7 (PDF). 210 s. <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=237050&lan=fi>

## 6.2 Metallien riskinarvioinnin asema lainsäädännössä EU:ssa: Reach

*Arto Kultamaa, Suomen ympäristökeskus*

EU:n kunnianhimoinen olemassa olevien aineiden riskinarviointiohjelma käynnistettiin vuonna 1995. Se perustui jäsenmaita velvoittavaan asetukseen (Neuvoston asetus olemassa olevien aineiden riskinarvioinnista EEC 793/93). Asetus velvoitti vuosina 1993-2008 teollisuutta toimittamaan aineita koskevia tietoja ja jäsenmaita arvioimaan aineiden riskejä sekä ihmisen terveyden että ympäristön näkökulmasta. Vuosien mittaan riskinarviointiin valittiin n. 140 ainetta. Jotta riskinarviointi tapahtuisi yhdenmukaisesti eri jäsenmaissa, EU:n komissio laati yhdessä jäsenmaiden ja teollisuuden asiantuntijoiden kanssa riskinarvioinnin käytännön ohjeiston Technical Guidance Documents (TGD 1996, uudistettu 2003).

Riskinarvioinnin prosessi on selkeä ja käytännöllinen. Se perustuu pelkistäen seuraaviin vaiheisiin: 1) altistumisen arviointi (pitoisuus ympäristössä PEC), 2) haitattoman pitoisuuden (tai annoksen) määrittäminen aineen kullekin haitalliselle vaikutukselle (PNEC), ja 3) edellisten vertaaminen keskenään, jotta havaitaan, millainen turvamarginaali jää toteutuvan altistumisen ja vaaraa aiheuttavan pitoisuuden tai annoksen välille. Lisäksi otetaan huomioon aineen mahdollinen taipumus kertyä eliöstöön ja rikastua ravintoketjuissa ja tästä aiheutuvat suorat ja välilliset vaikutukset.

Riskinarviointi kattaa sekä ihmisen terveyden (työntekijät, kuluttajat ja epäsuorasti ympäristön kautta altistuvan koko väestön) että ympäristön. Ympäristöriskinarvio kattaa seuraavat ympäristön osa-alueet: pintavedet (makea ja merivesi), sedimentti, maaperä, ilma, sekundaarimyrkyllisyys sekä jätevedenpuhdistamoiden mikrobisto. Lisäksi arviointiin on vuodesta 2003 lähtien kuulunut ns. PBT/vPvB arviointi.

EU riskinarvioinnit käsittivät kaikki sen hetkiset aineen käytöt ja prosessit. Arvioinnin piiriin eivät kuitenkaan kuuluneet esimerkiksi jo aikaisemmin tapahtuneet saastumistapaukset (mm. pilaantuneet maa-alueet ja pilaantuneet sedimentit). Tarkoituksena oli ja on edelleen varmistaa se että aineiden nykyisestä käytöstä ei aiheudu haittaa ympäristölle eikä ihmisen terveydelle nyt eikä tulevaisuudessa. Näin menetellen myös uusien saastumistapausten syntyminen pyritään estämään ja aineiden nykyinen käyttö perustuisi kestäväen kehityksen periaatteille aineiden haittaominaisuuksien kannalta katsottuna. Jos riski havaitaan ja varmistetaan (ainekohtaisen-informaation tarkistaminen), suositetaan toimia riskin vähentämiseksi. Tämä voi johtaa esimerkiksi aineiden käyttöolosuhteiden muuttamiseen, vaarallisen aineen käytön kieltämiseen tai sen käytön rajoittamisen kuluttajatuotteissa, teollisuuslaitoksen päästöjen alentamiseen, ainetta käsittelevän työntekijän suojelun tehostamiseen, työhygieenisen raja-arvon tarkistamiseen jne.

Suomessa terveystarvinnan arvioinnista vastasi Sosiaali- ja terveydenhuollon tuotevalvontakeskus ja ympäristöriskin arvioinnista vastasi Suomen ympäristökeskus. Suomi oli vastuussa yhteensä viiden aineen arvioinnista.

TGD ohjeisto luotiin ajatellen ensisijaisesti orgaanisia yhdisteitä. Varsin pian, ensimmäisten metallien riskinarviointien yhteydessä (Cr, Zn, Cd), todettiin ohjeiston puutteet ja metallien arvioinnin vaikeudet. Jo aloitettuja riskinarviointeja ei voitu saattaa päätökseen ilman mittavia uusia, perustavaa laatua olevia lisätutkimuksia ja arviointimenetelmiä ja ohjeita. Metalliteollisuuden, viranomaisten ja monien yliopistojen ja tutkimuslaitosten toteuttama MERAG tutkimus ja RA kehitysohjelma tuotti uutta tietoa mm. seuraavista osa-alueista: metallien

eliöstövaikutusarviointi yleisesti (tilastolliset menetelmät ja metallispesifinen testitulosten validointi, taustapitoisuuksien huomioon ottaminen), biosaatavuus vedessä (spesiaatio ja BLM) ja sedimentissä (SEM/AVS) ja maaympäristössä (huokosvesipitoisuudet, laboratorion kentälle kertoimet), epävarmuustarkastelu ja altistumisen arviointiin yleisesti (liukoiset/kokonaispitoisuudet, lisätty pitoisuus/kokonaispitoisuus ja taustapitoisuuksien huomioon ottaminen) ja sekundaarimyrkyllisyyden arviointi.

## Tulokset ja työn jatko

EU:n riskinarviointimalli on kehittynyt suhteellisen lyhyessä ajassa arvokkaaksi työvälineeksi. Metallien ja epäorgaanisten aineiden arviointimetoodeja on kehitetty pidemmälle kuin tätä ennen missään muualla maailmassa. Vaikka asetuksen 793/93 EU:n riskinarvio tuotti ainutlaatuisen arvokkaan tietopakettin, on perusteellisella käsittelyllä valitettavasti myös kääntöpuolensa: prosessi vaati paljon voimavaroja ja vei paljon aikaa. Hieman yli kymmenessä vuodessa on teknisesti valmistunut n. 100 aineen riskinarviointiraportti ([ecb.jrc.it/existing-chemicals](http://ecb.jrc.it/existing-chemicals)). Arvioinneissa on ollut mukana seuraavia metalleja ja metalliyhdisteitä (kromitrioksidi, Na-kromaatti,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , dikromaatit, sinkki metalli ja sen yhdisteitä, kadmium metalli ja oksidi, nikkeli ja sen yhdisteitä ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_3$ ) diantimoni trioksidi, alumiinifluoridi, trinatriumheksafluorialuminaatti, kuparimetalli ja (I/II) oksidit,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , lyijy ja sen oksidit sekä yhdisteet ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{PO}_3$  Pb-ftalaatti, -stearaatti, -fumaraatti).

Lähes kaikille aineille on katsottu olevan tarvetta suosittaa joitakin riskiä vähentäviä toimenpiteitä terveyden tai ympäristön suojelemiseksi. Kuitenkin jo muutaman vuoden riskinarviointikokemuksen jälkeen voitiin todeta, että prosessi kokonaisuudessaan on liian hidas. Tämän seurauksena jo ennen vuosituhannen vaihdetta alettiin valmistella uutta aineiden riskinarviointilainsäädäntöä joka tuli voimaan kesällä 2007 (REACH asetus 1907/2006). Tässä asetuksessa aineiden maahantuojat ja valmistajat veloitetaan itse varmistamaan aineiden turvallinen käyttö. Turvallinen käyttö taataan soveltamalla riskinarviointimenettelyjä ja ohjeita, jotka oli pitkälle luotu jo edeltävän lainsäädännön aikana ja muokattu saatujen kokemusten pohjalta soveltuviksi riskinarviointiohjeiksi REACH järjestelmään. Ohjeet löytyvät linkin <http://echa.europa.eu> kautta.



## 6.3 Käytännön kokemuksia ympäristön metallien riskinarvioinnin tilanteesta ja kehittämisen tarpeesta tutkimuksen näkökulmasta

*Hannu Komulainen, Kansanterveyslaitos*

Metallien haitallisuudesta ihmiselle on kertynyt asteittain tietoa, systemaattisemmin vasta 1900-luvun puolivälin jälkeen. Iso osa siitä on työtoksikologista tietoa, altistumisesta metalleille mutta myös vaikutuksista työntekijöihin. Työpaikoilla altistutaan usein suuremmille pitoisuuksille kuin missään muussa yhteydessä. Tieto edustaa siltä osin ”worst case”-tilannetta. Hengitystieperäinen altistuminen ja vaikutukset hengitysteissä on siellä keskeistä. Tätä tietoa metallien osalta ei juuri muualta saada.

Metallien toksisuutta on tutkittu myös kokeellisesti (koe-eläimillä) jo vuosikymmeniä. Aineiden toksisuuden testaaminen ohjeistettiin riskinarvion tarpeisiin kuitenkin vasta 1980-luvulla (toksisuuden testausohjeet, tutkimusten GLP-laatuvaatimus). Huomattava osa toksisuustutkimuksista on tehty tätä ennen ja kiusallisen usein jotain oleellista on jäänyt tekemättä, tehty puutteellisesti tai jäänyt raportoimatta, jotta tietoa voitaisiin täysimääräisesti hyödyntää riskinarviossa. Toki puutteellisia tutkimuksia on tehty tämän jälkeenkin. Nykyaikaiset vaatimukset täyttäviä toksisuustutkimuksia metalleille on varsin vähän ja niitä ei yleensä tehdä enää lisää, koska viranomaiset pyrkivät vähentämään eläinkokeita. Tiedon taso ja määrä vaihtelee metalleittain. Yllättävästi, oleellista tietoa saattaa puuttua (esimerkiksi tieto imeytymisestä iholta, aineen karsinogeenisuus koe-eläimissä jne.).

Metallien toksisuuden mekanismeista (vaikutusmekanismeista solutasolla) on myös paljon tietoa. Tästä huolimatta, poikkeuksetta, ei voida luotettavasti sanoa, mikä tai mitkä ovat kunkin metallin vaikutusmekanismit, joilla ne aiheuttavat haittavaikutukset. Osittain syynä on, että metallit (ioneina) vaikuttavat hyvin moneen kohtaan ja asiaan. Viranomaisvaatimuksissa riskinarviota varten ei vaadita aineiden vaikutusmekanismien selvittämistä, joten se on vapaan tutkimuksen tuottamaa bonusta riskinarvioon. Tieto mekanismeista olisi kuitenkin erittäin tärkeää. Se auttaa erityisesti syöpävaaran arvioinnissa. Esimerkiksi, jos koe-eläimissä todetun syövän mekanismit todetaan sellaisiksi että ne eivät voi toteutua ihmisessä, syöpävaaraa ihmiselle ei aiheudu. Tietoa klassisten metallien (lyijy, arseeni, kadmium, elohopea, kupari, sinkki, nikkeli) toksisuudesta kokonaisuudessaan on niin paljon, että siitä palapelimäisesti kokoamalla saadaan tietokanta suhteellisen luotettavan terveysriskinarvion tekemiseen. Esimerkiksi EU:ssa kadmium, kromi, sinkki ja nikkeli on äskettäin arvioitu (European Chemicals Bureau), kupari- ja lyijyarviot ovat viimeisteltävinä.

Tietoaukkoja kuitenkin on, osa aivan peruskysymyksistä. Yksi tärkeimmistä on metallien biosaatavuus (mikä osuus metallista todellisuudessa imeytyy elimistöön eri matriiseista, aiheuttamaan toksisuutta). Lisätietoa kaivattaisiin myös mm. altistumisesta metallien eri spesiaatioille ja metallien kulkeutumisesta maaperässä (esimerkiksi pohjaveteen, juomaveteen). Edelleen tarvittaisiin lisätietoa metallien pitoisuuksista suomalaisessa ympäristössä; ravintokasveissa, marjoissa yms. altistumismedioissa, edes viitearvoiksi. Tätä tietoa osittain jo on, kertyneenä eri tahoille erilaisissa selvityksissä. Se pitäisi saada kootuksi yleisempään käyttöön. Luotettavaan riskinarvioon tarvitaan paikkakohtaista lähtötietoa. Sen hankkimiseksi tarvittaisiin yksinkertaisia, mutta luotettavia tutkimus- ja määritysmenetelmiä ja saadun tiedon käyttöön ja yleistyksen mallinnusmenetelmiä. Tässä on työsarkaa tutkijoille ja tutkimuslaitoksille. Menetelmät olisi vielä saatettava tarvitsijoiden ulottuville (palveluja tarjoavat konsulttitoimistot, muut

tutkimuslaitokset, myös viranomaiset soveltuvalta osin). Tältä osin jo toteutetut, menossa olevat ja suunnitellut ERAC-hankkeet pyrkivät vastaamaan osaltaan haasteeseen.

Kyseinen tutkimus on pääosin käytännönläheistä, soveltavaa, eikä ole perustutkimusta rahoittavien lähteiden fokuksessa. Tulokset ovat kuitenkin äärimmäisen tarpeellisia. Niillä voidaan vaikuttaa/pystyttäisiin vaikuttamaan merkittävästi päätöksentekoon (esim. pilaantuneen maan puhdistustarpeet, päätökset pilaantuneiden maiden käytöstä). Tulosten tuottamat säästöt vältetyn virheinvestoinnin muodossa saattavat jo yhdessä hankkeessa olla moninkertaiset tutkimuspanostukseen nähden. Tästä syystä on tärkeää, että tahot, jotka tarvitsevat kyseistä tietoa ja osaamista, panostavat tutkimuksen ja kehitystyön rahoittamiseen. Hyöty ei aina välttämättä ole suora ja välitön vaan säteilee epäsuorasti, ajan kanssa.

Varsinaista metallien ympäristöterveyteen liittyvää tutkimusta Suomessa on tehty ja tehdään vähän, osittain edellä kuvatuista syistä. On määritetty metallipitoisuuksia maaperästä ja sedimenteistä kohdekohtaisten selvitysten yhteydessä, pitoisuuksia kaloista, riistasta ja muista altistumismedioista, mutta varsinaisia metalleista johtuvia ympäristöterveysvaikutuksia ihmisissä on tutkittu vähän. Tutkimuspaine ei olekaan siinä, vaan riskinarvioketjun muutamissa edellä mainituissa kriittisissä yksityiskohdissa luotettavan altistumisen arvioinnin toteuttamiseksi, kuten edellä todetaan. Toksisuus- ja terveystieto metalleista on universaalia, mutta riskinarviointiin tarvitaan paikkakohtainen altistumistieto. Metallien(kin) riskinarvion osuvuus riippuu ensisijaisesti altistumistiedon hyvyydestä ja laadusta.

Käytännössä, esimerkiksi KTL:ssä metallien terveystarpeita on arvioitu annettujen asiantuntijalausuntojen yhteydessä. Tyypillisesti ympäristöviranomaiset ovat pyytäneet laitoksen lausuntoa maaperässä olevien metallien terveystarpeista (pilaantuneen maan puhdistus- ja käyttösuunnitelmat, ympäristölupahakemukset). Arvio on tehty lausuntopyynnössä saadun informaation pohjalta, tavanomaisin toksikologian riskinarvion periaattein. Koska metalleihin liittyy omia erityispiirteitä, lisäperehtyneisyys FINMERAC-hankkeen myötä asiaan tarkentaa jatkossa arvioita. PIMA-asetus edellyttää riskinarviota perustellusti kohdekohtaisena. Sen tekemiseksi tarvitaan lähestymistapaa, jota testaan tässä FINMERAC-projektissa.

Riskinarvio voidaan tehdä teknisesti uudella tavalla, yhteistyönä, internet-ympäristössä. Tästä on iso hyöty itse tekijöille, koska tekeminen ei ole sidottu paikkaan (eikä aikaan). Prosessi nopeutuu, laaja osallistuminen on mahdollista ja lopputulos voidaan jättää tarvittaessa kaikkien nähtäväksi ja saataville. Myös tässä ERAC/FINMERAC on edelläkävijä. Periaatteen juurruttaminen yleiseen käyttöön on kuitenkin haaste. Sitä edistävät parhaiten hyvät esimerkit ja positiiviset kokemukset. Jatkuvuutta tarvitaan tässäkin asiassa. Uudelle asiantuntijasukupolvelle periaatteet ovat jo muotoutumassa peruskäytännöksi, mikä osaltaan taannee niiden leviämisen.

## **Kirjallisuus**

European Chemicals Bureau: <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>

## 6.4 Käytännön kokemuksia ympäristön metallien riskinarvioinnin tilanteesta ja kehittämisen tarpeesta vastuuviranomaisen näkökulmasta

*Jorma Lappalainen, Pohjois-Savon ympäristökeskus*

### Yleistä

Ympäristöön kohdistuvia riskejä tarkastellaan ympäristöhallinnossa mm. ympäristövaikutusten arvioinnista annetun lain (YVA-laki, 468/1994) mukaisissa menettelyissä sekä ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavan toiminnan ympäristölupamenettelyissä.

YVA-lain keskeisenä tavoitteena on edistää ympäristövaikutusten arviointia ja yhtenäistä huomioon ottamista suunnittelussa ja päätöksenteossa sekä lisätä kansalaisten osallistumista heitä koskevien päätöksien tekemiseen. YVA-lain mukaisia ympäristövaikutusten arviointeja pitää tehdä lähinnä suurissa hankkeissa, joilla saattaa olla merkittäviä vaikutuksia ympäristöön.

Ympäristöä kuormittavaa toimintaa sääntelee keskeisesti ympäristönsuojelulaki (86/2000). Ympäristönsuojelulain 28 §:n mukaan ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttavaan toimintaan on oltava ympäristölupa. Ympäristönsuojeluasetuksella on tarkemmin säädetty luvanvaraisesta toiminnasta.

Keskeistä edellä mainituissa laissa on, että niin YVA-lain mukaisessa arvioinnissa kuin myös ympäristölupamenettelyssä perustana on arvioida hankkeen aiheuttamia kuormituksia, riskejä ihmisille ja ympäristölle jne.. Riskitarkastelun tulisi pitää sisällään niin varsinaisen toiminnan aiheuttamat riskit kuin myös onnettomuus- tai poikkeustilanteiden aiheuttamat riskit.

Ympäristönsuojelulainsäädännössä ei ole tarkemmin kuitenkaan määrätty miten riskinarviointi tulee kunkin toiminnan osalta tehdä tai edes yleispiirteisesti määritelty miten eri riskit tulisi arvioida. Toistaiseksi ympäristöriskinarviointia tarkimmin ohjaavassa säädöksessä (valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista, Vna 214/2007) ei yksityiskohtaisesti määritellä riskinarvioinnin tasoa. Sen sijaan se määrittelee reunaehdot ja perusteet riskinarvioinnille. Hyväksytyn riskin tasoa se ei määrittele.

Hyväksytyn riskitason määrittelemisen ja hyväksyttävät menetelmät riskinarvioinnissa erityisesti ympäristölupamenettelyssä saattaa joidenkin toimintojen osalta olla vaikeaa, joskus jopa mahdotonta. Perustiedon puute eri vaikutusten aiheuttamista terveys- ja ympäristöriskeistä asettaa poikkeuksetta haasteita lupaviranomaiselle ympäristölupapäätöksen valmistelussa. Samankaltaisia haasteita on myös YVA-lain mukaisissa ympäristövaikutusten arvioinneissa, joissa myös joudutaan tarkastelemaan laajasti eri toimintojen aiheuttamia vaikutuksia.

### Nykykäytäntö

Eri toimintojen aiheuttamia riskejä on arvioitu Suomessa jo useiden vuosien ajan. Aiemmin riskinarviointi pohjautui pitkälti kokemuseräiseen tietoon eri haitta-aineiden aiheuttamasta vaikutuksesta ihmisen terveyteen. Arvioinnissa ei otettu yleensä huomioon haitta-aineiden yhteisvaikutuksia, eikä juurikaan tehty ekologisen riskin arviointia. Alkujaan Suomessa

riskinarviointia tehtiin lähinnä öljyn osalta. Metalleista aiheutuvia riskejä alettiin arvioida vasta myöhemmin. Kaiken kaikkiaan riskinarviointi perustui aiemmin lähinnä yksittäisen aineen ominaisuuksien pohjalta aiheutuvien vaikutusten arvioimiseen.

Pilaantuneesta maaperästä aiheutuvien riskien arviointi yleistyi vasta 1990-luvun lopulla, jolloin vanhojen saha-alueiden maaperässä olevien dioksiini- ja furaaniyhdisteiden aiheuttamia riskejä ryhdyttiin arvioimaan. Riskinarviointia kiihdytti erityisesti se, että ko. alueiden kunnostaminen tuolloisiin ohje- ja raja-arvoihin oli kohtuuttoman kallista.

Sittemmin riskinarviointia on laajennettu koskemaan myös metalleilla pilaantuneisiin alueisiin. Nykyisin pilaantuneiden maiden riskinarviointia tehdään metallipitoisissa kohteissa useammin kuin orgaanisilla haitta-aineilla pilaantuneissa kohteissa.

YVA-lain mukaisissa menettelyissä keskeisenä tavoitteena on tuottaa toiminnan aiheuttamista vaikutuksista tietoa kansalaisille. Käytössä olevien riskinarviointimenetelmien avulla tämä tavoite ei ole kaikilta osin täysin toteutunut. YVA-lain mukainen vaikutustenarviointi ja ympäristölupahakemuksissa esitetyt arvioinnit ovat perustuneet pitkälti kvalitatiivisiin arviointeihin. Lähinnä vain maaperässä olevien haitta-aineiden aiheuttamaa riskiä on arvioitu kvantitatiivisesti ja silloinkin vain suurehkoissa hankkeissa, koska luotettavan kvantitatiivisen riskinarvioinnin tulee perustua kattavaan tietoon ympäristön olosuhteista ja ominaispiirteistä. Tämän tiedon hankkiminen on osoittautunut monissa kohteissa sekä kalliiksi että haastavaksi.

Kvantitatiivisiin riskinarviointeihin on käytetty lähinnä Euroopassa ja Yhdysvalloissa laadittuja tietokonepohjaisia ohjelmia (esim. RiscHuman), joiden laskenta ja tulokset perustuvat ihmisten altistumiseen maaperässä oleville haitta-aineille. Ohjelmien soveltuvuudesta ja arvioinnin luotettavuudesta suomalaisen ympäristöön ja ilmastoon ei kaikilta osin ole laajasti tietoa, joskin esim. valtioneuvoston asetus ja siinä esitetyt ohjearvot maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista perustuu osin RiscHuman ohjelmaan. Riskinarvioinnilla on pyritty lähinnä osoittamaan, ettei alueen kunnostaminen ole kaikilta osin joko lainkaan tarpeen tai kunnostaminen voidaan tehdä pienempialaisesti. Kvalitatiivista ja kvantitatiivista riskinarviointia on käytetty laajasti myös todentamaan valitun kunnostusmenetelmän hyväksyttävyyttä.

YVA-lain mukaisissa ympäristölupamenettelyissä ei juuri koskaan ole esitetty kattavaa riskinarviointia toiminnan aiheuttamista riskeistä. Yleensä niissä on kuvattu tarkemmin lähinnä melun ja pölyn leviämistä sekä pölyn sisältämiä haitta-aineita. Samoin vesistöön päästetyn käsitellyn jäteveden pitoisuudet on yleensä esitetty kattavasti. Sen sijaan em. menettelyissä ei ole kuvattu kovinkaan tarkasti esim. mitä riskejä pölylaskeumat tai vesistönpäästöt aiheuttavat lähiaikoina tai tulevaisuudessa. Kyse ei suinkaan ole siitä, etteikö eri toiminnanharjoittajat laatisi kattavia riskinarviointia, jos käytettävissä olisi luotettavia heidän toimintoihinsa soveltuvia riskinarviointimalleja.

## **Kehittämisen tarpeet**

Riskinarviointimallien kehittäminen on tapahtunut lähinnä Keski-Euroopan olosuhteisiin, jolloin Suomen ilmasto- ja maaperäolosuhteet ja ominaisuudet saattavat jäädä vähemmälle huomiolle. Tämän seurauksena tuloksena ei välttämättä ole Suomen olosuhteisiin täysin soveltuvia malleja.

Riskinarvioinnin tulisi perustua eri haitta-aineiden aiheuttamaan yhteisvaikutukseen. Keskeistä on tietää, mikä merkitys riskin suuruuteen on ympäristöllä; vähentääkö ympäristön ominaispiirteet

riskejä vai lisääkö se niitä. Tämä asettaa yhä enemmän määrin vaateita tietää tarkkaan lähialueen ominaispiirteet, kaikki kuormittavat tekijät jne. Tästä syystä ympäristön tilaa kuvaavien tekijöiden tietäminen ja tilan seuraaminen tulee vaatimaan lisätiedon hankintaa. Osasta vesistöistä ympäristöhallinnolla on tarkka kuva mm. vesistön tilasta, mutta kaikilta osin näin ei ole. Esimerkiksi kaivosteollisuuden osalta alapuolisesta vesistöistä ei ole kaikilta osin saatavilla kaikkia vesistön ominaistietoja, joilla on vaikutusta itse ko. kaivosteollisuuden aiheuttamiin vesistön kautta tapahtuviin vaikutuksiin.

Suurena haasteena riskinarviointiin tulee olemaan ilmastonmuutoksen aiheuttamat muutokset ympäristön ominaispiirteisiin. Ilmastonmuutos tulisikin kytkeä joissakin merkittävimmissä tapauksissa osaksi riskinarviointia. Samoin eri toiminnoissa syntyvät poikkeustilanteet ja niiden aiheuttamat riskit tulisi kytkeä kiinteästi itse toiminnasta aiheutuviin riskeihin. Poikkeustilanteiden laadun ja toistuvuuden arvioiminen saattaa tosin olla vaikeaa; vähintäänkin haastavaa.

Pelkkä terveystarkkailu ei tulevaisuudessa tule riittämään, sillä ekologisten riskien arvioiminen tulee olemaan yksi keskeinen osa riskinarvioinnin kehittämistä. Kehittämistä tarvitaan myös erityyppisiin toimintoihin soveltuvista riskinarviointimenetelmistä. Riskinarvioinnin pitäisikin kehittyä siten, että se pystyisi muuntumaan aina sen mukaan, millaisen toiminnan riskejä on tarkoitus arvioida.

Keskeistä riskinarvioinnissa on kuitenkin se, että riskejä arvioisivat ne, joilla on kompetenssia arvioida kutakin riskityyppiä. Lisäksi riskin merkittävyyden ja arvottamisen tulisi aina perustua laaja-alaiseen asiantuntemukseen.

## **6.5 Käytännön kokemuksia ympäristön metallien riskinarvioinnin tilanteesta ja kehittämisen tarpeesta metalliteollisuuden näkökulmasta**

*Kai Nykänen, Boliden*

### **Yleistä**

Euroopan yhteisö toimii edelläkävijänä ympäristösuojelun ja tuoteturvallisuuden saralla. Asema on saavutettu lisäämällä sääntelyä huomattavasti enemmän kuin muualla maailmassa (REACH, IPPC, vesipuitedirektiivi ym.). Nopeassa aikataulussa muuttuva lainsäädäntö asettaa kansallisen ja eurooppalaisen elinkeinoelämän haastavaan tilanteeseen globaalissa markkinataloudessa.

Eurooppalainen ympäristölainsäädäntö on kehittymässä suuntaan, jossa toimipaikkakohtaiset päästövähennysvelvoitteet pyritään asettamaan eri ympäristöelementteihin kohdennettujen riskinarviointien perusteella. Muutos on havaittavissa esim. vesipuitedirektiivissä sekä maaperäasetuksessa, joissa riskinarviointit ovat tärkeässä roolissa arvioitaessa edellytettävien toimenpiteiden laajuutta.

Riskinarviointien pohjalta edellytettävät toimenpiteet voivat aikaisempaan tilanteeseen verrattuna olla teollisuudelle selkeä etu ja mahdollisuus. Toimenpiteiden voidaan olettaa kohdentuvan todellisiin riskiä aiheuttaviin epäpuhtauksiin sekä rajatulle alueelle, jossa riski todellisuudessa esiintyy. Näin ollen vältetään ylimääräiset kustannukset ja resurssit kohdennetaan oikein. Toisaalta mikäli on olemassa mahdollisuus, että riskien arvioimiseksi tehtävät selvitykset eivät ole tieteellisesti luotettavalla pohjalla voi lopputulos olla myös täysin päinvastainen. Tällöin edellytetyt toimenpiteet tulee mahdollisesti kohdistetuksi väärin epäpuhtauksiin ja kohteisiin.

### **Metallien riskinarvioinnin nykytila**

Riskinarviointi ja siihen liittyvät erilaiset menetelmät ovat olleet maailmanlaajuisesti käytössä tutkittaessa erilaisten kemiallisten aineiden ja yhdisteiden riskiä ympäristössä. Pääpaino tutkimuksessa tuntuu kuitenkin olleen orgaanisten aineiden riskin arvioinnissa. Metallien ja erityisesti luonnossa normaalisti esiintyvien metallien ja hivenaineiden kohdalla riskinarviointiin on enenevässä määrin kiinnitetty huomiota vasta viime vuosina. Asiantuntemus on suurelta osin painottunut yhdysvaltoihin sekä Keski-Eurooppaan ja käytetyt menetelmät ovat perustuneet orgaanisten aineiden riskinarvioinneissa hyödynnettyihin menetelmiin. Suurin ero luonnossa esiintyvien orgaanisten aineiden ja metallien kohdalla on se, että metalleja esiintyy luonnossa normaalisti, kun vastaavasti erilaiset orgaaniset yhdisteet ovat pääsääntöisesti ihmisperäisiä. Juuri tästä johtuen metallien riskinarvioinnissa suurimmaksi ongelmaksi muodostuu ympäristön kannalta tarpeellisen luontaisen pitoisuuden ja haitallisen pitoisuuden välisen rajapinnan selvittäminen.

Biosaatavuus –käsite sekä tausta-arvojen merkittävä alueellinen vaihtelu Euroopassa on tuonut lisää haasteita luotettavan metallin riskin arviointimenetelmien kehittämisessä ja toteuttamisessa. Erityisesti näyttää korostuvan Pohjoismaisten erityisolujen huomioon ottaminen. Tarkastelu ja tutkimukset keskittyvät Keski-Euroopan olosuhteisiin, jolloin omat erityisolomme jäävät usein taustalle tai huomioimatta. Suomessa ja Pohjoismaissa metallien luontaiset taustapitoisuudet saattavat olla useita kertaluokkia muuta Eurooppaa korkeampia. Myös liukoisten metallien osuuteen on olosuhteillamme selvä vaikutus.

## Teollisuuden tarpeet ja mahdollisuudet

Kuten edellä kuvatun perusteella voidaan todeta, edellyttävät lähitulevaisuuden haasteet tiedon lisäämistä metallien käyttäytymisestä erilaisissa ympäristöissä. Lisäksi tarvitaan sellaisten uusien riskienhallintatyökalujen käyttöönottoa, jotka eivät yleensä kuulu yritysten ydinosaamisalueisiin. Osaamisen ja kansallisia erityisolosuhteita koskevan tiedon lisäämisen sekä verkottumisen kautta on mahdollisuus vastata ja vaikuttaa näihin nykyisiin ja tuleviin haasteisiin.

Teknolohiateollisuus pitää tarpeellisena luoda Suomessa edellytyksiä tarvittavan lisätiedon tuottamiseksi sekä asiantuntemuksen edistämiseksi. Teknolohiateollisuuden näkemys on, että kansallisen asiantuntemuksen ja osaamisen kehittämisessä tulisi keskittyä erityisesti seuraaviin osa-alueisiin:

1. Laaja osaamis- ja tukiverkosto
  - pysyvä, jatkuvuutta tuova verkosto
  - puolueettomuus (eri osapuolet mukana)
  - tukeutumismahdollisuus uusien haasteiden ja vaatimusten kohdatessa
  - eri toimialoja palveleva ja kansalliset olosuhteet huomioiva
  - kansainvälisesti arvostettu ja tunnustettu osaamiskeskus
2. Valmiudet tuottaa tietoa tuleviin lainsäädännön vaatimuksiin
  - huomioidaan kansalliset erityisolosuhteet
  - mahdollisuus valmistaa eri osapuolia tuleviin lainsäädäntöhankkeisiin (mm. REACH, IPPC)
  - menetelmien tieteellinen luotettavuus joka johtaa resurssien oikeanlaiseen kohdentamiseen ja tuottaa mahdollisesti kustannussäästöjä
  - kyky tuottaa luotettavaa tietoa päätöstentien tueksi
3. Uusien innovatiivisten ratkaisujen tuottamisen tukeminen ja luo edellytyksien luominen mm. riskienhallintaan ja riskinarviointiin liittyvien palveluliiketoimintojen syntyemiselle

## Teollisuus ja ERAC-projekti

Teknolohiateollisuus on omien tarpeidensa pohjalta osallistunut vuonna 2005 käynnistettyyn projektiin, joka tähtäsi ympäristö- ja tuoteturvallisuuden riskinarvioinnin kehittämiseen Suomessa. ERAC –projektin (Environmental Risk Assessment Centre) osapuolina ovat olleet GTK, KTL, Kuopion Yliopisto sekä Suomen ympäristökeskus, lisäksi hankkeeseen on osallistunut muita tärkeitä yhteistyötahoja kuten ympäristöministeriö ja työterveyslaitos.

ERAC -hankkeen päämääränä on luoda Suomeen kansainvälinen ja arvostettu integroidun riskinarvioinnin osaamiskeskus, jonka tehtävänä on:

- tuottaa tietoa päätöksentekoa varten
- kehittää riskinarvioinnin työkaluja teollisuuden, viranomaisten ja tutkijoiden käyttöön
- ottaa käyttöön uusia menetelmiä monitieteisissä riskinarviointihankkeissa
- tuottaa palveluja merkittäviltä tarvealueilta
- koordinoita kansallisia riskinarviointeja ja niiden aineistoja

Teollisuuden näkökulmasta ERAC -hankkeen ensimmäisen kolmivuotiskauden aikana saadut tulokset ovat jo osoittaneet hyödyllisyytensä ja potentiaalinsa riskinarvionteihin liittyvien valmiuksien ja tulosten tuottamiseksi. Hanke on myös herättänyt toivotulla tavalla kansainvälistä kiinnostavuutta.



# 7. Riskinarvioinnin teorettinen perusta

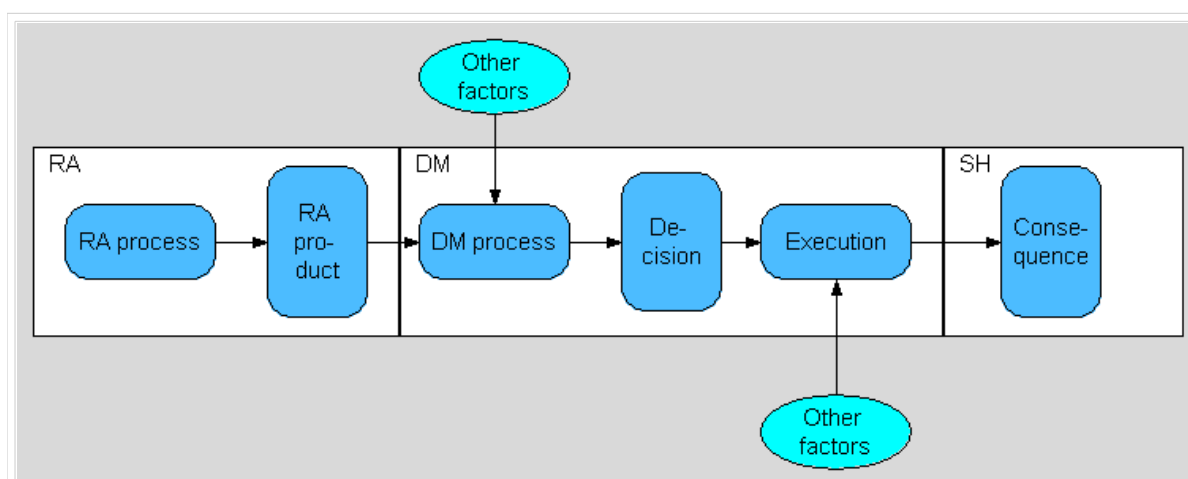
## 7.1 Riskinarvioinnin tarkoitus

*Mikko V. Pohjola, Kansanterveyslaitos*

Riskinarvioinnin tarkoitus on tuottaa informaatiota, jonka avulla pyritään ymmärtämään todellisuutta siten, että todellisuuden tapahtumiin liittyviin tai niistä aiheutuviin riskeihin voitaisiin vaikuttaa halutulla tavalla. Toisin sanoen riskinarvioinnissa pyritään kuvaamaan todellisuuden rakennetta ja siitä johtuvaa käyttäytymistä, jotta rakenteeseen ja sen seurauksena käyttäytymiseen voitaisiin haluttaessa vaikuttaa suotuisalla tavalla.

Riskinarviointi on siis todellisuutta koskevan informaation keruuta ja käsittelyä, sekä tarvittaessa myös todellisuuden suoraa havainnointia, ja aikaansaadun synteessin pohjalta tapahtuvaa päättelyä ja selittämistä todellisuuden olemukseen, pääasiassa sen rakenteeseen ja tilaan, liittyen. On tärkeää huomata, että riskinarvioinnin kannalta merkityksellinen todellisuutta koskeva informaatio ei rajoitu pelkästään fysikaaliseen todellisuuteen liittyviin havaintoihin, vaan myös ihmisten arvoarvostelmat on otettava huomioon.

Todellisuuden ymmärtämisen lisäksi riskinarviointiin oleellisesti liittyy myös päättelyn ja selittämisen kautta saavutetun ymmärryksen mahdollinen muuttaminen toiminnaksi siten, että aikaansaadaan yhteiskunnan kannalta edullisia seuraamuksia. Kerätyn, muokatun ja syntetisoidun informaation pohjalta tehdyn päättelyn ja selittämisen tuotokset tulee siis myös asettaa niiden tahojen saataville, jotka voivat kyseisiä yhteiskunnallisesti edullisia seuraamuksia aikaansaada. Käytännössä tällä useimmiten tarkoitetaan riskinarvioinnin tuotosten välittämistä yhteiskunnallisia päätöksiä tekeville tahoille, mutta myös yksittäisten yksilöiden päätöksenteolla ja valinnoilla voi olla huomattavia vaikutuksia.



**Kuva 7.1.** Riskinarvioinnin sosiaalinen konteksti. RA = riskin arviointi (risk assessment), DM = päätöksen teko (decision making), SH = sidosryhmät (stakeholders)

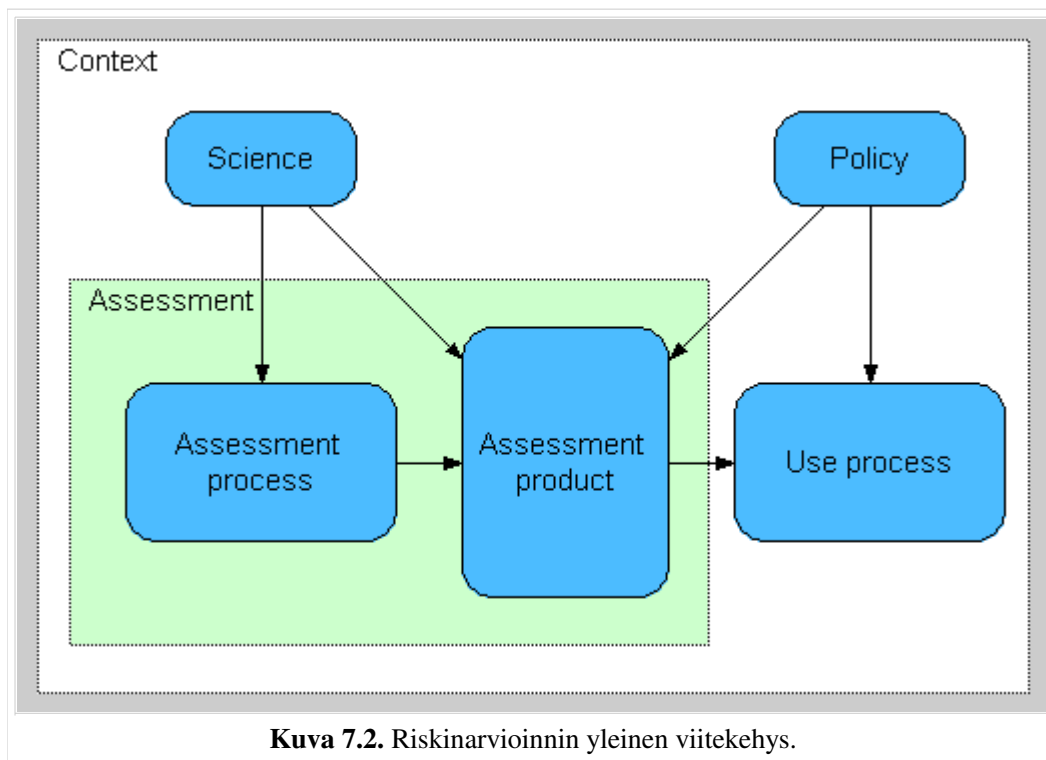
Vaikka riskinarvioinnin perimmäinen pyrkimys onkin oppia ymmärtämään todellisuutta ja saavutetun ymmärryksen avulla vaikuttamaan todellisuuteen hyvin yleisesti, käytännössä on

kuitenkin välttämätöntä rajoittaa todellisuuden tarkastelu kussakin yksittäisessä arvioinnissa johonkin tiettyyn tarpeeseen liittyvään todellisuuden osakokonaisuuteen. Käytännön riskinarviointityötä ohjaavat täten käytännön tarpeista syntyvät ongelman asettelut, joiden mukaisiksi yksittäiset arvoinnit rajataan. Usein kyseessä on poliittisesta viitekehuksesta käsin havaitut tiedon tarpeet, jotka voidaan muuttaa yksittäisten arviointien tutkimuskysymyksiksi, joiden pohjalta arvoinnit suunnitellaan ja toteutetaan.

Riskinarvioinnin tarkoitus on siis kaksinainen, toisaalta kuvata todellisuutta ja toisaalta vastata käytännön tarpeisiin. On kuitenkin olennaista, että tarkoituksen molemmat puolet huomioidaan aina yhtäaikaaisesti. Ei ole mielekasta toteuttaa arviointeja, jotka ovat hyvin todellisuutta kuvaavia, mutta joiden tuloksilla ei ole käyttöä yhteiskunnallisen päätöksenteon viitekehyksessä, eikä myöskään arviointeja, jotka kyllä tarjoavat vastauksia todettuihin tarpeisiin, mutta eivät ole totuudenmukaisesti todellisuutta kuvaavia. Riskinarviointien tarkoitus on siis aina tunnettava, sekä yleisesti että yksittäisten arviointien osalta, jotta niiden toteutus ja tuotokset voisivat olla tarkoituksensa mukaisia, eli tarjota vastauksia todettuihin tarpeisiin ja siten edistää hyvää yhteiskunnallista päätöksentekoa.

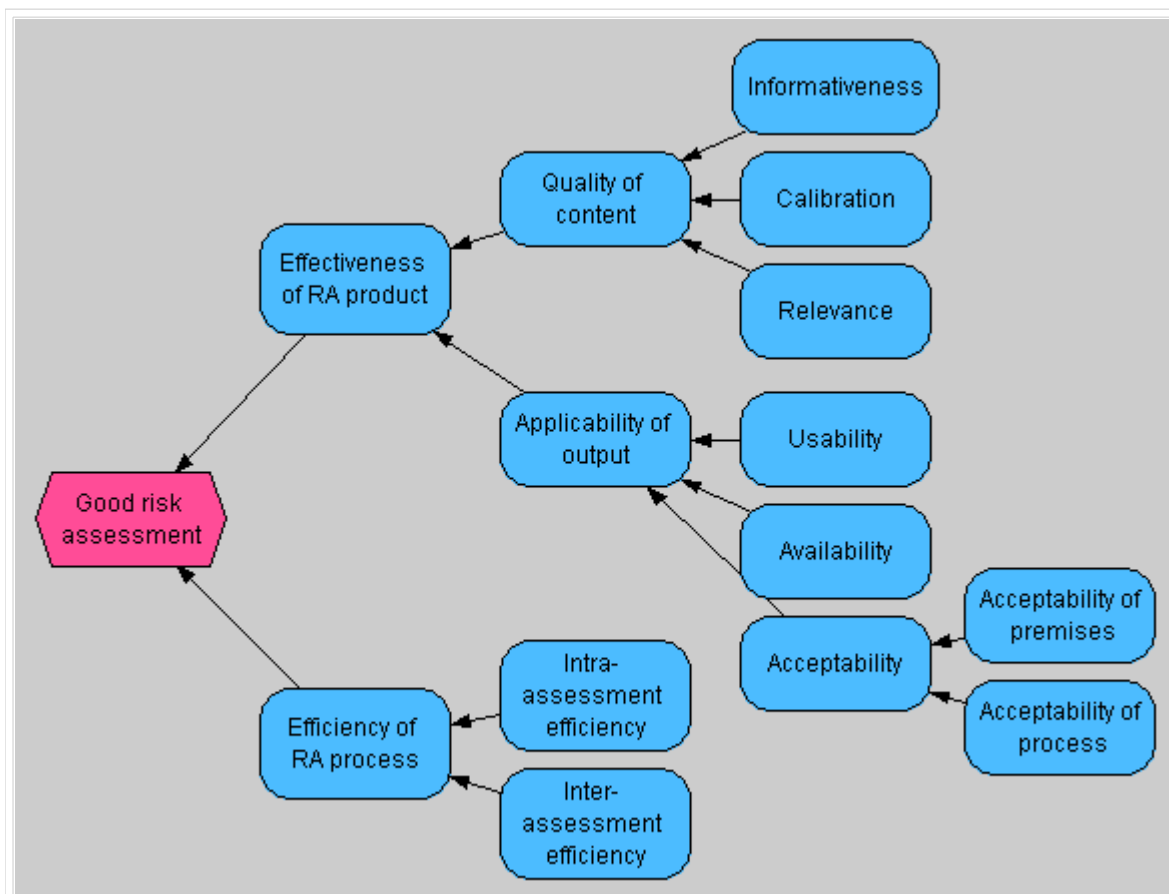
Riskinarviointia voidaan tarkastella yksittäisten tapausten kannalta, jolloin niiden tehtävänä on antaa vastauksia spesifeihin kysymyksiin ja lisätä kyseisen tapauksen kanssa tekemisissä olevien ihmisten ymmärrystä. Lisäksi riskinarviointi tulisi ymmärtää myös yksittäisistä arviointitapauksista koostuvana laajempaa kokonaisuutena, jonka tehtävänä on lisätä yhteiskunnan yleistä ymmärryksen tasoa ja koota sitä tukevaa informaatiovarantoa.

Yhteiskunnallinen viitekehys siis määrittää tarpeet, jotka voidaan muotoilla riskin arviointeja ohjaaviksi tutkimuskysymyksiksi. Tutkimuskysymykset määrittävät minkälaisia arviointituotoksia tarvitaan, jotta ko. kysymyksiin voidaan vastata, ja tuotos edelleen määrittää minkälaisin prosessein kyseisenlaiset tuotokset saadaan aikaiseksi. Tämän lisäksi arviointituotoksen sekä arviointiprosessin olemusta määrittää alati voimassa oleva vaatimus todellisuuden totuudenmukaisesta kuvaamisesta sekä pyrkimys laajamittaiseen ymmärryksen lisäämiseen todellisuuden olemuksesta.



**Kuva 7.2.** Riskinarvioinnin yleinen viitekehys.

Kun riskinarviointien tarkoitus tunnetaan, niin yleisesti kuin yksittäisten arviointien osalta, on mahdollista myös arvioida riskinarviointien hyvyttä, eli suorituskykyä. Riskinarvioinnin suorituskyky on sen tuotoksen kykyä vastata tarkoitukseensa, eli toisaalta kuvata todellisuutta tietyn riskinarvioinnin rajauksen sisällä ja toisaalta antaa vastaus itse tutkimuskysymykseen. Riskinarvioinnin suorituskykyä voidaan arvioida sekä sen tuotoksen informaation sisällön täsmällisyyden ja totuudenmukaisuuden suhteen että sen käyttötarkoitukseensa soveltuvuuden suhteen. Lisäksi riskinarvioinnin suorituskykyyn voidaan liittää myös sen tehokkuus tuottaa kyseinen tuotos. Näitä kolmea suorituskyvyn olemusta voidaan kutsua nimillä **sisällön laatu, soveltuvuus ja hyötysuhde**. Yhdessä näistä muodostuu arvioinnin kokonaissuorituskyky.



Kuva 7.3. Hyvän riskinarvioinnin ominaisuudet.

Sisällön laadun voidaan katsoa kostuvan kolmesta osatekijästä: **informatiivisuudesta, kalibraatiosta ja relevanssista**. **Informatiivisuus** tarkoittaa kuvauksen tarkkuutta, eli käytännössä kvantitatiivisista kuvauksista puhuttaessa jakauman suppeutta. **Kalibraatio** taas tarkoittaa kuvauksen oikeellisuutta, eli käytännössä kvantitatiivisista kuvauksista puhuttaessa jakauman keskiarvon poikkeamaa todellisesta arvosta. **Relevanssi** taasen tarkoittaa kuvauksen kykyä vastata tutkimuskysymykseen, eli käytännössä kuvauksen rajauksen oikeellisuutta suhteessa kyseisen arvioinnin spesifiin tarkoitukseen. Riskinarvioinneissa tulee pyrkiä tuottamaan mahdollisimman tarkkoja ja oikeita arvioita todellisuuden rakenteesta ja tilasta, mutta siten, että kyseiset arviot ovat tarpeiden suhteen oikein valituista todellisuuden ilmiöistä.

Soveltuvuuden voidaan myöskin katsoa koostuvan kolmesta osatekijästä: **käytettävyydestä, saatavuudesta ja hyväksyttävyydestä**. **Käytettävyys** tarkoittaa riskinarvioinnin tuotoksen kykyä välittää sen informaation sisällön sisältämä merkitys käyttäjälleen. Käytännössä tämä voi tarkoittaa esim. tekstissä käytetyn kielen ja terminologian ymmärrettävyyttä tai vaikkapa kuvallisten esitysten selkeyttä. **Saatavuus** taas liittyy informaation välittämiseen valittujen keinojen soveltuvuutta tarkoitukseensa, eli kykyä saattaa arvioinnin tuotos käyttäjien ulottuville oikealla tavalla niin ajallisesti kuin paikallisestikin. Esimerkkejä ovat esim. raportin toimittaminen oikeille tahoille oikeaan aikaan tai vaikkapa verkossa olevaan materiaaliin käsiksi pääseminen silloin kun sitä tarvitaan. **Hyväksyttävyys** käsittää sekä riskinarvioinnissa käytettyjen premissien, eli alkuoletusten, että arviointiprosessin hyväksyttävyyden. Käytännön tasolla hyväksyttävyys on myös riskinarvioinnin tuotoksen ominaisuus siltä osin miten se onnistuu sekä esittelemään valitut alkuoletukset että kuvaamaan toteutuneen prosessin ja perustelemaan niiden oikeutuksen. Riskinarviointien tuotosten tulee siis olla käyttäjiensä kykyjen ja tarpeiden mukaan esitettyjä, ajallisesti ja paikallisesti tarpeiden mukaan saatavilla sekä käyttäjiensä arvomaailmaan sopivia.

Sisällön laatua ja soveltuvuutta voidaan yhdessä kutsua vaikuttavuudeksi, eli riskinarvioinnin tuotoksen kyvyksi johtaa tarpeen mukaisiin, yhteiskunnan kannalta edullisiin päätöksiin ja niiden seuraamuksiin. Toisaalta, koska riskinarviointi kuitenkin vain tuottaa informaatiota, jota voidaan käyttää yhteiskunnallisesti edullisiin seuraamuksiin johtavan toiminnan ohjaamisessa, mutta riskinarvioinnin toteuttajat eivät voi taata, että tuotettua informaatiota välttämättä käytettäisiin siten, voidaan vaikuttavuus ajatella pikemminkin riskinarvioinnin potentiaaliksi johtaa toivottuihin seuraamuksiin.

Siinä missä sisällön laatu ja soveltuvuus liittyvät ensisijaisesti riskiarvioinnin tuotokseen ja pääasiassa vain välillisesti riskin arvioinnin toteuttamisen prosessiin, **hyötysuhde** kuvaa näiden välistä suhdetta ja tarkastelee kumpaakin tasapuolisesti. Hyötysuhde on siis tuotoksen sisällön laadun ja tuotoksen soveltuvuuden suhde prosessin käyttämiin resursseihin. Mitä parempi sisällön laatu ja soveltuvuus saadaan aikaiseksi mahdollisimman vähällä resurssien kulutuksella, sen parempi hyötysuhde. Koska hyötysuhde on sisällön laadun, soveltuvuuden ja resurssikulutuksen funktio, ja koska sisällön laatu ja soveltuvuus ovat itsenäisesti määritettävissä olevia ominaisuuksia, hyötysuhteen määrittäminen tarkoittaa käytännössä resurssikulutuksen määrittämistä ja sen suhteuttamista tuotoksen vaikuttavuuteen, eli sisällön laatuun ja soveltuvuuteen.

Riskinarvioinneissa tulee pyrkiä sisällön laadun ja soveltuvuuden maksimoimiseen ja samanaikaiseen resurssikulutuksen minimoimiseen. Suorituskyvyn suhteen pitää kuitenkin huomioida myös tarkoituksenmukaisuus, eli kyseessä on arvioinnin kokonaissuorituskyvyn maksimointi, joka määräytyy nimenomaan arvioinnin tarkoituksen suhteen. Ei siis välttämättä ole mielekästä maksimoida esim. informatiivisuutta ja kalibraatiota äärimmäisyyksiin asti, jos se ei ole kyseisen arvioinnin taustalla olevan tarpeen suhteen merkityksellistä. Tosinaan voi hyvinkin olla niin, että varsin karkea arvio saattaa olla riittävä kyseisen arvioinnin tutkimuskysymykseen vastaamiseen ja tarvittavien päätösten ja toimien toteuttamiseen sen pohjalta. Juuri tämän vuoksi tarkoituksen tunnistaminen ja ymmärtäminen on ensiarvoisen tärkeää.

Suorituskyvyn arviointia, ja siihen liittyviä hyvän riskinarvioinnin ominaisuuksia, voidaan käyttää riskinarvioinnissa periaatteessa kahdella tavalla: ohjausperiaatteena riskinarviointia suunniteltaessa ja toteutettaessa tai jo toteutetun riskinarvioinnin jälkiarvioinnissa. Jälkimmäinen näistä vaihtoehdoista on väistämättä aina enemmän tai vähemmän myöhässä voidakseen tehokkaasti vaikuttaa kyseisen riskinarviointitapauksen onnistumiseen, joten ensimmäistä vaihtoehtoa tulisi aina pitää ensisijaisena.

Yllä esiteltyjen riskinarvioinnin tarkoituksen ja siitä johdettujen hyvän riskinarvioinnin ominaisuuksien pohjalta voidaan johtaa eräitä olennaisia vaatimuksia, jotka riskinarviointeja suunniteltaessa ja toteutettaessa sekä riskiarvioinnin menetelmiä kehitettäessä tulisi ottaa huomioon. Ensinnäkin, riskinarviointien tuotosten tulee olla tieteellisesti päteviä. Toisekseen, riskinarvioinneissa esitettyjen kuvausten todellisuuden rakenteesta ja tilasta tulee perustua parhaaseen olemassa olevaan tietoon, eli tarkoituksellisen vääristelyn, esim. riskin liioittelun "varmuuden vuoksi", ei tule olla hyväksyttävää. Kolmanneksi, riskinarvioinneissa tulee pyrkiä taloudellisuuteen, eli resurssikulutuksen minimoimiseen. Neljänneksi, kaikki näkökulmat ja arvot tulee pyrkiä huomioimaan riskinarvioinneissa.

Riskinarvioinnin tuotosten tulee siis olla falsifioitavissa olevia hypoteeseja todellisuuden rakenteesta ja tilasta, pyrkiä olemaan parhaita mahdollisia estimaatteja todellisuuden rakenteesta ja tilasta sekä olla toteutettuja siten, että niitä voidaan hyödyntää muissa riskinarvioinneissa minimaalisella vaivalla. Lisäksi riskinarviointiprosessin tulee perustua avoimeen yhteistyöhön, eli sen tulee olla avoin kaikille, jotka siihen haluavat osallistua.

Pyrkilö on menetelmä, joka perustuu yllämainittuun ymmärrykseen riskinarvioinnin tarkoituksesta ja jonka avulla voidaan toteuttaa paremman suorituskyvyn omaavia riskinarviointeja. Se on kehitetty vastaamaan yllämainittuihin vaatimuksiin. Pyrkilö-menetelmän kehittämisen taustalla oleva tutkimuskysymys on muotoiltu seuraavasti: "Kuinka tieteellistä tietoa ja arvoarvostelmia voi jäsentää yhteiskunnallisen päätöksenteon tueksi tilanteessa, jossa avoin osallistuminen on sallittu?" Tutkimuskysymyksen muotoilun vuoksi pyrkilö-menetelmän toteuttamista kutsutaankin avoimeksi riskinarvioinniksi (Open Assessment).

Pyrkilö-menetelmä koostuu ontologiselle perustalle (PSSP) kehitetystä arviointituotosten yleisestä informaatorakenteesta sekä kuvauksista prosesseista, joiden avulla kyseiseen informaatorakenteeseen tuotetaan sisältöä.

Pyrkilö-menetelmän sovellusalue on laajempi kuin yhdenkään vallitsevan arviointiparadigman, esim. kemikaaliriskinarvioinnin, integroidun riskinarvioinnin, terveysvaikutusarvioinnin, kustannus-hyötyanalyysin jne. Itse asiassa pyrkilö-menetelmä on yleisemmän tason menetelmä, jonka puitteissa esim. yllämainittujen muiden arviointiparadigmojen menetelmiä sovelletaan, mutta systemaattisemmin järjestettynä ja ilman ko. paradigmojen asettamia sisäisiä rajoituksia. Pyrkilö-menetelmä myös rakentuu vallitsevista paradigmoista poiketen ajatukselle arviointituotosten yleisestä informaatorakenteesta sekä sisällyttää arvoarvostelmat oleellisena informaatiotyypinä riskinarviointeihin. Pyrkilö-menetelmä on sovellettavissa tarvittaessa hyvin yksinkertaisiin arviointitapauksiin, mutta sen hyödyt ovat ilmeisimmillään monimutkaisissa arviointitapauksissa. Lisäksi se sallii lähtökohtaisesti täyden avoimuuden, mutta toimii myös suljetuissa tai vain osittain avoimissa arviointiprosesseissa.

Käsitteellisten menetelmien lisäksi Pyrkilö-menetelmälle on kehitetty menetelmää tukevia informaatiojärjestelmiä, esim. avoimessa internetissä sijaitseva Heande-sivusto. Pyrkilö-järjestelmä koostuu prosessikuvauksia sisältävästä ohjesivustosta arviointien toteuttamista tukemaan, tarpeellista dataa sisältävästä sivustosta, arviointien tuotoksia sisältävästä sivustosta ja tietokannasta sekä avoimen osallistumisen sallivasta ja arviointien toteuttamista tukevia toiminnallisuuksia sisältävästä käyttöliittymästä.

## 7.2 Riskinarvioinnin yleiset rakenteet ja prosessit

*Jouni T. Tuomisto & Mikko V. Pohjola, Kansanterveyslaitos*

### Riskinarvioinnin kokonaisuus

Edellä esitetystä kuvassa 7.2 on riskinarvioinnin yleinen viitekehys kaaviokuvana. Yleinen viitekehys sisältää itse riskinarvioinnin sekä sen kontekstin eli asiayhteyden. Itse riskinarviointi koostuu toisaalta riskinarvioinnin tekemisestä eli riskinarviointiprosessista ja toisaalta riskinarvioinnin tuotoksesta, joka useimmiten on jonkinlaisen raportin muodossa. Tässä alaluvussa käsitellään pääasiassa itse riskinarviointia eli riskinarviointiprosessia ja sen tuotosta. On kuitenkin huomattava, että riskinarviointi saa merkityksensä kuitenkin nimenomaan suhteessa kontekstiinsa, joten myös kontekstin sekä sen ja riskinarvioinnin välisen suhteen ymmärtäminen on tärkeää.

Riskinarvioinnin ajavana voimana on kontekstissa, usein nimenomaisesti poliittisessa kontekstissa, havaittu tiedon tarve. Tiedon tarpeen pohjalta muotoillaan tutkimuskysymys, johon riskinarvioinnilla pyritään vastaamaan. Tutkimuskysymys määrittää siten riskinarvioinnin sisällöllisen vaatimuksen. Tiedon tarpeen pohjalta voidaan määrittää myös ensisijainen käyttöprosessi, jossa riskinarvioinnilla tuotettavaa tietoa on tarkoitus käyttää. Kyseinen käyttötarkoitus määrittää siten riskinarvioinnin muodolliset ja muut sekundaariset vaatimukset. Sisällölliset vaatimukset ja muodolliset vaatimukset ovat ne, jotka riskinarvioinnin tuotoksen tulee täyttää. Riskinarvioinnin prosessin vaatimuksena taasen on, että kyseisen kaltainen tuotos saadaan aikaiseksi hyväksyttävissä keinoja ja menetelmiä hyväksikäyttäen sekä resursseja tehokkaasti hyödyntäen. Näin ollen konteksti itse asiassa määrittää minkälaiseksi riskinarvioinnin kussakin tapauksessa tulee muodostua.

Edellä esitetyn lisäksi riskinarvioinnin olemusta määrittää se todellisuuden osa, jota riskinarvioinnilla kuvataan ja jota siten pyritään ymmärtämään. Tunnistamalla riskinarvioinnin kontekstin oleelliset osat ja tunnistamalla kuvattavan todellisuuden oleelliset yhteiset piirteet sekä näiden vaikutukset riskinarvioinnin olemukseen, voidaan tunnistaa myös riskinarvioinnit yleiset rakenteet ja prosessit. Alla on avoimen riskinarvioinnin mukainen kuvaus riskinarvioinnin yleisistä rakenteista ja prosesseista.

### Riskinarvioinnissa käytettävät yleiset attribuutit (määreet)

Kaikki riskinarvioinnissa käytettävät osat (arviointi, muuttujat, työprosessit) ovat rakenteeltaan samantapaisia. Niillä on neljä attribuuttia eli määrettä, jotka kuvataan tässä yleisesti. Eri osat ja attribuuttien tarkempi käyttö kuvataan myöhemmin erikseen. Yleisrakenne perustuu PSSP-ontologiaan (Pohjola ym. 2008) ja pyrkiö-menetelmään (Tuomisto & Pohjola 2007). Rakenne on tarkemmin kuvattu käsikirjoituksessa (Tuomisto ym. 2008). Tässä rakenne esitellään lyhyesti.

#### Nimi

*Nimi* on yksinkertaisesti tunniste, mutta sen pitäisi olla myös oliota kuvaava ja sellainen, ettei kuvausta helposti sekoita muihin olioihin.

#### Rajaus

Kaikki muut olion osat ovat alisteisia *rajaukselle*. Rajauksessa pitää määritellä täsmällinen

tutkimuskysymys, johon vastaaminen on olion tarkoitus. Rajaus myös määrittelee kysymyksen rajat: mitä olio kuvaa ja mitä ei. Rajat voivat olla ajallisia, paikallisia tai muita. Kysymyksen pitää olla sellainen, että se läpäisee selvännäkijätestin (eli sen pitää olla niin yksiselitteinen, että oletettu selvännäkijä pystyy antamaan kysymykseen yksiselitteisen vastauksen).

#### Määritelmä

*Määritelmä* kuvaa miten rajauksessa esitettyyn kysymykseen voidaan saada vastaus. Erityisesti asiaankuuluvien syy-seuraussuhteiden kuvaaminen on tärkeää. Riskinarvioinneissahan tyypillisesti tarkastellaan tiettyjen päätösten vaikutusta tärkeinä pidettyihin lopputuloksiin, ja nämä vaikutukset välittyvät aina syy-seuraussuhteiden kautta. Määritelmän tulisi olla kvantitatiivinen eli määrällinen malli, jos suinkin mahdollista.

#### Tulos

*Tulos* on tämänhetkinen paras arvio vastauksesta siihen kysymykseen, joka on rajauksessa esitetty.



## Riskinarvioinnin tuotoksen rakenne

Taulukko 7.1. Riskinarvioinnin tuotoksen attribuutit.

Attribuutti	Aliattribuutit	Kommentteja
<b>Nimi</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Arvioinnin tunniste</li> </ul>
<b>Rajaus</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Tarkoitus</li> <li>■ Rajat</li> <li>■ Skenaariot</li> <li>■ Suunnitellut käyttäjät</li> <li>■ Osallistujat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Tarkoitus: Selkeä kuvaus tietotarpeesta. Mielellään kuvataan tutkimuskysymyksenä.</li> <li>■ Rajat: Ajalliset, paikalliset ja muut rajat, jotka määrittelevät arviointiin sisällytettävät asiat.</li> <li>■ Skenaariot: Yleisesti arviointi pyrkii olemaan totuudenmukainen kuvaus todellisuudesta. Skenaariot kuvaavat tilanteita, jotka ovat tärkeitä riippumatta niiden todellisesta arvosta (esimerkiksi voi olla tärkeää tarkastella joitakin päätöksiä joita voitaisiin tehdä vaikka niitä ei todellisuudessa toteutettaisi).</li> <li>■ Suunnitellut käyttäjät: Lista käyttäjäryhmistä joita varten arviointi on tehty.</li> <li>■ Osallistujat: Yksilöt tai ryhmät, joita tarvitaan arviointityössä. Jos osallistumista rajoitetaan, tässä kuvataan syyt miksi tietyt ryhmät on rajattu ulkopuolelle.</li> </ul>
<b>Määritelmä</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Päätösmuuttujat</li> <li>■ Indikaattorit (vastemuuttujat)</li> <li>■ Arvomuttujat</li> <li>■ Muut muuttujat</li> <li>■ Analyysit</li> <li>■ Indeksit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Päätösmuuttujat: Muuttujat, joiden arvon päätöksentekijä voi määrätä.</li> <li>■ Indikaattorit: Muuttujat jotka ovat erityisen mielenkiintoisia ja jotka raportoidaan.</li> <li>■ Arvomuttujat: Sidosryhmien arvoarvostelmat jostakin arvioinnin osasta.</li> <li>■ Muut muuttujat: Kaikki muut muuttujat arvioinnin mallissa.</li> <li>■ Analyysit: Tilastolliset ja muut analyysit, joita tehdään käyttämällä muuttujien tuloksia, esimerkiksi herkkyyksianalyysit, päätösten optimointi.</li> <li>■ Indeksit: Indeksi tarkoittaa listaa tai hilaa, johon jonkin muuttujan arvot lasketaan. Tähän kirjataan ajalliset, paikalliset, sairaus- ja muut indeksit, joita käytetään arviointimallissa.</li> </ul>
<b>Tulos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Tulokset</li> <li>■ Päätelmät</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Indikaattorien ja arviointikohtaisten analyysien tulokset</li> <li>■ Päätelmät indikaattoreista rajauksen suhteen.</li> </ul>

## Muuttujan rakenne

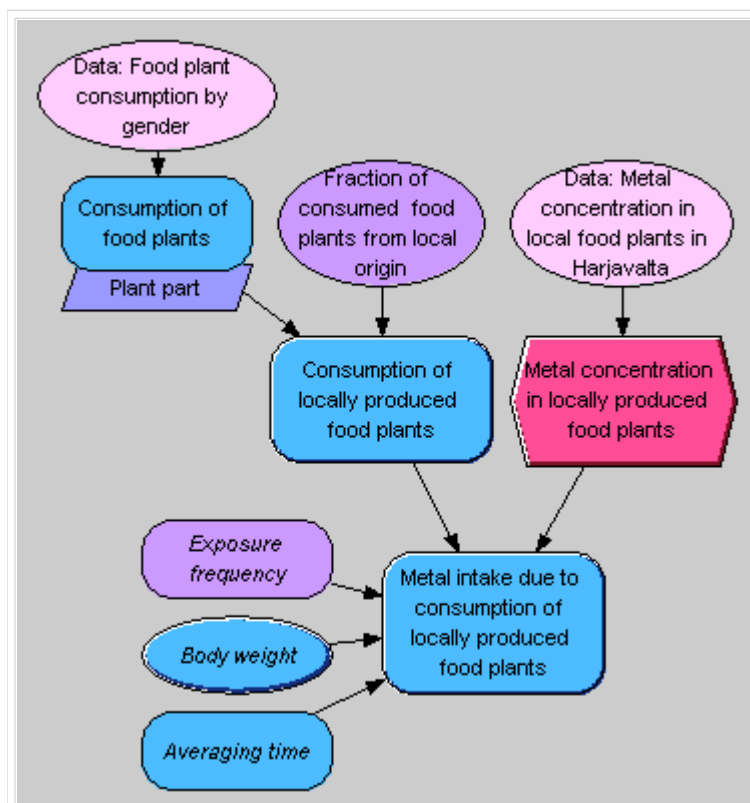
Muuttuja on kuvaus todellisuuden tietyistä osista. Se on riskinarvioinnin perusrakennuspalikka. Muuttujilla on määritelty rakenne, joka käsittää neljä attribuuttia. Ne ovat samat kuin arvioinnilla. Aliattribuutit ovat erilaiset muuttujalla ja arvioinnilla.

**Taulukko 7.2.** Muuttujan attribuutit.

Attribuutti	Aliattribuutti	Kysymys, johon haetaan vastausta	Kommentteja
<b>Nimi</b>		Mikä on muuttujan nimi?	Kahdella muuttujalla ei saa olla samaa nimeä.
<b>Rajaus</b>		Mikä on se (tutkimus)kysymys, johon tämä muuttuja vastaa?	Tämä sisältää sanallisen määritelmän ajallisesta, paikallisesta ja muusta muuttujan systeemirajauksesta. Rajaus määritellään sen tai niiden arviointien tarkoituksen mukaisesti, joihin muuttuja kuuluu.
<b>Määritelmä</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Syysuhteet</li> <li>■ Data</li> <li>■ Yksikkö</li> <li>■ Kaava</li> </ul>	Kuinka voit johtaa, päätellä tai laskea vastauksen?	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Syysuhteet: Listaa tähän muuttujaan vaikuttavat (eli "ylävirran" muuttujat) ja kuvaa vaikutuksen luonteen.</li> <li>■ Data: Kuvaa tätä muuttujaa suoraan tai välillisesti kuvaavan tiedon.</li> <li>■ Yksikkö: Kertoo, missä mittayksiköissä tulos ilmoitetaan.</li> <li>■ Kaava: Kuvaa täsmällisen tavan laskea tuloksen käyttämällä ja syntetisoimalla muiden aliattribuuttien tietoja. Kaava käyttää algebraa, laskentakoodia tai muita täsmällisiä menetelmiä mikäli mahdollista.</li> </ul>
<b>Tulos</b>		Mikä on vastaus rajauksessa esitettyyn kysymykseen?	Numeerinen kuvaus tai jakauma mikäli mahdollista.

## Syy-seurauskaavio

Syy-seurauskaavio on havainnollinen esitys arvioinnissa käytettävien muuttujien välisistä suhteista. Se rakentuu muuttujista (solmut) ja näiden välisistä syy-seuraussuhteista (nuolet). Eräissä tapauksissa kuvataan myös muita kuin syy-seuraussuhteita. Muuttujien lisäksi kaavioihin voidaan nostaa muuttujien sisältä kommentteja ja päätelmiä, jos niiden korostaminen on olennaista. Tällöin puhutaan laajennetuista syy-seurauskaavioista (extended causal diagrams).



Kuva 7.4. Esimerkki syy-seurauskaaviosta.

## Yleiset tiedonmuokkausprosessit

Riskinarviointityö koostuu prosesseista, joilla muokataan tarkasteltavaan riskiin liittyvää tietoa. Työn johdonmukaisuutta parantaa se, että kaikki työ kuvataan prosesseina ja kaikki prosessit kuvataan yhdenmukaista rakennetta käyttäen. **Prosessikuvaus** esittää informaatorakenteen, jota voidaan käyttää kaikkien prosessiolioiden kuvaamiseen. Prosessikuvaukset ovat rakenteisia informaatio-olioita, jotka sisältävät informaatiota erilaisista prosesseista.

**Taulukko 7.3** Prosessikuvauksen, eli menetelmän, informaattiorakenne.

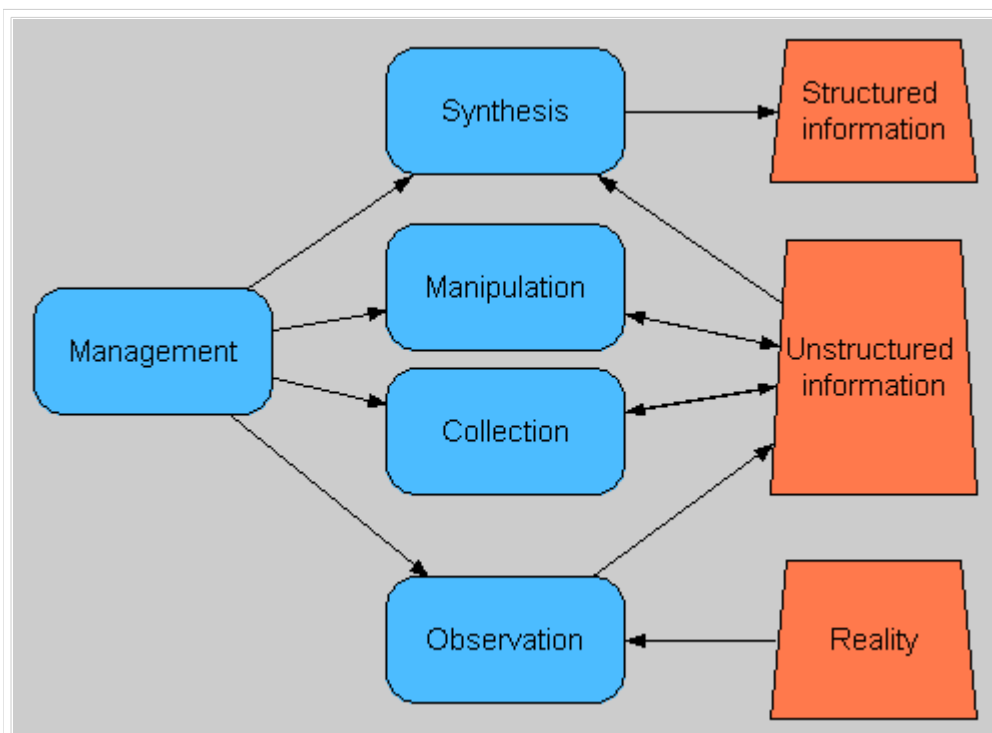
Attribuutti	Aliattribuutti	Huomautuksia
<b>Kooste</b>		Prosessikuvauksen kooste on hyvin lyhyt yleiskatsaus kuvattavaan prosessiin, joka voi sisältää monenlaista oleelliseksi katsottua informaatiota kyseisestä prosessista. Kooste ei ole varsinainen attribuutti, vaan lukijan avuksi tehty tiivistelmä muiden attribuuttien sisällöstä.
<b>Nimi</b>		Prosessin nimen tulee olla yksilöllinen (ei tule olla kahta samannimistä oliota - prosessia, prosessikuvausta, tuotetta tai tuotekuvausta). Nimi tulee valita siten, että se on kuvaava ja yksiselitteinen, eikä sen tule olla helposti sekoitettavissa muiden prosessien, prosessikuvausten, tuotteiden tai tuotekuvausten kanssa. (Vertaa arvioinnin <i>nimi</i> )
<b>Tarkoitus</b>		Kunkin (informaatio)prosessin tarkoitus on muokata informaatiota pyrkien tuottamaan tietynlaisia informaatiotuotteita. Prosessin yksilöity tarkoitus kuvaa sen tuotteen, jonka kyseisen prosessin on tarkoitus tuottaa. Tarkoituksen kuvauksen tulisi sisältää kaikki oleellinen informaatio, jonka avulla prosessi voidaan erottaa muista prosesseista. (Vertaa arvioinnin <i>rajaus</i> )
<b>Prosessin rakenne</b>	Syöte Menettelytapa Prosessinhallinta Tuotos	<p><b>Syöte</b> Syötteiden (esim. dataa, muuttujia, parametreja) lajit, muoto ja muu oleellinen tieto kuvataan tässä yleisellä tasolla.</p> <p><b>Menettelytapa</b> Itse varsinainen prosessi - kuinka se toimii ja kuinka toimia - kuvataan tässä. Kuvaus voi koostua esim. matemaattisesta laskukaavasta tai laskentaohjelman skriptistä. Kuvauksessa tulee käyttää matemaattisia kuvauksia tai muita eksplisiittisiä esitystapoja, jos vain mahdollista.</p> <p><b>Prosessinhallinta</b> Monimutkaisen prosessin kuvauksessa voi olla tarpeellista esittää myös kuinka prosessia hallitaan. Jos proseduuri on esim. matemaattinen algoritmi, hallintaprosessi voi olla esim. tietokoneohjelma, jossa algoritmi ajetaan, jolloin itse laskennan suorittaminen on itsestään selvää. Myöskin U.S.EPA:n ohjeistus sidosryhmätapaamisten järjestämiseen on esimerkki prosessin hallinnan kuvauksesta. Itse proseduuri tässä tapauksessa on informaation ja palautteen keruu sidosryhmien edustajilta.</p> <p><b>Tuotos</b> Kuvaa lyhyesti prosessin tuottamien, tarkoituksessa määritellyn mukaisten, tuotteiden muodon.</p>
<b>Perustelut</b>		Tämä vastaa seuraviin kysymyksiin: mitä tiedetään tämän tarkoituksen mukaisesta hyvästä prosessista? Miten tiedetään, että kuvattu menettelytapa on hyvä tähän tarkoitukseen? (Vertaa arvioinnin <i>määritelmä</i> )

<b>Katso myös</b>		Sisältää linkkejä muille sivuille, jotka liittyvän prosessiin. Tämä ei ole varsinainen attribuutti.
<b>Viitteet</b>		Kaikki viitteet, jotka liittyvät ylläoleviin kuvauksen osiin. Tämä ei ole varsinainen attribuutti.

Yleisiin riskinarvioinnin tiedonmuokkausprosesseihin kuuluvat seuraavat aliprosessit:

1. Todellisuuden havainnointi
2. Informaation keruu ja koostaminen
3. Informaation analysointi ja käsittely
4. Informaation syntetisointi
5. Riskinarviointiprosessin hallinta

Ylläolevan listan aliprosessi 1., todellisuuden havainnointi, kuuluu pääasiassa pikemminkin perustieteiden kuin riskinarvioinnin tehtäväkuvaan, mutta se on otettu tässä mukaan täydellisyyden vuoksi. Aliprosessit ja niiden suhde riskinarvioinnissa kuvattavaan todellisuuteen ja sitä koskevaan informaatioon on esitetty kuvassa 7.5.



**Kuva 7.5.** Riskinarvioinnin yleiset prosessit.

Kuvasta 7.5. nähdään kuinka todellisuudesta tehdyt yleiset havainnot jalostuvat riskinarvioinnin tiedonmuokkausprosesseissa vaiheittain kohti järjestynyttä spesifiin kysymykseen vastaavaa (yllä esitetyn rakenteen mukaista) informaatiota. Kaikki aliprosessit voivat olla käytössä kaikissa riskinarvioinnin vaiheissa (kts. alla), mutta niiden painotus voi vaihdella eri riskinarviointiprosessin eri vaiheissa.

## Riskinarvioinnin vaiheet

### Tarkoitus

Riskinarviointiprosessin tarkoitus on kahtalainen. Toisaalta se pyrkii kuvaamaan todellisuutta arvioinnin rajauksen sisällä olevalta osalta, toisaalta se pyrkii vastaamaan tiettyyn tietotarpeeseen koskien sitä päätöksentekotilannetta, jota varten riskinarviointia ollaan tekemässä. Prosessin tuloksena tavoitellaan johdonmukaista ja totuudenmukaista kuvausta riskinarvioinnin tarkoituksessa määritelyihin kysymyksiin.

### Syöte

Riskinarviointi käynnistyy tietotarpeen tunnistamisesta. Tämä tulee yhteiskunnallisesta viitekehyksestä ja jostakin nimenomaisesta päätöstilanteesta. Sieltä tulevat myös tietotarpeen mukaiset kysymyksenasettelut ja tarkasteltavaan tilanteeseen liittyvät arvoarvostelmat. Tieteellisestä viitekehyksestä puolestaan tulevat käytettävissä olevat tieteelliset menetelmät ja tieto.

### Menettelytapa

Riskinarvioinnin menettelytavasta on kirjoitettu kaksi raporttia ja useita käsikirjoituksia (Tuomisto JT ja Pohjola M: Open risk assessment. A new way to provide scientific information for decision-making. Kansanterveyslaitoksen julkaisuja B18/2007; Pohjola MV, Pohjola V, Tuomisto JT. PSSP ontology in environmental health assessment. Submitted; Tuomisto JT, Pohjola MV, Tainio M, Pekkanen J. Open participation in environmental health risk assessment. Submitted.) Menettelytavan yksityiskohdat on kuvattu noissa julkaisuissa.

Riskinarviointityö jakaantuu karkeasti neljään vaiheeseen: kysymyksenasettelu, rakentaminen, toteutus ja raportointi. Vaiheet ovat kuitenkin päällekkäisiä, arvioinnin eri osat menevät eri tahdissa, ja työ on luonteeltaan iteratiivista eli aiempaan vaiheeseen saatetaan palata useita kertoja seuraavassa vaiheessa saadun palautteen perusteella. Vaiheet onkin siksi nähtävä työn luonteen tai painopisteen muutoksina, ei niinkään ajallisesti erotettavina jaksoina.

**Kysymyksenasettelussa** tunnistetaan tietotarpeet ja niihin vastaavat tutkimuskysymykset (riskinarvioinnin tarkoitus), päätetään arviointiin mukaan tulevat asiat (ajalliset, paikalliset ja muut rajat), määritellään ne mahdolliset tilanteet, joista ollaan erityisesti kiinnostuneita (skenaariot), tunnistetaan valmistuvan raportin kohdeyleisö (oletetut käyttäjät) ja päätetään työhön mukaan tarvittavat tahot sekä se, onko erityisiä syitä estää avoin osallistuminen (osallistajat).

**Rakentamisvaiheessa** luonnostellaan riskinarviointimalli. Sen perustana ovat muuttujat (ks. jäljempänä) ja näiden väliset syy-seuraussuhteet. Näistä muodostetaan laajennettu syy-seurauskaavio ("extended causal diagram", joka sisältää myös arvoarvostelmia ja joitakin ei-kausaalisia suhteita). Muuttujat voidaan luokitella käytännöllisin perustein neljään luokkaan: päätösmuuttujat (ne, joiden tuloksen joku päätöksentekijä voi päätöksellään määrätä), vastemuuttujat (tai indikaattorit; eli ne, joiden tuloksista ollaan erityisen kiinnostuneita), arvomuuttujat (ihmisten arvoarvostelmia kuvaavat muuttujat) ja muut muuttujat. Kaiken arvioinnin kannalta relevantin tiedon täytyy kytkeytyä syy-seurausmallin johonkin osaan. Jos näin ei ole, joko asia ei sittenkään ole relevantti tai kaavio on puutteellisesti ymmärretty ja kuvattu. Tämän relevanssivaatimuksen takia syy-seurauskaavio toimii tehokkaana tiedon jäsentäjänä ja suodattajana.

Kun muuttujat ja niiden väliset suhteet on määritelty, siirrytään **toteutusvaiheeseen**, jossa kerätään muuttujiin ja niiden välisiin suhteisiin liittyvää dataa. Datan avulla muuttujat, niiden

väliset suhteet ja kumpiinkin sisältyvä epävarmuus kuvataan määrällisesti (jos mahdollista) ja rakennetaan koodi jonka avulla vaikutussuhteet voidaan laskea eli malli voidaan ajaa. Toteutusvaiheessa myös lasketaan sellaiset analyysit, jotka ovat arviointikohtaisia. Yleensä analyysit ovat muuttujien jonkinlaisia vertailuja, kuten optimointeja (etsitään se päätösmuuttujan arvo, joka tuottaa parhaan vastemuuttujan arvon) tai epävarmuusanalyysijä (etsitään ne muuttujat, joiden epävarmuus vaikuttaa vastemuuttujan epävarmuuteen eniten).

**Raportointivaiheessa** arvioinnin tuloksia pohditaan ja niiden merkitystä arvioidaan. Arviointi toimitetaan oletetuille käyttäjille hyödynnettäväksi.

Jos arviointi on toteutettu avoimuuden periaatteen mukaisesti, raportointi tapahtuu koko ajan työn edetessä. Käyttäjillä on jatkuva pääsy arviointiin, ja he voivat kommentoida ja kysyä siitä jo työn aikana. Itse asiassa eräs avoimuuden suuria etuja onkin se, että käyttäjistä tulee itse tekijöitä, jotka näin voivat varmistaa arvioinnin rajauksen ja kysymyksenasettelun mielekkyyden, käytettyjen menetelmien ja datan hyväksyttävyyden ja tuotoksen käytettävyyden päätöksenteon näkökulmasta.

#### Tuotos

Arviointiprosessin lopputuloksena on riskinarviointiraportti, joka on kokonaisuudessaan toteutettu internetissä. Kaikki sen yksityiskohdat riskinarviointimallin koodia myöten ovat käyttäjien luettavissa ja arvioitavissa (poislukien alkuperäisaineisto, johon jollakulla ulkopuolisella on tekijänoikeudet).

## Avoim riskinarviointi

Yllä on esitetty riskinarvioinnin yleinen tarkoitus. Avoimen riskinarvioinnin ajatuksena on, että avoimuuden avulla pystytään paremmin toteuttamaan kyseisen tarkoituksen mukaisia riskinarviointeja. Avoimen osallistumisen myötä pyritään kohti parempaa sisällön laatua (quality of content), parempaa soveltuvuutta (applicability), sekä parempaa riskinarviointiprosessin tehokkuutta (efficiency).

Avoim riskinarviointi tarkoittaa sitä, että lähtökohtaisesti kuka tahansa saa osallistua tuomalla informaatiotaan tai arvoarvostelmiaan osaksi riskinarviointiprosessia. Informaation tulee kuitenkin olla relevanttia kyseisen riskinarvioinnin tutkimuskysymyksen suhteen ja informaation esittäjän tulee myös olla valmis perustelemaan ja puolustamaan sen relevanssia ja totuudenmukaisuutta. Informaatio voi liittyä periaatteessa mihin tahansa kyseessä olevan riskinarvioinnin osaan. Käytännön syistä avoimuuden astetta voidaan myös rajoittaa, mutta vain perustelluista syistä.

Koska avoin riskinarviointi on uusi lähestymistapa ja avoimuutensa suhteen varsin poikkeava perinteisiin riskinarvioinnin menetelmiin nähden, siihen liittyy luonnollisesti uudenlaisia haasteita, jotta tavoitellut hyödyt saataisiin toteutumaan. Monet näistä haasteista liittyvät avoimen osallistumisen käytännön toteuttamiseen. Osaltaan yllä esitetyn muodollisen informaatorakenteen luominen ja käyttäminen on vastaus näihin haasteisiin ja osaltaan kyseessä on menettelytapoihin ja teknisiin sovelluksiin liittyvät kehitystarpeet. Jälkimmäisistä hieman lisää alla.

## Riskinarvioinnin teknisten työkalujen käyttäminen

### Tarkoitus

Teknisten työkalujen tarkoituksena on toimia käyttökelpoisena järjestelmänä sovellettaessa teoreettista menetelmää käytännössä todellisten riskinarviointien tekemiseen. Aiemmin kuvatut vaatimusten (avoimuus, tieteellinen kritisoitavuus ja tuotosten uudelleenkäytettävyys) on täytyttävä työkaluja käytettäessä.

### Syöte

Lähtökohtana työkalujen hyödyntämiselle toimivat a) uuden riskinarvioinnin tarkoituksen määrittämät kysymyksenasettelut ja tietotarpeet, jotka kuvataan työkalujen avulla ja b) riskinarviointisivustolta valmiiksi löytyvä tieto, joka on tuotettu aiemmissa riskinarvioinneissa.

### Menettelytapa

Perusta teknisille työkaluille on internet-tietosanakirja Wikipedia ja sen alustana toimiva avoin ohjelmisto MediaWiki. Tämä teknologia sisältää riskinarvioinneissa olennaiseksi nousseen avoimen osallistumisen rajapinnan. Riskinarvioinnin tekemisen lähtökohtana on internet-työskentely, koska se parhaiten vastaa vaatimusta avoimesta osallistumisesta. Kehitystyötä ja tapaustutkimusten toteuttamista varten avattiin useita internet-sivustoja (<http://heande.pyrkilo.fi>: avoin englanninkielinen, <http://tyjak.pyrkilo.fi>: avoin suomenkielinen, <http://www.pyrkilo.fi/erac>: suljettu projektisivusto, jatkossa myös <http://www.opasnet.org>). Työkalut mahdollistavat kehitetyn informaatorakenteen ja menetelmien (mm. muodollisen argumentaation) soveltamisen MediaWiki-alustalla. Tämä toimii siten, että jokainen olio (arviointi tai muuttuja) kuvataan omalla sivullaan, ja sivun rakenteen määrää attribuuttirakenne. Kustakin oliosta käytävä keskustelu (eli metainformaatio) sijoitetaan omalle, olion parina olevalle sivulle. Keskustelu käydään argumentaatioteorian mukaisesti puolustavina ja vastustavina väitteinä, ja keskustelun lopputulos siirretään varsinaiselle olion sivulle. Argumentaatioon on käytettävissä tekniset työkalut väitteiden hierarkian ja luonteen kuvaamiseksi keskustelusivulla.

Varsinaiset laskutoimituksia tekevät riskinarviointimallit eivät ole toteutettavissa MediaWiki-ohjelmalla. Niinpä mallien kuvailu ja niistä keskustelu toteutetaan MediaWikissä, mutta varsinaiset mallit toteutetaan esimerkiksi Analytica-ohjelmalla, joka on vaikutuskaavioille rakentuva Monte Carlo -simulaatio-ohjelma. Mallit ladataan MediaWikiin, jolloin ne ovat aina osallistujien saatavilla ja arvioitavissa.

### Tuotos

Riskinarvioinnin työkalujen avulla voidaan toteuttaa kokonaisia riskinarviointeja alusta loppuun. Ne mahdollistavat avoimen osallistumisen arviointiprosessiin ja tehokkaan keskustelun arvioinnin eri osa-alueista. Sivustoja on testattu useissa eri projekteissa, ja kehitystyö jatkuu aktiivisena.

## Riskinarviointimenetelmien kehittäminen

### Tarkoitus

Riskinarvioinnin mallinnuksessa asetettiin tavoitteeksi kehittää menetelmä, joka on laajasti yleistettävissä ja hyödynnettävissä sovellusalueesta riippumatta. Tavoitteen saavuttamiseksi päätettiin kehittää a) systemaattinen ontologia ja siihen perustuva informaatorakenne



riskinarviointien pohjaksi, b) kriteeristö hyvälle riskinarviointimenetelmälle, jota vastaan kehitettyjä menetelmäehdotuksia voidaan arvioida, c) menettelytapa, joka noudattaa hyvän riskinarviointimenetelmän piirteitä.

### Syöte

Lähtökohtana käytettiin useiden tieteenalojen tuotoksia, jotka yhdistettiin riskinarviointiin soveltuvaksi kokonaisuudeksi. Olennaisimmat hyödynnetyt menetelmät olivat 1) PSSP-ontologia (Pohjola MV, Pohjola V, Tuomisto JT, käsikirjoitus 2008); 2) kalibraatio ja informatiivisuus informaation hyvyyskriteereinä (Cooke RM et al., 1991); 3) argumentaatioteoria (van Eemeren, F. H. & Grootendorst, R. 2004. *A systematic theory of argumentation*. Cambridge: Cambridge University Press.); 4) falsifikaatio ja bayesiläinen päivitys tieteellisen kritiikin menetelminä (Popper K. *Logik der Forschung [The Logic of Scientific Discovery]*, 1934; Gelman, A., Carlin, J., Stern, H., and Rubin, D.B. 2003. *Bayesian Data Analysis*. Second Edition. Chapman & Hall/CRD, Boca Raton, Florida.).

### Menettelytapa

PSSP-ontologia osoittautui tehokkaaksi ja hyvin soveltuvaksi perustaksi riskinarviointimenetelmälle. Sen päälle rakennettiin informaatorakenne, joka koostuu kahdenlaisista olioista: arvioinneista (assessment) ja muuttujista (variable). Nämä kuvaavat jotain tiettyä todellisuuden täsmällisesti rajattua osa-aluetta, kuten tiettyyn väestöön kohdistuvaa riskiä tai tietyssä paikassa vallitsevaa ympäristöaltisteen pitoisuutta. Arvioinneilla ja muuttujilla on neljä määrettä eli attribuuttia, joiden avulla niiden sisältö kuvataan: nimi, rajaus (tutkimuskysymys), määritelmä (miten kysymykseen löydetään vastaus) ja tulos (mikä on vastaus tutkimuskysymykseen).

Riskinarviointiprosessin keskeisiksi vaatimuksiksi löydettiin 1) avoin osallistuminen kaikissa arviointiprosessin vaiheissa, 2) tieteellisen kritiikin esittämismahdollisuus kaikissa arviointiprosessin vaiheissa ja 3) prosessin tuotosten (eli arviointien ja muuttujien) tehokas ja vapaa hyödynnettävyys uusissa riskinarvioinneissa. Nämä prosessille asetetut vaatimukset ohjasivat edelleen riskinarviointimenetelmän kehitystyötä.

### Tuotos

Menetelmäkehityksen tuotoksena on kirjoitettu englanninkielinen raportti (Tuomisto JT, Pohjola M: *Open risk assessment: A new way of providing scientific information for decision-making*. Kansanterveyslaitoksen julkaisuja B18/2007).

## Kirjallisuus

Cooke RM et al., 1991. *Experts in Uncertainty: Opinion and Subjective Probability in Science*. Oxford University Press, USA. ISBN 978-0195064650.

Gelman, A., Carlin, J., Stern, H., and Rubin, D.B. 2003. *Bayesian Data Analysis*. Second Edition. Chapman & Hall/CRD, Boca Raton, Florida.

Pohjola MV, Pohjola V ja Tuomisto JT: Purpose determines the structure of environmental health assessments, 2008 manuscript.

Popper K. *Logik der Forschung [The Logic of Scientific Discovery]*, 1934

Tuomisto JT Pohjola M. (eds). *Open Risk Assessment. A New Way of Providing Scientific*

Information for Decision-making. Kansanterveyslaitoksen julkaisu B18, 2007.

Tuomisto JT, Pohjola MV: Information Structure of Open Assessments, 2008 manuscript.

van Eemeren, F. H. & Grootendorst, R. 2004. A systematic theory of argumentation. Cambridge: Cambridge University Press.

## 8. Metallien yhdennetyn RA:n yleismallin rakenne ja periaatteet

*Jouni T. Tuomisto, Kansanterveyslaitos*

### Tarkoitus

Metallien yleismallia on tarkoitus hyödyntää tilanteissa, joissa tarvitaan kohdekohtaista riskinarviointia metallipäästölähteen ympärille. Yleismalli tarjoaa yleisen viitekehyksen arvioinnin tekemiselle. Se listaa niitä muuttujia ja muuttujien välisiä suhteita, jotka ovat todennäköisesti tärkeimpiä arvioinnin kannalta. Ja se tarjoaa alustavia laskentamalleja, koodeja ja dataa arvioinnin aloittamiseksi. Yleismalli ei kuitenkaan ole mikään "plug and play" -järjestelmä, jolla saadaan valmiita vastauksia mille tahansa tapaukselle. Jokaisesta tapauksesta on kerättävä huomattava määrä tapauskohtaista tietoa mallin käyttämiseksi.

Yleismallin tarkoitus on toimia useiden arviointien runkona siten, että arviointityö voitaisiin tehdä samalla tavalla käyttäen tähän tarkoitukseen kehitettyjä internet-työkaluja. Jos arvioinnit tehdään avoimesti, jokainen arviointi lisää metalliriskinarviointien yleistä tietopohjaa ja uusissa arvioinneissa käytettävissä olevan tiedon määrää. Tavoitteena on tiedon hyödynnettävyyden parantaminen, johdonmukaisuuden lisääminen arviointien välillä ja työn tehostaminen.

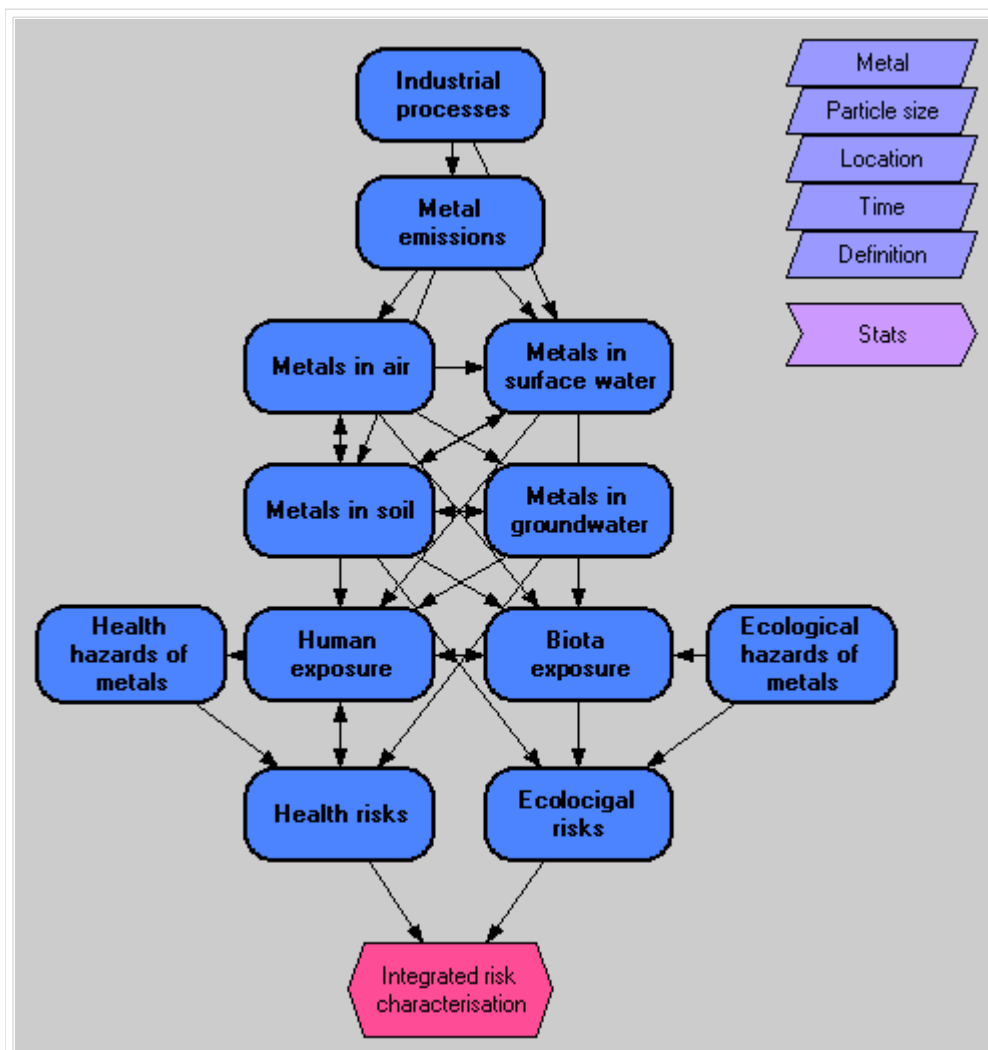
### Prosessin rakenne

#### Syöte

- Yleismalli on saatavissa projektin Internet-sivuilta (<http://tyjak.pyrkilo.fi>). Yleismalli on tehty Analytica-ohjelmalla, josta voi ladata ilmaisen selailuversion (<http://www.lumina.com>). Yleismallin yksilötunniste eli URN-tunnus on URN:NBN:fi-fe200806251587.
- Kohdekohtainen tieto on hankittava erikseen. Osa yleismallin kohdekohtaisesta tiedosta käsittelee Harjavaltaa, jota ei kuitenkaan voi pitää millään tavalla edustavana alueena sen enempää taustansa kuin kohdekohtaisten päästöjensä puolesta. Yleismallin käyttäjän on siis käytävä malli kohta kohdalta läpi ja arvioitava, soveltuuko valmiiksi tarjolla oleva tieto juuri hänen tapaukseensa.

#### Menettelytapa

Riskinarvioinnin tekeminen ja riskinarvioinnin rakenne on kuvattu luvussa 7 (Riskinarvioinnin yleiset rakenteet ja prosessit). Seuraavassa keskitytään kuvaamaan niitä tekijöitä, jotka ovat olennaisia yleismallin hyödynnettävyyden kannalta uusissa arvioinneissa.



**Kuva 8.1** Metallien riskinarvioinnin yleismallin rakenne. Vain ylätasen perusrakenne on esitetty, ja tummansiniset osamallit eli modulit sisältävät suuren määrän yksityiskohtaista kuvausta kustakin osa-alueesta. Nämä kuvataan erikseen toisaalla tässä raportissa ja yksityiskohtaisesti projektin Internet-sivuilla.

## Syy-seuraustieto ja mittaustieto

Monet muuttujat yleismallissa on rakennettu siten, että niiden määrittely Analyticassa eli varsinaisessa laskentamallissa jakautuu kolmeen osaan: Causality, Data ja Formula. Tämä kolmijako noudattaa avoimen arvioinnin tietorakennetta. Sillä on myös käytännön merkitystä kohdekohtaisessa arvioinnissa.

- Causality sisältää yleistettäviä laskentakaavoja muuttujan tuloksen laskemiseksi ylävirran muuttujista. Nämä ovat tärkeitä silloin, kun halutaan seurata syiden ja seurauksien kulkeutumista eli esimerkiksi arvioida päästömuutosten vaikutusta altistumiseen.
- Data sisältää kohdekohtaista tietoa muuttujan tuloksesta. Jos mittauksia on saatavilla, data antaa yleensä paremman kuvan muuttujasta kyseisessä tapaustutkimuksessa. Kuitenkaan mittausdata ei suoraan kerro mitään siitä, mitkä ovat ne syyt, jotka olivat johtaneet siihen, että mittaamalla saatiin juuri se arvo joka mitattiin.
- Formula on näiden kahden yhdistelmä. Riippuen siitä, mitä dataa on käytettävissä ja millä tavalla syy-seuraussuhteet täytyy tässä tapauksessa kuvata, voidaan varsinaisena laskentaperusteena käyttää jompaakumpaa tai jotain laskentakaavaa, joka ottaa huomioon sekä syy-seuraussuhteet että kohteesta mitatun datan.

Oleellinen osa tapauskohtaista tutkimusta onkin siis käydä läpi muuttujat ja arvioida se, tarvitaanko muuttujan arvioimiseksi syy-seuraustietoa, dataa vai molempia ja miten tämä informaatio yhdistetään kokonaisuudeksi, joka kuvaa arvioijien parasta käsitystä kyseisen muuttujan tuloksesta.

### **Riskinarvioinnin käyttäjät ja käyttöprosessi**

Yleismalli on rakennettu vapaasti käytettäväksi malliksi, eikä sen käytölle siten ole asetettu ehtoja. Sen tarkoitus on olla riittävän monipuolinen, jotta sen eri osat olisivat käyttökelpoisia hyvinkin erilaisissa tilanteissa. Käytännössä tämä asettaa vielä rajoituksia mallin käytettävyydelle. Analytica-ohjelma ei ole lainkaan niin laajassa käytössä kuin esimerkiksi Excel, mutta sen mallinnusominaisuudet ovat taulukkolaskentaohjelmiin nähden ylivoimaiset. Niinpä on jouduttu tinkimään siitä, että käyttäjillä olisi valmiina perusteellinen kokemus ohjelmasta sinänsä. Lisäksi yleismalli sisältää huomattavan suuren määrän osamalleja, joista osa on varmaankin yleisemmin käytettäviä kuin toiset. Osamallien työstäminen siten, että ne olisivat käytettävissä itsenäisesti odottaa tekijäänsä, koska Finmeracin puitteissa siihen ei ollut mahdollisuuksia. Taitava Analytican käyttäjä toki osaa irrotella yleismallista tarvitsemansa osamallit ja rakentaa niistä uuden mallin, joka soveltuu hänen erityistilanteeseensa paremmin kuin yleismalli. Jos ja kun tätä kehitystyötä tehdään, olisi toivottavaa saattaa tämän työn tulokset kaikkien saataville.

### **Tuotos**

Tuotoksena on terveysvaikutusten arvio ja ekologisten vaikutusten arvio. Toistaiseksi näitä vaikutuksia ei yhdistetä yhteismitallisiin mittayksikköihin. Tulokset kuitenkin perustuvat yhteiseen päästö- ja leviämislaskentaan ja ne raportoidaan yhdessä. Niinpä tulosten pitäisi olla vertailukelpoisia, vaikka niiden vertailu ja yhteismitallistaminen jääkin lukijan tehtäväksi. Tuotokset on kuvattu yksityiskohtaisemmin erikseen päästöjen ja kulkeutumisen (luvut 10 - 17), ekologisten vaikutusten (luku 18) ja terveysvaikutusten (luku 19) osalta.

## 9. Metallien erityispiirteet riskinarvioinnin kannalta

Metallien aiheuttamien terveys- ja ekologisten riskien arviointiin liittyviä erityispiirteitä (USEPA 2007):

1. Metalleja esiintyy ympäristössä luontaisesti, joten ihmisille ja eliöille on kehittynyt monenlaisia mekanismeja niiden säätelyyn. Koska metallien luontaisessa esiintymisessä on eroja maantieteellisten alueiden välillä, ovat eliöt lisäksi sopeutuneet hivenainevaatimuksiensa sekä toleranssinsa puolesta elämään metallipitoisuuksiltaan erilaisissa ympäristöissä.
2. Metallien olomuoto ja ympäristökemia vaikuttavat olennaisesti metallien kulkeutumiseen ja saatavuuteen ympäristössä sekä ihmisten ja eliöiden altistumiseen ja haittavaikutusten syntymiseen. Metallien ympäristökäyttäytymistä säteilevät sekä metallin ominaisuudet (hapetusaste ja yhdisteen kemiallinen luonne) että ympäristön väliaineiden ominaisuudet (esim. pH, hiukkaskoko, kosteus, redox-potentiaali, kationinvaihtokapasiteetti sekä muut ympäristössä esiintyvät aineet). Metallien riskinarvioinnin tulisi siten aina perustua kohdekohtaiseen tarkasteluun.
3. Metallit esiintyvät ympäristön altistumisväliaineissa luonnostaan erilaisina seoksina. Ihmisperäisten päästöjen yhteydessä ympäristöön vapautuu myös yleensä aina samanaikaisesti monia eri metalleja ja niiden yhdisteitä. Kun eri metalleille altistutaan samanaikaisesti, voi näiden välillä esiintyä vuorovaikutussuhteita. Metallien yhteisvaikutukset voivat olla luonteeltaan additiivisia, antagonistisia tai synergistisiä, ja ne saattavat vaikuttavaa sekä ihmisten ja eliöiden altistumiseen että metallien toksisuuteen.
4. Osa metalleista on ihmisille, eläimille ja kasveille tärkeitä hivenaineita. Hivenaineiden tarve vaihtelee lajista sekä yksilön elinvaiheesta ja sukupuolesta riippuen. Hivenainemetallien riskejä arvioitaessa tulee muistaa, että haittavaikutuksia voi syntyä sekä liian pienen että liian suuren saannin yhteydessä.
5. Metallien toksikokinetiikka ja -dynamiikka vaikuttavat olennaisesti metallien biokertymiseen ja toksisuuteen sekä ravintoketjukulkeutumiseen. Pilaantuneiden alueiden kohdekohtaisissa riskinarvioinneissa tulee huomioida, että nämä prosessit vaihtelevat metallista, metallin yhdisteestä sekä altistuvan eliön ominaisuuksista riippuen.

### Kirjallisuus

USEPA 2007. Framework for Metals Risk Assessment. EPA 120/R-07/001, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

# 10. Teollisuusprosesseista saatavan tiedon erityispiirteet riskinarvioinnin kannalta

*Mikko Heikkinen, Mika Liukkonen & Yrjö Hiltunen, Kuopion yliopisto*

## Johdanto

Teollisuusprosesseja ohjataan ja hallitaan mittaustiedon perusteella. Teollisuudessa on käytössä monia prosessi-informaation muotoja, joiden tarkkuus vaihtelee tiedon käyttötarkoituksen mukaan. Suurten ja moniulotteisten datamassojen hyödyntäminen vaatii kuitenkin myös tietomäärän jalostamista ja tiivistämistä. Prosessidatan voidaan katsoa jakautuvan eri hierarkiatasolle sen perusteella, kuinka tarkkaa se on ja minkälaisia menetelmiä tarvitaan datan käsittelyyn ja analysointiin kussakin tapauksessa. Lisäksi tulee erottaa toisistaan julkinen tieto sekä yrityksen sisäinen tieto, jota ei yrityssalaisuuden nimissä haluta julkisuuteen.

Erilaisista teollisuusprosesseista aiheutuu myös päästöjä ilmakehään, maaperään ja vesistöön. Päästönmuodostukseen vaikuttavat sekä tehtaan ulko- että sisäpuoliset tekijät. Useimmiten teollisuudessa on päämääränä tuoton maksimoiminen jonkin tuotantoa rajoittavan tekijän, kuten esimerkiksi päästörajoituksen tai jonkin laatutekijän, puitteissa. Tavoitteena on siis tuottaa mahdollisimman suuri määrä riittävän hyvälaatuista tuotetta mahdollisimman alhaisin kustannuksin ja lainsäädännön sallimissa rajoissa. Tähän tavoitteeseen pyritään vaikuttamalla erilaisiin tekijöihin, esimerkiksi panostamalla tuotantotekniikan kehittämiseen tai henkilöstön koulutukseen. Samat tekijät vaikuttavat enemmän tai vähemmän myös päästönmuodostukseen teollisuuslaitoksessa, sillä jos vaikutetaan tuotantoprosessiin, vaikutetaan tuotteen ohella väistämättä myös prosessin muihin ulostuloihin, kuten päästöihin.

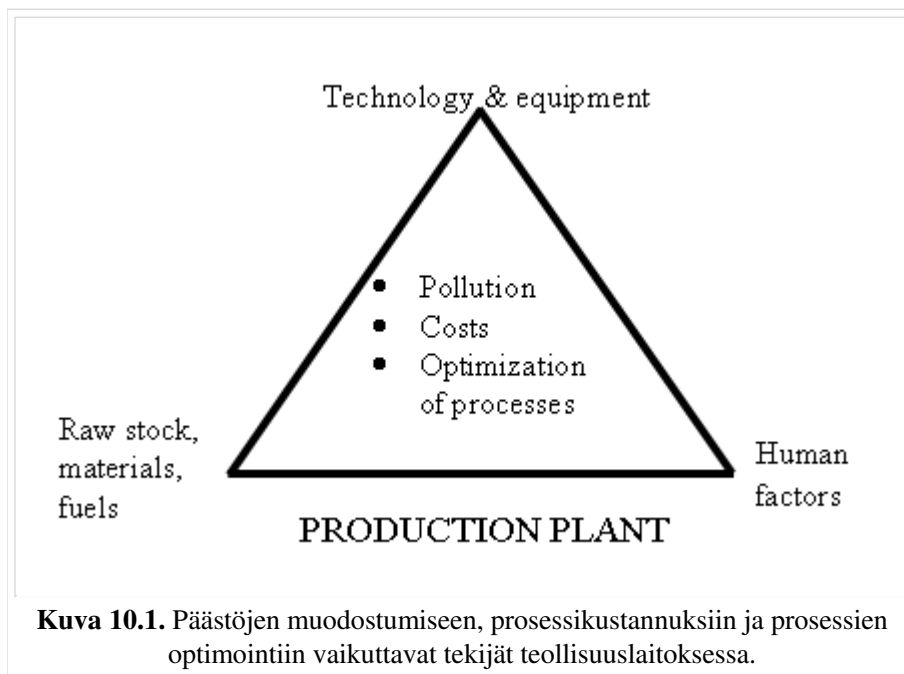
Riskinarvioijan näkökulmasta tilanne on siis varsin haastava. Saatavilla olevan, joskus melko niukankin, informaation seasta pitäisi pystyä löytämään keskeisimmät riskiä aiheuttavat tekijät ja niiden todellinen vaikutus. Useimmiten todellisten syy-seuraussuhteiden täydellinen selvittäminen on käytettävissä olevilla resursseilla varsin hankalaa, eikä se ole välttämättä aina tarpeellistakaan. On kuitenkin tärkeää ymmärtää moninaisten tekijöiden yhteisvaikutus, jotta pystyy hahmottamaan kokonaiskuvan käsillä olevasta ongelmasta. Täten on tarpeellista kuvailla tarkemmin teollisuuden prosessidatan erityispiirteitä, jotta riskinarvioijan olisi helpompi ymmärtää riskien muodostumiseen vaikuttavien tekijöiden monimutkaista kokonaisuutta teollisuuslaitoksessa.

## Teollisuusprosessien päästöt

### Päästöjen muodostumiseen vaikuttavat tekijät tehtaassa

Teollisuudessa vallitsee useita päästöjen muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä, jotka voidaan jakaa karkeasti kahteen ryhmään: tehtaan ulkopuolisiin tekijöihin sekä tehtaan sisäisiin tekijöihin. Ulkopuolelta päästöihin vaikuttavia tekijöitä ovat mm. lainsäädäntö, markkinoilla käytettävissä oleva paras tekniikka, polttoaineiden, raaka-aineiden ja materiaalien laatu ja hintataso, markkinoilla olevan työvoiman määrä ja laatutaso, erilaiset tuotantoprosesseihin vaikuttavat ympäristötekijät sekä tietysti tehtaan tuotevalikoimaan kuuluvien tuotteiden kysyntä ja hintataso. Tehtaan sisäpuoliset tekijät voidaan taas jakaa kolmeen ryhmään kuvan 10.1 osoittamalla tavalla:

päästönmuodostukseen vaikuttavat raaka-aineet ja materiaalit, tekniikka ja laitteet sekä inhimilliset tekijät. Sekä sisä- että ulkopuolisiin tekijöihin vaikuttaa lisäksi myös suunnittelu, joka voi olla tehtaan sisällä esimerkiksi tuotteeseen, tuotantotekniikkaan, itse tuotantoprosessiin tai työvoimaan liittyvää toimintaa.

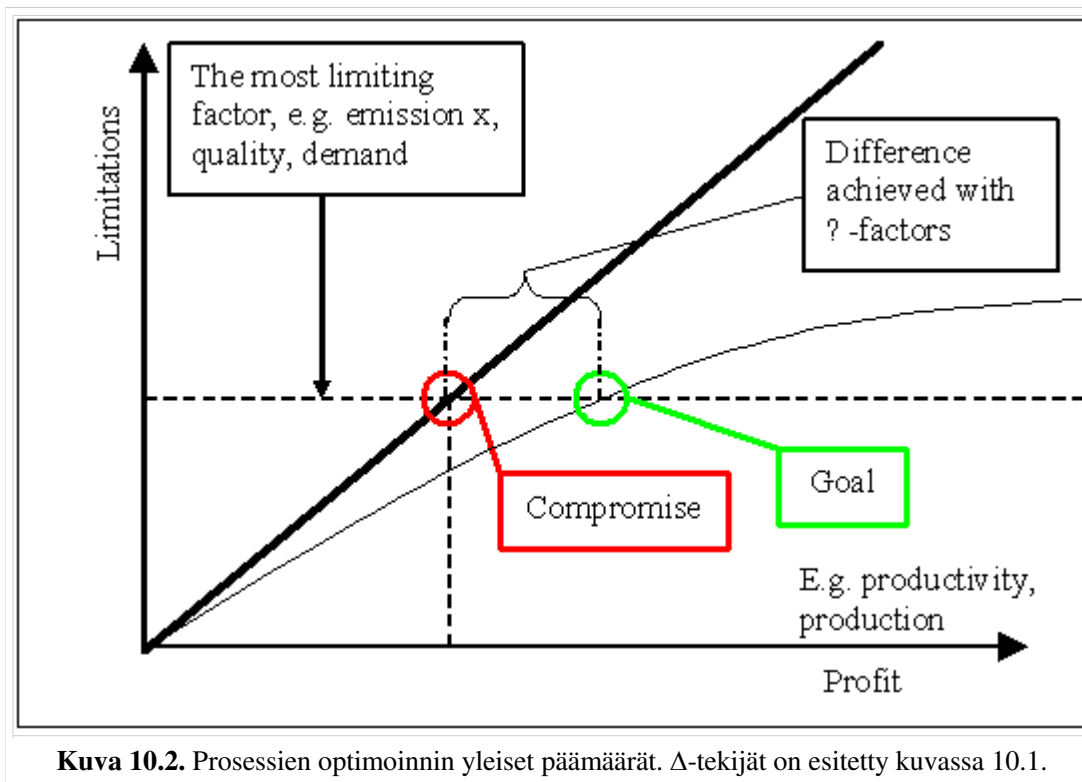


Kuten kuvassa 10.1 on esitetty, tehtaalla on useita erilaisia päämääriä, jotka jossakin määrin linkittyvät toisiinsa. Päämääränä voi olla päästöjen minimoointi, tuotantokustannusten minimoointi tai prosessin optimointi siten, että tuottavuus paranee. Useimmiten näitä kaikkia tekijöitä pyritään optimoimaan yhtä aikaa. Yleensä prosessin optimointi tarkoittaa samalla myös tuotantokustannusten pienentämistä, mutta myös päästöjen vähentäminen saattaa johtaa optimaalisempaan prosessiin. Toisaalta päästöjen kannalta ideaalinen tilanne olisi päästöjen nollassa, mutta tällöin ei tapahtuisi myöskään tuotantoa. Näiden kahden tekijän välisen suhteen tasapainotteluun pyritään optimoimalla prosessia. Optimoinnin päämääränä onkin usein hyötyjen eli tuotannon tai tuottavuuden maksimointi jonkin tuotantoa rajoittavan tekijän asettamissa rajoissa, kuten kuvasta 10.2 käy ilmi.

Kuvan 10.1 mukaisesti ensimmäiset päästöjen muodostumiseen vaikuttavat tekijät tehtaassa ovat prosessissa hyödynnettävät erilaiset aineet, jotka voivat olla tuotteessa käytettäviä raaka-aineita ja materiaaleja, itse valmistusprosessiin liittyviä apuaineita tai vaikkapa energian tuottamiseen käytettäviä polttoaineita. Käytettävistä raaka-aineista ovat peräisin ne komponentit, joista päästö ja toisaalta prosessissa syntyvä lopputuote lopulta muodostuu.

Toisen tekijän muodostavat käytettävä tuotantotekniikka ja käytettävät tuotantolaitteet. Prosessissa syntyviä päästöjä pystytään minimoimaan ainoastaan siinä määrin kuin käytettävissä oleva tuotantotekniikka antaa myöten. Tekniikkaan kuuluvat myös erilaiset puhdistustekniikat, joilla pyritään rajoittamaan jo prosessissa muodostuneiden päästöjen leviämistä ympäristöön, esimerkkinä erilaiset savukaasujen puhdistustekniikat. Myös itse tuotantolaitteiden sisältämä tekniikka sekä laitteiden säätömahdollisuudet, kunto ja käyttöikä vaikuttavat prosessin optimointiin ja sitä kautta päästöihin.



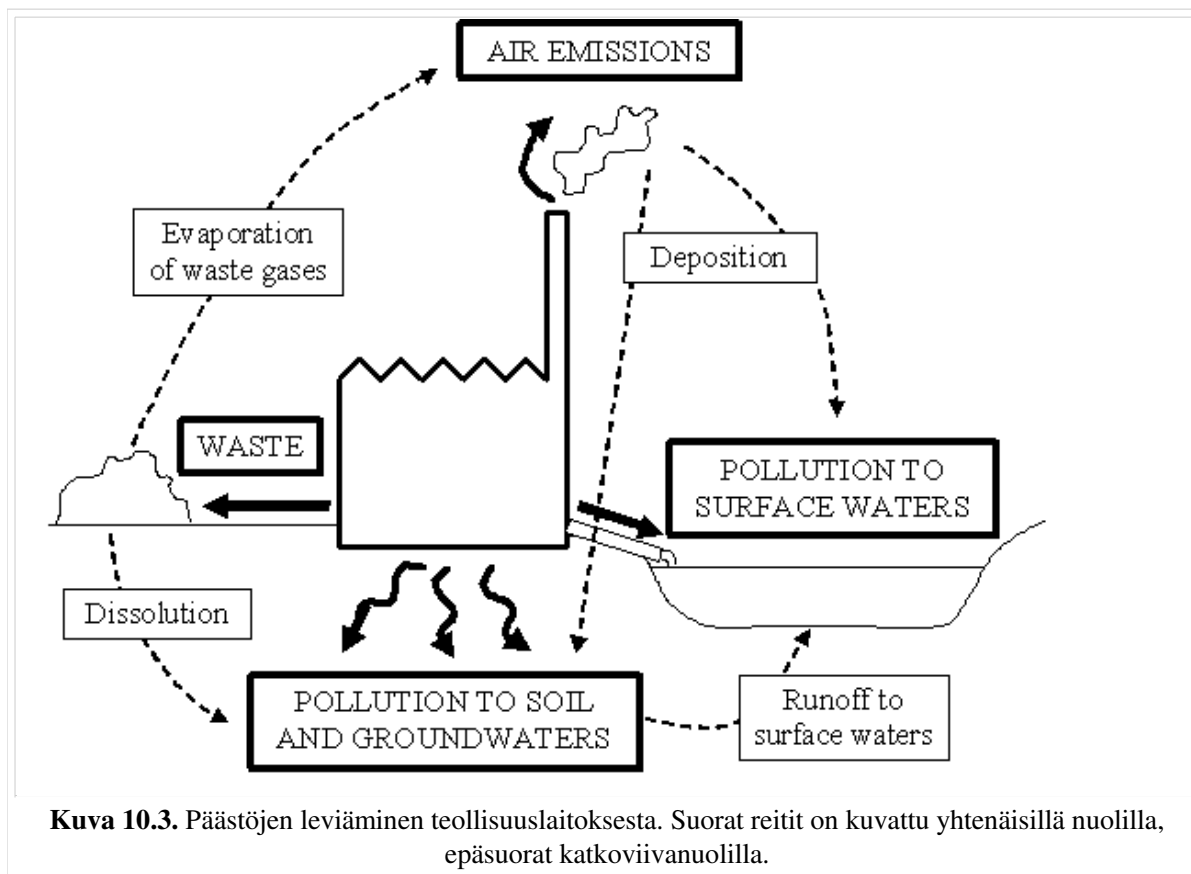


Kolmantena päästönmuodostukseen vaikuttavana tekijänä ovat erilaiset inhimilliset tekijät. Tällainen on esimerkiksi prosessiin liittyvien henkilöiden tietämys ja kokemus siitä, millä tavalla on mahdollista toimia päästöjen vähentämiseksi käytettävissä olevan tekniikan sallimissa rajoissa. Myös koulutus ja perehdytys omaan toimenkuvaan vaikuttavat tietämyksen muodostumiseen. Toinen inhimillinen tekijä on henkilöstön motivaatio toimia siten, että päästöt vähenevät.

Nämä kolme tehtaan sisäistä tekijää ovat jatkuvassa vuorovaikutussuhteessa keskenään. Esimerkiksi motivaatio päästöjen vähentämiseen saattaa vaikuttaa osaltaan siihen, että hankitaan nykyaikaisempaa tekniikka vanhan tilalle. Myös polttoaineen vaihtaminen voi aiheuttaa laitteiston uusimistarvetta. Ajantasaisella ja toimivalla tekniikalla on yleensä myönteinen vaikutus henkilöstön motivaatioon.

### Teollisuuden merkittävimmät päästötyypit

Teollisuuslaitoksen aiheuttama ympäristökuormitus on laadultaan ja määrältään hyvin teollisuuslajikohtaista. Kuvassa 10.3 on esitetty yleisellä tasolla teollisuuslaitoksen päästöjen kulkeutuminen eri medioihin, eli ilmaan, maaperään ja veteen. Kuormitus voi kohdistua suoraan johonkin tiettyyn mediaan tai epäsuorasti yhden tai useamman median kautta lopulliseen kuormituskohteeseen. Suorat kuormitustyypit ovat päästöt ilmakehään, maaperään ja veteen sekä jätteet. Epäsuoraa kuormitusta aiheutuu mm. päästöjen kulkeutumisesta maaperän kautta pohjavesiin sekä päästökomponenttien siirtymisestä eri medioiden välillä. Päästöt voivat joko olla haitallisia sellaisenaan tai muuttua haitallisiksi jonkin transformaatiomekanismin kautta [1].



Teollisuuden aiheuttama päästökuormitus on useimmiten pistemäistä ja melko paikallista. Ilmateitse päästöjä voi kulkeutua kuitenkin pitkiäkin matkoja, jolloin puhutaan kaukokulkeuman aiheuttamasta hajakuormituksesta. Kaukokulkeuman täsmällinen arvioiminen on yleensä hankalaa, sillä sen suuntaan ja määrään vaikuttavat suuresti vallitsevat ilmasto-olosuhteet. Lisäksi kaukoläskelmästä on joissakin tapauksissa vaikea eritellä toisistaan eri päästölähteistä peräisin olevia osuuksia.

## Teollisuusprosesseista saatava aineisto ja sen kuvausmenetelmät

### Prosessidatan piirteitä

Teollisuusprosesseja ohjataan ja hallitaan reaaliaikaisen mittaustiedon perusteella. Mittausinstrumentteja on lähes kaikkialla, missä tapahtuu jotain. Suuri määrä tallentunutta historiatietoa antaa hyvän lähtökohdan datakeskiselle tutkimukselle. Suurten ja moniulotteisten datamassojen hyödyntäminen vaatii kuitenkin tietomäärän jalostamista ja tiivistämistä.

Lähes jokainen prosessisuureta kuvaava mittaus sisältää mittausvirhettä – osa paljon, osa vähän. Virhe voi olla systemaattinen, satunnainen tai molempia. Mittausanturit voivat likaantua, kulua, sokaistua, heilua jne. Mittareiden kalibroinnit aiheuttavat aikasarjaan epäjatkuvuuskohtia, jotka haittaavat niin prosessin ohjausta kuin historiatiedon tarkastelua. Lisäksi prosessidatalle tyypillisiä ovat ns. puuttuvat arvot, joita aiheuttavat mm. instrumenttien viat sekä huolto- ja kalibrointitauot. Tällaiset tilanteet on tunnistettava, jolloin ne voidaan huomioida datan jatkokäsittelyssä esimerkiksi käyttämällä tapaukseen sopivaa puuttuvien arvojen korvausmenetelmää. Toinen vaihtoehto on

käyttää tiedonjalostamismenetelmiä, jotka eivät vaadi jatkuvaa aikasarjaa. Yhteenvedona voidaan sanoa, että prosessidataa on saatavilla yleensä runsaasti, mutta sen luonne voi olla moniulotteista, pirstaleista ja osittain vääristynyttäkin.

Aikasarjaluonteinen prosessidata muodostuu säännöllisin väliajoin tehtävistä mittauksista. Tiedon resoluutiolla tarkoitetaan mittauksen tai mittaustiedon tallennuksen taajuutta. Online-mittareilla tiedon resoluutio on yleensä suuri, kun taas laboratorioissa tehtävien mittausten taajuus voi vaihdella esimerkiksi yhdestä tunnista viikkoon. Liian suuri tiedon resoluutio voi kadottaa arvokasta informaatiota, kun taas liian pieni resoluutio vie runsaasti tallennuskapasiteettia. Sopiva taajuus poistaa turhan kohinan ja säilyttää mittauksen informaation.

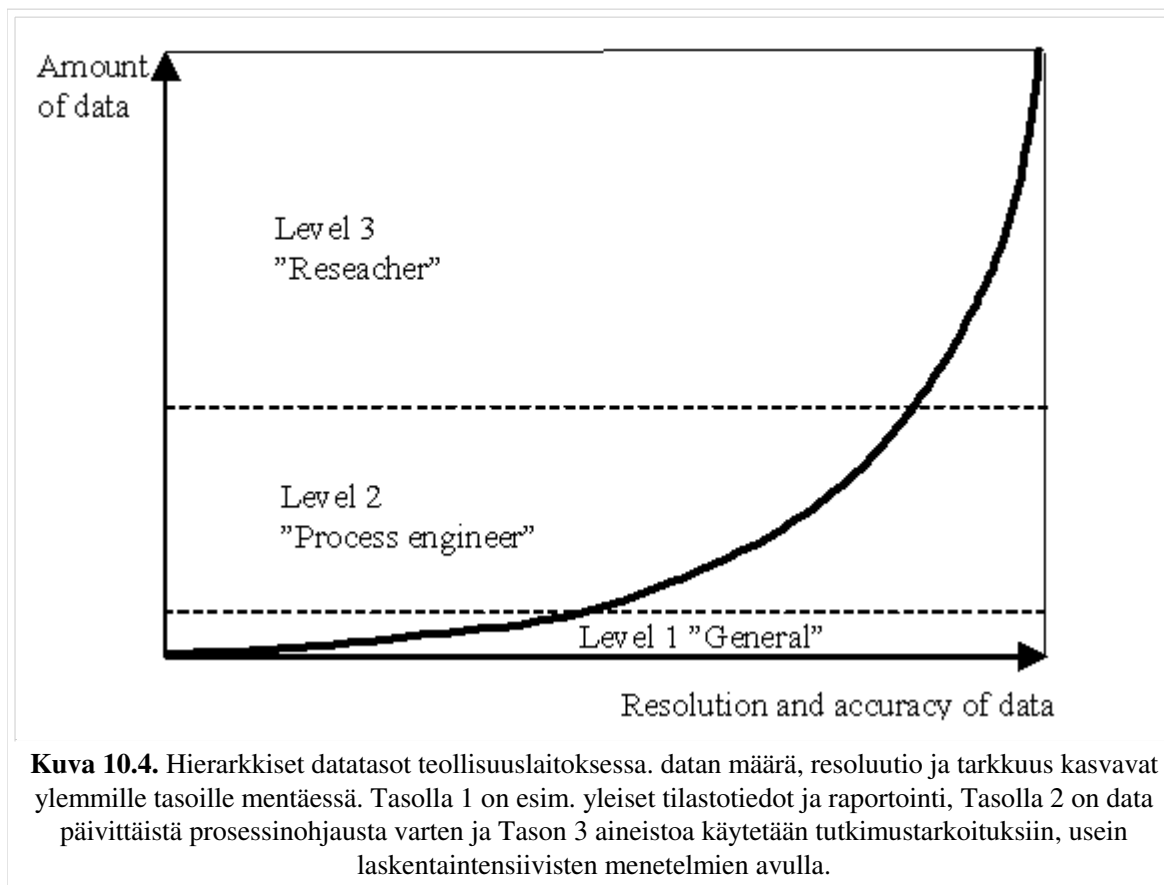
Jatkuvatoimista tiedon tallentamista voidaan täydentää tapahtumakohtaisella tiedon tallennuksella, johon tallennetaan merkintöjä tapahtumista (esim. hälytykset, tiettyjen toimilaitteiden säädöt, satsin teko). Tapahtumakohtaista tietoa voidaan pitää selkeänä esityksenä prosessin eri tapahtumista, mutta tiedon liittäminen aikasarja-analyysiin ei välttämättä ole yksiselitteistä. Esimerkiksi hälytyksen ja siihen johtaneen syyn linkittäminen toisiinsa voi olla haastavaa.

### **Prosessidatan hyödyntäminen eri tasoilla**

Teollisuusdatan tiedonjalostamisketjulla (data processing chain) tarkoitetaan yleisesti laskennallista prosessia raakadatasta tietämykseen. Matematiikan-, tilastotieteen- sekä tietojenkäsittelytieteen menetelmiä sisältävän ketjun loppupäässä datan sisältämä informaatio jalostetaan käyttäjälle hyödylliseen muotoon. Lopputuloksena voi olla prosessin optimointiin liittyviä säätötekniisiä ratkaisuja tai yksinkertaisimmillaan tunnuslukuja tehtaan tuotannosta tai toiminnasta.

Tuotantolaitoksen toiminnan dataan perustuvaa tarkastelua tehdään monella tasolla. Päätöksenteko- ja management-tasolla käytetään huolella valittuja tuotannon tunnuslukuja. Päivittäisen yksikköprosessin hoitaminen edellyttää tarkempaa prosessidataa. Tarkasteltaessa yksittäisen toimilaitteen (esim. venttiili) toimintaa, tutkitaan hyvin hienojakoista dataa. Mitä syvemmillä prosessia tarkastellaan, yleensä sitä enemmän ja tarkempaa dataa on käytettävä. Yleisesti yksityiskohtaisen prosessidatan luovuttamisessa ulos ollaan varovaisia. Varovaisuuteen on yleensä hyvin looginen syy, esimerkiksi prosessisalaisuuden säilyttäminen.

Datan laatu ja tarkkuus riippuvat siis käyttötarkoituksesta. Jaotellaan datan käyttötarkoitus kolmeen hierarkiatasoon: tutkijataso, prosessi-insinööritaso ja yleinen taso. Ne on esitetty kuvassa 10.4. Siinä datan määrä, resoluutio ja tarkkuus kasvavat, kun nousee ylemmälle tasolle.



### *Taso 1*

Ensimmäisen tason data-aineisto sisältää tyypillisesti tunnuslukuja tehtaan tuotannosta ja toiminnasta. Datan määrä on alhainen ja sisältää yleensä keskiarvotietoja. Tällaisia ovat mm. tuotantomäärät, käytetyt raaka-aineet, investoinnit, työvoiman käyttö, energian käyttö yms. Yhtenä tärkeimmistä ulospäin suuntautuvista julkisista tietolähteistä ovat mm. vuosiraportit ja päästöraportit. Muita julkisia tiedoksiantoja tuotantolaitoksen toiminnasta ja prosesseista julkaistaan satunnaisesti. Kuitenkaan tarkempia tietoja ns. prosessidatan muodossa ei kovinkaan yleisesti anneta tehtaan ulkopuolelle, varsinkin jos vaarana on salattavan tiedon siirtyminen kilpailijalle.

### *Taso 2*

Taso 2 on tuotantolaitoksen prosessien toimintaan keskittyvää tiedonkäsittelyä, joka tapahtuu yleensä sisäisesti. Tämä liittyy prosessien operatiivisen toiminnan hoitamiseen ja kehittämiseen. Muuttujia on yleensä satoja tai tuhansia. Yksi merkittävimmistä tämän ns. prosessi-insinööritason datan käyttökohteista ovat prosessien säätöpiirit, jotka ohjaavat automaatiojärjestelmän kautta prosessien toimintaa. Apuna käytetään yleensä perinteisiä tilastollisia menetelmiä ja säätötekniikan matemaattisia menetelmiä. Datan käsittely vaatii myös asiantuntemusta prosessi- ja säätötekniikasta sekä tietämystä tutkittavasta prosessista. Historiadataa on saatavilla automaatiojärjestelmien tietokannoista, mutta aineiston kokoamiseen käytännössä tarvitaan yleensä jonkin verran resursseja. Yhtenä ongelmana voi olla muuttujien valinta suunnattomasta muuttujajoukosta. Jotkin automaatiojärjestelmät ovat tässä suhteessa joustavampia kuin toiset.

Useissa tapauksissa data on käytännössä helpointa siirtää MS-Officen Excel-tiedostoon, mutta esimerkiksi 300 muuttujan mittaustiedot 5 minuutin resoluutiolla vuoden ajalta eivät mahdu enää yhden Excel-tiedoston sivulle (maksimi Excelissä on 65536 riviä ja 256 saraketta). Hidastavana

tekijänä voi olla myös muuttujien nimeäminen, koska joissakin tapauksissa muuttujia käsitellään ns. positionumeroiden avulla. Datan esikäsittely voi olla työlästä ja se voi vaatia merkittävästi prosessiasiantuntijan työpanosta. Yhteenvedona voidaan sanoa, että mikäli tutkittavan kohteen luonne ei estä datan siirtämistä prosessin ulkopuolelle (ei ole salaista tietoa), voi suuren ehyen datanpaketin hankkiminen ja esikäsittely viedä käytännössä merkittävästi resursseja, varsinkin jos lopullisella datan käsittelijällä ei ole hyvää prosessiteknistä tuntemusta kohteesta.

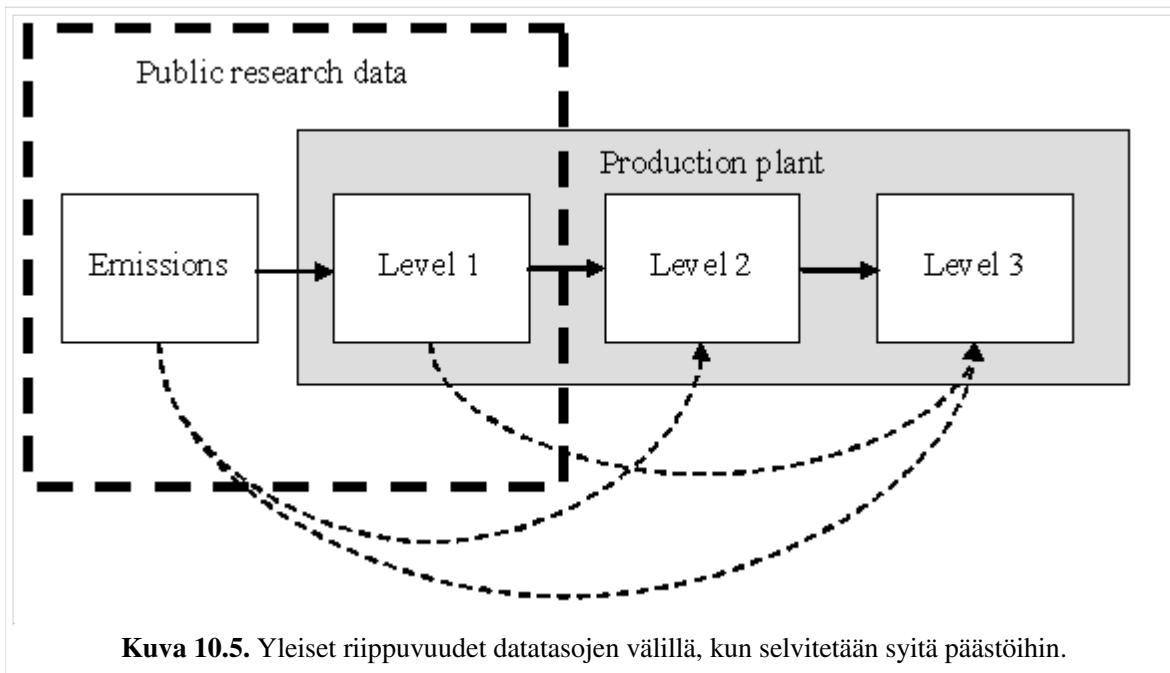
### ***Taso 3***

Ylimmälle tasolle on ominaista on hyvin suurten ja tarkkojen data-aineistojen käsittely. Tällä datanjalostuksen hierarkiatasolla tutkitaan esimerkiksi prosessien ja yksittäisten toimilaitteiden optimointia. Tähän liittyy prosessilaitteiden ja osaprosessien laaja asiantuntemus. Data-aineistojen laajuus ja moniulotteisuus pakottavat usein käyttämään laskennallisesti älykkäitä menetelmiä, kuten neuroverkkoja, tai fysikaalisia malleja. Hyvänä esimerkkinä ovat päästömallit, joita esimerkiksi voimalaitoksien savukaasuihin liittyen mallinnetaan. Varsinkaan datakeskiset laskennalliset menetelmät eivät käytännössä useinkaan ole ns. perusinsinöörin ulottuvissa prosessien operatiivisen toiminnan yhteydessä. Prosessidatan hallinnasta neuroverkoilla on kirjoittanut mm. Heikki Jaakkola [2].

## **Prosessien ja päästöjen syy-seuraussuhteiden selvittäminen riskinarvioinnissa**

### **Aineistojen hyödyntämisen realiteetit**

Kuten on jo aikaisemmin mainittu, julkisessa tutkimustiedossa joudutaan useimmiten rajoittumaan tason 1 dataan, joka sisältää tyypillisesti keskimääräisiä tunnuslukuja tehdään tuotannosta ja toiminnasta. Perimmäiset päästöön vaikuttavat tekijät ovat kuitenkin usein datahierarkian ylemmillä tasoilla, minkä seurauksena joudutaan tyytymään parhaisiin käytettävissä oleviin päästön kanssa korreloiviin tekijöihin, kun selvitetään prosessien ja päästöjen syy-seuraussuhteita. Datan hierarkiatasojen riippuvuussuhteet syy-seuraussuhteiden etsimisen näkökulmasta on esitetty kuvassa 10.5.

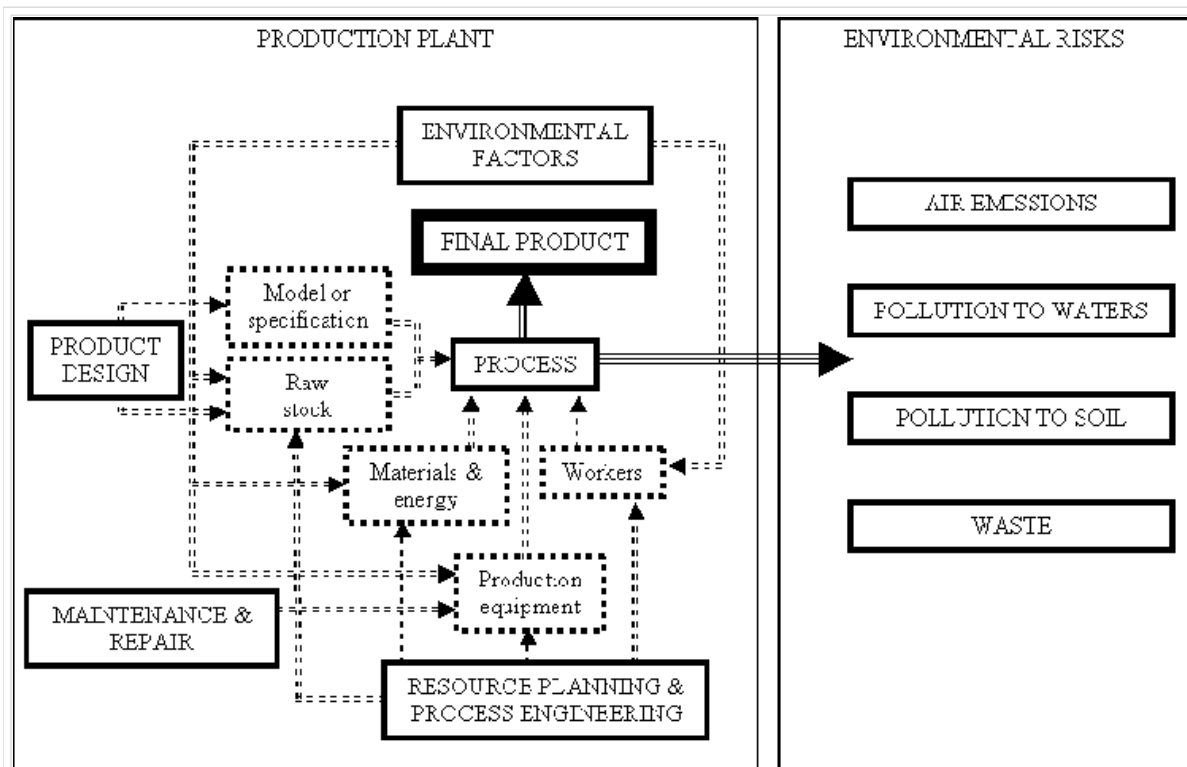


Kuva 10.5. Yleiset riippuvuudet datatasojen välillä, kun selvitetään syitä päästöihin.

Käytännössä kuvaa voi tulkita siten, että jokin tason 1 tunnusluku saattaa selvästi korreloida päästökomponentin kanssa, mutta päästön määrään vaikuttavat todelliset tekijät saattavatkin piillä tasolla 2 tai 3, esimerkiksi jossakin yksittäisessä prosessiparametrissa. Konkreettisesti tämä voi tarkoittaa esimerkiksi sitä, että polttoaineen keskimääräinen typpipitoisuus korreloi voimakkaasti typpioksidipäästöjen kanssa. Kuitenkin saattaa olla, että jotakin prosessiparametria säätämällä ja prosessia optimoimalla voitaisiin saavuttaa huomattavasti pienempi päästö samalla polttoaineella.

### Ideaalinen syy-seuraussuhteiden selvitys

Idealisella tasolla prosessipäästöjen syy-seuraussuhteet voitaisiin selvittää täydellisesti. Idealisessa tapauksessa käytettävissä olisi kaikki mahdollinen informaatio riskejä aiheuttavasta kohteesta. Kuvassa 10.6 on esitetty eri toimintojen vuorovaikutussuhteet teollisuuslaitoksessa. Lähtökohdiana on lopputuote, jonka tuottaa tuotantoprosessi. Tuote voi olla tapauksesta riippuen jokin konkreettinen esine, tonni sellua tai esimerkiksi megawatti sähköenergiaa. Tuotteen saamiseksi lopulliseen haluttuun muotoonsa tuotantoprosessiin pyritään vaikuttamaan erilaisilla tekijöillä. Tuotteen ohella prosessissa muodostuu sivutuotteena erilaisia ympäristöä kuormittavia tekijöitä, joiden määrään ja laatuun voidaan vaikuttaa luonnollisesti samoilla tekijöillä kuin itse lopputuotteeseen. Tässä yhteydessä täytyy tietenkin muistaa, että esitettyssä mallissa ei huomioida erilaisia päästöjen puhdistustekniikoita, joilla pyritään vähentämään jo syntyneitä päästöjä.



Kuva 10.6. Tuotannon ja ympäristövaikutusten seurausketju.

Kuvan mukaisesti tuotantoprosessiin välillisesti vaikuttavat tekijät voidaan jakaa neljään ryhmään: tuotesuunnitteluun (Product Design), resurssi- ja tuotantosuunnitteluun (Resource Planning & Process Engineering), huoltoon ja ylläpitoon (Maintenance & Repair) sekä ympäristötekijöihin (Environmental Factors). Ympäristötekijöiden voidaan ajatella tarkoittavan sekä tehtaan sisäisiä että ulkoisia olosuhteita, joista ulkoihin ei luonnollisesti pystytä vaikuttamaan. Sen sijaan tuotantotiloissa on, ainakin teoriassa, mahdollista vaikuttaa esimerkiksi lämpötila- ja kosteusolosuhteisiin, joilla saattaa olla vaikutusta vaikkapa tuotteen laatuun tai syntyviin päästöihin. Ympäristötekijöihin voidaan ajatella jossain määrin kuuluvan myös palamisilman koostumus erilaisissa polttoprosesseissa.

Tuotesuunnittelulla pyritään vaikuttamaan joko itse tuotteen spesifiin ominaisuuksiin tai tuotteeseen liittyviin materiaaleihin. Resurssisuunnittelulla taas halutaan tehostaa eri resurssien, kuten tuotantolaitteiden, henkilöstön ja materiaalien, käyttöä kohdistamalla niitä parhaalla mahdollisella tavalla tuotantoketjun eri vaiheisiin. Tuotantosuunnittelu taas tähtää siihen, että kohdistettuja resursseja käytetään tuotantoketjun eri vaiheissa parhaalla mahdollisella tavalla (esimerkiksi tuotantotekniikan kehittäminen). Huollolla ja ylläpidolla varmistetaan tuotantolaitteiston pysyminen kunnossa. Kaikilla näillä tekijöillä on vaikutusta viime kädessä myös päästöihin.

Ideaalisessa teollisuuslaitoksen prosessipäästöjen syy-seuraussuhteiden selvityksessä siis pystyttäisiin ennustamaan jokainen päästökomentti, kun jokainen esitetyistä päästönmuodostukseen vaikuttavista tekijöistä on selvillä. Näiden yksittäisten tekijöiden lisäksi tulisi olla muodostettuna kokonaisvaltainen malli, joka kuvaisi kaikkien tekijöiden vuorovaikutussuhteita päästönmuodostuksessa. Kaikkien prosessiin vaikuttavien tekijöiden väliset riippuvuussuhteet tulisi siis tunnistaa. Käytännössä näin ei kuitenkaan koskaan ole, vaan parhaimmatkin päästöennustemallit ovat yleensä yksittäiseen tekijään, esimerkiksi prosessien pääasiallisiin säätöparametreihin ja tiettyihin päästökomentteihin, liittyviä osamalleja,

esimerkiksi [3, 4, 5]. Näin ollen joudutaan käytännössä aina tyytymään enemmän tai vähemmän likimääräisiin ennustuksiin. Tästä huolimatta parhaimmilla päästömalleilla saatetaan päästä varsin hyviin ennustustarkkuuksiin.

### **Syy-seuraussuhteiden selvittäminen riskinarvioinnin kannalta**

Syy-seuraussuhteiden täydellinen selvittäminen riskinarvioinnissa saattaa siis teollisuusprosessien osalta osoittautua melko vaikeasti toteutettavaksi. Toisaalta riskinarvioijalla ei ole ehdotonta tarvettaakaan päästä käsiksi ylempien hierarkiatasojen aineistoihin, koska kyseiset aineistot edellyttävät myös kehittyneempiä keinoja ja menetelmiä informaation louhimiseksi, eikä arvioinnin tekijällä välttämättä ole käytettävissään riittäviä tietoja ja taitoja tähän liittyen. Usein hyvällä yleistasoisellakin tiedolla saatetaan päästä hyviin ja riittävän tarkkoihin tuloksiin.

Jos ajatellaan syiden ja seurausten kokonaisketjua jonkin säätöivun kääntämisestä teollisuuslaitoksessa, esimerkiksi jonkin erityisen terveystarveksen kohoamiseen tai laskemiseen väestössä, olisi tietysti ensiarvoisen tärkeää pyrkiä ennustamaan suureita mahdollisimman tarkasti jo vaikutusketjun alussa. Jos mallit ovat alusta lähtien epätarkkoja esimerkiksi jonkin päästökomponentin muodostumisen suhteen, kertautuu epätarkkuus helposti suureksi terveystarveksen arviointia silmällä pitäen. Tässä mielessä datan laatuun kannattaa kiinnittää alusta lähtien suurta huomiota. Vähintäänkin tulisi olla kriittinen todennäköisyysennusteiden virherajojen osalta.

Haasteita riskinarviointiin asettaa myös teollisuuden vuorovaikutusketjujen (kuva 10.6) dynaamisuus. Eri tekijät ovat teollisuuden alati muuttuvissa olosuhteissa jatkuvassa vuorovaikutussuhteessa keskenään, ja yhden tekijän muuttuminen vaikuttaa lähes välittömästi myös muihin tekijöihin. Esimerkiksi tuotantoa lisättäessä alkaa resurssisuunnittelu välittömästi toimia ja käytettävät resurssit lisääntyä. Lisäksi muutokset saattavat olla lyhytkestoisia ja vaikeasti ennustettavia. Tällaiset tekijät vaikuttavat väistämättä myös päästöihin. Tämän vuoksi ajantasaisen tiedon saanti riskinarviointiin olisikin tärkeää, mutta saattaa käytännössä osoittautua vaikeaksi.

Mikäli salassapito- tai muut syyt eivät estä tarkemman resoluution datan (esim. prosessi-insinööritason data) siirtämistä prosessin ulkopuolelle ja riskinarvioijan käyttöön, voi ongelmaksi osoittautua suurten datamäärien käsittely. Mikäli syvällistä tuntemusta itse prosessista ei ole tai ei ole käytettävissä riittävän hyviä menetelmiä ja ohjelmistoja suurten datamäärien käsittelyyn, on tiedon tiivistäminen ja muuttujavalinta syytä jättää ammattilaisille. Esimerkiksi aikasarjadatassa on osattava ottaa prosessiviiveet oikealla tavalla huomioon. Suuressa datamäärässä on potentiaalia sisältää valtavasti informaatioarvoa, mutta väärällä tavalla tehty datan esikäsittely saattaa helposti johtaa virheellisiin tulkintoihin ja johtopäätöksiin.

### **Yhteenveto**

Teollisuuden tuotantoprosesseista saatava data jakautuu ero tasoille sen mukaisesti, kuinka tarkkaa se on. Eri hierarkiatasojen data tarvitsee myös erityyppisiä analyysimenetelmiä ja keinoja. Julkisen riskinarvioijan käytössä on usein ainoastaan tason 1 keskiarvoistettu tieto, joka sisältää tyyppillisesti yleisiä tunnuslukuja tehtaan tuotannosta ja toiminnasta. Tällaisia julkisia tietolähteitä ovat mm. teollisuuslaitoksen vuosiraportit ja päästöraportit. Vahvasti yleistetyistäkin tiedosta voidaan löytää korrelaatioita esimerkiksi tuotantolukujen ja päästöjen välillä.

Teollisuusprosessien tavoitteena on tuottaa taloudellista hyötyä omistajilleen. Varsinaisten tuotteiden ohella syntyy myös ympäristön kuormitusta. Kuormituksen määrään voidaan vaikuttaa



hyvin pitkälti samoilla tekijöillä kuin itse prosessiin. Poikkeuksen tästä muodostavat erilaiset päästönpuhdistustekniikat, joilla voidaan vaikuttaa prosessissa jo syntyneisiin päästöihin ennen niiden kulkeutumista ympäristöön. Prosessia optimoimalla pyritään maksimoimaan tuottavuutta jonkin rajoittavan tekijän, esimerkiksi päästörajoituksen, sallimissa rajoissa.

Koska teollisuudessa on aina kyse yritystoiminnasta, liittyy tehtaan hallitsemiin aineistoihin aina salassapitoaspekti. Näin ollen julkisen riskinarvioijan käyttöön ei välttämättä haluta antaa tarkimpia aineistoja, jotka liittyvät läheisesti tuottavan toiminnan ylläpitoon ja kehittämiseen. Toisaalta riskinarvioijalla ei ole välttämättä edes tarvetta tarkan resoluution datalle, eikä ehkä edes keinoja sen oikeaoppiseen käsittelyyn. Myös hyvällä yleistasoisella tiedolla on mahdollista päästä hyviin ja riittävän tarkkoihin tuloksiin.

Prosessien raakadata sisältää yleensä paljon informaatiota, mutta aina ei ole yksiselitteistä, kuinka tietämys saadaan parhaalla tavalla jalostettua hyödynnettäväksi. Jos datan käsittelyä ja analysointia ei tehdä oikealla tavalla, virhetulkintojen riski kasvaa. Prosessien mallinnus ja suurten datamassojen käsittely vaativat yleensä erityisosaamista prosessitekniikasta, matemaattista menetelmistä, ja ohjelmisto-tekniikasta. On huomioitava, että parhaimmatkin päästöennustemallit ovat aina vain likimääräisiä ennusteita todellisesta tilanteesta. Esimerkiksi laitteiden vikatilanteet saattavat johtaa merkittävästi ennusteista poikkeavaan päästömäärään. Lisäksi malleissa ei luonnollisesti voida huomioida kaikkia päästöihin vaikuttavia tekijöitä, vaan mukana voi olla myös tuntemattomia muuttujia, jotka vaikuttavat tuotantoprosesseihin ja sitä kautta päästöihin. Arvioitaessa riskejä ja laskettaessa todennäköisyyksiä on huomioon otettava riittävät virherajat.

## **Kirjallisuus**

Pepper, I.L., Gerba, C.P., Brusseau, M.L., 2006. Environmental and Pollution Science, 2nd ed. Academic Press, Burlington, USA.

Jaakkola, H., ”Neuroverkoista apua prosessidatan hallintaan”, Metallitekniikka 12/2004.

Heikkinen, M., Kettunen, A., Niemitalo E., Kuivalainen, R., Hiltunen Y., 2005. SOM-based method for process state monitoring and optimization in fluidized bed energy plant, in: Duch, W., Kacprzyk, J., Oja, E., Zadrozny, S. (Eds.), Lecture Notes in Computer Science. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 3696, 409–414.

Ionescu, A., Candau, Y., 2007. Air pollutant emissions prediction by process modelling – Application in the iron and steel industry in the case of a re-heating furnace. Environmental Modelling & Software 22 (9), 1362–1371.

Salmento, J.S., Shenk, R.E., 2004. Accurately predicting cement plant emissions. In: IEEE-IAS/PCA Cement Industry Technical Conference, pp. 333–343.

# 11. Kohteen geologian huomioiminen riskinarvioinnissa

*Maria Nikkarinen & Marja Liisa Räisänen, Geologian tutkimuskeskus*

Ilman kautta tulevan kuormituksen leviämistä säätelevät keskeisesti ilmasto-olosuhteet ja alueen topografia. Sen sijaan maaperäkuormituksen levinneisyyttä ja ulottuvuutta arvioitaessa geologisilla tekijöillä ja pintamaan maannostumistekijöillä on ratkaiseva merkitys. Geologisista tekijöistä keskeisiä ovat maaperän ja kallioperän ominaisuudet sekä sijoittuminen vesistöjen suhteen (valuma-alue-tekijät). Kohteen geologisen arvioinnin tarkoitus on luoda käsitys kohteen kallioperän laadusta, maalajijakaumasta alueella ja maalajien taustapitoisuuksista. Edelleen on tarpeen tiedostaa sijaitseeko kuormittunut kohde pohjavesialueella ja mitkä ovat pintavesiolosuhteet ja virtaussuunnat.

Ylimmällä maaperän kerroksella on ratkaisevin rooli ilmaperäisen laskeuman sitomisessa. Orgaanisen aineksen runsaus pintakerroksessa lisää metallien pidättyvyyttä ja vähentää niiden kulkeutumista alempiin maakerroksiin. Pintakerroksen metallien sitomisominaisuutta arvioitaessa onkin huomioitava, onko ylin kerros metsämaannosta, peltomultaa, turvetta, paljasta kivennäismaata vai täyttömaata. Turpeessa orgaanisen aineksen määrä on suurin ja kivennäismaassa pienin. Kivennäismaiden metallien sitomiskykyä säätelee lähinnä maalajin ominaispinta-ala. Se on sitä suurempi mitä enemmän maalaji sisältää savesfraktiota eli raekooltaan alle 0,02 mm lajitetta. Savet ja hienoaainesmoreenit ovat sitomiskyvyltään parhaita kivennäismailta ja karkearakeiset sorat ja hiekat huonoimpia.

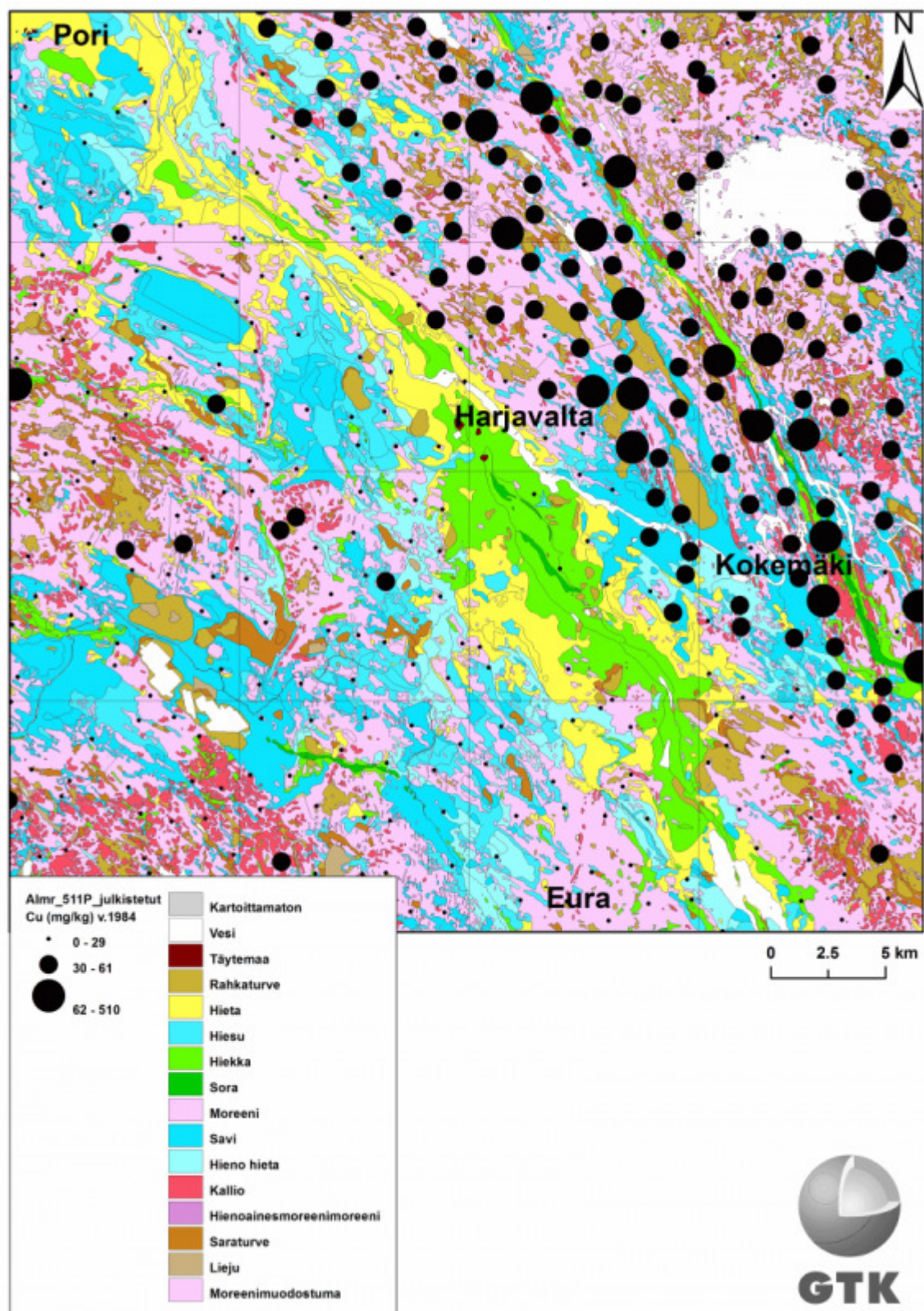
Edelleen maaperän ominaisuuksista on tarpeen selvittää sijoittuuko metalleilla kuormittunut alue hyvin vettä ja haitta-aineita läpäisevälle maapohjalle vai onko maaperä tiivistä ja heikosti vettä johtavaa. Karkeasta sorasta ja hiekasta koostuvat harjualueet tarjoavat parhaat leviämismahdollisuudet vesien mukana kulkeutuville metalleille. Vastaavasti hienorakeisissa kivennäismaalajeissa kuten savesta metallien kulkeutumisenopeus alimpiin maakerroksiin on erittäin hidasta. Turvemaissa metallien kulkeutumisenopeus voi olla yhtä hidasta kuin savimaissa.

Ensivaiheen tiedon kohteen maaperän laadusta saa maaperäkartoilta ja tietoa tarkennetaan kerrosjärjestyksen, maapeitteiden paksuuden ym. tiedon osalta tarvittaessa maastomittauksin ja havainnoinnein. Alueilla, joilla maapeite on ohut tai hyvin haitta-aineita läpäisevää tulee huomioida kontaminaation mahdollinen leviäminen kallioperän ruhjeissa. Kallioperä kartoilta saa karkean käsityksen alueen ruhjesuunnista. Tarkempi kohteellinen ruhjeselvitys vaatii asiantuntijan tulkintaa ja maastomittauksia. Maaperän kemiasta ja alueen luontaisista metallipitoisuuksista löytyy tietoa Geologian tutkimuskeskuksen tuottamista karttoitusohjelmista. Näistä on tarkemmin kerrottu johdanto kappaleessa.

Teollisuusalueen ympäristön riskinarviointi on tarkoituksenmukaista kohdistaa erikseen pilaantuneisuuden perusteella määritellyille vyöhykkeille. Etäisyys päästölähteestä on vyöhykemäärittelyssä yleensä keskeisin tekijä, mutta tulosten tulkintaa edesauttaa, jos vyöhykerajoja määritettäessä tiedostetaan ja huomioidaan maalajirajat sekä maankäyttömuodot.

Riskinarviointia palveleva geologinen tieto on hyödyllistä esittää tavanomaisina geologisina karttoina, esim. maaperä- tai geokemiallinen taustapitoisuuskartta (kuva 11.1). Vaihtoehtona on myös geologisen tiedon esittäminen tulkittuina teemakarttoina. Näillä voidaan erotella esim. pohjaveden pilaantumisriskin perusteella toisistaan eroavat alueet tai erilaisen luontaisen

metallipitoisuustason omaavat alueet.



**Kuva 11.1.** Harjavallan alueen maaperä (pohjakartta) ja kuparin tauspitoisuudet moreenissa (pallosymbolit). Alueellinen tarkastelu osoittaa, että Harjavallan koillispuolella moreenin kuparipitoisuudet ovat keskimäärin selvästi suuremmat kuin lounaispuolella.

# 12. Metallikuormitusta aiheuttavan toiminnan ja päästöjen arviointi

*Tommi Kauppila, Geologian tutkimuskeskus*

## Yhteenveto

Metallikuormitusta aiheuttavan toiminnan arvioinnissa kuvataan tarkasteltavassa kohteessa sekä kokonaisprosessi, että metallikuormitusta oletettavasti aiheuttavat osaprosessit ja niissä todennäköisesti syntyvät päästöt. Päästöt voidaan jakaa vastaanottavan median mukaan ilmapäästöihin, vesistöpäästöihin ja päästöihin pohjaveteen. Myös maaperään saattaa syntyä suoria päästöjä. Riskinarviointihankkeessa tukeudutaan usein julkisiin, toiminnanharjoittajien keräämiin mittaukseen päästöjä arvioitaessa. Mikäli niitä ei ole saatavissa, päästöjä voidaan arvioida esim. ominaispäästökertoimien tai ainetasetarkastelujen avulla. Päästöistä tulee kerätä tai arvioida ne tiedot, jotka ovat oleellisia kulkeutumisen ja altistuksen arvioinnin kannalta. Hajapäästöjen osalta voidaan joissakin tapauksissa tukeutua valmiisiin selvityksiin tai mittauksiin. Jos näitä ei ole saatavissa, hajapäästöjä voidaan arvioida esim. päästökertoimien avulla.

## Tarkoitus

Metallipäästöjen ja niitä aiheuttavan toiminnan kuvaaminen muodostavat monissa tapauksissa riskinarvioinnissa tarkasteltavan syy-seurausketjun alkuosan. Joissakin tapauksissa ketjun alku voi tosin olla myös ylävirtaan teollisuusprosesseista (esim. tuotteiden kysyntä) tai alavirtaan niistä (esim. aloitetaan arviointi maaperän metallipitoisuuksista). Teollisuusprosessien ja niiden volyymin kuvauksen avulla selvitetään erityisesti, mistä kohdista prosesseja syntyy metallipäästöjä ja mitä mitattavia toiminnan tai prosessin määrää kuvaavia tunnuslukuja näihin kohteisiin liittyy. Tämä mahdollistaa prosessien volyymiä kuvaavien tunnuslukujen käytön päästöjen määrää arvioitaessa, toimintokohtaisten ominaispäästöarvojen avulla.

Päästöjen kuvaamisen tarkoitus on tuottaa aineisto alkuperäisten metallipäästöjen määrästä, laadusta ja lähteestä (sijainti). Kyseeseen tulevat sekä tunnetut pistelähteet että hajapäästöiksi luokiteltavat päästöt. Viimemainitut ovat nekin usein pistemäisiä ja sijainniltaan tunnettuja päästöjä, mutta niistä ei yleensä ole saatavissa suoria, kattavia mittausaineistoja. Päästöt voivat tapahtua eri medioihin: ilmaan, pintaveteen, pohjaveteen tai (yleensä veden tai ilman kautta) maaperään. Päästöjen kuvaamista seuraava vaihe onkin selvittää kuormituksen leviäminen ja realisoituminen ympäristöpitoisuuksina, joille ihmiset ja eliöt altistuvat. Tämän vuoksi päästöjen kuvaamisvaiheessa on hyvä mahdollisuuksien mukaan kerätä myös kaikki sellainen aineisto, jota tarvitaan päästöjen leviämistä selvitettäessä.

## Työvaiheen sisältö

### Päästöt ilmaan

Ilmapäästöistä tärkeimmät ovat monissa tapauksissa piippupäästöt. Tällaisia päästöjä aiheuttavat toiminnot ovat useimmiten ympäristöluvan piirissä ja velvoitettuja mittaamaan päästöjään, joten tietoja on saatavissa ympäristölupahakemuksista, -päätöksistä ja laitoksen ympäristöraporteista. Metallien osalta raportoidaan usein kokonaismetallimääriä, sekä lisäksi hiukkasten määrää (kokonaisleijuma). Metallipäästöjen yhdistemuotoja tai hiukkaskokojakaumaa sen sijaan ei välttämättä velvoiteta raportoimaan, joten ne pitää arvioida soveltamalla kyseisen kaltaisesta toiminnasta julkaistuja tietoja ja tutkimuksia. Mikäli samasta kohteesta syntyy useita piippupäästöjä (eriluonteisia, eri korkeuksilta, erilaisia määriä), mutta raportoinnin piirissä ovat vain kokonaispäästöt, tulee pyrkiä selvittämään päästökohdekohtaiset päästötiedot metallien leviämisen arvioimista varten. Tätä varten tarvitaan yleensä toiminnanharjoittajan 'tason 2' tietoaineistoja (kts. Teollisuusprosesseista saatavan tiedon erityispiirteet).

Mikäli kohdekohtaisia raportoituja päästötietoja ei ole saatavissa, voidaan päästöjä arvioida esimerkiksi toimintokohtaisten ominaispäästölukujen, ainetaseiden, prosessitekniisten laskelmien tai kemikaalien kulutuksen avulla. Ominaispäästölukuja eri toiminnoille on julkaistu runsaasti mm. U.S. EPA:n CHIEF –verkkosivuilla (Clearinghouse for Inventories & Emissions Factors: <http://www.epa.gov/ttn/chief/index.html>). Myös Australian hallituksen National Pollutant Inventory –verkkosivuilla on ohjeita päästöjen arvioinnista ([http://www.npi.gov.au/handbooks/approved\\_handbooks/index.html](http://www.npi.gov.au/handbooks/approved_handbooks/index.html)).

Tavoitteena on selvittää, halutulta aikajaksolta, metallipäästöt ilmaan sekä kokonaismetallimäärinä että yhdisteittäin aikayksikössä (esim.  $\text{kg Ni}_{\text{kok}} \text{ a}^{-1}$ ,  $\text{kg Ni}_3\text{S}_2 \text{ a}^{-1}$ ), hiukkaspäästöt kokojakaumineen tai kokoluokkineen (erityisesti hengitettävät hiukkaset,  $\text{PM}_{10}$  ja  $\text{PM}_{2,5}$ ) ja päästöjen sijaintitiedot (paikka ja korkeus). Mikäli aineiston jatkokäsittely sen sallii, myös em. muuttujien vaihtelua kuvaavat tiedot on syytä kerätä. Joissakin tapauksissa saatetaan myös haluta käyttää konservatiivisia päästölukuja (esim. 90. prosenttiili), mutta probabilistisessa tarkastelussa todellinen mitattujen arvojen jakauma on käyttökelpoisempi. Myös hetkelliset korkeat arvot saattavat olla tärkeitä ja niitä voi olla ympäristöraporteissa, jos ne ovat liittyneet raportoitaviin poikkeamiin, häiriöihin tai luparajojen ylityksiin.

Hajapäästöt ilmaan tarkoittavat metallipäästöjä aiheuttavien toimintojen tapauksessa yleensä sijainniltaan tunnetusta kohteesta tapahtuvia päästöjä, joiden määrää ei kuitenkaan mitata säännöllisesti. Kyseessä voi olla myös hajanaisempi päästö, tyypillisesti liikenteen tai tuulierosion aiheuttama pölyäminen. Tunnusmerkillistä hajapäästöille on myös niiden syntyminen suhteellisen matalalta (läheltä maanpintaa), jolloin päästön kulkeutuminen ympäristöön on vähemmän tehokasta kuin piippupäästöjen tapauksessa. Hajapäästöjä voidaan arvioida esim. mittauskampanjoilla, ainetasetarkasteluilla, toimintokohtaisten päästökertoimien avulla tai takaisinlaskennalla ympäristön pitoisuuksista. Edellä mainituissa ominaispäästöjen arviointia koskevissa lähteissä on päästökertoimia ja menettelyohjeita myös hajapäästöille, esimerkiksi jätealueiden pölyämiselle. Hajapäästöjen osalta tavoitteena on selvittää mahdollisuuksien mukaan samat asiat kuin piippupäästöjenkin kohdalla.

## Päästöt pintavesiin

Metallipäästöt teollisuusalueilta pintavesiin syntyvät yleensä pistemäisistä, kontrolloiduista lähteistä ja niistä on saatavissa lupavelvoitteiden mukaisia päästötietoja. Julkaistuista tiedoista kerätään halutulta aikajaksolta metalli- ja jätevesimäärätiedot, joista voidaan laskea pitoisuustieto purkualueella. On tärkeää ottaa selville myös kaikki muu samaan purkukanavaan (viemäriin) tuleva kuormitus, koska jokainen laitos raportoi yleensä vain omat päästönsä. Muusta kuormituksesta tulee selvittää metalli- ja vesimäärien lisäksi myös yhtymiskohta viemäriin suhteessa tarkasteltavaan kuormitukseen. Kunnallisten puhdistuslaitosten tapauksessa pyritään selvittämään aiheutunut lisäkuormitus purkukohdassa. Erityisesti kun purkuvesistö on joki, jossa virtaus vaihtelee vuodenaikojen mukaan, vuosikuormitusta ajallisesti tarkempien päästölukujen käyttäminen on perusteltua (esim. kuukausi- tai päiväarvot). Tällöin jäteveden pitoisuuksien laimeneminen voidaan laskea aina kulloiseenkin purkuvesistössä virtaavaan vesitilavuuteen.

Metallien hajakuormitusta vesistöihin on tutkittu paljon, mutta lähinnä kaupunkialueiden ja liikenneväylien kohdalla. Näistä kohteista on saatavissa pitkälle kehitettyjä malleja, jotka ottavat huomioon esim. kattovalunnan, rakenteiden ruostumisen, autojen jarrupölyn jne. (kts. esim. Chen & Adams 2006, Elliott & Trowsdale 2007) Teollisuusalueiden tapauksessa hulevesipäästöjen arvioiminen toimintokohtaisten ominaiskuormituslukujen avulla on vaikeaa, koska olot vaihtelevat paikasta toiseen. Usein hulevedet myös pyritään keräämään ja johtamaan puhdistamolle. Varmimmat arviot metallien hajapäästöstä pintavesiin huleveden mukana saadaan mittauksin. Tämän kaltaisia tuloksia voi olla saatavissa, mikäli tarkasteltavasta laitoksesta on laadittu hajapäästöselvityksiä.

## Päästöt pohjaveden

Metallipäästöjä pohjavesiin tapahtuu vain hajapäästöinä, koska kontrolloituja, tarkoituksellisia päästöjä pohjavesiin ei sallita. Päästöjä pohjavesiin voi tapahtua mm. piha-alueilta, mikäli niitä ei ole päällystetty kokonaan vedenpitävästi ja varustettu sadevesien keräilyjärjestelmällä. Päästön määrää voidaan arvioida, mikäli suotautuvasta vedestä on pitoisuusmittauksia. Tällöin veden määrä arvioidaan sadannasta maahan imeytyvän osuuden mukaisesti vähentämällä siitä viemäroidyn sadeveden osuus tarvittaessa.

Erilaiset jätealueet ovat tärkeä pohjaveden metallikuormitusta aiheuttava päästölähde. Niiden aiheuttamia päästöjä voidaan arvioida materiaalin liukoisuusominaisuuksien, geoteknisten ja hydrogeologisten tietojen, alusrakenteiden ominaisuuksien, meteorologisten tietojen ja jätealueen dimensioiden avulla. Lisäksi tarvitaan tietoja suotoveden keruusta ja pumppauksesta sekä mahdollisista prosessista tulevista ja prosessiin palaavista vesimääristä. Suotoveden laadusta voi olla mittauksia sekä kerätystä suotovedestä että patojen läpi tapahtuvasta suotautumisesta. Myös pintavaluntaveden laatutietoja voidaan hyödyntää. Havainnot tarvitaan eri vuodenaajoista ja eri prosessitilanteista, jotta suotautumisesta saadaan kattava kuva. Kun kaikki alueelle tulevat ja alueelta poistuvat vesimäärät sekä suotoveden todennäköinen koostumus on arvioitu tai mitattu, kuormitus jätealueen alla olevaan maaperään voidaan laskea budjettitarkasteluna.

Jätealueiden päästöjä voidaan arvioida laskennallisesti myös liukoisuustestitulosten avulla. Kun tunnetaan jättemateriaalin kuivatiheys, kerrospaksuus, vedenjohtavuus, huokoisuus ja jätealueeseen suotautuva sadevesimäärä, voidaan laskennallisesti arvioida missä ajassa liukoisuustestissä mitatut, tiettyä L/S-suhdetta vastaavat metallipitoisuudet ovat lienneet jättemateriaalista. Yhtälö perustuu olettamukseen, että veden virtausnopeus jätealueella on sama kuin materiaalille tehdyssä liukoisuustestissä. Jos jätealue on maavarainen, eikä sen alapuolella ole pohjarakennetta, voidaan

pohjamaahan ajan funktiona kertyvää kuormitusta arvioida liukoisuustestissä eri L/S-suhteissa liuenneiden metallipitoisuuksien, metallien jakaantumiskertoimien, pohjamaan tilavuusvesipitoisuuden sekä kuivatiheyden avulla. Kun liukoisuustestituloksia hyödynnetään jätealueen päästöjen arvioinnissa, tulee ottaa huomioon, että standardiolosuhteissa tehdyt liukoisuustestit eivät kykene huomioimaan jättemateriaalien mineralogian ja hapetus-pelkistysreaktioiden vaikutusta metallien liukenemiseen eivätkä lämpötilan ja pH-olosuhteiden vaikutusta reaktioiden nopeuteen.

Perusteellisimmin jätealueilta kulkeutuvan veden määrää voidaan arvioida vesitaselaskennalla, johon on yhdistetty vajovesivyyhykkeessä ja vedellä kyllästyneessä jätealueen osassa tapahtuvan virtauksen numeerinen mallintaminen. Monia eri mallinnusohjelmistoja voidaan käyttää jätealueen hydrologian tutkimiseen (esim. MODFLOW, SUTRA, SEEP/W ym.) HELP –ohjelmisto (Hydrologic Evaluation of Landfill Performance) on edellä mainittuja yksinkertaisempi ja suunniteltu jätealueiden pintavalunnan ja suotautuman arvioimiseen eri meteorologisissa oloissa ja erilaisilla jätealueen rakenteilla. Käytännön riskinarviointityössä ei useimmiten ole mahdollisuuksia jätealueiden tarkkaan mallintamiseen, ellei niitä pidetä erityisen tärkeinä metallien pistekuormittajina. Parhaissa tapauksissa laskelmat on tehty jo jätealueiden suunnitteluvaiheessa tai myöhemmässä vaiheessa ja tiedot ovat valmiina saatavissa.

Suotautuvan veden laatua voidaan arvioida mittauksin (huokosveden, kerätyn suotoveden tai padon läpi suotautuvan veden analyysit) tai laskennallisesti. Empiiriset mallit perustuvat jättemateriaalille tehtyihin laboratoriotesteihin (staattiset uuttotestit, kineettiset testit, neutralointi/hapontuottomääritykset ym.) kun taas mallinnuslähestymistapa käyttää geokemiallisia tasapainomalleja (MINTEQA2, PHREEQC, JCHESS ym.), massansiirtomalleja tai yhdistettyjä massansiirto-virtausmalleja (reaktio-kulkeutumismallit; MINTRAN, MINTOX, GWB, Hydrogeochem ym.).

## Perustelut

Päästöjen arvioiminen riskinarvioinnissa perustuu lähinnä julkiseen, saatavissa olevaan mittausaineistoon. Myös hajapäästöistä tukeudutaan olemassa oleviin selvityksiin mikäli mahdollista. Toissijaisesti käytetään esim. toimintokohtaisia päästökertoimia tai riskinarvioitsijan laatimia ainetaselaskelmia syntyvän päästön arvioimiseksi. Tapauskohtaisesti projektiin voidaan sisällyttää myös pidemmälle meneviä päästöjen synnyn tutkimuksia. Usein päästöaineisto voidaan ainakin osittain korvata tiedoilla ympäristöpitoisuuksista, mutta tällaisissakin tapauksissa päästöjä synnyttävien prosessien kuvaaminen on riskinarvioinnin kannalta hyödyllistä. Päästöjen kuvaamisen yhteydessä kerätään aineistoa myös päästöjen sijainnista ja kuormituksen vastaanottavasta mediasta (esim. jokivirtaama, puhdistamo- ja viemäritiedot).

## Katso myös

[http://www.npi.gov.au/handbooks/approved\\_handbooks/index.html](http://www.npi.gov.au/handbooks/approved_handbooks/index.html)

Hajapäästöjen arvioinnista: [http://www.npi.gov.au/handbooks/approved\\_handbooks/ffugitive.html](http://www.npi.gov.au/handbooks/approved_handbooks/ffugitive.html)

HELP –malli: <http://www.wes.army.mil/el/elmodels/helpinfo.html>

<http://www.epa.gov/ttn/chief/index.html>

Päästökertoimia: <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/index.html>

## **Kirjallisuus**

Brand, E., Otte, P.F. & Lijzen, J.P.A. 2007. CSOIL 2000: an exposure model for human risk assessment of soil contamination - A model description. RIVM report 711701054/2007.

Chen J. & Adams B.J. 2006. Analytical Urban Storm Water Quality Models Based on Pollutant Buildup and Washoff Processes. J. Envir. Engrg. 132: 1314-1330

Elliott A.H. & Trowsdale S.A. 2007. A review of models for low impact urban stormwater drainage. Environmental Modelling & Software 22: 394-405

Wahlström, M., Eskola, P., Laine-Ylijoki, J., Leino-Forsman, H., Mäkelä, E., Olin, M. & Juvankoski, M. 1999. Maarakentamisessa käytettävien teollisuuden sivutuotteiden riskinarviointi. VTT tiedotteita 1995. Espoo: Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus. 79 s. + liitt. 54 s. ISBN 951-38-5604-6, ISSN 1455-0865.



# 13. Ilman kautta tulevan metallikuormituksen arviointi

*Arto Pennanen, Kansanterveyslaitos*

## Yhteenveto

Ilman kautta tulevaa metallikuormitusta kohteen ympäristössä voidaan arvioida mallittamalla, suoraan kuormitusta (pitoisuus, lakeuma) mittaamalla tai vaikutuksen ilmentymistä (bioindikaattorit) mittaamalla. Leviämismalleissa kuvataan tarkasti päästötapahtuman ja ilmakehän prosessit ja tuloksena saadaan karttakuva päästöjen alueellisesta jakaumasta. Mahdolliset leviämismallit tehdään yhdessä toiminnanharjoittajan kanssa tapaustutkimuksina. Ilmanlaadun mittaaminen on yleensä osa kuntien ilmanlaadun seurantavelvoitetta. Metallien pitoisuuksien mittaamisvelvoite on määritelty toiminnanharjoittajan ympäristöluvassa. Vuodesta 2007 alkaen Suomessa on lisäksi voimassa EU:n tavoitearvot nikkelin, kadmiumin ja arseenin vuosikeskiarvopitoisuudelle. Metalliteollisuuden vaikutusalueilla tehtävä bioindikaattoriseuranta hyödyttää pitkäaikais- ja luontovaikutusten arviointia.

## Tarkoitus

Tässä työvaiheessa kuvataan niitä mahdollisia menetelmiä, joilla voidaan tuottaa tietoa metallien leviämisestä ympäristöön ilman kautta ilmapäästöistä lähtien. Keskeinen arviointimenetelmien tuottama tieto ovat hiukkasten ja metallien pitoisuudet ilmassa, pitoisuuksien ajallinen vaihtelu ja alueellinen jakauma, sekä nykyhetken, historiallisen tarkastelujakson ja tulevaisuuden pitoisuuksien arviointi. Ilmapitoisuuksien perusteella voidaan arvioida edelleen väestön hengitysteitse saamaa altistusta. Laskeumamittausten ja bioindikaattoriseurannan avulla voidaan arvioida maaperän, kasvillisuuden ja eliöiden ilmaitse saamaa metallikuormitusta.

## Työvaiheen sisältö

Metallit pääsevät ilmaan ja kulkeutuvat siellä erilaisina yhdisteinä pääasiassa hiukkasiin sitoutuneina. Päästöt ilmaan tulevat joko piippupäästöinä, joiden määrää seurataan ja raportoidaan, tai hajapäästöinä, joista ei yleensä ole saatavilla tarkkoja määrällisiä arvioita. Metallien pitoisuus ilmassa tehdasalueen ympäristössä riippuu muun muassa päästömäärästä, laimenemisen tehokkuudesta ja leviämisen laajuudesta, säätekijöistä, kemiallisesta muutunnasta, poistumismekanismeista (esim. märkä- ja kuivalaskeuma) ja taustapitoisuudesta (kaukokulkeuma). Hiukkasten ja metallien kulkeutumista ja laimentumista ilmakehässä sekä päästölähteen vaikutusta ympäristöön voidaan arvioida mittaamalla tai mallittamalla.

## Mallitusmenetelmät

Leviämistä kuvaavat mallit voidaan jakaa paikallisiin, alueellisiin ja kaukokulkeumaa kuvaaviin malleihin. Paikalliset mallit arvioivat saasteiden pitoisuuksia päästölähteen lähellä, kuten liikenteen ja energiantuotannon tai teollisuuslaitoksen lähiympäristössä. Alueellisen mittakaavan mallien päämäärä on usein arvioida esimerkiksi happamoittavien ja rehevöittävien yhdisteiden pitoisuuksia ja laskeumaa. Alueellisen mittakaavan malleilla arvioidaan myös pienhiukkasten, siitepölyjen ja

raskasmetallien leviämistä. Leviämismalleihin liittyy useimmiten myös kemiaa ja hiukkasten vaiheita ilmakehässä kuvaava osuus. Niiden avulla voidaan arvioida kaasujen ja hiukkasten muuntumista, kemiallisia reaktioita ja ilmakehästä poistumista laskeumina.

Mallitusmenetelmiä on periaatteeltaan erilaisia. Deterministisessä mallissa leviämisyhtälö ratkaistaan analyttisesti tai numeerisesti, ja päästötietoja käyttämällä saadaan laskettua tuloksia haluttuihin tilanteisiin. Vaihtoehtona tälle on kulkeutumisen kuvaaminen tilastollisilla menetelmillä, joilla voidaan arvioida pitkän ajan pitoisuus- ja laskeumakeskiarvoja. Kolmanneksi jonkin lähteen ympäristövaikutusta voidaan arvioida monitorointidatan (mitattu pitoisuus tai laskeuma) perusteella tilastomenetelmin (esim. faktori-analyysit) lasketulla reseptorimallilla.

Paikallisessa skaalassa (1-10 km) leviämisyhtälöt voidaan riittävin yksinkertaistuksin (staattinen meteorologia, idealisoitu pluumi, tasainen maasto) ratkaista analyttisesti, jolloin päädytään Gaussilaiseen leviämismalliin. Koska analyttinen ratkaisu on laskennallisesti erittäin tehokas, voidaan tämällytyypisillä malleilla arvioida esim. kaupunkialueella usean tuhannen päästölähteen vaikutus erittäin tiheään laskentahilaan. Tämän tyyppiset mallit soveltuvat parhaiten pitkien aikajaksojen (yli vuosi) pitoisuuskeskiarvojen mallinnukseen tarkalla paikallisella resoluutiolla. Vaihtoehtoisissa malleissa ei pyritä ratkaisemaan jatkuvuusyhtälöä ja kuvaamaan yksittäisiä leviämistilanteita, vaan prosessit kuvataan keskimääräisillä parametriarvoilla, jotka on saatu tilastollisilla analyyseillä. Nämä mallit eivät sovellu vuosien välisen meteorologisen vaihtelun erottamiseen päästömuutoksista eivätkä episoditarkasteluihin, mutta niillä voidaan melko helposti tehdä karkeita pitoisuus- ja laskeuma-arvioita esim. testattaessa monimutkaisia kemiallisia malleja. (Kangas 1999)

Tietokoneiden kehityksen myötä pystytään leviäminen mallittamaan yhä yksityiskohtaisemmin. Ilmatieteen laitos käyttää kolmea alueellisen tason mallia ja lukuisia paikallisen mittakaavan malleja. Nykyisissä Ilmatieteen laitoksen leviämismalleissa kuvataan tarkasti päästökohdassa tapahtuvaa savunousemaa, ilmassa tapahtuvia päästöaineiden kemiallisia prosesseja sekä epäpuhtauksien poistumamekanismeja kuivan sään ja sateen aikana. Laskelmat tehdään yleensä sääaineistoja käyttäen tunti tunnilta usean vuoden yli. Näin voidaan pitoisuusarvoille ja laskeumalle esittää tilastolliset suureet kuten keskiarvot ja annettujen rajapitoisuuksien ylitystiheydet. Tulokset esitetään karttapohjalla, jolloin niitä on helppo käyttää esimerkiksi ilmansuojelutoimenpiteiden suunnittelussa, eri lähteiden paikantamisessa ja niiden tärkeyden selvittämisessä, pitoisuuksien ja väestön altistumisen selvittämisessä sekä päästöjen vähentämisstrategioiden keskinäisessä vertailussa.

## **Ilmanlaatumittaukset**

Kunnat ovat ensisijaisessa vastuussa paikallisista ilmanlaatuasioista ja ilmanlaadun parantamiseen tähtäävistä toimenpiteistä. Näiden tehtävien hoitamiseksi kunnat perustavat ja ylläpitävät paikallisten olojen edellyttämiä ilmanlaadun mittausasemia. Suomessa on kaikkiaan noin sata pysyväisluonteista ilmanlaadun mittausasemaa kolmenkymmenen mittausverkon alaisuudessa noin 60 kunnan alueella. Alueella toimiva päästöjä aiheuttava teollisuus usein osallistuu mittaus toiminnan rahoitukseen, mutta sillä voi olla myös oma mittausverkko. Teollisuuslaitoksen oma seurantavelvoite on määritelty sen ympäristöluvassa.

Kussakin kunnassa/verkossa mittausasemat tulisi sijoittaa niin että saadaan tietoa ilmanlaadusta alueen pahimmin kuormitetulla alueella sekä toisaalta alueilla, jotka edustavat ihmisten pitkäaikaista altistumista. Teollisuuspaikkakunnilla asema tai asemia on myös sijoitettava päästöjä aiheuttavien teollisuuslaitosten ympäristöön. Lähiympäristön kuvausta päästöineen käytetään luokiteltaessa asemia kolmeen luokkaan: kaupunki, esikaupunki tai maaseutu. Vastaavasti asemalla

vaikuttava päästötyyppi on joko liikenne, teollisuus tai tausta (eli ei lähipäästöjä) (Kartastenpää ym. 2004).

Mitattavat ilmanlaatuparametrit valitaan alueen päästölähteiden mukaan tai jos tiedetään tai epäillään jonkin yhdisteen pitoisuuden olevan haitallisen korkea. Säänneiltyjä yhdisteitä tai yhdisteryhmiä on tällä hetkellä Suomessa neljätoista. Euroopan unionin alueella ulkoilman laatuvaatimukset on määritelty raja-arvoilla. Niin sanotuilla tavoitearvoilla puolestaan pyritään ohjaamaan ilmanlaadun kehitystä suotuisaan suuntaan pitemmällä tähtäimellä. Kynnysarvot taas määrittelevät tason, jonka ylityessä on välittömästi tiedotettava tai jopa varoitettava ilmansaasteiden pitoisuuksien äkillisestä kohoamisesta. Näiden EU:n säädösten lisäksi Suomessa on voimassa kansalliset ohjearvot.

Teollisuuspaikkakunnilla on yleisesti mitattu rikkidioksidia tai haisevia rikkiyhdisteitä (TRS). Liikenteen päästöjä kuvaavat esimerkiksi typen oksidit ja häkä, joka yhdessä hengitettävien hiukkasten (PM10) kanssa kuvaa myös yleistä ilmanlaatua. Metalleista sääntelyn piirissä ovat nikkeli ja kadmium, joille yhdessä arseenin ja bentso(a)pyreenin kanssa tuli vuonna 2007 voimaan EU:n tavoitearvot. Näiden syöpävaarallisten aineiden seurantarve (annettu tavoitearvo ylittyy tai on vaarassa ylittyä) on selvitettävä ja tarvittavat toimenpiteet käynnistettävä vuoteen 2012 mennessä. Joillakin teollisuuspaikkakunnilla, kuten Harjavallassa, on seurattu ulkoilman hiukkasten metallipitoisuuksia.

### **Bioindikaattoritutkimukset**

Suomessa ensimmäiset indikaattoriorganismien tutkimukset tehtiin 1960-luvulla Helsingissä, Turussa ja Tampereella. Satakunnassa ensimmäinen bioindikaattoritutkimus tehtiin vuosina 1970-71 Harjavallassa ja sen lähiympäristössä. 1970- ja 1980-luvuilla tehtiin kartoitusten ohessa menetelmäkehitystä, jonka tuloksena vuonna 1990 Suomessa vahvistettiin ensimmäinen bioindikaattorimenetelmän standardi, jäkäläkartoitus (SFS 5670). Standardin mukaisesta jäkäläaineistosta voidaan laskea ilmanpuhtausindeksi (IAP). Samana vuonna standardoitiin metsäsammalnäytteiden ottaminen ja esikäsittely, lähinnä metallien leviämisen ja kuormituksen kartoitukseen. Myös havupuista neulasnäytteiden ottaminen kokonaisrikkipitoisuuden tutkimiseen varten standardoitiin vuonna 1990.

Vuonna 1994 standardoitiin neulasten kokonaisrikin analyysimenetelmät, joilla kartoitetaan etenkin rikin ja typen leviämistä ja kuormitusta. Vuonna 1994 standardoitiin myös sammalpallomenetelmä (SFS 5794), jossa happopestystä rahkasammalesta tehtyjä palloja pidetään maastossa muutaman kuukauden ajan. Altistusajan jälkeen niistä analysoidaan epäpuhtauksien, lähinnä metallien kertymät.

Lisäksi ilmanlaadun bioindikaattoritutkimuksissa tutkitaan usein havupuiden latvusten neulaskatoa ja muita metsäpuiden terveydentilaa kuvaavia tunnuksia, mutta näitä menetelmiä ei ole toistaiseksi standardoitu ja niihin vaikuttavat usein monet luontaiset tekijät enemmän kuin ilman saasteet. Bioindikaattoritutkimuksissa seurataan usein myös maaperän happamoitumista humusnäytteistä määritettävien kemiallisten analyysien avulla (Jussila ym. 1999).

Harjavallassa ja sen ympäristössä sammalpallotutkimuksia on tehty vuosina 1982, 1997 ja 2002. Laajempi bioindikaattoritutkimus (sammalpallot, jäkäläkartoitus, neulas-, humus- ja metsäsammalnäytteet) Porin tai Harjavallan ympäristössä on toteutettu vuosina 1990-91, 1992-93, 1996-97 ja 2001-02.

## **Perustelut**

Tässä työssä Harjavallan kohteen terveystarkkailun arviointiin sisältyvässä altistuksen arvioinnissa käytettiin mitattuja ilmapitoisuuksia, koska hiukkasten tai metallien leviämismalleja ei ole tehty Harjavallan kohteesta. Standardoiduin menetelmin mitattuja pitoisuuksia on saatavilla suhteellisen pitkältä (yli 15 vuotta) ajalta. Pitoisuustietojen edustavuutta väestön altistumisen ja altistumisen alueellisen jakautumisen arvioinnissa heikentää se, että mittausaineistoa on lähinnä vain yhdestä, lähellä Harjavallan teollisuusaluetta sijaitsevasta pisteestä.

Harjavallan teollisuuskohteen vaikutusalue on jaettu altistumisvyöhykkeisiin altistumisen arviointia ja vertailevaa epidemiologista tutkimusta varten. Vyöhykkeiden rajauksessa on käytetty bioindikaattoritutkimuksia (IAP-kartat) ja humuksen metallipitoisuusinventointeja, jotka on pääosin tehty 1990-luvulla ja 2000-luvun alussa.

## **Katso myös**

<http://www.fmi.fi/ilmanlaatu/>

[http://atmosphericdispersion.wikia.com/wiki/Main\\_Page](http://atmosphericdispersion.wikia.com/wiki/Main_Page)

## **Kirjallisuus**

Jussila I, Joensuu E, Laihonon P. Ilman laadun bioindikaattoriseuranta metsäympäristössä. Ympäristöministeriö 1999, Ympäristöopas 59, 57 s.

Kangas L. Rikki- ja typpiyhdisteiden pitoisuudet Suomessa - malli- ja mittaustulosten vertailu. Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, Teknillisen fysiikan ja matematiikan laitos, Teknillisen fysiikan koulutusohjelma. 8.6.1999, 70 s.

Kartastenpää R, Pohjola V, Walden J, Salmi T, Saari H. Ilmanlaadun mittaushje, versio 1.0. Ilmatieteen laitos, Ilmanlaadun tutkimus. Helsinki 26.4.2004.

# 14. Maaperän metallipitoisuuden arviointi

*Marja Liisa Räisänen & Maria Nikkarinen, Geologian tutkimuskeskus*

## Yhteenveto

Metallien riskinarviointihankkeissa tukeudutaan joko kohteesta aiemmin tuotettuun maaperän pitoisuustietoon tai hankkeen yhteydessä mitattuun tietoon. Metallipitoisuuden määrittäminen on paljon. Tässä yhteydessä kuvataan, mitkä menetelmät ovat käyttökelpoisimmat metallien riskinarvioinnissa. Kuparin, koboltin, nikkelin ja sinkin kokonaispitoisuudet maaperässä eivät ole riittävät riskinarviointiin, sillä keskeistä on pystyä arvioimaan metallien liukenevuutta ja kulkeutumista maaperässä. Maaperän liukoisen liikkuvan metallin määrää voidaan arvioida vaihtoehtoisesti joko analysoimalla maanäytteitä heikkouutoilla tai tehdä arvio laskennallisesti kokonaispitoisuudesta. Tässä yhteydessä kuvataan yleiset heikkouuttomenetelmät ja perustellaan miksi niiden käyttöä suositetaan esimerkkikohteissa tehdyissä riskinarvioinneissa.

Mitattu tieto ei korvaa tarvetta laskennallisen mallinnuksen kehittämiseen. Riskien hallinnassa tarvitaan tulevaisuuden ennustamista muuttuvissa olosuhteissa. Tällöin pitäisi laskennallisesti pystyä tarkastelemaan seurauksia, jos toiminnassa tai olosuhteissa tapahtuu muutoksia. Kansainvälisiä laskennallisia malleja on kehitetty. Puutteena tällä hetkellä on, että ne perustuvat ilmastollisesti ja geologisesti erilaisten olosuhteiden lähtötietoihin ja niiden käyttökelpoisuutta ja soveltuvuutta Suomen olosuhteisiin ei ole riittävästi selvitetty. Perusteluosassa kuvataan Pohjois-Euroopan näkökulmasta maaperän olosuhdetekijöitä, jotka vaikuttavat metallien pidättyvyyteen ja liukenevuuteen maaperässä. Jatkotutkimustarpeena nähdään keskeisten Suomen olosuhteita kuvaavien tunnuslukujen tuottaminen ja sisällyttäminen riittävällä tarkkuudella mallinnuksen laskentakaavoihin.

## Tarkoitus

Maaperän metallipitoisuuteen tietyssä kohteessa vaikuttaa kohteen maalaji, taustapitoisuus sekä ilman, veden ja maaperän kautta tapahtunut ihmistoiminnan kuormitus. Osa kokonaismetallikertymästä on maaperässä pysyvässä, heikosti kulkeutuvassa muodossa ja osa on liikkuvassa, liukoisessa tai heikosti sitoutuneessa muodossa. Riskinarvioinnissa merkityksellisintä on liikkuvan, eliöstölle saatavan metallipitoisuuden arviointi. Tässä osiossa kuvataan kokonaispitoisuuden ja liukoisen pitoisuuden määrittäminen ja liukoisuutta sääteleviä tekijöitä.

## Työvaiheen sisältö

Kuvata riskinarviointiin sopivat maaperän metallipitoisuuden määrittäminen

- kokonaispitoisuuden analysointi
- heikosti sitoutuneet (helppoliukoisen) pitoisuuden analysointi
- pohdintaa helppoliukoisen ja biosaatavan pitoisuuden laskennallisesta arvioinnista

## Menettelytapa

Kohteellisessa riskinarvioinnissa minimiehtona voidaan pitää, että maaperän metallien kokonaispitoisuustieto perustuu mittaustulokseen. Maaperäpitoisuuksien arviointi yksinomaan ilmalaskeumatietojen perusteella mallintamalla sisältää liian paljon tuntemattomia muuttujia ja on liian karkea edes suuntaa-antavan arvion tekemiseen.

## Kokonaispitoisuuden analysointi

Maaperän kuparin, nikkelin, koboltin ja sinkin kokonaispitoisuudet määritetään yleisimmin alle 2 mm raekokofraktiosta happoutusta. Yleisin kivennäismaille käytetty uuttomenetelmä on kuningasvesiliuotus. Menetelmä perustuu ISO 11466 – standardiin. Kuningasvesi uuttaa suurimmaksi osaksi sulfideihin, trioktaedrisiin kiilteisiin (esim. biotiittiin), savimineraaleihin, suolamineraaleihin ja sekundäärisaostumiin sitoutuneet alkuaineet (Dolezal et al. 1968, Niskavaara 1995). Metallien osalta kuningasvesiliuotuksen voidaan katsoa kuvastavan maaperän kokonaispitoisuutta riittävän hyvin. Runsaasti eloperäistä ainesta sisältäville näytteille suosituin kokonaispitoisuuden määrittämisessä käytetty hajotusmenetelmä on mikroaaltouunitehosteinen typpihappoutto (US EPA 3051). Happohajotuksen jälkeen metallien mittaaminen uutteesta tehdään tavallisimmin ICP-AES tai ICP-MS laitteella. Viimeksi mainitulla laitteella pystytään määrittämään luotettavasti pieniä pitoisuuksia.

Satakunnan alueen taustapitoisuuskartoituksen (Kuusisto et al. 2007) yhteydessä tehtiin metallien pitoisuusvertailu käyttäen kuningasvesi- ja typpihappouttoa. Nikkelin, kuparin, sinkin ja koboltin pinta- ja pohjamaan kuningasvesi- ja typpihappoutto vastasivat hyvin toisiaan. Kaikille metalleille korrelaatiokerroin oli yli 0,97. (J. Jarva 2007.)

Kokonaispitoisuuksien vertailu ja päätelmät on tarkoituksenmukaista tehdä saman maakerroksen, maalajin ja yhtenevän määritysmenetelmän kesken. Pilaantuneen maan asetuksen kynnys ja ohjearvot perustuvat alle 2 mm fraktioon ja kuningasvesiuuttoon.

## Helppoliukoisen metallipitoisuuden analysointi

Yleisesti käytetty menetelmä maan pintanäytteille on laimea bariumkloridiuutto 0,1 M BaCl<sub>2</sub> + EDTA. Menetelmää käytetään humusnäytteille liuottamaan partikkelien pintaan fysikaalisesti adsorboituneita ioneja. Metsäntutkimuslaitoksen käyttämä menetelmä on 0,1 M BaCl<sub>2</sub> + EDTA (7,5 g humus/150 ml). Toinen kansainvälisesti yleisesti käytetty heikkouuttomenetelmä on 1 M ammoniumasetaattiuutto pH 4,5, missä kiinteä näyte: uuttoluossuhde on joko 1:5 tai 1:10. MTT:n seurannoissa käyttämä menetelmä peltomaille on ammoniumasetaattiuutto pH 4,65 + EDTA. Uutossa liukenevat näytetyypin mukaan vaihdellen sekä fysikaalisesti, että kemiallisesti maarakeiden pintaan adsorboituneet ionit, liukoiset suolat, karbonaatit ja puolikiteiset raudan, alumiinin ja mangaanin sekä muiden metallien hydroksidisaostumat (Dolezal et al. 1968, Dold 2001, Räisänen 1997).

Suosittelavaa kohteellisessa ihmisten ja eliöiden metalleille altistumisen ja vaikutusten arvioinnissa on käyttää heikkouutolla saatua maaperän metallipitoisuutta kokonaispitoisuuden sijasta, jos mittaustulokset on käytettävissä tai mahdollista hankkia.

## Helppoliukoisen pitoisuuden arviointi laskennallisesti

Jotta riskejä voidaan ennustaa muuttuvissa olosuhteissa, on tarve kehittää syy-seuraussuhteisiin

perustuvia laskentakaavioita liukoisen metallipitoisuuden arviointiin. Kansainvälisesti kahdenlaisia malleja on kehitetty 1) jakautumismallit, jotka ennustavat metallien heikosti sitoutuneen ja kokonaispitoisuuden keskinäistä jakautumista maaperässä ja 2) adsorptiomallit, jotka arvioivat saatavan pitoisuuden huomioiden tekijöitä, jotka vaikuttavat adsorptioon (Impellitteri et al. 2003). Lisäksi on olemassa metallien sitoutumista kuvaavia mekanistisia malleja.

Suomesta taustapitoisuusnäytteille on laskettu metallin helppoliukoisen pitoisuuden osuutta kokonaispitoisuudesta. Porvoon taajamakartoituksessa havaittiin, että pintamaan ammonium-asetaatiliukoinen kuparin osuus kokonaispitoisuudesta oli hiekka/soramailla keskimäärin 1%, moreenimailla 2 % ja savimailla 3 %. Nikkelin keskimääräinen liukoinen osuus oli alle 1 % hiekka/sora ja moreenimailla ja 2,5 % savimailla. Sinkin saatavuuden havaittiin kaikissa maalajeissa olevan 1,5 % luokkaa. (Tarvainen et al. 2003).

Toistaiseksi riittävää mittaustietoa teollisuusympäristöistä mallien kehittämiseen Suomesta ei ole. Pilaantuneilla alueilla liukoisuusprosenttien vaihteluväli on suuri ja keskimääräisten liukoisuusprosenttien käyttö voi olla harhaanjohtavaa. Liukoisuuteen vaikuttavien muiden muuttujien keskimääräisiä maaperän arvoja ei ole suositeltavaa käyttää kohteellisessa riskinarvioinnissa, vaikka alueelliseen tarkasteluun keskimääräisten lukujen tarkkuus onkin riittävä. Liukoisen metallin esiintymiseen maassa vaikuttaa ratkaisevasti myös missä muodossa metallipitoinen päästö kertyy maahan. Esimerkiksi metsähumuksen metallisulfidikertymistä, toisin kuin metallioksidikertymistä, metalleja liukenee alapuolisiin kerroksiin pitkällä ajalla hapettumisreaktioiden kautta. Tätä maa-aineksen biosaatavuuden laskentamallit eivät yleensä huomioi (Smith 1999).

Muulla erilaisiin olosuhteisiin kehitettyjä malleja ei ole testattu Suomen olosuhteissa. Riskinarviointiin käytettävien mallien tulee perustua riittävän kattavaan, Suomen olosuhteissa ja eri maakäyttömuodoissa tuotettuun mittaustietoon.

## **Tuotteen rakenne**

Maaperän metallin analysoitu kokonaispitoisuus ja/tai helposti liikkuva metallipitoisuus antaa riskinarviointiin käyttökelpoisimman tiedon kohteen metallin määrästä mittaussajankohtana. Mittaustulos ei ole vakio vaan muuttuu olosuhteiden esim. maaperän happamuuden tai lämpötilan muuttuessa, vaikka kuormitus ei muuttuisikaan. Mitattu pitoisuus ei myöskään suoraan sovellu liukoisen määrän muutosten ennustamiseen, mikäli olosuhteet muuttuvat.

## **Perustelut**

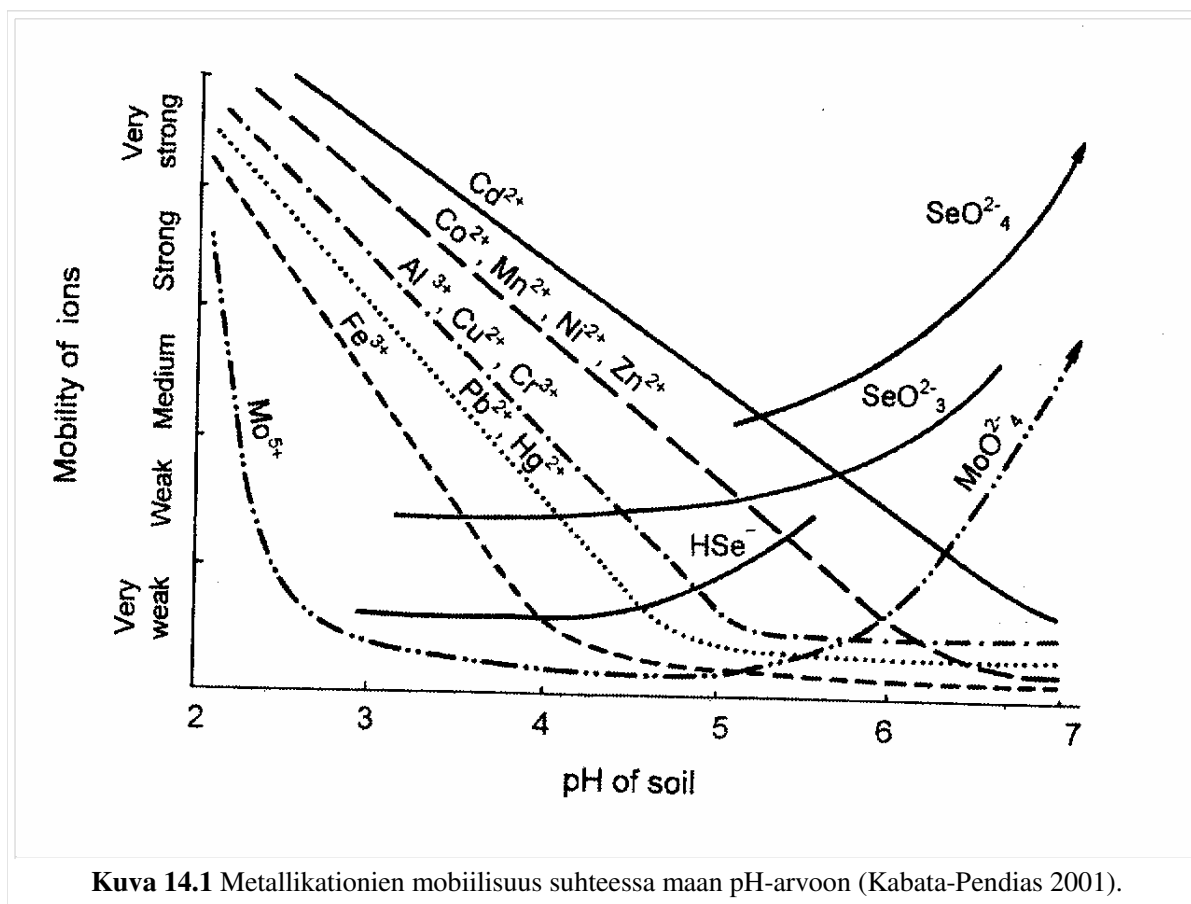
Mitatun pitoisuustiedon käyttöä suosittiin laskennallisen tiedon sijasta kohteellisessa riskinarvioinnissa. Useat tutkimukset ovat osoittaneet, että metallien haitallisuuden ja biokertyvyyden arviointi paranee huomattavasti, jos maaperästä eliöstön käytettävissä olevat metallit voidaan arvioida mittaamalla maaperänäytteitä käyttäen heikkouuttoja (Nahmani et al. 2007). Eri kemiallisten prosessien mallinnus maaperän heterogeenisessä matriisissa ja kohteiden vaihtelevissa olosuhteissa aiheuttaa suurta epävarmuutta laskennalliseen tulokseen.

Olosuhdetekijät vaihtelevat huomattavasti arvioitavan kohteen sisällä ja kohteiden välillä. Jotta saatavan metallipitoisuuden laskennallisessa arvioinnissa päästäisiin riittävän luotettavaan tulokseen, pitäisi nämä tekijät ja niiden vaihtelu kohteessa tuntea. Maaperän monimuotoisuuden ja kompleksisuuden huomioivien laskentamallien kehittäminen vaatii lisää kokeellista tietoa tuekseen.

## Metallien sitoutumista ja liukenemista säätelevät maaperän olosuhdetekijät

### Happamuus (pH)

Maaperän happamuusaste vaikuttaa epäorgaanisten ja orgaanisten maapartikkeleiden pintavaraukseen ja sitä kautta metallien pidättymiseen maahan. Maapartikkeleiden pintavarauks on pH-riippuvainen. Neutraaleissa ja emäksissä oloissa pintavaraukset niin orgaanisilla kuin epäorgaanisilla partikkeleilla ovat negatiivisia, jolloin metallikationit voivat kationinvaihtoreaktioiden kautta pidäytyä niihin. Lievästi happamissa ja happamissa maissa kuten podsolimaannoksissa pintavarauks voi muuttua positiiviseksi tai varaus häviää (Brady & Neil 1996). Pintavarauksen muutos liittyy Al-hydroksidien (tai Fe-hydroksidien) sitoutumiseen orgaanisen aineksen ja savimineraalien negatiivisille varauspaikoille (Gustafsson et al. 2001). Tässä tapauksessa maapartikkeli (esim. savimineraali) menettää täysin metallin sitomiskyvyn tai pintaan sitoutuu vain anioneja (esim. sulfaatteja) ja samalla metallikationien pidättyminen maahan estyy (Karlton et al. 2000). Kuvassa 14.1 on havainnollistettu mm. kuparin, nikkelin ja sinkin liikkuvuutta ja pidättymistä maahan pH-arvojen kasvaessa lähelle neutraalia (kuva 14.1, Kabata-Pentias 2001).



Suomessa metsämaannos on syntynyt podsolisaation kautta, mille on tunnusomaista happamat pintakerrokset (humus, huuhtoutumiskerros) ja happamuuden asteittainen väheneminen pohjamaahan päin. Humus- ja huuhtoutumiskerrosten happamuus mitattuna aktiivi-pH- arvona vaihtelee välillä 3,5-4,5, alapuolisen rikastumiskerroksen 4,0-6,0 ja pohjamaan 5,0-6,5 (Nuotio et al. 1990, Räisänen 1996, Starr et al. 1996). Aktiivi-pH määritetään maanäytteen suolaliuosuutteesta (esim. KCl-uutto) ja se on yleensä 0,5-1 pH-yksikköä alhaisempi kuin vesiuutteesta mitattu pH. Aktiivi-pH-arvoihin vaikuttavat kationin ja anioinin vaihtoreaktioihin liittyvät hydrolysointireaktiot ( $H^+$ - tai  $OH^-$ -ionien vapautuminen).



Peltomaissa Suomen ilmastolle luontainen happamoituminen estetään säännöllisellä kalkitsemisella. Peltomaan pintakerroksen, muokkauskerroksen pH on yleensä yli kuuden. Muokkauskerroksen alapuolisen jankkerroksen ja alla olevan pohjamaan pH vaihtelee lievästi happamasta (pH 5-6) lähes neutraaliin riippuen maalajityypistä ja kalkituksen vaikutuksesta luonnon maan pH-tilaan (Mäkelä-Kurtto, 2007).

Happamat podsolimaannokset ovat tyypillisiä vain Pohjois-Euroopan metsämaille (jäätikösyntyiset, hiekkavaltaiset maalajit) ja muualla Euroopassa hiekkavaltaisille metsämaille ja ei-kalkkipitoisten vuoristoalueiden metsämaille.

### **Kationinvaihtokapasiteetti (CEC)**

Kationinvaihtokapasiteetti mittaa maa-aineksen kykyä varastoida ravinne- tai hivenmetallikationeja. Kationinvaihtokyky on niillä mineraaleilla ja orgaanisella aineksella, joilla on negatiivinen pintavarauus. Kationinvaihtokykyisimpiä mineraaleja ovat varsinaiset savimineraalit kuten vermikuliitti ja smektiittiryhmän mineraalit. Eloperäisillä yhdisteillä kationinvaihtokyky liittyy yleensä orgaanisten happojen COOH-ryhmään. Kationinvaihto-ominaisuus on pH-riippuvainen. Siihen vaikuttaa myös mineraalien rapautumisaste ja orgaanisen aineksen hajoaminen ja siinä syntyvät yhdisteet. Suomen podsolimaissa mineraalien rapautumisaste on pieni (Righi et al. 1997). Savimineraaleina on heikon kationinvaihtokapasiteetin omaavia seoshilamineraaleja (kiille-vermikuliitti, vermikulitti-smektiitti, kloriitti, kaoliniitti), joiden pidätyskapasiteettia heikentää maannoksen ikääntyessä Al-hydroksidien sitoutuminen vaihtopaikoille (Gillot et al. 2001).

Kationinvaihtokapasiteettia arvioidaan mittaamalla maa-aineksesta keskeisten vaihtuvien kationien pitoisuudet, joiden yhteenlaskettu summa kuvaa maan kationinvaihtokapasiteettia (Derome & Lindroos 1998). Toinen menetelmä maan kationinvaihtokapasiteetin määrittämiseksi on vaihtaa maahan sitoutuvat kaikki kationit yhteen esim. magnesiumiin ja mitata sitoutuneen magnesiumin määrä. Kapasiteetin arvioinnissa tunnistetaan usein myös savimineraalityypit ja mitataan orgaanisen aineksen määrä.

### **Mineraalien rapautuvuus ja savimineraalit**

Mineraalien rapautumisessa syntyy savimineraaleja ja saostumamineraaleja. Rapautuminen käynnistyy yleensä mineraalin rakenteessa tapahtuvilla kahden alkuaineen välisellä korvausreaktiolla, jolloin mineraaliin jää negatiivinen varaus. Pitemmälle edenneessä rapautumisessa mineraali hajoaa osittain tai kokonaan ja muodostuu uusi mineraali. Esimerkiksi Suomen podsolimaannoksen pintaosassa kiillemineraali muuntuu rapautumisen kautta ensin seoshilamineraaliksi (kiille-vermikuliitiksi) ja pitemmälle ikääntyneessä maannoksessa varsinaiseksi savimineraaliksi (vermikuliitiksi tai smektiitiksi) (Righi et al. 1997). Rapautumisreaktiossa vapautuvat alumiini, pii ja rauta saostuvat ja muodostavat joko puolikiteisiä tai kiteisiä saostumamineraaleja (Karlton et al. 2000). Rapautumisasteen mittana pidetään syntyvien rapautumistuotteiden kuten savimineraalien ja saostumien määrää ja siihen liittyen rapautuvan mineraalin pitoisuuden vähenemistä (Melkerud et al. 2000). Rapautuminen vaikuttaa maa-aineksen kationinvaihtokykyyn (yleisemmin pidätyskykyyn), happamuuteen, ominaispinta-alaan ja huokoisuuteen. Viime mainitut ominaisuudet vaikuttavat mm. maan veden sitomiskykyyn.

Suomessa ei ole kattavasti tutkittu missä määrin teollisuuden päästöt ovat vaikuttaneet mineraalien rapautumiseen. Yleisesti happamoitumisen lisääntyminen muuttaa savimineraalien rakennetta, mikä ilmenee niiden kationinvaihtokykyyn heikkenemisenä. Tämä on seurausta alumiinisaostumien

liukenemisestä ja sen myötä alumiinihydroksidien sitoutumisesta kationivaihtopaikoille (Räisänen 1996, Räisänen & Tauriainen 2001). Silikaattisten mineraalien rapautumisen kasvu ja uusien savimineraalien synty happamoitumisen voimistuessa on epätodennäköisestä pohjoisen ilmasto-oloissa (Melkerud et al. 2000).

### **Orgaanisen aineksen määrä**

Orgaaninen aines koostuu maaeliöstön kuolleista jäännöksistä ja hajoamistuotteista. Hajoamistuotteista keskeisiä ovat syntyvät orgaaniset hapot (mm humus- ja fulvohapot), jotka käynnistävät mineraalien rapautumisen. Toinen tärkeä tehtävä orgaanisilla happoyhdisteillä on kyky muodostaa komplekseja tai kelatoida metalleja itseensä (Lundström et al. 2000). Orgaanisen aineksen kationinvaihtokyky ja myös kompleksin muodostusominaisuus on pH-riippuvainen (Kabata-Pendias 2001). Nikkelin, kuparin ja sinkin ja muiden hivenmetallien pidättymistä orgaaniseen ainekseen voivat estää kilpailevat kationit, esim.  $\text{Ca}^{2+}$ -ionin runsaus emäksisissä maissa tai alumiini- ja rautahydroksidien runsaus happamissa tai lievästi happamissa maissa (Kabata-Pendias 2001, Tipping 2005, Derome 2000 ja Rausch et al. 2005). Harjavallan kohteessa metallien kompleksoitumista orgaaniseen ainekseen esti osittain rautasaostumien (metsämaa) ja protonien runsaus. Lisäksi Deromen ja Niemisen (1998) mukaan kupari sitoutui pysyvämmiin kuin nikkeli metsämaan humuskerrokseen. Tutkimuksessa ei kuitenkaan erotettu tarkemmin kuparin, nikkelin ja raudan niukkaliukoisia esiintymismuotoja, esim. esiintymistä sulfidisina pölypartikkeleina. Osa oletetusta niukkaliukoisesta kuparista voi olla kuparisulfidina, joka hapettuu huomattavasti hitaammin kuin nikkelpitoiset sulfidimineraalit.

Metallipölypartikkelien runsaus voi osaltaan hidastaa tai täysin estää orgaanisen aineksen hajoamista ja siten vähentää metalleja kompleksoitumista orgaanisiin yhdisteisiin (Derome 2000). Viventsova et al. (2005) mukaan vaurioituneilla alueilla orgaanisen tuoton väheneminen heikentää ratkaisevasti metallien adsorboitumista ja jo syntyneiden Me-kompleksien pysyvyyttä, mikä voi edistää metallien kulkeutumista pintakerroksesta alas.

### **Ikääntymisen vaikutus metallien pidättymiseen vaikealiukoiseen muotoon**

Ikääntymisen vaikutusta metallien liukenemis- ja pidättymisominaisuuksiin on tutkittu Suomen oloissa vähän. Voidaan kuitenkin perustellusti olettaa, että rapautumisasteen kasvaessa syntyvät rauta- ja alumiinisaostumat voivat pidättää metalleja tai metallit voivat osin keraaostua joko raudan tai alumiinin kanssa muodostaen niukkaliukoisia yhdisteitä (korvautuminen kiderakenteeseen). Maaperässä tapahtuvat diffuusio-, saostumis- ja okklusioprosessit vähentävät myös metallien saatavuutta ikääntymisen myötä. (McLaughlin, 2001). Toisaalta podsolimaannoksen ikääntymisen on havaittu vähentävän mineraalimaan kationinvaihtokapasiteettia (Gillot et al. 2001). Täten orgaanisen aineksen määrä metallien pidättäjänä korostuu.

Maaperän pintaan (orgaaniseen kerrokseen) kertyvän kiintopölyn muuttumista ikääntymisen kautta säätelee ennen kaikkea metallin olomuoto. Jos metalli on sulfideina hapellisessa ympäristössä, metallin liukeneminen on pitkäaikaisreaktio. Kuparisulfidit hapettuvat hitaammin kuin nikkelisulfidit. Rautasulfidien hapettumisreaktiot ovat käynnistäjiä (alla reaktioyhtälö). Metallisulfideja sisältävään pölyyn liittyy hapettumisriski ja sen myötä happamoitumisriski yhdistettynä potentiaalisesti toksisten metallien liukenemiseen.

$\text{FeS}_2(\text{s}) + 7/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$  (Nordstrom & Alpers 1999). (s= kiinteä, g = kaasu, l = neste, aq= veteen liuenneena),

Metallioksidina piipuista laskeutuva kiintopöly rapautuu hitaasti, jos ollenkaan. Prosessissa syntyneen materiaalin mikrorakenne vaikuttaa myös oleellisesti pitkällä ajalla tapahtuvaan rapautumiseen. Jos prosessissa syntyy metalliyhdistettä ympäröivä lasifaasi, on metallin liukoisuus vähäistä tämän rakenteellisen tekijän vuoksi. (Makkonen & Tanskanen 2005)

## Jatkotyön haasteet

- Aiemman geokemiallisen kohteellisen vertailukelpoisen tiedon koostaminen ja tilastollisten tarkastelu.
- Täydentävän riskinarviointia palvelevan mittaustiedon tuottaminen.
- Suomen olosuhteisiin soveltuvien maaperän liukoista metallipitoisuutta ennustavien laskentamallien validointi ja kehittäminen.

## Katso myös

Pohjaveden metallikuormituksen arviointi. Osa 2. Harjavallan ja Kokkolan maaperän tila ja kuormitus.

## Kirjallisuus

Brady, N. C. & Neil, R. R. 1996. The nature and properties of soils. 11th Edition. Prentice-Hall International, Inc. New Jersey, 740 p.

Derome, J. 2000. Detoxification and amelioration of heavy-metal contaminated forest soils by means of liming and fertilization. *Environmental Pollution* 107, pp. 79-88.

Derome, J. & Lindroos, A.-J. 1998. Effects of heavy metal contamination on macronutrient availability and acidification parameters in forest soils in the vicinity of the Harjavalta Cu-Ni smelter, SW Finland. *Environmental Pollution* 99, pp. 225-232.

Derome, J. & Nieminen, T. 1998. Metal and macronutrient fluxes in heavy-metal polluted Scots pine ecosystems in SW Finland. *Environmental Pollution* 103, pp. 219-228.

Gillot, F., Righi, D. & Räisänen, M. L. 2001. Layer-charge evaluation of expandable clays from a chronosequence of podzols in Finland using alkylammonium method. *Clay Minerals* 36, pp. 571-584.

Gustafsson, J. P., Berggren, D., Simonsson, M., Zysset, M. & Mulder, J. 2001. Aluminium solubility mechanisms in moderately acid Bs horizons of podzolized soils. *European Journal of Soil Science* 52, pp. 655-665.

Impellitteri, C.A., Saxe, J.K., Cochran, M., Janssen, G.M.C.M. & Allen, H.E. 2003. Predicting the bioavailability of copper and zinc in soil: modeling the partitioning of potentially bioavailable copper and zinc from soil solid to soil solution. *Env. Toxicol. Chem.* 22: 1380-1386.

Jarva, J.; Tarvainen, T.; Kallio, E. 2007. Analytical methods and geochemical baselines in

- Satakunta region, Finland. In: Eighth Finnish Conference of Environmental Sciences, Mikkeli, May 10-11, 2007 : proceedings. Kuopio: University of Kuopio, 50-53.
- Kabata-Pendias, A. 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 413 p.
- Karlton E., Bain, D. C., Gustafsson, J. P., Mannerkoski, H., Murad, E., Wagner, U., Fraser, A. R., McHardy, W. J. & Starr, M. 2000. Surface reactivity of poorly-ordered minerals in podzol B horizons. *Geoderma* 94, pp. 265-288.
- Kuusisto, E. Tarvainen T. Huhta P. 2007. Alkuaineiden taustapitoisuudet eri maalejeissa Satakunnan alueella. Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti S41/1141/2007/11 Espoo 22s.
- Lundström, U.S., van Breemen, N. & Bain, D. 2000. The podzolization process. A review. *Geoderma* 94, 91-107 pp.
- Makkonen, H. & Tanskanen P. 2005. Outokumpu Chrome Oy:n ferrokromikuonan mineralogia ja liukoisuusominaisuudet. Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu, Report 313. 26 s.
- Melkerud, P.-A., Bain D. C., Jongmans, A. G. & Tarvainen, T. 2000. Chemical, mineralogical and morphological characterization of three podzols developed on glaciated deposits in northern Europe. *Geoderma* 94, pp. 125-148.
- Mäkelä-Kurtto, R., Eurola, M. & Laitonen, A. 2007. Monitoring programme of Finnish arable land : Agua regia extractable trace elements in cultivated soils in 1998. Agrifood Research Reports 104: 61 s.
- McLaughlin M., 2001. Bioavailability of metals to terrestrial plants. In: H.E. Allen, Editor, *Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems. Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes and Plants*, SETAC Press, Pensacola, FL (2001), pp. 39–68
- Nahmani, J.& M. E. Hodson, (2007). "A review of studies performed to assess metal uptake by earthworms." *Environmental Pollution* 145(2): 402-424.
- Niskavaara, H. 1995. A comprehensive scheme of analysis for soils, sediments, humus and plant samples using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). In: Geological Survey of Finland, *Current Research 1993-1994*. Geological Survey of Finland. Special Paper 20. Espoo: Geological Survey of Finland, 167-175.
- Nuotio, T., Hyypä, J. & Nylander, E. 1990. Buffering capacity of Finnish soils and its dependence on geological factors in relation to the acidification sensitivity of lakes. In: P. Kauppi. P. Anttila & K. Kenttämies (eds.) *Acidification in Finland*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 271-286 pp.
- Nordstrom, D. K. & Alpers, C. N. 1999. Geochemistry of acid mine waters. In G.S. Plumlee & Logsdon, M. J. (eds.) *The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A Processes, Techniques and Health issues*. *Reviews in Economic geology* 6A, pp. 133-160.
- Rausch, N., Nieminen, T., Ukonmaanaho, L., Le Roux G., Krachler, M., Cheburkin, A. K., Bonani, G. & Shotyck, W. 2005. Comparison of atmospheric deposition of copper, nickel, zinc, and cadmium recorded by Finnish peat cores with monitoring data and emission records. *Environmental Science Technology* 39, pp. 5989-5998.

- Righi, D. Räsänen, M. L. & Gillot, F. 1997. Clay transformations in podzolized tills in central Finland. *Clay Minerals* 32, 531-544.
- Hämäläinen, L. Räsänen, M. L. & Lehto, O. 1997. Effects of pretreatment and partial decomposition techniques on the leachability of elements in podzolized tills. In: Geological Survey of Finland, Current Research 1995-1996. Geological Survey of Finland. Special Paper 23. Espoo: Geological Survey of Finland, 127-136.
- Räsänen, M. L. 1996. Geochemistry of podzolized tills and the implications for aluminium mobility near industrial sites: A study in Kuopio, eastern Finland. *Geological Survey of Finland Bulletin* 387, 72 p.
- Räsänen, M. L. & Tauriainen, S. 2001. The geochemical behaviour of Fe, Al and S in strongly acidified podzols, Otravaara pyrite mine, eastern Finland. *Securing the Future, International Conference on Mining and the Environment Proceedings June 25 – July 1, 2001 Skellefteå, Sweden, volume 2*, 671-680.
- Starr, M., Westman, C. J. & Ala-Reini, J. 1996. The acid buffer capacity of some Finnish forest soils: Results of acid addition laboratory experiments. *Water, Air, and Soil Pollution* 89, pp. 147-157.
- Tarvainen, T., Hatakka, T. Kumpulainen, S., Tanskanen, H., Ojalainen, J. & Kahelin, H. 2003. Alkuaineiden taustapitoisuudet eri maalajeissa Porvoon ympäristössä. 57 s., 1 liites. Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti, S/41/3021/2003/1.
- Tipping, E. 2005. Modelling Al competition from heavy metal binding by dissolved organic matter in soil and surface waters of acid and neutral pH. *Geoderma* 127, pp. 293-304.

# 15. Pintavesiin ja sedimentteihin kertyvän metallin määrän arviointi

*Jari Mäkinen, Geologian tutkimuskeskus*

## **Yhteenveto**

Tässä osiossa esitetään laskentamalli sedimentoituvan ja/tai ei-liukoisen metallin määrän arviointiin. Edelleen kuvataan hydrologisia ja muita tekijöitä, joilla on vaikutusta vesistön metallikuormitukseen. Sedimenttiosan mallit laadittiin GTK:n tai maanmittauslaitoksen aineistojen tai kirjallisuuden perusteella, ja tarkoituksena oli käyttää helposti saatavilla olevia tietoja. Metallien taustapitoisuuksien arviointi pohjautui 94 järven vedenlaatutietoihin, järvisedimenttien koostumustietoihin sekä alueella olevan moreenin koostumustietoihin

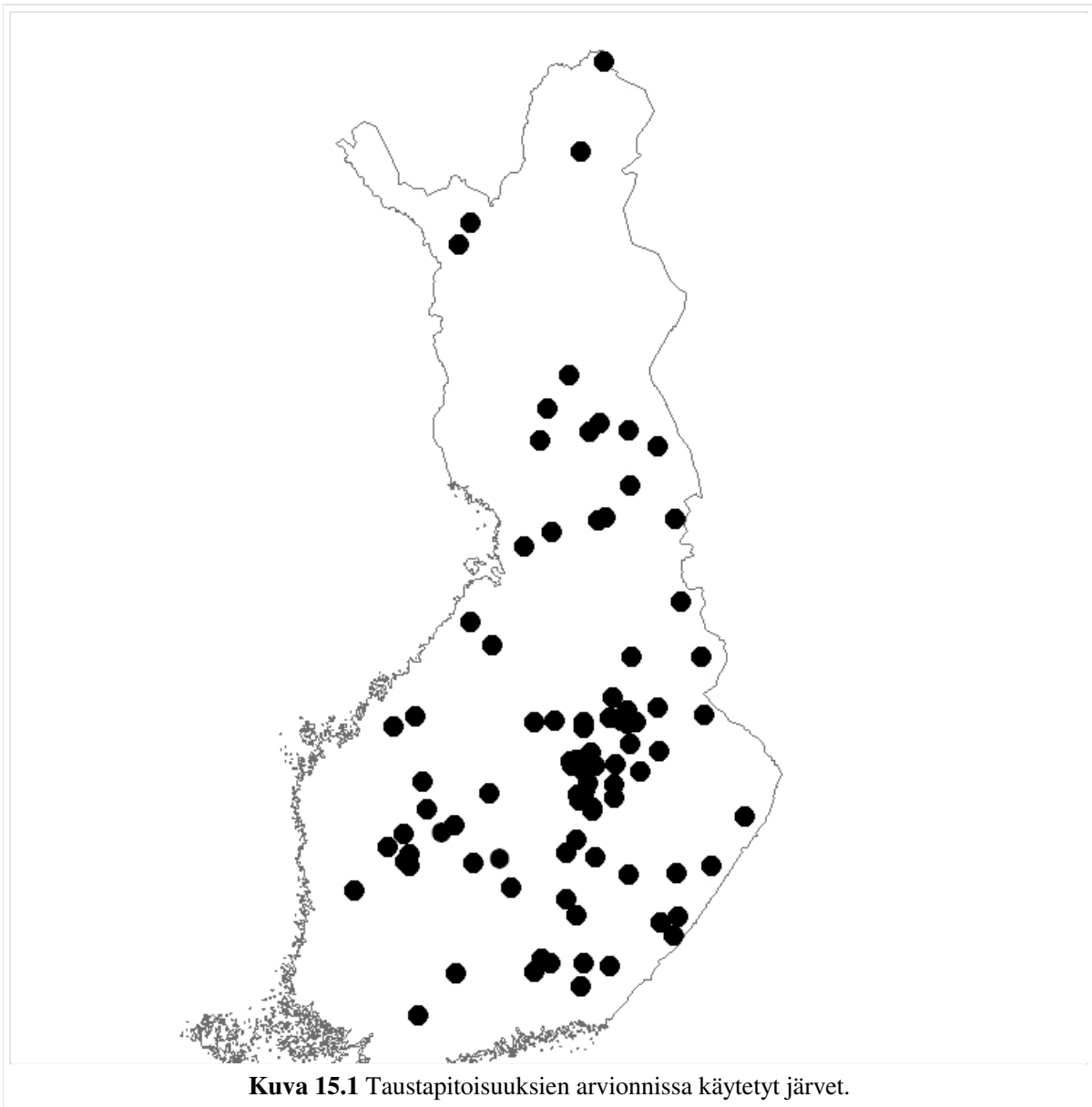
## **Tarkoitus**

Ihmistoiminnasta aiheutuvan metallin (Ni ja Zn) kertymistä järvivedeen ja sedimentteihin arvioidaan vuositasolla. Laskenta suhteutetaan vesimassaan, vesistön sedimentaatiopinta-alaan, sedimentin koostumukseen ja kuiva-aineksen sedimentaationopeuteen. Laskenta suoritetaan ensin veden ja sen jälkeen sedimentin osalta.

## **Työvaiheen sisältö**

### **Pintaveden metallipitoisuuden arviointi**

Metallipitoisuuden arvio vedessä tapahtuu suhteuttamalla metallipäästön määrä (kg) vesitilavuuteen ja vähentämällä tästä sedimentteihin sitoutuneen metallin määrä vuositasolla. Sedimentoituvan ja/tai ei-liukoisen metallin määrää voi arvioida vedessä olevan partikkeliaineksen (SPM) avulla tai vertaamalla kohteen hydrologisia tietoja tässä raportissa esitettyihin tuloksiin. Jäljelle jäänyt osa edustaa vedessä olevaa metallin määrää.



**Kuva 15.1** Taustapitoisuuksien arvioinnissa käytetyt järvet.

Partikkelien (SPM, mg/l) määrä saadaan joko mittaustuloksista tai se voidaan arvioida laskemalla (Johansson et al. 2001)

$$\log(\text{SPM}) = 1.148 \cdot \log(\text{TP}) + 0.137 \cdot \text{pH} - 0.286 \cdot \log(\text{Dr}) - 1.985 \quad (\text{kaava 15.1})$$

- SPM = partikkelimaisen aineksen pitoisuus vedessä (mg/l)
- TP = kokonais fosforipitoisuus vedessä(μg/l)
- pH = veden pH
- Dr =  $a^{0.5}/Z_m$
- a = järven pinta-ala (km<sup>2</sup>)
- Z<sub>m</sub> = järven keskisyvyys (m)

Partikkeleihin sitoutuneen (PF) metallin määrä suhteessa liukoiseen fraktioon (DF) arvioidaan kaavasta

$$PF = KdSPM / (KdSPM + 1) = 1 - DF \quad (\text{kaava 15.2})$$

- $Kd$  = metallin jakautumiskerroin (Johansson et al. 2001).

Toinen vaihtoehto on päätellä suoraan sedimenttiin sitoutuneen osan määrä, joka karkeasti arvioituna vastaa 20 – 70 % metallin vuosikuormituksesta.

### Sedimentin metallipitoisuuden arviointi

Sedimentin metallipitoisuudet arvioidaan vuosittain sedimentoituvan kuiva-aineksen määrän (Kaava 15.4), sen luontaisten metallipitoisuuksien (Kaavat 15.5 ja 15.6) ja ylimääräisen metallikuormituksen perusteella (kg/a, vrt. ed.). Sedimenttiin sitoutuvan metallin määrä suhteutetaan akkumulaatioalueen pinta-alaan, jonka %-osuus (aA) järven pinta-alasta (km<sup>2</sup>) lasketaan kaavasta

$$aA = 100 - 52 * |(a0.5/Dmax) - 0.2| * (Dmax/3*Dx) * \log_{10}(60.6*Dx/a0.5) - 19.3 \quad (\text{kaava 15.3, Håkansson 1982})$$

- $a$  = järven pinta-ala (km<sup>2</sup>)
- $Dmax$  = järven maksimisyvyys (m)
- järven keskisyvyys (m)

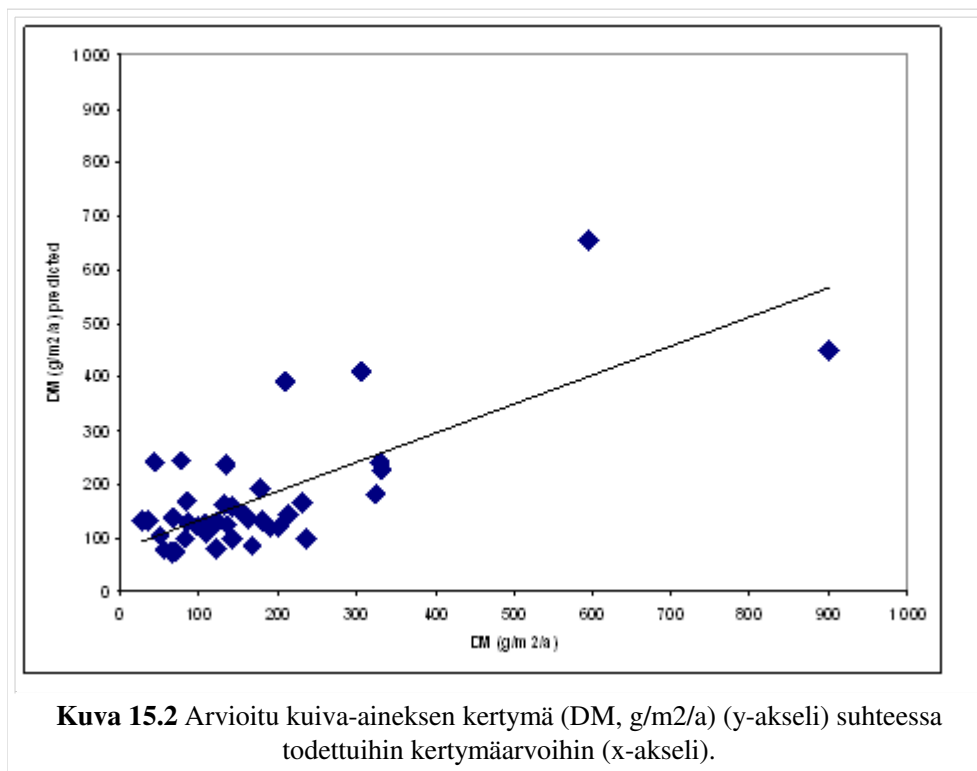
Sedimenttiin kertyvän kuiva-aineksen (silikaatteja, orgaanista ainesta, saostumia) kertymä ja luontainen koostumus vaikuttaa metallin pitoisuuksiin, minkä vuoksi kuiva-aineksen kertymä (DM, g/m<sup>2</sup>/a) laskettiin kaavasta:

$$DM = 14.9 * F - 0.98 * M + 120 \quad (\text{Kaava 4})$$

- $F$  = peltopinta-alan %-osuus valuma-alueesta
- $M$  = suopinta-alan %-osuus valuma-alueesta

Mallin selitysaste on 54 % (Kuva 15.2).



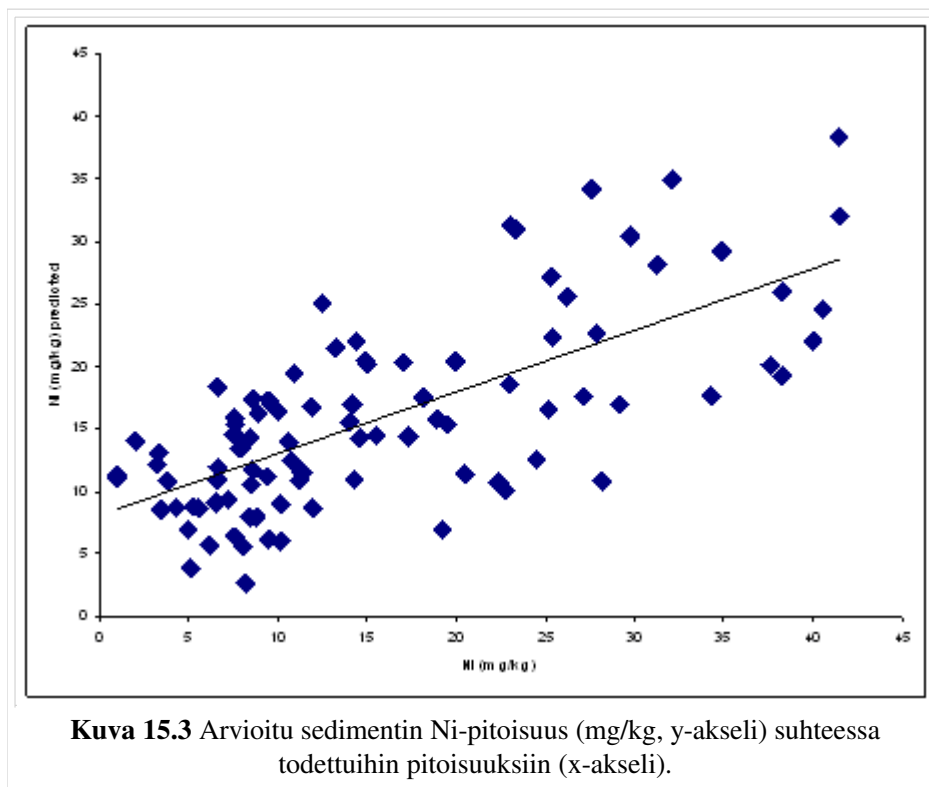


Sedimentin arvioitu Ni-pitoisuus (NiPRED, mg/kg) lasketaan kaavasta:

$$\text{NiPRED} = (0.025 \cdot \text{Alk}) + (0.572 \cdot \text{NiMR}) + (4.56 \cdot \text{PA}) + 2.99 \quad (\text{kaava } 15.5)$$

- Alk = veden alkaliniteetti (μeq/l)
- NiMR = moreenin Ni-pitoisuus (mg/kg)
- PA = järven pinta-ala (log<sub>10</sub>(km<sup>2</sup>)).

Mikäli alkaliniteetti on ilmoitettu yksiköinä mmol/l, muunnetaan se kaavan yksiköiksi (μeq/l) kertomalla se luvulla 2000. Mallin selitysaste on 49 % ja pitoisuustasolla < 15 mg/kg malli yliennustaa ja pitoisuustasolla > 15 mg/kg malli aliennustaa arvioituja pitoisuuksia (Kuva 15.3).

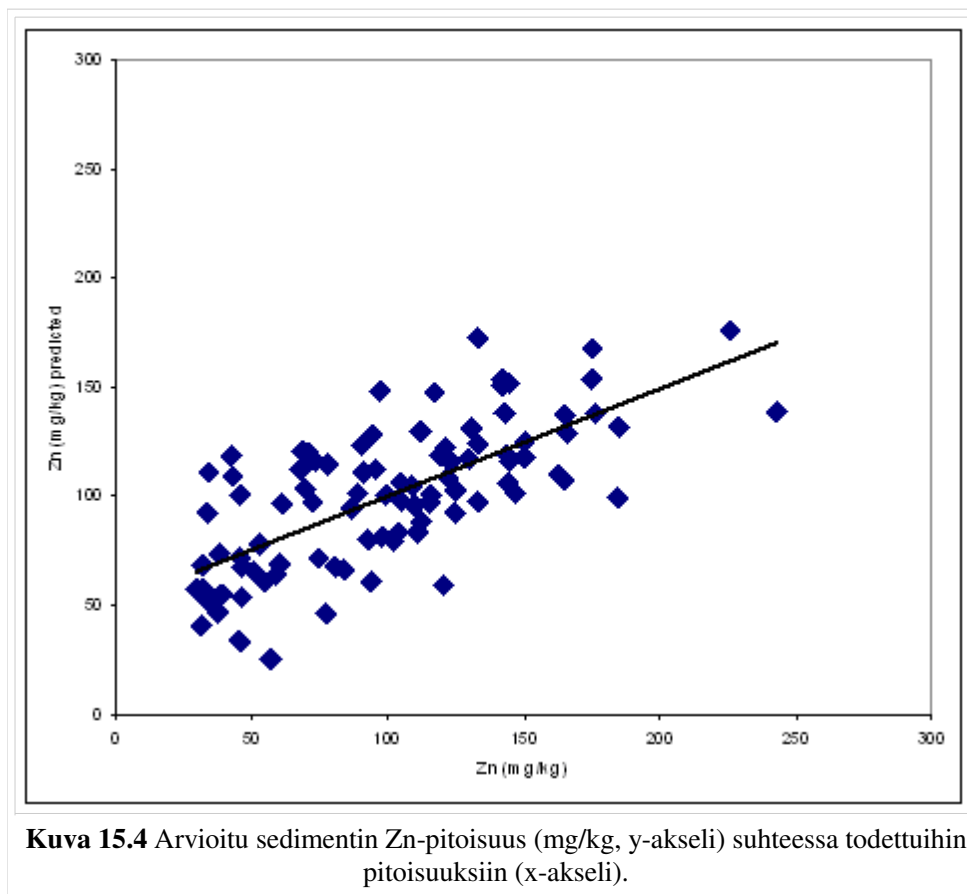


Sedimentin arvioitu Zn-pitoisuus (ZnPRED, mg/kg) lasketaan kaavasta:

$$\text{ZnPRED} = (21.7 \cdot \text{pH}) + (1.22 \cdot \text{ZnMR}) + (27.4 \cdot \text{PA}) - 76.2 \quad (\text{kaava } 15.6)$$

- pH = veden pH
- ZnMR = moreenin Zn-pitoisuus (mg/kg)
- PA = järven pinta-ala ( $\log_{10}(\text{km}^2)$ )

Mallin selitysaste on 49 % ja pitoisuustasolla < 100 mg/kg malli yliennustaa ja pitoisuustasolla > 100 mg/kg malli aliennustaa arvioituja pitoisuuksia (Kuva 15.4).

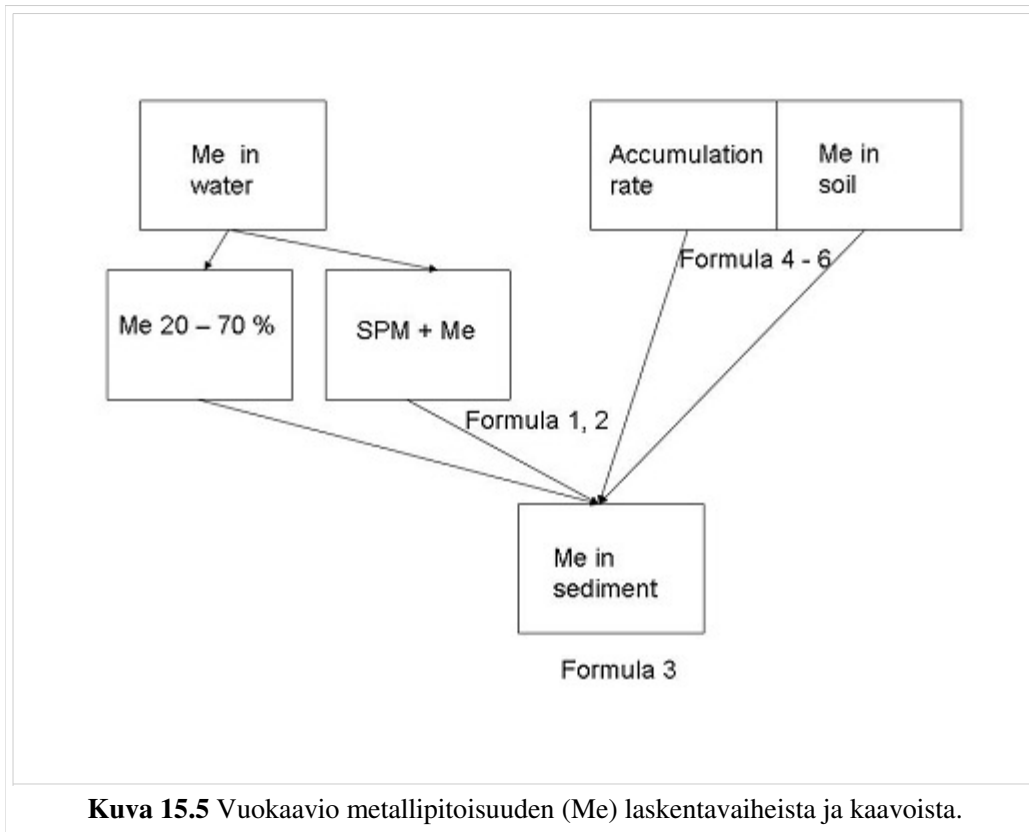


Käyttämällä kaavoista 2 – 4 saatuja arvoja, suhteutetaan ylimääräinen metallikuormitus sedimentin massaansa vuositasolla ( $\text{g/m}^2/\text{a}$ ), jolloin saadaan keskimääräinen metallipitoisuus sedimentissä. Kuvassa 15.5 on esitetty kaavamaisesti pitoisuuksien arviointiin käytettävät vaiheet.

## Perustelut

Ihmistoimintaan liittyvän ylimääräisen metallin oletetaan sekoittuvan koko järiveden tilavuuteen. Tilanne kuitenkin vaihtelee vuodenaikojen ja kerrostuneisuuden mukaan, jolloin metallilla kontaminoituneen veden tilavuus pienenee. Toisaalta jos veden määrä ei ole tiedossa, voidaan metallin pitoisuutta arvioida laimenemiskertoimella (DF), jonka oletusarvo on 10 ( $\text{PEC} = \text{Me}/\text{DF}$ ).

Sedimenttiosan mallit laadittiin GTK:n tai maanmittauslaitoksen aineistojen tai kirjallisuuden perusteella, ja tarkoituksena oli käyttää helposti saatavilla olevia tietoja. Metallien taustapitoisuuksien arviointi pohjautui 94 järven vedenlaatutietoihin, järvisedimenttien koostumustietoihin sekä alueella olevan moreenin koostumustietoihin (Kuva 15.1). Vedenlaatutiedot kerättiin julkaisuista tai SYKE:n keräämistä aineistoista (Kortelainen & Rantakari 2000, Hammar 2004). Sedimentin ja moreenin koostumustiedot kerättiin GTK:n tietokannoista (Salminen 1995, Pajunen 2004, Mäkinen 2005, Mäkinen, julkaisematon aineisto). Mallissa käytettiin vain  $< 50 \text{ km}^2$  kokoisia järviä, koska spatiaalinen yhteys sedimentin ja valuma-alueen moreenin välillä on läheisin pienissä ja keskisuurissa järvissä. Aineistoon kerättiin näytteet, jotka olivat 0 - 20 cm syvyydellä sedimentin pinnasta ja tietojen perusteella jokaiselle järvelle laskettiin Ni- ja Zn-pitoisuuksien mediaaniarvot. Tarkoituksena oli huomioida tämänhetkinen sedimentin koostumus (sedimentin pintaosa) eikä luonnontilaista koostumusta ( $> 20 \text{ cm}$ ), koska riskinarviointi laadittiin vastaamaan nykyolosuhteita.



Sedimentin taustapitoisuuksien arviointiin pyrittiin valitsemaan muuttujia, joiden keskinäinen korrelaatio oli vähäistä. Lisäksi muuttujavalinnassa pyrittiin huomioimaan aineiston saatavuus. Esim. moreenin hienoaineksen metallipitoisuudet on mahdollista arvioida Suomen geokemiallisesta atlaksesta (Koljonen 1992). Ni- ja Zn-malleissa käytettiin muuttujina järven kokoa ja moreenin hienoaineksen Ni- ja Zn-pitoisuutta (Mäkinen 2005, Mäkinen & Pajunen 2005). Vedenlaatutiedoista valittiin vain yksi muuttuja laskentaan koska vedenlaatumuuttujien välillä oli voimakas korrelaatio. Ni:n laskentaan valittiin veden alkaliniteetti ja Zn:n laskentaan veden pH. Taustaselvitysten mukaan alkaliniteetin ja moreenin koostumuksen (ja sitä kautta sedimentin) välillä on tilastollisesti merkitsevä yhteys (Mäkinen et al. 2006). Sitä vastoin veden pH ja sedimentin Zn-pitoisuudet korreloivat merkitsevästi (Mäkinen, julkaisematon aineisto).

Kuiva-aineksen kertymistä arvioitiin GTK:n v. 2005 – 2006 keräämään sedimenttiaineiston pohjalta, joista oli määritetty <sup>137</sup>Cs-aikamerkki (1986). Kuiva-aineksen kertymä laskettiin viimeisen 19 tai 20 v. ajalta ja kertymiä verrattiin eri valuma-alueuuttujiin. Parhaiten kuiva-aineksen kertymä korreloi peltopinta-alan ja suopinta-alan %-osuuksien kanssa valuma-alueelta (kaava 15.4).

Sedimenttiin pidäytyvän ylimääräisen metallin määrää selvitettiin aiempien julkaisujen sekä GTK:n Nuasjärvellä ja Junttiselällä tekemien tutkimusten perusteella. Vertailukohtaksi otettiin Pohjois-Amerikan alueella tehdyt selvitykset metallien kulkeutumisesta ja pidäytymisestä valuma-alue/järvi-systeemissä (Dillon et al. 1982). Tutkimusten kohteina olivat pienet järvet valuma-alueiden yläosassa. Ontarion alueen geologinen ja ekologinen miljöo muistuttaa Suomen olosuhteita, joten tutkimusten katsottiin soveltuvan metallien riskinarviointiin Suomessa. Arviossa käytettiin myös Lake Eriestä tehtyjä selvityksiä (Nriagu et al. 1979).

Nuasjärvestä tehtyjen tutkimusten perusteella kaivokselta tulevasta ylimääräisestä Ni:stä 30 - 70 % arvioitiin pidättyvän sedimenttiin (Mäkinen & Kauppila 2005, Mäkinen et al. In preparation). Arvio riippuu sedimentaatioalueen laajuudesta ja kontaminoituneen sedimentin määrästä. 30 %:n retentio vastaa n. 25 % aluetta Nuasjärven pinta-alasta, joka on > 6m syvyydellä. Mikäli sedimentaatiopinta-alaksi arvioidaan n. 71 % järven kokonaispinta-alasta, saadaan retention määräksi n. 70 %. On kuitenkin huomioitava, että syvyyden pienentyessä (esim < 6 m) kerrostumisnopeus pienenee.

Junttisellä vastaavasti arvioitiin n. 22 % kaivokselta tulleesta Zn:stä sitoutuvan sedimenttiin. Junttisellä kaivokselta peräisin olevan Zn-kuormituksen pidättymistä arvioitiin koko kaivoshistorian aikaisten kuormitustietojen (Airiola et al. 2007, vuoteen 1994) sekä julkaisemattomien kuormitustietojen avulla. Ylimääräiseksi Junttisellä Zn-kuormitukseksi saatiin koko kaivoshistorian aikana n. 86 000 kg. Sedimenttinäytteenoton perusteella arvioitiin, että kaivokselta peräisin olevaa Zn on Junttisellä n. 18 760 kg. Laskennassa arvioitiin, että n. 60 % Junttisellä pinta-alasta on kuuluu sedimentaatiovyöhykkeeseen, jossa Zn-kontaminaatio ulottuu n. 14 cm syvyydelle sedimentin pinnasta. Kontaminoituneen sedimentin Zn-pitoisuudeksi arvioitiin 400 mg/kg ja luonnontilaisen sedimentin Zn-pitoisuudeksi 135 mg/kg. Siten ylimääräinen Zn-pitoisuus Junttisellä sedimentin pintaosassa (0 – 14 cm) on keskimäärin 265 mg/kg. Arvion perusteella n. 22 % kaivokselta peräisin olevasta Zn-kuormituksesta on sitoutunut Junttisellä sedimentteihin. Kuitenkin Cu:n kaivoskuormituksesta on 57 % sitoutunut Junttisellä sedimentteihin.

Lindström & Håkanssonin (2001) mukaan n. 50 % ja 70 % Cu- ja Zn-kuormituksesta sitoutuu sedimentteihin. Ontarion alueella tehtyjen arvioiden mukaan keskimäärin 32 % Ni:stä ja 52 % Zn:stä sitoutuu järvisedimentteihin (Dillon et al. 1982). Lake Eriessä vastaavasti 35 % Zn:stä on pidättynyt sedimentteihin.

Tulosten perusteella pääteltiin, että n. 20 - 70 % ylimääräisestä Ni:stä ja Zn:stä sitoutuu sedimenttiin. Arvioita on kuitenkin suhteutettava veden ominaisuuksiin, sillä pH:n aleneminen pienentää Zn:n pidättymistä sedimenttiin (Lindström & Håkansson 2001, Belzile et al. 2004, Mäkinen, julkaisematon aineisto). Toisaalta taas veden syvyyden ja pinta-alan lisääntyminen (veden viipymä) sekä kuiva -aineksen sedimentaation kasvu lisäävät metallien kertymistä sedimentteihin ja päinvastoin. Veden viipymä Junttisellä on n. 5 viikkoa ja Nuasjärvestä n. 12 viikkoa. Veden pH Nuasjärvellä ja Junttisellä on n. 7, joten happamemmissa vesissä erityisesti Zn:n pidättyminen on arvioitua vähäisempää. Toisaalta taas Junttisellä on sedimentaationopeus kohtalaisen suuri, koska suuri osa läheistä valuma-aluetta on peltoa ja ojitettu.

## **Katso myös**

Veden ja sedimentin välisen metallibudjetin laskentamenetelmiä on käsitelty yksityiskohtaisemmin Lindströmin (2000), Johanssonin (2002) ja Håkansson & Bryhnin (2008 ) tekemissä tutkimuksissa. Lisäksi vesistön metallikuormitukseen kaupunkialueilla vaikuttaa lukuisia tekijöitä, joita voi arvioida Lindströmin (2001) laatimien mallien avulla.

## **Kirjallisuus**

Airiola, S., Sunnari, H., Heikkinen, M-K. & Tolkkinen, M. 2007. Junttisellä kuormittajat. Julkaisussa: Pyhäjärven Junttisellä tila ja kunnostusmahdollisuudet. Marja-Leena Heikkinen ja Tero Väisänen (toim.). Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskuksen raportteja 7 | 2007, 51 – 59.

- Belzile, N., Chen, Y-W., Gunn, J. M. & Dixit, S. S. 2004. Sediment trace metal profiles in lakes of Killarney Park, Canada: from regional to continental influence. *Environmental Pollution* 130, 239 – 248.
- Dillon P. J. , Jeffries D. S. & Scheider W. A., 1982. The use of calibrated lakes and watersheds for estimating atmospheric deposition near a large point source. *Water, Air, & Soil Pollution* 18, 241 – 258.
- Hammar, T. 2004. Pohjois-Savon järvien vedenlaatukartoitus. Pohjois-Savon ympäristökeskuksen moniste 49.
- Håkansson, L. 1982. Bottom dynamics in lakes. *Hydrobiologia* 91, 9 – 22.
- Håkansson, L. & Bryhn, A. C. 2008. A dynamic mass-balance model for phosphorus in lakes with a focus on criteria for applicability and boundary conditions. *Water, Air & Soil Pollution* 187, 119 – 147.
- Johansson, H., 2002. On distribution coefficients in aquatic systems. Comprehensive summaries of Uppsala dissertations from the faculty of science and technology 687. 20p.
- Johansson, H. H., Lindström, M. & Håkansson, L. 2001. On the modelling of the particulate and dissolved fractions of substances in aquatic ecosystems - sedimentological and ecological interactions. *Ecological Modelling* 137, 225 - 240.
- Koljonen, T. 1992. The Geochemical Atlas of Finland. Part 2 : Till. Espoo: Geological Survey of Finland.
- Kortelainen, P. & Rantakari, M. 2000. Lakes and catchments. In: Carbon in Finnish lake sediments. Geological Survey of Finland. Special Paper 29. Espoo: Geological Survey of Finland, 19-23.
- Lindström, M. 2000. Predictive modelling of heavy metals in urban lakes. Comprehensive summaries of Uppsala dissertations from the faculty of science and technology 584. 28 p.
- Lindström M. 2001. Urban land use influences on heavy metal fluxes and surface sediment concentrations of small lakes. *Water, Air and Soil Pollution* 126, 363 – 383.
- Lindström, M. & Håkansson, L. 2001. A model to calculate heavy metal load to lakes dominated by urban runoff and diffuse inflow. *Ecological Modelling* 137, 1 – 21.
- Mäkinen, J. 2005. A comparison of the geochemistry of aquatic sediments and the fine (<63µm) till fraction in Finland. *Geochemistry : exploration, environment, analysis* 5 (2), 159-167.
- Mäkinen, J. & Kauppila, T. 2006. Nuasjärven, Jormasjärven ja Kolmisopen geokemialliset ja paleolimnologiset tutkimukset. *Geologian Tutkimuskeskus, raportti K221/42/2006*.
- Mäkinen, J. & Pajunen, H. 2005. Correlation of carbon with acid-soluble elements in Finnish lake sediments : two opposite composition trends. *Geochemistry : exploration, environment, analysis* 5 (2), 169-181.
- Mäkinen, J., Hammar, T. & Kanninen, A. 2006. Moreenin geokemiallinen koostumus suhteessa vedenlaatuun Pohjois-Savossa. *Vesitalous* 6/2006, 30 – 32.
- Nriagu, J. O., Kemp, A. L. W., Wong, H. K. T. & Harper, N. 1979. Sedimentary record of heavy

metal pollution in Lake Erie. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 247-258.

Pajunen H. 2004. Järvisedimentit kuiva-aineen ja hiilen varastona. Summary: Lake sediments as a store of dry matter and carbon. Geological Survey of Finland. Report of investigation 160. Espoo: Geological Survey of Finland. 308 p. + 1 app

Salminen, R. 1995. Näytteenotto. In: Alueellinen geokemiallinen kartoitus Suomessa vuosina 1982-1994. Geologian tutkimuskeskus. Tutkimusraportti 130. Espoo: Geologian tutkimuskeskus, 11-17.

## 16. Sedimentin metallipitoisuuksien normalisointi toksisuusarvioinnissa

*Jari Mäkinen, Tommi Kauppila, Maria Nikkarinen, Geologian tutkimuskeskus*

Sedimenteissä olevien metallien toksisuutta kuvastaa etupäässä vesiliukoisena esiintyvän metallin määrä. Vaikka sedimentin kokonaismetallipitoisuudet usein eivät korreloi biologisten vaikutusten kanssa, yhteyden on havaittu paranevan, jos pitoisuudet normalisoidaan metalleja sitovien faasien määrän suhteen. Tällaisia metalleja sitovia tekijöitä ovat erityisesti helppoliukoiset sulfidit, eloperäinen aines ja raudan hydroksidit (Chapman et al. 1998). Koska monet metallit sitoutuvat erityisen herkästi sulfideihin, pidetään riskinarvioinnin lähtökohtana usein metallin määrää suhteessa sulfideihin (Di Toro et al. 1990). Mikäli metallia esiintyy sedimentissä enemmän kuin sulfidifaasi pystyy sitä sitomaan, kasvaa todennäköisyys metallin vesiliukoiselle ja toksiselle esiintymiselle.

Metallien ja rikin välisiä määrasuhteita voidaan kuvata AVS/SEM-analyysimenetelmällä, jossa sedimentti uutetaan kylmään 1M HCl-liuokseen (Allen et al. 1993). Menetelmässä mitataan hapolla volatilisoituvan rikin (AVS = acid volatile sulphide) ja samassa yhteydessä uutteeseen liuenneiden metallien (SEM = simultaneously extracted metal) molaariset pitoisuudet. Näyte on periaatteessa toksinen jos SEM/AVS-suhde  $> 1$ . Ylimäärin volatiilia rikkiä sisältävien sedimenttien onkin todettu olevan haitattomia toksisuustesteissä, vaikka lähestymistapa ei ota huomioon esimerkiksi ravinnon mukana pohjaeläinten elimistöön päätyvän sulfidisen metallin vaikutusta. SEM ja AVS edustavat vain osaa happoliukoisesta (HNO<sub>3</sub>, US EPA menetelmä 3051) fraktiosta. Suomesta raportoitujen purosedimenttien  $\sum$ SEM/AVS-arvot ovat välillä 0.867 – 54.7 ( $\sum$ SEM = Cd + Co + Cu + Ni + Pb + Zn, Burton et al. 2007). Metallien sitoutuminen AVS-faasiin pienenee järjestyksessä Cu  $>$  Pb  $>$  Cd  $>$  Zn  $>$  Ni.

Myös erilaisia heikkouuttoja on käytetty sedimenttien metallien toksisen osuuden kuvaamiseen. Mikäli metallien oletetaan sitoutuvan sulfideihin, voidaan SEM/AVS-menetelmää pitää luotettavampana arvioitaessa metallien toksisuutta kuin esimerkiksi NH<sub>4</sub>-Acet-menetelmää, koska em. menetelmä uutaa tehokkaammin metalleja suhteessa rikkiin. NH<sub>4</sub>-Acet-menetelmä ei ole soveltuva Cd:n ja Cu:n riskinarviointiin, koska uuttoteho Cd:n ja Cu:n kohdalla on muihin metalleihin suhteutettuna huomattavan alhainen. NH<sub>4</sub>-Acet-menetelmän käyttöä riskinarvioinnissa tulisi arvioida analyttisten tutkimusten kautta, koska esim. uuttosuhte vaikuttaa merkittävästi metallien ja rikin liukoisuuteen.

Finmerac –projektin yhteydessä tehdyssä erillistutkimuksessa selvitettiin suomalaisten joki- ja järvisedimenttien SEM ja AVS pitoisuuksia. Suomen purosedimenteistä kerättyyn aineistoon (Burton et al. 2007) verrattuna tässä tutkimuksessa mitatut  $\sum$ SEM/AVS-suhteet olivat huomattavasti alhaisempia. Se johtuu todennäköisesti järvisedimenttien suurista S-pitoisuuksista, jolloin metallien toksisuus pienenee.

Eräs SEM/AVS-menetelmän soveltavuuteen vaikuttava tekijä borealisella alueella on metallien, hiilen ja Fe-Mn-oksidifaasin kierto. Lisäksi ei-sulfidiset tekijät määräävät sellaisten metallien saatavuutta, jotka eivät sitoudu helposti sulfidifaasiin. Mäkinen & Pajusen (2005) mukaan hiilen ja Fe-Mn-oksidiin käyttäytyminen vaikuttavat rikin ohella merkittävästi metallien sitoutumiseen järvisedimenteissä. On myös mahdollista, että osa Fe-Mn-oksidiin sitoutuneista metalleista vapautuu SEM/AVS-uutossa, jolloin SEM/AVS-suhde antaa virheellisen kuvan metallien toksisuudesta. Tarkempi arvio SEM/AVS-menetelmän soveltavuudesta Suomen järvisedimenttien



riskinarviointiin edellyttää siten lisäselvityksiä. Työssä tulisi arvioida orgaanisen aineksen Fe-Mn-oksidiin ja sulfidien keskinäistä roolia metallien pidättymisessä ja tarkastella metallipitoisuuksien normalisoimista useamman tekijän suhteen.

## **Kirjallisuus**

Allen, H. E., Fu, G. & Deng, B. 1993. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic systems. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12, 1441 – 1453.

Burton, G. A., Green, A., Baudo, R., Forbes, V., Nguyen, L.T.H., Janssen, C. R., Kukkonen, J., Leppanen, M., Maltby, L., Soares, A., Kapo, K., Smith, P. & Dunning, J. 2007. Characterizing sediment acid volatile sulphide concentrations in European streams. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 26, 1–12.

Chapman, P.M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G. & Allen, H.E. 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 55: 2221-2243.

Di Toro D. M., Mahony, J. D., Hnasen, D. J., Scott, K. J., Hicks, M. B., Mayr, S. M. & Edmont, M. S. 1990. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulphide. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9, 1487 – 1502.

Mäkinen, J. Pajunen, H. 2005. Correlation of carbon with acid-soluble elements in Finnish lake sediments : two opposite composition trends. *Geochemistry : exploration, environment, analysis* 5 (2), 169 – 181.

# 17. Veden kulkeutumisreittien ja metallikuormituksen arviointi maa- ja pohjavedessä

*Arto Hyvönen, Soile Saastamoinen, Maria Nikkarinen & Soile Aatos, Geologian tutkimuskeskus*

## Yhteenveto

Maaperässä olevat haitta-aineet saattavat liueta maaveteen, suotautua pohjaveteen ja kulkeutua edelleen pohjavedessä. Metallien liikkuvuus maaperässä riippuu maaperän kyvystä pidättää metalleja. Metallien esiintymistä maa- ja vesifaasin välillä voidaan kuvata metallien jakaantumiskertoimien (Kd) avulla. Adsorptio- ja desorptioisotermejä (esim. Freundlich ja Langmuir) sekä jakaantumiskertoimia voidaan käyttää maaperään pidättyneen ja maa- tai pohjaveteen liunneen metallipitoisuuden arvioinnissa. Metallien kulkeutumisreittejä maa- ja pohjavedessä voidaan arvioida pohjaveden ja metallien kulkeutumismallinnuksen avulla. Geokemiallisten mallien avulla voidaan arvioida metallien esiintymismuotoja pohjavedessä ja esiintymismuotojen vaihtelua kulkeutumisreiteillä.

Pohjaveden pilaantumisen riskinarviointi on tärkeä osa kohdekohtaista riskinarviointia, jotta haitta-aineiden leviämiskahva pilaantuneen alueen ulkopuolelle saadaan selvitettyä ja mahdolliset kunnostustoimet oikein mitoitettua. Pohjaveden pilaantumiskahva kuvaa mahdollisuutta, että pohjavesimuodostuman haitta-ainepitoisuudet ylittävät hyväksytyin tason esim. kohteen teollisen toiminnan seurauksena. Riskiin vaikuttavat metallien esiintymismuodot sekä liikkuvuus ja pysyvyys maaperässä ja maa- ja pohjavedessä sekä kohteen herkkyys kuormitukselle. Herkkyyteen puolestaan vaikuttavat maaperän vedenjohtavuus ja kyky pidättää metalleja. Maaperän metallien pidätyskyky puolestaan riippuu maaperän pH-arvosta, kationinvaihtokapasiteetista (CEC), Al ja Fe oksihydroksidien pitoisuudesta sekä orgaanisen aineksen (OM) ja saven pitoisuudesta.

Ekologisessa riskinarvioinnissa maaperäeliöstön altistumisen kannalta tärkeää on etenkin maaveden laatu. Terveysriskinarvioinnissa puolestaan pohjaveden laadun arviointi on tärkeää, jos pohjavettä käytetään juomavetenä tai kasteluvetenä.

## Johdanto

Metallit esiintyvät maavedessä sekä pohja- ja pintavesissä liuenneissa muodoissa vapaina metalli-ioneina tai epäorgaanisina komplekseina. Epäorgaaniset ja orgaaniset kolloidit ja suuret polymeerit esiintyvät lähinnä partikkelimuodossa. (Stumm & Morgan 1996.) Fysikaaliset, kemialliset ja biologiset prosessit voivat mobilisoida metalleja maaperästä maaveteen ja sieltä pohja- ja pintavesiin. Liuenneet metallit voivat pidäytyä uudelleen kiinteisiin epäorgaanisiin faaseihin, kuten raudan, alumiinin, kalsiumin tai mangaanin oksihydroksideihin, savimineraaleihin tai orgaaniseen ainekseen. pH, redox-potentiaali ja lämpötila sekä maaperän koostumus (mineralogia, orgaanisen aineen pitoisuus) ja mikrobiologiset prosessit vaikuttavat metallien liukoisuuteen, liikkuvuuteen, saostumiseen ja spesiaatioon. (Siegel 2002.)

Metallipitoisuuden jakaantumista vesi- ja maafaasin välillä voidaan kuvata metallikohtaisten jakaantumiskertoimen (Kd) avulla. Myös adsorptio- ja desorptioisotermejä (esim. Freundlich ja

Lanqmuir) voidaan käyttää maaperään pidättyneen sekä maa- tai pohjaveteen liuenneen metallipitoisuuden arvioinnissa. Veden ja metallien kulkeutumisreittien sekä maa- ja pohjaveden metallikuormituksen arvioinnissa on tärkeää tunnistaa metallien sitoutumiseen ja liukenemiseen sekä liikkuvuuteen maaperässä ja pohjavedessä vaikuttavat prosessit ja tekijät, kuten geologiset ja ilmasto-olosuhteet, maannosvyöhykkeen fysikaalis-kemialliset olosuhteet sekä metallien geokemialliset reaktiot.

Metallien esiintymismuodot vaikuttavat niiden biosaatavuuteen, toksisuuteen sekä liukoisuuteen ja sitoutumiseen muihin yhdisteisiin. Metallien esiintymismuotoihin puolestaan vaikuttavat erityisesti pH, redoxpotentiaali sekä saatavilla olevat kompleksoivat tai saostavat negatiiviset ionit ja liennut orgaaninen aines. Vapaat metalli-ionit ovat kirjallisuuden perusteella huomattavasti komplekseja biosaatavimpia akvaattisille eliöille (mm. Allen & Hansen 1996). Metallien biosaatavuuteen eri organismeille puolestaan vaikuttavat organismien fysikaaliset ja ekologiset ominaisuudet, liukoisten metallien esiintymismuodot vedessä ja veden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet sekä metallien esiintymismuodot maaperässä (Salomons & Förstner 1984).

## Tarkoitus

Työvaiheen tarkoituksena on kuvata ja arvioida tekijöitä, jotka vaikuttavat maa- ja pohjaveden metallipitoisuuksiin ja metallien kulkeutumisreitteihin kyseisessä kohteessa. Tuottaa laadullista ja määrällistä tietoa maa- ja pohjaveden tilasta ja metallipitoisuuksista sekä kulkeutumisreiteistä.

## Työvaiheen sisältö

Työvaiheessa tuotetaan tietoa maa- ja pohjaveden metallikuormituksesta, metallien kulkeutumisreiteistä ja esiintymismuodoista. Maa- ja pohjaveden tilan kuormituksen arvioinnissa arvioidaan maaperään pidättyneiden metallien liukoisuutta pohjaveteen, verrataan maa- ja pohjaveden metallipitoisuuksia taustapitoisuuksiin, arvioidaan metallien esiintymismuotojen vaikutusta metallien biosaatavuuteen, toksisuuteen ja liikkuvuuteen sekä metallien kulkeutumisreittien ja -nopeuksien vaikutusta pohjaveden pilaantumisriskiin.

Tarkastelussa on otettava huomioon:

1. kohteen geologia (maaperän rakenne ja maanpinnan topografia, kallioperän topografia ja ruhjeisuus, haitta-ainepitoisuudet maaperässä, maaperän mineralogia)
2. pohjavesimuodostuma ja sen hydrologia (rakenneselvitykset, maaperän ja kallioperän hydrauliset ominaisuudet, pohjaveden pinnankorkeus, pohjaveden virtausmallinnus)
3. maaveden ja pohjaveden laatu sekä niihin vaikuttavat tekijät (vesinäytteet, kenttämittaukset, veden laatua säätelevät tekijät, maaveden laskennalliset pitoisuudet, metallien esiintymismuotojen geokemiallinen mallinnus)
4. kohteen teollinen toiminta (mm. maankäyttö, päästölähteet sekä -määrät)

## Menettely

Menettely voidaan toteuttaa kolmella tapaa, riippuen kohteesta olevan aineiston määrästä ja laadusta, soveltuvan kirjallisuusaineiston saatavuudesta sekä arviointiin käytettävästä ajasta:

1. Pohjaveden tilan arviointi perustuen mittaushavaintoihin
2. Maaveden ja/tai pohjaveden metallikuormituksen arviointi laskennallisesti
3. Maaveden ja/tai pohjaveden metallikuormituksen, metallien esiintymismuotojen ja kulkeutumisreittien arviointi mallintamalla

### 1) Kuormituksen arviointi perustuen mittaushavaintoihin

Ympäristölupamääräykset Suomessa edellyttävät, että teollisuuskohteissa tehdään pohjaveden tarkkailua, joten useista kohteista on paljon olemassa olevaa pohjaveden laadun tarkkailuaineistoa. Pohjaveden laatua ja pinnankorkeuksia sekä metallien kulkeutumista voidaan selvittää myös hyödyntäen teollisuusalueen lähiympäristön kaivoista, lähteistä tai alueelle asennetuista havaintoputkista saatua aineistoa. Mittaustulosten tarkastelussa on tarpeen arvioida tarkkailukaivojen kunto, tarkoituksenmukainen sijainti ja analyysimenetelmän luotettavuus. Mikäli olemassa olevia havaintopisteitä ei ole riittävästi oikeilla paikoilla tai niistä saatava pitoisuustieto ei ole muuten luotettavaa, tulee alueelle asentaa uusia pohjavesiputkia havaintoverkon täydentämiseksi ja likaantuneen alueen rajaamiseksi. Tarkkailukaivot tulisi asentaa pohjaveden kulkeutumisreittien mukaisesti.

Laadukkaan pohjavesitutkimuksen toteuttamisesta löytyy tietoa esimerkiksi GTK:n pohjavesitutkimusten toimintakäsikirjasta. Tärkeitä tarkasteltavia muuttujia metallipitoisuuksien lisäksi ovat erityisesti pH, happipitoisuus, ja -kylläisyys, alkaliniteetti ja redox-potentiaali, mutta myös DOC sekä metalleja kompleksoivat anionit (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ja kationit (Ca, Mg, Mn, Na, K) ovat tarpeellisia mitata, jos halutaan mallintaa metallien esiintymismuotoja pohjavedessä. Pohjavesinäytteiden tuloksia tulkittaessa on tärkeää tuntea tarkkailukaivojen kunto, kaivon ja siivilöosan syvyys (mitä syvyyttä näyte edustaa). Yleensä metallipitoisuudet analysoidaan suodatetusta näytteestä, jolloin analyysitulokset edustaa metallien liukoista kokonaispitoisuutta. Myös metallipitoisuuksien analysointi suodattamattomasta näytteestä voi olla hyödyllistä silloin, kun halutaan selvittää partikkelimuotoisen metallikuormituksen määrää.

Kohteen pohjavesinäytteiden tuloksia voidaan verrata kohteen tai alueen taustapitoisuuksiin. Valtakunnalliset kaivovesikartoitukset antavat luotettavaa tietoa metallien pitoisuusvaihtelusta Suomen pohjavedessä (Lahermo et al. 2002). Mittaustuloksia tulee tarkastella myös suhteessa talousveden laatuvaatimukseen. Pinta- ja pohjavedelle, jota käytetään talousvetenä, on olemassa omat viranomaisohjeet (Vna 461/2000, 401/2001). Nikkelille talousveden laatuvaatimus on 20 µg/l ja kuparille 2 mg/l. Sinkille ja koboltille kansallista enimmäispitoisuus arvoa ei ole toistaiseksi annettu.

Hyödynnettäessä mittaushavaintoihin perustuvaa pohjaveden kuormitusarvioita ympäristöriskinarvioinnissa, on huomioitava mittaushavaintojen luotettavuus, vertailukelpoisuus ja mittausajankohta. Mittaukset sisältävät sekä vuodenaikais- että vuosien välistä vaihtelua, jotka liittyvät veden laatuun vaikuttavien ympäristöolosuhteiden muutoksiin. Satunnaisvaihtelun merkitys vähenee kun tarkastellaan pitemmän ajan mittaussarjoja.

## 2) Maa- ja pohjaveden kuormituksen arviointi laskennallisesti

Haitta-aineiden pitoisuuksia maa- ja pohjavedessä voidaan arvioida metallikohtaisten jakaantumiskertoimien ( $K_d$ ) avulla, jotka kuvaavat kiinteän faasin ja vesifaasin haitta-ainepitoisuuksien suhdetta (Appelo & Postma 1996). Jos tietyn metallin jakaantumiskerroin tunnetaan kirjallisuuden tai mittauksien pohjalta ja metallin kokonaispitoisuus maaperässä on tunnettu, voidaan metallin pitoisuus maa- tai pohjavedessä arvioida yksinkertaisimmillaan seuraavasti:

$$C_w = C_s / K_d$$

$C_w$  = pitoisuus vesifaasissa (mg/l)

$C_s$  = pitoisuus kiinteässä faasissa (mg/kg)

$K_d$  = metallikohtainen maaperä-vesifaasien jakaantumiskerroin (dm<sup>3</sup>/kg)

Jos jakaantumiskertoimen ja maaperän kokonaismetallipitoisuuden lisäksi tunnetaan maaperän tilavuusvesipitoisuus ja kuivatiheys, voidaan maa- tai pohjaveden pitoisuus laskea seuraavasti (Brand et al. 2007):

$$C_w = C_s / (K_d + (V_w / SD))$$

$V_w$  = maaperän tilavuusvesipitoisuus (dm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)

$SD$  = maaperän kuivatiheys (kg/dm<sup>3</sup>)

Vajovesivyöhykkeessä maaperän huokostilavuudesta vain osa on veden kyllästämää, kun taas pohjavesivyöhykkeessä maaperän huokostilavuus on kokonaan veden täyttämää ja maaperän tilavuusvesipitoisuus vastaa maaperän huokoisuutta.

Etenkin orgaanisilla haitta-aineilla jakaantumiskerroin korreloi voimakkaasti orgaanisen hiilen pitoisuuden kanssa (Appelo & Postma 1996), koska aineet pidättyvät pääasiassa maaperän orgaaniseen ainekseen. Luenneen orgaanisen hiilen pitoisuuden on myös havaittu vaikuttavan, mm. nikkelin jakaantumiskertoimeen (Janssen et al. 1997). Pohja- ja maaveden metallipitoisuuden arvioinnissa voidaan hyödyntää seuraavaa kaavaa, jos arvioinnissa halutaan huomioida myös veden DOC pitoisuus (Naturvårdsverket 2007):

$$C_w = C_s / [K_d + (V_w(1 + K_{DOC} \cdot DOC) + V_a H) / SD]$$

$V_w$  = maaperän tilavuusvesipitoisuus (dm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)

$V_a$  = maaperän ilmapitoisuus kuivatiheys (dm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)

$SD$  = maaperän kuivatiheys (kg/dm<sup>3</sup>)

$DOC$  = liukoisen orgaanisen hiilen pitoisuus vedessä (kg/l)

$K_{DOC}$  = liukoisen orgaanisen hiilen jakaantumiskerroin (l/kg)

$H$  = Henryn vakio

Janssen et al. (1997) mukaan  $K_d$ -arvot vaihtelevat voimakkaasti metallien ja maalajien välillä. He havaitsivat, että pH-arvolla on merkittävin vaikutus Cd, Cr, Zn ja Pb jakaantumiseen kiinteän faasin ja maaveden välillä. Raudan pitoisuus vaikutti merkittävimmin As ja Cu jakaantumiskertoimiin, kun taas Ni osalta merkittävin tekijä oli DOC-pitoisuus. Määritettäessä metallien  $K_d$ -arvoja laboratorio-olosuhteissa tulisi huomioida, että pH-olosuhteet, lämpötila ja maa-ainesliuossuhde vastaisivat mahdollisimman hyvin kenttäolosuhteita.

### 3) Maaveden ja/tai pohjaveden metallikuormituksen ja kulkeutumisreittien arviointi mallintamalla

Pohjaveden ja aineiden kulkeutumisen mallintamisen avulla voidaan ennustaa veden virtausreittejä tai haitta-aineiden pitoisuuksien muutoksia pohjavedessä, mutta myös tunnistaa mallinnettavassa kohteessa merkittävimmin veden ja aineiden kulkeutumiseen vaikuttavat prosessit (Zheng & Bennet 2002). Geokemiallisen mallien avulla voidaan arvioida metallien esiintymismuotoja maa- ja pohjavedessä sekä ennustaa ympäristöolosuhteiden (esim. pH ja redox) muutosten vaikutusta metallien esiintymismuotoihin. Spesiaatio- ja liukoisuusmalleilla voidaan laskea spesiesten pitoisuudet ja aktiivisuudet vesiliuoksessa, jonka alkuainepitoisuudet, lämpötila, pH ja redox-potentiaali on tunnettu. Lisäksi niillä voidaan laskea eri mineraalien kyllästysindeksit (SI) ja niiden avulla arvioida mihin suuntaan reaktiot saattavat kulkea sekä missä muodossa metallit saattavat esiintyä maaperässä tasapainotilassa. Spesiaatio- ja liukoisuusmallit toimivat perustana reaktiotie-malleille ja kytketyille reaktiivisille kulkeutumismalleille. Spesiaatio- ja liukoisuusmalleja voidaan hyödyntää etenkin biosaatavuuden arvioinnissa, sillä joidenkin haitta-aineiden (mm. kromi, arseeni) toksisuus vaihtelee huomattavasti eri spesiesten välillä. Reaktiotiemallinnuksen avulla voidaan simuloida metallien esiintymismuotoja kulkeutumisreittiä pitkin ja arvioida esiintymismuotojen vaihtelua kohteessa. Kytketyissä reaktiivisissa aineiden kulkeutumismalleissa geokemiallisten reaktioiden mallinnus ja veden ja aineiden kulkeutuminen on linkitetty yhteen. Mikä tarkoittaa sitä, että advektiota ja dispersiota kuvaavat osittaisdifferentiaaliyhtälöt ja kemiallista tasapainoa kuvaavat algebralliset yhtälöt on ratkaistu yhdessä. (Zhu & Anderson 2002.)

Pohjaveden virtauksen mallinnuksessa keskeisenä on mallinnettavan kohteen kallionpinnan ja maanpinnan topografian, maaperän kerrosrakenteen sekä maalajien ja niiden hydraulisten ominaisuuksien tunteminen. Lisäksi on tunnettava pohjaveden pinnankorkeudet, havaintoputkien korkeustiedot, vedenottamojen sijainti ja pumppausmäärät sekä ojien ja pintavesien pinnankorkeudet. Mallinnuksessa tarvitaan tietoa myös sääolosuhteista (lämpötila, sadanta, tuulen nopeus, ilman kosteus ja auringon säteily), jotta voidaan laskea maan pintaan imeytyvä vesimäärä tai se voidaan arvioida sadannan ja kirjallisuustietojen perusteella, jos säätiedot eivät ole käytettävissä. Lisäksi on tunnistettava reunaehdot eli alueet, joissa tapahtuu vesien purkautumista tai imeytymistä sekä pohjaveden virtausta estävät tai rajoittavat tekijät (esim. kalliokynnys, tiivis savikerros).

Aineiden kulkeutumisen ja geokemiallisten reaktioiden mallinnuksessa on huomioitava kemialliset, fysikaalis-kemialliset sekä biokemialliset prosessit, jotka vaikuttavat aineiden kulkeutumiseen ja geokemiallisiin reaktioihin. Nämä reaktiot on pystyttävä mallissa kuvaamaan soveltuvilla yhtälöillä ja parametreilla. (Zheng & Bennet 2002.) Tarkastelussa on huomioitava myös alueen pistemäiset tai alueelliset kontaminaatiolähteet suoto-, pinta- ja pohjavesivyöhykkeiden vuorovaikutusalueilla (esim. jätealueiden suotovedet, pilaantuneet lähteet tai kallion rikkonaisuusvyöhykkeet puhtaan pohjavesikerroksen yläpuolella, pilaantuneet lammikot tai ojavedet, jotka ovat yhteydessä pohjavesiin).

Mallinnettavan kohteen ominaisuudet ja mallinnuksen tavoitteet asettavat lähtökohdat mallinnusprosessille. Näiden perusteella voidaan päätellä mitä mallinnusohjelmistoja, matemaattisia yhtälöitä sekä erityisesti lähtöaineistoa kyseisen mallinnuksen toteuttaminen edellyttää. Veden kulkeutumisen mallintamisessa oleellisia yhtälöitä ovat veden virtauksen kuvaukset maaperässä osittain kyllästyneessä ja kyllästyneessä tilassa. Osittain kyllästynyt vyöhyke on tärkeässä asemassa erityisesti aineiden kulkeutumisessa ja geokemiallisissa reaktioissa, sillä osittain kyllästynyt vyöhyke voi sitoa vettä, lämpöä, ravinteita ja metalleja, mutta myös vapauttaa niitä ympäristöön. Geokemiallisessa mallinnuksessa oleellista on tunnistaa geokemialliset reaktiot, jotka vaikuttavat

metallien pidättymiseen ja liukenemiseen maaperä- ja vesifaasin välillä. Jotta mallinnustuloksia voidaan hyödyntää riskinarvioinnissa, on tärkeää arvioida mallien epävarmuutta sekä herkkyyttä eri lähtötietojen ja parametrien vaihtelulle (esim. mittausvirheelle). Lisäksi mallinnustulosten luotettavuuden arvioinnissa on huomioitava lähtötietojen kattavuus ja luotettavuus.

Mallinnukseen tarvittavaa aineistoa voidaan koota kohteessa jo tehdyistä veden laadun ja pinnakorkeuden seurantatutkimuksista, alueen geologisista ja hydrologisista selvityksistä sekä uusien kenttä- ja laboratoriotutkimuksien ja kirjallisuuden avulla. Lisäksi osa parametrien arvoista esim. vedenjohtavuus voidaan määritellä myös kalibroinnin kautta.

## **Perustelut**

Mikäli riittäviä virtaus- ja geokemiallisen mallinnuksen lähtötietoja ei ole käytettävissä, on suositeltavaa perustaa pohja- ja maaveden kuormituksen arviointi pohjaveden tarkkailutuloksiin sekä Kd-arvojen avulla laskettuihin maaveden metallipitoisuuksiin. Jos kohteesta on saatavilla pohjaveden pinnankorkeustietoja, voidaan niiden perusteella karkeasti arvioida pohjaveden virtaussuuntia ja siten metallien kulkeutumisreittejä. Mallinnuksen avulla laskentakaavoihin perustuva pohjaveden tilan arviointi mahdollistaa kuormituksen muutosten tarkastelun muuttuvissa olosuhteissa.

Veden ja aineiden kulkeutumisen mallinnuksen tavoitteena on tukea ekologista ja terveystarkkailu- ja riskinarviointia silloin, kun oletettavasti esiintyy riski metallien liukenemiselle maaperästä ja kulkeutumiselle pilaantuneen alueen ulkopuolelle. Geokemiallista mallinnusta on hyödyllistä käyttää metallikuormituksen laadun arvioinnissa, jos kohteesta on tarpeeksi kattavaa veden laatuaineistoa (pH, redox, lämpötila, eri alkuaineiden pitoisuudet) tai puuttuvat tiedot esim. redox ja lämpötila voidaan arvioida luotettavasti.

Mallinnuksen avulla voidaan arvioida veden ja metallien kulkeutumisreittien tai metallien esiintymismuotojen muutosta, jos kohteen teollinen toiminta, maankäyttö tai ympäristöolosuhteet muuttuvat. Mallinnus voi osoittaa, ettei muutoksista aiheudu merkittäviä riskejä pohjavedelle, tai päinvastaisessa tilanteessa tarjota mahdollisuuden pohjaveden tilan muutosten ennakoimiseen ja muutosten huomioimiseen riskien hallinnassa.

## **Kehittämistarpeet**

Finmerac-hankkeen aikana rinnakkaisessa ERAC-menetelmäkehityshankkeessa havaittiin, että geokemiallisten reaktioiden mallinnuksessa käytettävistä ohjelmistot eivät sisällä Suomen oloissa tapahtuvia tärkeitä maannosvyöhykkeen pidättymis- ja liukenemisreaktioita, sedimentti-vesiympäristöissä tapahtuvia geokemiallisia reaktioita, eivätkä kaivos- ja metalliteollisuuden ympäristöissä tapahtuvia metallien redox-, liukenemis- ja saostumisreaktioita. Jotta geokemiallista mallinnusta voitaisiin jatkossa käyttää Suomessa osana ympäristöriskinarviointia, olisi hyvä täydentää mallinnusohjelmistojen tietokantoihin myös Suomen oloissa tapahtuvia geokemiallisia reaktioita.

Testattaessa ERAC-menetelmänkehityshankkeessa mallinnusohjelmistojen soveltuvuutta ympäristöriskinarviointiin, Kokkolan kohdetutkimuksessa havaittiin, että maaperän mineralogian sekä metallien liukenemiseen ja pidättymiseen vaikuttavien reaktioiden tuntemus on tärkeää

arvioitaessa geokemiallisen mallinnuksen tuloksia. Lisäksi, jos metallien pidätyimis- ja liukenemisreaktiot maa- ja vesifaasin välillä tunnetaan, olisi mahdollista mallintaa metallien reaktiivista kulkeutumista sekä riskiskenaarioita metallien liukenemisestä maaperästä pohjaveteen maankäytön tai kemiallisten olosuhteiden muuttuessa.

## Katso myös

- Kohteen geologian huomioiminen riskinarvioinnissa (osa 1)
- Metallikuormitusta aiheuttavan toiminnan ja päästöjen arviointi (osa 1)
- Metallien (Zn, Co) ekologinen riskinarviointi ja pohjavesien tilan arviointi Kokkolan kohteessa (osa 3), kappale pohjaveden riskinarviointi
- Metals in groundwater (Pyrkilö)
- Metals in soil (Pyrkilö)
- Saastamoinen, S. ja van den Dool, G. 2008. Veden ja aineiden kulkeutumisen sekä geokemiallisten reaktioiden mallinnus osana ympäristöriskinarviointia. Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti. (saatavissa kesäkuussa 2008).

## Kirjallisuus

Allen, H.E., & Hansen, D.J., 1996. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environ. Res.* 68, 42–54.

Appelo, C. A. J. & Postma, D. 1996. *Geochemistry, groundwater and pollution*. 3th edition A. A. Balkema. Rotterdam, Netherlands. 536 p. ISBN 905410 1067.

Brand, E., Otte, P.F. & Lijzen, J.P.A. 2007. CSOIL 2000: an exposure model for human risk assessment of soil contamination - A model description. RIVM report 711701054/2007.

Geologian tutkimuskeskus. 2003. *Pohjavesitutkimusten toimintakäsikirja*. Versio 1.0. 18 s.

Janssen, R.P.T., Peijnenburg, W.J.G.M., Posthuma, L. & Van Den Hoop, M.A.G.T. 1997. Equilibrium Partitioning of Heavy Metals in Dutch Field Soils. I. Relationship Between Metal Partition Coefficients and Soil Characteristics. *Environmental Toxicity and Chemistry*. Vol. 16, No. 12, 2470-2478.

Lahermo, P., Tarvainen, T., Hatakka, T., Backman, B., Juntunen, R., Kortelainen, N., Lakomaa, T., Nikkarinen, M., Vesterbacka, P., Väisänen, U. & Suomela, P. 2002. Tuhat kaivoa - Suomen kaivovesien fysikaalis-kemiallinen laatu vuonna 1999. Summary: One thousand wells - the physical-chemical quality of Finnish well waters in 1999. Geologian tutkimuskeskus. Tutkimusraportti 155. Espoo: Geologian tutkimuskeskus. 92 s.

Naturvårdsverket. 2007. Riktvärden för förorenad mark. Modellbeskrivning och vägledning. Remissversion 19.10.2007. 73 s.

Salomons, W. & Förstner, U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo. 349 s.

Siegel, F.R. 2002. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Springer-Verlag.



Berlin, Heidelberg. 218 s.

Stumm, W. & Morgan, J.J. 1996. *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3th edition. Wiley-Interscience Publication. New York. 1022 s.

Vna 401/2001. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus pienten yksiköiden talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. Annettu Helsingissä 17 päivänä toukokuuta 2001.

Vna 461/2000. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. Annettu Helsingissä 19 päivänä toukokuuta 2000.

Zheng, C. & Bennet, G.D. 2002. *Applied Contaminant Transport Modeling*. 2nd edition. John Wiley and Sons Inc. New York. 621 s.

Zhu, C. & Anderson, G. 2002. *Environmental Applications of Geochemical Modeling*. Cambridge University Press. 284 s.

# 18. Ekologinen riskinarviointi

## 18.1 Eliöiden kohdekohtaisen metallialtistuksen arviointi

*Anne Holma, Suomen ympäristökeskus, Pauliina Ahtoniemi & Sari Makkonen, Kuopion yliopisto*

### Tarkoitus

Prosessi tuottaa kohdekohtaisen arvion maa- ja vesiekosysteemin eliöiden altistumisesta metalleille.

### Työvaiheen sisältö

Prosessissa arvioidaan nisäkkäiden ja lintujen potentiaalinen altistuminen metallille keskimääräisenä päiväannoksena (päivittäinen saanti, mg/kg/d). Muille eliöille, kuten mikrobeille, kasveille, kaloille, sekä maaperän ja veden selkärangattomille, altistuminen kuvataan ympäristön pitoisuutena (veden metallipitoisuus (µg/L), maaperän ja sedimentin kokonais- tai (bio)saatava metallipitoisuus (mg/kg dw)). Prosessissa arvioidaan myös nisäkkäiden ja lintujen ravintokasvien ja -eliöiden metallipitoisuus metallikohtaisen biokertyvyyskerroimen avulla (bioconcentration factor, BCF). Biokertyvyyskerroin on määritetty eliöille laboratorio- tai kenttäoloissa (harvemmin) kudoksen tai solukon metallipitoisuuden suhteena maaperän tai veden metallipitoisuuteen.

Prosessin alussa kohteen eliöistä valitaan riskinarvioinnin kohde-eliöt, joiden altistumista arvioidaan. Kohde-eliöiksi valitaan todennäköisemmin altistuvia, metalleille herkkiä, ekologisesti tärkeitä ja kohdekohtaisessa riskinarvioinnissa mielellään yleisiä lajeja, jolloin altistumisen ja vaikutusten arviointiin on saatavilla riittävästi tietoa. Riskinarvioinnin kohde-eliöiksi voidaan kohteesta riippuen valita myös uhanalaisia tai ihmisen kannalta tärkeitä lajeja.

Metalliyhdisteiden fysikaaliskemialliset ominaisuudet vaikuttavat eliön altistumiseen ja vasteeseen. Metallien esiintymismuotoa säätelevät ympäristön fysikaaliskemialliset olot (mm. pH, CEC, saveksen ja orgaanisen aineksen pitoisuudet). Myös päästölähteen metalliyhdisteiden esiintymimuodot on hyvä tuntea altistumisen arvioinnissa. Metallien ikääntyminen maaperässä vähentää metallien biosaatavuutta. Maaperän metallien biosaatavuus voidaan määrittää erilaisilla heikkouutoilla. Jos mahdollista, altistuminen määritetään maaperän huokosveden metallipitoisuuden perusteella. Usein huokosveden metallipitoisuutta ei kuitenkaan määritetä, sillä näytteenottoon ja tulkintaan liittyy paljon epävarmuuksia (U.S. EPA 2008).

### Lierojen altistuminen ja sisäinen metallipitoisuus

Lierot toimivat useimmiten maaperän selkärangattomien avainlajina, sillä ne altistuvat maaperän selkärangattomista eniten metalleille. Ne ovat suorassa kosketuksessa metalleihin sekä ihovälitteisesti, että maan nielemisen ja ravinnonoton kautta. Lierot ovat oleellisia maaperän toiminnassa muokkaajina ja hajotustoimintaa edistävinä. Ne ovat myös alemmina eliöinä monien nisäkkäiden ja lintujen ravintoa ja toimivat linkkinä metallien kulkeutumiselle ylemmille ravintoketjun tasoille. Pääasiainen altistumisreitti on maaperän huokosvedestä ihon läpi imeytymällä ja maansyönnin kautta (Allen 2002). Lierojen altistuminen kuvataan yleensä maaperän metallipitoisuutena (mg/kg). Tällöin altistumispitoisuus on verrattavissa vastaavaan vastepitoisuuteen (esim. NOEC, EC). Altistuminen arvioidaan maaperän (ylimmän) pintakerroksen

(0-12 cm) metallipitoisuudelle (U.S. EPA 2003). Jos mahdollista, altistumisen arvioinnissa käytetään biosaatavaa metallipitoisuutta (mg/kg).

Lierojen metallipitoisuutta tarvitaan, kun arvioidaan metallien siirtymistä ravintoketjussa lierosta korkeampaan eliöön esimerkiksi päästäiseen. Lieron metallin saantia maaperästä arvioidaan saantokertoimen (uptake factor; lieron metallipitoisuuden suhteellinen osuus maaperän metallipitoisuudesta) ja regressiomallien avulla (Sample et al. 1998a, 1999). Saantokertoimen käytön heikkoutena on se, ettei kerroin ole maalajispesifinen ja se jättää huomioimatta biosaatavuuteen liittyvät tekijät. Tulosta voidaan pitää vain suuntaa-antavana arviona lierojen metallipitoisuudesta. Ravintoketjussa kulkeutumisen arvioinnissa on suositeltavaa käyttää kohteessa mitattuja lierojen pitoisuuksia.

### **Kasvien altistuminen ja metallipitoisuus**

Kasvit ottavat metalleja juurillaan lähinnä maavedestä. Metallien otto voi tapahtua sekä aktiivisesti että passiivisesti riippuen siitä onko metalli kasville tarpeellinen hivenaine. Metallien otto maaperästä on kasvien pääasiallinen altistumisen muoto. Kasvien altistuminen olisikin paras kuvata maan huokosveden metallipitoisuutena. Kasvit altistuvat metalleille myös ilmaperäisen laskeuman kautta. Lehvästön kautta tapahtuvaa metallien ottoa ei ole huomioitu mallissa, sillä kulkeutumisreitti kasvin pinnalta kasviin voi olla oleellinen vain kadmiumille, elohopealle ja lyijylle. Kasveja ravintonaan käyttävien eliöiden altistumista laskettaessa huomioidaan myös kasvien pinnoille kertyneet metallit. Kasvien katsotaan altistuvan pääasiassa pintamaan ylemmän kerroksen (0-12 cm) metalleille. Metallien ikääntyminen ja biosaatavuus on syytä ottaa huomioon altistumista arvioidessa, vaikka kehitetyt mallit hyödyntävätkin useimmiten metallien kokonaispitoisuuksia. Maan pH ja orgaanisen aineksen määrä vaikuttavat metallien biosaatavuuteen siten, että happamassa maaperässä, jossa on vähän orgaanista ainesta metallien sisäänotto ja haitallisuus kasveille lisääntyvät useimmilla metalleilla (Chaney & Ryan 1993).

Prosessissa lasketaan kasvien metallipitoisuus juuressa ja versossa biokonsentraatiokertoimien (BCF) avulla. Laskentatapaa käytetään erityisesti terveysriskinarvioinnissa. Ekologisessa riskinarvioinnissa arvio on suuntaa-antava, sillä kasvilajien välillä on huomattavia eroja metallienotossa ja kertymisessä. Biokonsentraatiokertoimet on tuotettu ulkomaisissa tutkimuksissa, joten ne eivät välttämättä kuvaa metallien biokertyvyyttä pohjoisissa maaperäoloissa. Malli ottaa huomioon ilmaperäisen metallilaskeuman kertymisen kasvin lehtien ja verson pinnoilla. Paljaassa maassa ja matalassa kasvustossa voidaan huomioida myös saderoiskeiden mukana pintamaasta kasvien maanpäällisiin osiin kertyvä metallipöly (Hope 1995).

### **Nisäkkäiden ja lintujen altistuminen**

Nisäkkäiden ja lintujen altistuminen metalleille arvioidaan altistumisreitteittäin. Pääasiallinen altistumisreitti on metallipitoisen ravinnon ja maan nieleminen. Metallien imeytymistä ihon kautta ei yleensä oteta huomioon altistumisen arvioinnissa (U.S. EPA 2003). Nisäkkäiden altistumisen arvioinnissa tarvitaan tietoa eliön alueen käytöstä, ravinnonkulutuksesta, painosta, sekä käyttäytymisestä. Osa tiedoista voi olla vaikeasti saatavilla. Tällöin voidaan käyttää suuntaa-antavia läheisten lajien vastaavia arvoja. Riskinarvioinnin kohde-eliöt valitaan eri ravinnonkäyttöryhmistä (U.S. EPA 2005). Maaperän selkärangattomia ravintonaan käyttävät pienpedot altistuvat todennäköisesti eniten sekä ravinnon että maan nielemisen kautta. Myös kasvinsyöjät nielevät ravinnon mukana maata. Tuloksia tulkittaessa on huomioitava metallien biosaatavuus, varastoituminen ja kertyminen sekä kohde-eliöiden hivenainetarve ja sopeutuminen suuriin metallipitoisuuksiin (U.S. EPA 2007). Metallit biokertyvät ja siirtyvät ravintoketjussa eteenpäin

jonkin verran. Sen sijaan rikastumista, eli metallin määrän lisääntymistä ravintoketjun huippulla ei tapahdu kuin muutamilla organometallichydisteillä, joita ei käsitellä tässä mallissa.

Nisäkkäiden ja lintujen altistumisen kuvaus perustuu U.S. EPA:n ravintoverkkomalliin. Mallin avulla arvioidaan nisäkkäiden ja lintujen altistuminen metalleille altistumislähteittäin. Altistumislähteitä voivat olla maaperä, vesi, ilma ja ravinto. Eläimien ravinnonkäyttö arvioidaan yleisellä tasolla: esimerkiksi kasvinsyöjät käyttävät kasvien maanpäällisiä osia, pedot syövät pieniä nisäkkäitä ja/tai maaperän selkärangattomia, ja sekasyöjät kaikkia ravintolähteitä. Maaperän selkärangattomina käytetään tässä pelkästään lieroja, joten korkeimpien eläinten altistumisen arviointi on konservatiivinen. Ravintokasvien tai -eliöiden metallipitoisuus voidaan arvioida biokertyvyysmallien avulla tai mitata kohteessa. Ravintoverkkomalli ottaa huomioon eliöiden reviirin koon ja altistuminen lasketaan vain sille ajalle, jonka eliö altistumiskohteessa todennäköisesti viettää.

## Perustelut

Altistumisen arviointi tehdään yleensä vaaraosamäärän laskemiseksi. Eliöiden altistuminen on perinteisesti kuvattu ympäristön pitoisuutena, mikä joillakin eliöillä (esim. mikrobit, lierot) riittää kuvaamaan eliön kanssa kosketuksiin tulevaa ainemäärää. Nisäkkäille ja linnuille on mahdollista määrittää altistuminen tarkemmin eri reittien kautta. Altistuminen voidaan määrittää mittaamalla suoraan ympäristön tai eliön pitoisuus. Tämä ei aina ole mahdollista, jolloin joudutaan turvautumaan laskentamalleihin (Hope 1995, Suter 2006), jotka useimmiten määrittävät eliön metallialtistumisen maaperän, ravinnon, ilman ja veden kautta. Ekologisessa riskinarvioinnissa käytettävät altistumismallit eivät ole kovin kehittyneitä puutteellisten aineistojen ja hyvin erilaisten altistujaryhmien vuoksi, joten altistumisen laskeminen jää useimmiten karkeaksi arvioksi. Arvioinnissa voidaan erottaa toisistaan paikallisesta pilaantuneisuudesta sekä metallien luonnollisesta taustapitoisuudesta aiheutuva altistuminen. Kuten terveysriskinarvioinnissa, loppupäätelmä perustuu kokonaisaltistumiseen.

## Menettelytapa

### Nisäkkäiden ja lintujen altistuminen

Nisäkkäiden ja lintujen altistuminen arvioidaan metallin saantina eliön painokiloa kohden päivässä.

$$E_i = \sum_{j=1}^m \frac{IR_j \times C_{ij}}{BW} \times \theta_i \times \psi_i$$

- $E_i$  = altistuminen metallille  $i$  (mg/kg/d)
- $m$  = altistumisreittien määrä  $j$
- $IR_j$  = altistumislähteet  $j$ ; maan syönti (kg/d), juomavesi (l/d), ravinto (kg/d) ja hengitysilma ( $m^3/h$ )
  - Ravinnonotto (FI): FI kaikille nisäkkäille =  $0.235(BW*0.822/BW)$
  - Vedenotto (WI): WI kaikille nisäkkäille =  $0.099(BW*0.90/BW)$  (kg)
  - Maan syönti (SIsoil): Arvioitu maan osuus ruoassa % kuivapainoa kohti:  $CF \% = FI*maata\ ravinnossa*CF$
  - Hengitys (IR): IR kaikille nisäkkäille =  $0.002173(BW*0.80/BW)$ , IR piennisäkkäille =  $0.54576(BW*0.8/BW)$

- $C_i$  = metallipitoisuus altistumislähteessä: maaperä (mg/kg), juomavesi (mg/l), hengitysilma ( $\text{mg}/\text{m}^{-3}$ ) tai ravinto (mg/kg)
- BW = eliön paino (kg)
- $\theta_i$  = elinaluekerroin (eliön suhteellinen alueen käyttö pilaantuneella alueella,  $1 \geq \theta > 0$ . Eliö, jonka elinalue on samankokoinen tai pienempi kuin pilaantunut alue,  $\theta = 1.0$ )
- $\psi_i$  = vuodenaikaiskerroin. Eliön viettämä suhteellinen aika alueella (esim. muuttolinnut) ( $1 \geq \psi > 0$ )

## Nisäkkäiden ja lintujen altistumislähteiden metallipitoisuuksien määrittäminen

Altistumislähteiden (veden, maaperän, ravinnon) metallipitoisuudet voidaan määrittää kenttämittauksin. Se on kuitenkin kallista ja aikaa vievää, joten useimmiten joudutaan turvautumaan niiden metallipitoisuusarvioihin. Arvioijan päätettäväksi jää, kuinka laajaa lajistoa altistujien arviointiin valitaan ja kuinka tarkasti eliöiden altistumislähteet halutaan määrittää.

- *Metallipitoisuus eri altistumislähteissä:*
  - *Ilma:* metallipitoisuus ilmassa
  - *Vesi:* metallien kokonaispitoisuus vedessä
  - *Maaperä:* maaperän metallien kokonaispitoisuus
  - *Kasvit:* kasvien kokonaispitoisuus
  - *Maaperän selkärangaton (saalis):* lieron metallipitoisuus
  - *Piennisäkkäät (saalis)* = saaliseläimen pitoisuus

### Kasvit

Metallit voivat kertyä kasveihin maaperän kautta juurioton välityksellä sekä pintakertymänä ilman kuiva- ja märkälasseumasta tai sadeveden ja maapölyn roiskeista.

### Kasvin metallien otto maaperästä

$$C_{\text{kasvi}} = C_{\text{soil\_tot}} * BCF_{\text{fp}} * Fp_{\text{wr}}$$

- $C_{\text{kasvi}}$  = metallin kertyminen maasta kasviin (mg/kg tp). Lasketaan erikseen juurelle ja versolle (tai ihmispuolella juureksille tai lehtivihanneksille).
- $C_{\text{soil\_tot}}$  = maaperän mineraalimaan pintakerroksen metallipitoisuus, totaali (mg/kg kp)
- BCF = biokertyvyyskerroin ((mg/kg tp)/(mg/kg kp maa)). Kasvinsille (juuri ja verso) on käytetty keskimääräistä biokertyvyyskerrointa.
- $Fp_{\text{wr}}$  = Kasvin kuiva/märkä painonsuhde, eli veden osuus kasvin painosta

Kasvin osille (verso ja juuri) on käytetty keskimääräisiä BCF-arvoja. Jos BCF-arvoa ei ole saatavilla, se voidaan laskea kaavalla (Baes et al. (1984)):

$$BCF_{\text{juuri, tp}} = fdws * e^{(2.67 - 1.12 * \ln Kd)}$$

$$BCF_{\text{verso, tp}} = fdwr * e^{(2.67 - 1.12 * \ln Kd)}$$

- $BCF_{\text{juuri, tp}} / BCF_{\text{verso, tp}}$  = biokertyvyyskerroin juurelle / versolle ((mg/kg tp)/(mg/kg kp maa)).
- $fd_{\text{juuri}}/fd_{\text{verso}}$  = Kasvin kuiva/märkä painonsuhde juurelle / versolle
- Kd = maa-vesi jakaantumiskerroin (metallipitoisuuden jakautuminen maan ja huokosveden välille)

fdwr/fdws = dry weight - fresh weight ratio in root / leafy crops

### Partikkelien kuivalaskeuma kasvin pintaan:

$$C_{fp\_dep} = ((Fin / (Yv * Fei)) * (1 - ((1 - e^{(-Fei * te)}) / (Fei * te)))) * TSP * 1E-6 * C_{tsp} * Dro * Fp\_wr$$

- $C_{fp\_dep}$  = Kuivalaskeuman mukana kasveihin tuleva metallikuormitus (mg/kg fw)
- $Fin$  = kasvin pinnalle laskeutuva osuus (Fraction interception by plant)
- $Yv$  = Maa-alalta saatava sato (kg dw/m<sup>2</sup>)
- $Fei$  = rapautumisvakio (weathering constant) (/d)
- $te$  = Kasvukauden pituus (d)
- $TSP$  = Ilman partikkelipitoisuus (mg/m<sup>3</sup>)
- $C_{tsp}$  = Ilman partikkelien metallipitoisuus (mg/mg)
- $Dro$  = hiukkasten laskeutumisnopeus (m/d)
- $Fp\_wr$  = Kasvin kuiva/märkä painonsuhde, eli veden osuus kasvin painosta

### Roiskeet maan pinnasta kasvin pinnalle:

$$C_{soil\_tot} * Kpsl$$

- $C_{soil\_tot}$  = maaperän metallipitoisuus, totaali (mg/kg kp)
- $Kpsl$  = maaperä-kasvi jakaantumiskerroin sadepisaran roiskeelle maaperästä (kg maata/kg kasvia tp)

### Pienet nisäkkäät

Saaliseläinten metallipitoisuuden arvioinnissa voidaan käyttää maaperän ja eläimen metallipitoisuuksien suhdetta ja regressiomalleja (Sample 1998).

$$\ln(\text{koko eläin}) = B0 + B1(\ln[\text{maaperä}])$$

Ni (kaikki ravinnonkäyttäjryhmät): yleinen regressiomalli:

$$\text{Exp}(-2.462 + (0.4658 * \ln(C_{soil\_tot})))$$

Cu (Hyönteissyöjät ja kaikkiruokaiset): ravinnonkäyttöryhmäkohtaiset regressiomallit

$$\text{Exp}(1.4592 + (0.2681 * \ln(C_{soil\_tot})))$$

Zn (kaikki ravinnonkäyttäjryhmät)

$$\text{Exp}(4.4713 + (0.0738 * \ln(C_{soil\_tot})))$$

### Lierot

Lierojen metallipitoisuus lasketaan maan kokonaismetallipitoisuudesta saantokertoimen (uptake factor) ja regressiomallin avulla. Malleja on kehitetty useille metalleille (Sample et al, 1998a).

Nikkelin ja kromin osalta malli ei kuvaa metallien saantia riittävän hyvin, joten tulosta voidaan pitää suuntaa-antavana.

Lieron kuparipitoisuus:

$$\ln_{\text{C}_{\text{liero}}} = 1.816 + 0.304 * \ln(\text{C}_{\text{soil\_tot}})$$

Lieron nikkelpitoisuus:

$$\ln_{\text{C}_{\text{liero}}} = 0.98 * \text{Logten}(\text{C}_{\text{soil}}) + 0.67$$

Lieron sinkkipitoisuus:

$$\ln_{\text{C}_{\text{liero}}} = 4.581 + 0.352 * \ln(\text{C}_{\text{soil}})$$

- $\text{C}_{\text{soil}}$  = kokonaismetallipitoisuus (mg/kg kp)

## Katso myös

Kappale 4 Ekologisen riskinarviointiprosessin yleiset periaatteet

Kokkolan osaraportti

## Kirjallisuus

Allen, HE. (2002) Bioavailability of metals in terrestrial ecosystems: importance of partitioning for bioavailability to invertebrates, microbes and plants. ISBN 1-880611-46-5. Pensacola, FL: SETAC Press, 158 pp.

Beyer W., Connor E., Gerould S. 1994. Estimates of soil ingestion by wildlife. J. Wildl. Manage. 58 (2): 375-382.

Chaney, RL; Ryan, JA. (1993) Heavy metals and toxic organic pollutants in MSW-composts: Research results on phytoavailability, bioavailability, etc. In: Hoitink, AJ; Keener, HM, eds. Science and engineering of composting: Design, environmental, microbiological and utilization aspects. Columbus, OH: Ohio State University; pp. 451B506.

Hope BC. 1995. A review of models for estimating terrestrial ecological receptor exposure to chemical contaminants. Chemosphere 30: 2267-2287.

Lu H, Axe L, Tyson TA. 2003. Development and application of computer simulation tools for ecological risk assessment. Environmental Modeling and Assessment 8: 311-322.

Nagy K. 1987. Field metabolic rate and food requirement scaling in mammals and birds. Ecological Monographs 57 (2): 111-128.

- Pellinen, J., Sorvari, J. & Soimasuo, M. Pilaantuneen maaperän ekologinen riskinarviointi. Suomen ympäristökeskus, Ympäristöopas.
- Sample, B.E., Beauchamp, J.J., Efroymson, R.A., Suter, II G.W. & Ashwood, T.L. 1998a. Development and Validation of Bioaccumulation Models for Earthworms. U.S. Department of Energy, Office of Environmental Management, Oak Ridge. ES/ER/TM-220.
- Sample, B.E., Beauchamp, J.J., Efroymson, R.A. & Suter, II G.W. 1998b. Development and Validation of Bioaccumulation Models for Small Mammals. U.S. Department of Energy, Office of Environmental Management, Oak Ridge. ES/ER/TM-219.
- Sample, B.E., Suter, II G.W., Beauchamp, J.J. & Efroymson, R.A. 1999. Literature-derived bioaccumulation models for earthworms: development and validation. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 18, No. 9, pp. 2110–2120.
- Suter II G. 2006. *Ecological Risk Assessment*. Environmental chemistry and toxicology. Second Edition. p. 643.
- U.S. EPA. 1993. *Wildlife Exposure Factors Handbook*. Office of Research and Development. EPA/600/R-93/187a,b.
- U.S. EPA. 2003. *Guidance for the development of ecological soil screening levels*. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC; OSWER Directive 92857-55.
- U.S. EPA. 2005. *Baseline ecological risk assessment for the international smelting & refining site Tooele county, Utah*. Syracuse research Corporation Environmental Science Center, Denver.
- U.S. EPA. 2007. *Framework for metals risk assessment*. Office of Science Advisor Risk assessment forum. Washington DC. EPA 120/R-07/001



## 18.2 Metallien ekologisten vaikutusten arviointi

*Anne Holma, Suomen ympäristökeskus, Pauliina Ahtoniemi & Sari Makkonen, Kuopion yliopisto*

### Tarkoitus

Prosessin tarkoituksena on kuvata metallien ekologisten vaikutusten kohdekohtainen arviointi.

### Työvaiheen sisältö

Ekologisten vaikutusten arviointiin kuuluu metallien haitallisten vaikutusten (vasteiden) tunnistaminen ja arvioinnin kohteiden herkkyuden selvittäminen. Tämä voidaan tehdä esimerkiksi kohdealueella tehtävien toksisuustestien avulla tai erilaisten ekologisten ja biologisten selvitysten sekä kirjallisuustietojen perusteella. Prosessin alussa kootaan ja käydään läpi kirjallisuudessa esitetyjä metallien annosvaste tietoja. Toksisuusaineistoista kerätään vaaraosamäärän laskemiseen tarvittava eliöille haitaton metallipitoisuus tai -annos. Haitaton pitoisuus (No-Observed-Adverse-Effects-Levels) ja NOEC (No-Observed-Effects-Concentration) -pitoisuus, joka ei aiheuta havaittavia vaikutuksia eliöissä. Haitatonta annosta tai pitoisuutta verrataan riskilaskelmien yhteydessä ympäristön pitoisuuteen, jolloin saadaan selville metallien eliöille aiheuttama riskin mahdollisuus (Suter 2006). Maaperälle ja sedimentille laadittuja ohjearvoja käytetään myös kohdekohtaisen riskin alustavana arviona (Ympäristöopas 117. 2004, Reinikainen 2007).

Kirjallisuudessa ja kansainvälisissä tietokannoissa on tarjolla runsaasti aineistoja metallien ekotoksisuudesta. Riskinarvioinnin haasteena on kuitenkin kohdekohtaiseen arviointiin sopivien testituloksien valinta, koska toksisuustiedot ovat peräisin eri lähteistä ja vaikuttavien pitoisuuksien suuruus vaihtelee. Metallien biosaatavuuteen ja samalla vasteeseen vaikuttavat ennen kaikkea maaperän, sedimentin ja veden kemialliset ominaisuudet. Toksisuusarvon valinnassa on huomioitava testiolosuhteissa käytetyn maan happamuus, orgaanisen aineksen määrä ja kationinvaihtokapasiteetti ja veden osalta kokonaisalkaliniteetti ja happamuus. Testitulosta tulkittaessa on myös otettava huomioon eliöiden sopeutuminen elinympäristön metallipitoisuuteen sekä metallien taipumus ikääntyä maaperässä, jolloin ne muuttuvat heikommin saataviksi (U.S. EPA 2007). Laboratoriotesteissä käytetään yleensä helppoliukoisia metallisuoloja, kun taas todellisuudessa maassa metallit ovat usein niukkaliukoisempina yhdisteitä. Paras tapa olisi määrittää maaperän huokosveden metallipitoisuus ja verrata tulosta laboratoriossa tuotettuun testitulokseen.

Toksisuustiedoista valitaan sellaiset vasteet, jotka ovat oleellisia riskinarvioinnin kohteen kannalta. Usein vasteiksi valitaankin niitä, jotka ovat merkitseviä lajin säilymisen tai ekosysteemin toiminnan kannalta (esim. kuolleisuus ja lisääntyminen) (Pellinen 2007). Maaperämikrobeille tärkeitä vasteita ovat maaperän toimintaa ylläpitävät prosessit.

### Menettelytapa

Toksisuusarvojen valinnassa on suositeltavaa käyttää valmiita tietopankkeja, joissa aineistot seulottu ja validoitu. Valinnassa kiinnitetään erityistä huomiota testiolosuhteisiin, altistuksen keston, biologisesti oleellisiin vasteisiin (lisääntyminen, kasvu, kuolleisuus). Testien valintaperusteet tietokantoihin ja riskinarviointeihin on selitetty mm. metallien riskinarviointioppaassa (MERAG, The Metals Environmental Risk Assessment Guidance, 2006) ja EU:n vapaaehtoisissa metallikohtaisissa riskinarvioinneissa (European Union Risk Assessment

Report (Cu, Ni, Zn), luonnosvaiheessa).

### **Toksisuusarvojen valinnassa huomioidaan seuraavat kriteerit:**

- Nisäkkäiden toksisuusarvoiksi valitaan NOAEL-arvoja ja muiden eliöiden turvatasona käytetään NOEC-arvoja. Ellei reseptorilajille ole sopivaa haitatonta pitoisuutta, käytetään pienintä vaikuttavaa pitoisuutta (esim EC10-arvo).
- Pyritään löytämään alueelle valituille reseptorilajeille omat arvonsa (tai samasta suvusta/heimosta)
- Toksisuustestin tulee olla krooninen
- Testimedian pH:n tulee olla kohteessa vallitsevien olojen mukaiset
- Luonnollinen tausta tulee ottaa huomioon siten, että turvataso ei saa olla alhaisempi kuin keskimääräinen metallin luonnollinen taustapitoisuus.

### **Perustelut**

Ohjeavot soveltuvat alustavan arvioinnin tekemiseen. Metallien eliöille aiheuttamat vaikutukset vaihtelevat ympäristön olosuhteiden mukaan. Siksi kohdekohtaisessa arvioinnissa toksisuusdataa valittaessa on kiinnitettävä huomiota testien olosuhteisiin ja kohteen ympäristö-oloihin.

### **Katso myös**

Kappale 4 Ekologisen riskinarviointiprosessin yleiset periaatteet

Kokkolan osaraportti

## **Kirjallisuus**

European Union Risk Assessment Report. Draft of 15 May 2005. European Copper Institute (ECI). Authors of the environmental part of this risk assessment: EURAS/ECOLAS. Lead author: Patrick Van Sprang, Euras, Gent, Belgium.

European Union Risk Assessment Report Draft. Nickel and nickel compounds. CAS-No.:7440-02-0

MERAG: Metals Environmental Risk Assessment Guidance. 1997. ICMM, London, UK (ISBN 978-0-9553591-2-5)

Pellinen, J., Sorvari, J. & Soimasuo, M. Pilaantuneen maaperän ekologinen riskinarviointi. Suomen ympäristökeskus, Ympäristöopas.

Reinikainen, J. Maaperän kynny- ja ohjearvojen määrittämisperusteet. Suomen ympäristö 23/2007. Ympäristönsuojelu, 164 sivua., Suomen ympäristökeskus (SYKE). SBN: 978-952-11-2732-8.

Suter II G. 2006. Ecological Risk Assessment. Environmental chemistry and toxicology. Second Edition. p. 643.

U.S. EPA. 2007. Framework for metals risk assessment. Office of Science Advisor Risk assessment forum. Washington DC. EPA 120/R-07/001

Ympäristöopas 117. 2004. Sedimentin ruoppaus- ja läjitysohje. Ympäristöministeriö. s. 121.  
(Instructions for dredging and depositing dredged materials. Ministry of the Environment)

## 18.3 Ekologisten riskien luonnehdinta

*Anne Holma, Suomen ympäristökeskus, Pauliina Ahtoniemi & Sari Makkonen, Kuopion yliopisto*

### Tarkoitus

Riskien luonnehdintavaihe tuottaa numeerisen arvion ja sanallisen tarkastelun yksittäisen metallin aiheuttamista vaikutuksista ja riskistä kohteen ekosysteemille.

### Työvaiheen sisältö

Riskin luonnehdinnassa hyödynnetään altistumisen ja vaikutusten arvioinnissa saatua tietoa riskin todennäköisyyden arvioinnissa (U.S. EPA 1998 & 2000). Luonnehdintavaiheeseen kuuluu myös altistumisen ja vaikutusten arviointiin liittyvien epävarmuuksien tarkastelu. Prosessissa lasketaan riskin numeerinen arvio, eli vaaraosamäärä. Riskin luonnehdinta käsittää myös sanallisen tarkastelun, missä tulkitaan kohteessa havaittuja ekologisia muutoksia ja tehtyjä biologisia in situ -tutkimuksia tai kerätyistä näytteistä saatua tietoa. Ekologisen ja biologisen tutkimusaineiston tulkitaan tarvitaan olosuhteiltaan vastaava vertailualue (Pellinen ym. 2007).

Yksittäisen metallin eliölle tai prosessille aiheuttama riskin suuruus kuvataan altistumisen suhteena haitattomaan altistumistasoon (HQ-arvo). Jos vaarasuhde on pienempi kuin yksi, metalli ei todennäköisesti aiheuta haittaa eliöille. HQ-arvon ylittäessä arvon yksi eliöön kohdistuu haitallisen vaikutuksen riski (Pellinen ym. 2007).

Kohteessa tehdyt ekologiset tutkimukset, biomonitoroinnit ja biotestit antavat lisätietoa todellisista vasteista ja mahdollisista yhteisvaikutuksista. Kokeet ottavat huomioon myös eliöiden sopeutumiskyvyn ja kyvyn välttää ympäristön pilaantuneimpia kohtia. Tulosten tulkinta on kuitenkin haasteellista ja loppupäätelmät perustuvat usein asiantuntijan arvioon.

### Riskin seurausten arviointi

Koko ekologisen riskinarvioinnin prosessin aluksi määritellään arvioinnin päämäärät. Kasvi – ja maaperäyhteisön toiminta ja rakenne on yleisesti tärkeä suojeltava arvo, sillä se tuottaa ja kierrättää energiaa, orgaanista ainesta, ja ravinteita systeemin käyttöön. Maaperän eliöyhteisöä, sekä nisäkkäitä ja lintuja pyritään suojelemaan akuutin ja kroonisen altistumisen aiheuttamilta haitallisilta vaikutuksilta. Metallien aiheuttama mahdollinen riski kohteen uhanalaisille lajeille tai niiden elinympäristölle huomioidaan erikseen. Riittävä suojelutaso tarkoittaa yleensä paikallisen populaation säilymistä, kasvua ja lisääntymistä. Tarkoituksena on pyrkiä turvaamaan paikallisen populaation elinvoimaisuus yksittäisten yksilöiden suojelun sijaan. Yksilöihin kohdistuvat riskit saattavat olla hyväksyttävissä, jos populaatio pysyy vakaana ja terveenä (Pellinen 2007, U.S. EPA 2007).

### Riskinarvioinnin epävarmuudet

Epävarmuutta arviointiin aiheuttaa useimmiten tutkimustiedon vähäinen määrä. Kohteesta ei ole useinkaan riittävästi kerätty dataa, jolloin joudutaan tekemään arvioita saatavissa olevasta tiedosta ja tyytymään asiantuntijan päätöksiin ja olettamuksiin. Altistumis- ja vaikutusarviot ovat usein sisäänrakennetusti konservatiivisia (varovaisia) arvioita ja siten myös vaaraosamäärät ovat todennäköisemmin korkeita, mikä on syytä ottaa tulosten tarkastelussa huomioon. Metallikohtaisten

epävarmuuksien tulkintaan ei ole olemassa riittävästi tietoa ja kunnollisia työkaluja, joten huomiota on kiinnitettävä erityisesti sen arvioimiseen, onko arvioinnin tulos mahdollisesti riskin yli – tai aliarviointi (U.S. EPA 2005).

- **Epävarmuus maaperän pilaantuneisuuden luonteessa ja laajuudessa**
  - Näytekeruun edustavuus, Analyysimenetelmien sopivuus, riittävyys: kerätyt näytteet eivät välttämättä edusta ajassa ja paikassa tapahtuvaa ympäristön vaihtelua etenkin jos näytemäärä on pieni. Mittaus- ja analyysimenetelmissä saattaa olla virheitä.
- **Epävarmuus altistumisen arvioinnissa**
  - Puutteellinen altistumisreittien arviointi nisäkkäillä ja linnuilla voi johtaa riskin aliarviointiin.
  - Altistumisalueen pitoisuusarvot
  - Eläinten altistumisen arviointi (Mallit)
  - Annoksen imeytyminen elimistössä
  - Epävarmuus toksisuuden arvioinnissa
  - Arvioitujen reseptoreiden (eliöiden) edustavuus
  - Toksisuusaineistojen puuttuminen tietyille kemikaaleille
  - Toksisuusaineiston soveltaminen lajien välillä
  - Toksisuusaineiston soveltaminen annoksen ja keston välillä
  - Aineiston soveltaminen laboratorio-oloista kenttäoloihin
- **Epävarmuus riskin luonnehdinnassa**
  - Kemikaalien välinen vuorovaikutus
  - Populaatiotason vaikutusten arviointi

Ekologisessa riskinarvioinnissa altistumisen arviointi on yksi merkittävimmistä osa-alueista, jolloin myös arvioinnin epävarmuudet keskittyvät siihen. Epävarmuudet vaikutusten arvioinnissa ja niiden vertailtavuus altistumiseen on myös yksi suurimmista epävarmuuskohteista. Ekosysteemien monitahoisuus ja -ulottuvuus sekä niiden vuorovaikutukset kemikaaleihin aiheuttavat epävarmuuksia riskin luonnehdinnassa johtuen yleistyksiin ja pelkistettyihin riskinarviointeihin.

## Menettelytapa

Riski voidaan ilmaista vaarasuhteen (HQ, Hazard Quotient) avulla. Tämä lasketaan altistumisen ja toksisuustietojen avulla seuraavasti:

### Nisäkkäät ja linnut:

$$HQ = E_{tot}/NOAEL$$

- NOAEL = No Observed Adverse Effect Level eli annos, joka ei aiheuta havaittavaa haittavaikutusta.

### Muut eliöt:

Joissain tilanteissa – tyypillisesti vesiympäristössä ja maaperäeliöiden tapauksessa – toksisuustesteissä ei määritellä annosta vaan muuttujana on ympäristömetallipitoisuus. Tällöin vaarasuhde voidaan laskea:

$$HQ = PEC/NOEC$$

- NOEC = No Observed Effect Concentration eli Pitoisuus, joka ei aiheuta havaittavaa vaikutusta

## Perustelut

Pelkkä vaarasuhde ei riitä kuvaamaan metallien aiheuttamia riskejä kohteessa. Riskilaskelman rinnalla analysoidaan kohteessa havaittuja laadullisia ekologisia muutoksia.

## Katso myös

Runkoraportti kappale 1.2. Ekologisen riskinarviointiprosessin yleiset periaatteet

Kokkolan osaraportti

## Kirjallisuus

Pellinen, J., Sorvari, J. & Soimasuo, M. Pilaantuneen maaperän ekologinen riskinarviointi. Suomen ympäristökeskus, Ympäristöopas.

Reinikainen, J. Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittämisperusteet. Suomen ympäristö 23/2007. Ympäristönsuojelu, 164 sivua., Suomen ympäristökeskus (SYKE). SBN: 978-952-11-2732-8.

U.S. EPA. 1998. Guidelines for ecological risk assessment. Risk Assessment. Forum, Washington, DC; Federal Register 63(93):26846-26924.

U.S. EPA. 2000. Science Policy Council handbook: Risk characterization. Office of Science Policy, Office of Research and Development, Washington, DC; EPA 100-B-00-002.

U.S. EPA. 2005. Baseline ecological risk assessment for the international smelting & refining site Tooele county, Utah. Syracuse research Corporation Environmental Science Center, Denver.

U.S. EPA. 2007. Framework for metals risk assessment. Office of Science Advisor Risk assessment forum. Washington DC. EPA 120/R-07/001

# 19. Terveysriskinarviointi

## 19.1 Väestön kohdekohtainen ympäristöperäisen metallialtistumisen arviointi

*Virpi Kollanus, Kansanterveyslaitos*

### Yhteenveto

Kappaleessa kuvataan, kuinka väestön ympäristöstä aiheutuvaa metallialtistumista arvioidaan kohdekohtaisessa terveystarkastuksessa. Metalleille voidaan altistua hengitysteitse ja ruuansulatuskanavan tai ihon kautta esimerkiksi ulko- ja sisäilman, juoma- ja talousveden, ravinnon, maa-aineksen sekä pintavesien välityksellä. Altistumista tulisi arvioida erikseen erilaisten kohdekohtaisen riskinarvioinnin kannalta olennaisten väestöryhmien osalta, mikäli ryhmien altistumisessa voidaan syystä tai toisesta olettaa olevan eroja. Esimerkiksi lapset altistuvat elinympäristön metalleille fysiologisista ominaisuuksistaan ja käyttäytymisestään johtuen yleensä suhteellisesti enemmän kuin aikuiset. Altistumista voidaan mallittaa sekä metallien saannin (intake) että elimistöön imeytyvän metallimäärän (uptake) suhteen. Altistumisindikaattorin valinta riippuu toksisuuden arvioinnissa sovellettavien annosvasteiden ja altistumisen kynnysarvojen luonteesta. Altistumisen arviointi perustuu kohdekohtaisen riskinarvioinnin kannalta olennaisten altistumisväliaineiden metallipitoisuuksien määrittämiseen sekä arvioon siitä, missä määrin väestö joutuu kontaktiin eri väliaineiden kanssa. Altistumista on yleensä hyödyllistä tarkastella kokonaisaltistumisen lisäksi eri altistumisreittien ja -väliaineiden osalta. Arvioinnissa tulee lisäksi huomioida väestön tausta-altistuminen metallille. Arviointi voidaan tehdä deterministisesti tai probabilistisesti. Probabilistinen menettely on determinististä vaateliaampi, mutta tuottaa huomattavasti enemmän tietoa altistumiseen ja edelleen terveystarpeisiin liittyvästä vaihtelusta ja epävarmuudesta.

### Tarkoitus

Prosessi tuottaa arvion väestön keskimääräisestä päivittäisestä ympäristöperäisestä altistumisesta epäorgaanisille metalliyhdisteille tai metalleille. Altistumisen arviointi kuvataan sekä metallin saannin (intake, potential dose) että elimistöön imeytyvän annoksen (uptake, absorbed dose) suhteen.

### Menettelytavan perusteet

Elinympäristön metallien kanssa tullaan kosketuksiin esimerkiksi ulko- ja sisäilman, juoma- ja talousveden, ravinnon, maaperän sekä pintaveden välityksellä hengitysteiden, ruuansulatuskanavan ja ihon kautta. (USEPA 2007a). Altistuminen voidaan määrittellä eri tavoin. Saannilla tarkoitetaan kehon rajapintojen kanssa kosketuksiin tulevaa ainemäärää, kun taas elimistöön imeytyvä annos viittaa rajapinnat läpäisevään ja verenkiertoon imeytyvään annokseen (Paustenbach 2000). Ympäristöperäinen saanti määräytyy eri altistumisväliaineiden metallipitoisuuden ja altistuvan henkilön käyttäytymisen perusteella. Elimistöön imeytyvään annokseen vaikuttavat lisäksi myös

metallien fysikaalis-kemialliset ominaisuudet sekä altistuvan henkilön fysiologia ja biokemia.

Arvioinnissa voidaan erottaa toisistaan paikallisesta pilaantuneisuudesta sekä metallien luonnollisesta taustapitoisuudesta aiheutuva altistuminen. Terveysriskinarvioinnin loppupäätelmän tulee kuitenkin aina perustua kokonaisaltistumiseen, koska karakterisoinnissa käytettävien annosvasteiden jyrkkyydestä ei yleensä ole hyvää käsitystä (Newman et al. 2004).

### **Altistuminen hengitysteiden kautta**

Metallit kulkeutuvat ilmassa pääasiallisesti kiinteiden ja nestemäisten aerosolien mukana (USEPA 2007a). Hengityksen kautta välittyvään altistumiseen vaikuttavat siten olennaisesti aerosolien ominaisuudet, erityisesti hiukkaskoko, joka säätelee hiukkasten kulkeutumista hengitysteissä. Karkeasti jaoteltuna aerodynaamiselta halkaisijaltaan yli 10 µm hiukkaset pidättyvät ylähengitysteihin (Ferro & Hildeman 2006, Paustenbach 2000). Tätä pienemmät hiukkaset pääsevät periaatteessa kulkeutumaan alahengitysteiden kaasunvaihtoalueelle. Todellisuudessa myös pienempien hiukkasten kulkeutuminen ja pidättyminen vaihtelee kuitenkin huomattavasti. Yli 1 µm kokoisista hiukkasista huomattava osa voi jäädä ylempiin hengitysteihin (USEPA 2007a). Suuri osa 0,2-1 µm fraktiosta ei puolestaan kerry hengitysteihin lainkaan, sillä pidättymismekanismi vaikuttavat siihen heikosti (Ferro & Hildeman 2006). Suun kautta hengitettäessä karkeiden hiukkasten on mahdollista kulkeutua hengitysteissä syvemmälle, kun nenäontelon ja nielun pidättymismekanismi tulevat osittain sivuutetuksi. Raskas fyysinen työ voi siten johtaa suhteellisesti merkittävämpään altistumiseen. Myös ikä vaikuttaa altistumiseen, sillä lapsilla hiukkasten pidättyminen on hengitysteiden rakenteesta ja fysiologisista tekijöistä johtuen tehokkaampaa (Newman et al. 1994).

Metalleista elohopea voi esiintyä ympäristössä kaasumaisessa muodossa ( $Hg^0$ ). Kaasut kulkeutuvat hengitysteihin huomattavasti hiukkasiin kiinnittyneitä aineita vapaammin. Sääteleviä tekijöitä ovat lähinnä aineiden liukoisuus ja reaktiivisuus. Rasvaliukoiset ja inertit aineet kulkeutuvat hengitysteissä yleensä syvemmälle kuin vesiliukoiset ja reaktiiviset (USEPA 1997).

Hengitysteitse voidaan altistua myös vedessä oleville metalleille veden aerosolisoinnin seurauksena (USEPA 2007a). Aerosolisoinnista voi tapahtua esimerkiksi peseytymisen yhteydessä.

Jotta metallit voisivat imeytyä hengitysteiltä elimistöön, on niitä kuljettavien aerosolien ensin kiinnityttävä hengitysteiden pinnalle. Pintakerrokselta aineiden tulee edelleen kulkeutua lima- ja surfaktanttikerrosten läpi epiteelille, jonka läpi ne voivat lopulta imeytyä verenkiertoon (Ferro & Hildeman 2006). Metallien imeytyminen tapahtuu siten aina jonkinlaisella aikaviiveellä. Imeytyvän osuuden suuruus riippuu hiukkasten ja metallien liukoisuusominaisuuksista sekä hiukkasten pidättymisajasta hengitysteissä. Valtaosa nenänieluun ja keuhkoputkistoon pidättyvistä liukenemattomista hiukkasista kulkeutuu limanerityksen ja värekarvojen välityksellä lopulta ruuansulatuskanavaan. Pidättymisaika on nenä-nielussa luokkaa 2-5 minuuttia ja keuhkoputkistossa 15-20 minuuttia (HERAG 2007d), mikä rajoittaa imeytymistä ylähengitysteistä. Karkeissa hiukkasissa olevat metallit voivat kuitenkin edelleen kulkeutua verenkiertoon ruuansulatuskanavasta. Alahengitysteihin päätyvien hiukkasten katsotaan yleensä pidättyvän pysyvästi. Alveoleissa myös liukenemattomat hiukkaset hajoavat lopulta syöjäsolujen toimesta (Ferro & Hildeman 2006), joten alahengitysteihin kulkeutuvien metallien oletetaan yleensä imeytyvän elimistöön kokonaisuudessaan.



## Altistuminen ruuansulatuskanavan kautta

Ruuansulatuskanavaan kulkeutuu metalleja juomaveden ja ravinnon mukana sekä maaperän ja pintaveden tahattoman nielemisen seurauksena erilaisten askareiden ja virkistystoiminnan yhteydessä (USEPA 2007a). Ruuansulatuskanavaan päätyy lopulta erittyvän liman mukana myös valtaosa ylähengitysteihin pidättyneistä hiukkasista.

Juomavesialtistumisen kannalta on olennaista huomioida paikallisen talousveden lähde, mikäli talousvettä käytetään juomavetenä. Talousvesi voi olla lähtöisin yleisestä vesijohtoverkostosta tai yksityisestä kaivosta. Erityisesti kaivovesissä saattaa maaperän ja pohjaveden pilaantumisen yhteydessä esiintyä korkeita metallipitoisuuksia. Myös vesilaitokselta tuleva vesi voi periaatteessa sisältää ympäristön pilaantuneisuudesta johtuen tavallista enemmän metalleja, mikäli raakavesi otetaan paikallisesta pinta- tai pohjavesilähteestä. Toisaalta metalleja, erityisesti kuparia ja lyijyä, voi kulkeutua veteen myös jakeluverkostosta tai säilytysastioista (USEPA 2007a). Veden käsittely voi vaikuttaa metallien pitoisuuteen ja olomuotoon vedessä. Puhdistuksessa vedestä poistetaan kiinteää ja orgaanista ainesta, jolloin jäljelle jäävät metallit ovat usein liukoisemmassa ja siten biosaatavammassa muodossa (Newman et al. 2004).

Ravinto on yleensä merkittävimpiä altistumlähteitä metalleille (USEPA 2007a). Ravinnosta aiheutuvan altistumisen osalta on kohdekohtaisessa arvioinnissa olennaista keskittyä ravintolähteisiin, jotka saattavat sisältää korkeita metallipitoisuuksia alueellisesta pilaantuneisuudesta johtuen. Altistumlähteitä voivat olla esimerkiksi paikalliset ravintokasvit (vihannekset, juurekset, hedelmät, marjat ja viljat), sienet ja kalat. Myös liha- ja maitotuotteet voivat sisältää tavallista enemmän metalleja, mikäli eläimet laiduntavat pilaantuneisuuden vaikutusalueella. Ravintoketjukulkeutuminen ei kuitenkaan metallien kohdalla ole yhtä merkittävä tekijä kuin esimerkiksi orgaanisilla haitta-aineilla.

Maan tahaton nieleminen on metallien kohdalla usein suhteellisesti merkittävä altistumisreitti. (Newman et al. 2004). Maa-ainesta voi kulkeutua ruuansulatuskanavaan esimerkiksi käsien, ilman hiukkasten tai ravinnon välityksellä. Reitin merkitys korostuu etenkin lapsilla, jotka ryömiessään, leikkiessään sekä käsiä ja esineitä suuhun viedessään joutuvat usein aikuisia enemmän kosketuksiin maaperän kanssa. Erityisesti altistuvat nk. pica-lapset, jotka saattavat niellä maata tahallisesti suuriakin määriä (Paustenbach 2000). Pica-käyttäytymistä pidetään kuitenkin melko harvinaisena. Aikuisilla maa-aineksen nieleminen voi lisääntyä esimerkiksi rakennus- ja puutarhatöiden tai erilaisten vapaa-ajan aktiviteettien yhteydessä. Altistumista tapahtuu pääsääntöisesti maan pintakerroksessa oleville metalleille. Maan muokkauksen yhteydessä voidaan kuitenkin altistua myös syvempiin kerroksiin pidättyneille haitta-aineille. Suomen ilmasto-olosuhteissa maa-ainekontakti on mahdollinen erityisesti lumettomana aikana. Altistumista voi kuitenkin tapahtua myös talviaikaan esimerkiksi huonepölyyn kertyneiden maahiukkasten välityksellä (USEPA 1997).

Pintavesien metalleja voidaan niellä esimerkiksi uimisen tai muun virkistystoiminnan yhteydessä. Erityisesti lasten osalta altistumista voi lisätä rantavesileikkien seurauksena tapahtuva pohjasedimenttien resuspensoituminen.

Metallien imeytymistehokkuus ruuansulatuskanavasta vaihtelee huomattavasti (HERAG 2007b, Powell et al. 1996, Powell et al. 1999). Imeytymistä säätelevät metallin liukoisuus ruuansulatuskanavan olosuhteissa sekä ohutsuolen epiteelin kulkeutumismekanismi. Metallien liukoisuus vaihtelee yhdisteen, altistumisväliaineen ja ruuansulatusnesteiden ominaisuuksista riippuen. Imeytymiseen vaikuttavat olennaisesti myös metallien hivenainerooli, henkilön ravitsemuksellinen tila sekä samanaikainen altistuminen muille metalleille. Imeytymistehokkuus

vaihtelee yleensä altistumistasosta riippuen. Luonnollisten kulkeutumismekanismien ansiosta hivenainemetallit imeytyvät tavallisesti tehokkaammin kuin ns. haitalliset metallit. Hivenaineiden kulkeutumista rajoittaa kuitenkin elimistön homeostaattinen säätely, jonka vaikutuksesta imeytyminen yleensä vähenee kun metallia on tarjolla ylimäärin elimistön tarpeisiin nähden. Eri hivenainemetallit hyödyntävät osittain samoja kulkeutumismekanismeja, joten metallien väliset interaktiot voivat vaikuttaa imeytymistehokkuuteen. Haitalliset metallit voivat kulkeutuvat samojen mekanismien kautta kuin hivenaineet, joten elimistön hivenainetaso ja metallien interaktiot saattavat vaikuttaa myös niiden imeytymiseen ja päinvastoin.

### **Altistuminen ihon kautta**

Metalleille altistutaan ihon kautta esimerkiksi talous- ja pintavesien, maaperän sekä pintapölyn välityksellä. Ihoretin merkitys kokonaisaltistumisen kannalta on yleensä lähes merkityksetön, koska metallien pitoisuudet ympäristössä ovat pieniä ja imeytyminen ihon läpi vähäistä (USEPA 2007a, HERAG 2007c). Iholta metallit voivat kuitenkin kulkeutua edelleen ruuansulatuskanavaan. Tietyt metallit, esimerkiksi nikkeli ja kromi, voivat suoran ihokontaktin seurauksena myös aiheuttaa allergisia reaktioita herkistyneillä henkilöillä (HERAG 2006). Altistuminen riippuu ihon kanssa kosketuksiin tulevan altistumisväliaineen määrästä ja metallipitoisuudesta sekä altistuvasta ihopinta-alasta. Vaatetus sekä henkilön käyttäytyminen ja hygienia vaikuttavat altistumistasoon. Yleisesti ottaen vaatetuksen vaikutus on suojaava, mutta toisinaan se voi myös lisätä altistumista, esimerkiksi tilanteessa, jossa maa-ainesta kulkeutuu suojakäsineiden tai vaatteiden alle (USEPA 1997).

Metallien kulkeutuminen ihon läpi on monimutkainen ja luonteeltaan hyvin erilainen prosessi kuin orgaanisilla yhdisteillä (Hostýnek & Maibach 2006). Metallit imeytyvät pääasiallisesti karvafollikkeleiden ja hikirauhasten kautta, sekä vähemmässä määrin myös solujen väleistä. Imeytymistehokkuutta säätelevät altistumistaso, altistumisväliaineen, metallin ja sen yhdisteiden ominaisuudet, ihon rakenne ja ominaisuudet sekä elimistön hivenainestatus. Vaikuttavien tekijöiden ja vaikutussuhteiden monimutkaisuuden vuoksi metallien imeytymiselle ei ole pystytty kehittämään yleistä mallia (Hostýnek & Maibach 2006, HERAG 2007a). Elimistöön imeytyvän annoksen arviointi perustuu siten yleensä *in vitro* tai *in vivo* -tutkimuksissa määritettyihin läpäisevyyskertoimiin (Kp) tai prosentuaaliseen absorptioon.

### **Deterministinen vs. probabilistinen arviointi**

Altistuminen voidaan arvioida deterministisesti tai probabilistisesti. Deterministisessä arvioinnissa laskentaparametrit kuvataan vakioarvoisina eli piste-estimaatteina, jolloin myös tuloksena saatava altistumisarvio on luonteeltaan piste-estimaatti, joka ei anna kvantitatiivista tietoa altistumisen vaihtelusta tai arviointiin sisältyvästä epävarmuudesta. Vaihtelua ja epävarmuutta hallitaan deterministisessä arvioinnissa tavallisesti käyttämällä konservatiivisia laskentaparametreja, jolloin on epätodennäköistä, että arviointi johtaisi todellista altistumistasoa alhaisempaan arvioon ja siten terveysriskien aliarviointiin. Useiden lähtöparametrien myötä kertautuva konservatiivisuus johtaa kuitenkin helposti epärealistisen suuriin altistumisestimaatteihin ja edelleen riskien yliarviointiin. Deterministisissä arvioinneissa altistuminen tulisi siten määrittää aina sekä todennäköisestä että konservatiivisesta näkökulmasta, jolloin arviointiin sisältyvästä epävarmuudesta saadaan edes karkea käsitys. Vaihtoehtoinen lähestymistapa on soveltaa altistumisen arvioinnissa probabilistisia menetelmiä. Probabilistisessa mallinnuksessa lähtöparametreja kuvataan näihin liittyvää luonnollista vaihtelua tai epävarmuutta kuvaavien todennäköisyysjakaumien avulla, jolloin myös arvioinnin tuloksena saatava altistumisestimaatti on altistumistason todennäköisyyttä kuvaava jakauma. Altistumisen arviointi probabilistisesti on yleensä deterministisiä menetelmiä työläämpää

ja asettaa enemmän vaatimuksia arvioinnissa sovellettavalle aineistolle. Probabilistinen lähestymistapa on kuitenkin suositeltava, koska se mahdollistaa altistumista sääteleviin tekijöihin liittyvän informaation laajemman sisällyttämisen arviointiin ja tuottaa siten riskinhallinnan kannalta olennaisen tärkeää tietoa sekä arvioinnin että tarkasteltavan riskin luonteesta. Probabilistiset menetelmät mahdollistavat myös merkityksellisempien epävarmuus- ja herkkyysanalyysien tekemisen tuotetuista altistumis- ja riskiestimaateista. Ohjeistusta probabilistisen arvioinnin laatimiseksi on julkaissut esimerkiksi Yhdysvaltain EPA (USEPA 2001).

## Menettelytapa

### Saanti

#### Kokonaisaltistuminen

$$\text{Total intake} = (\text{Inhalation intake} * 10^{-3}) + \text{Ingestion intake} + \text{Dermal uptake}$$

- Total intake = Keskimääräinen päivittäinen metallin kokonaissaanti (mg/kg/d)
- Inhalation intake = Keskimääräinen päivittäinen metallin saanti hengitysteitse ( $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ )
- Ingestion intake = Keskimääräinen päivittäinen metallin saanti ruuansulatuskanavan kautta (mg/kg/d)
- Dermal uptake = Keskimääräinen päivittäinen iholta elimistöön imeytyvä metallimäärä (mg/kg/d)

Kokonaisaltistumista arvioitaessa tulee huomioida kaikki paikallisen väestön ja kohteen käyttömuodon kannalta olennaiset altistumisreitit. Altistumistasoa tulee tarkastella eri väestöryhmissä, erityisesti altistumisen ja terveysvaikutusten kannalta herkkien väestöryhmien osalta. Esimerkiksi aikuisten ja lasten altistumistasossa on yleensä käyttäytymisestä ja fysiologisista syistä johtuen eroja. Laskennassa käytettyjen parametrien arvojen tulee olla edustavia kohteen olosuhteiden sekä väestön ominaispiirteiden suhteen. Arvioinnissa tulee myös pyrkiä kuvaamaan altistumisen paikallista ja ajallista vaihtelua.

Metallin imeytyminen ja potentiaaliset terveysvaikutukset vaihtelevat yhdisteestä riippuen. Realistista terveysriskinarviointia varten tarvitaan siten yhdistekohtaista tietoa altistumisesta. Mikäli yhdisteiden laadusta ei ole tietoa, on altistumista arvioitava alkuainemetallin suhteen. Tällöin terveysvaikutusten karakterisointia täytyy kuitenkin lähestyä konservatiiviselta pohjalta, mikä johtaa helposti riskien yliarviointiin.

$$\text{Lifetime intake} = ((\text{Total intake child} * \text{Lifetime child}) + (\text{Total intake adult} * \text{Lifetime adult})) /$$

- Lifetime intake = Keskimääräinen päivittäinen metallin kokonaissaanti keskiarvostettuna koko eliniän ajalle (mg/kg/d)
- Total intake child = Lapsen keskimääräinen päivittäinen metallin kokonaissaanti (mg/kg/d)
- Lifetime child = Lapsuusajan kesto vuosina (y)
- Total intake adult = Aikuisen keskimääräinen päivittäinen metallin kokonaissaanti (mg/kg/d)
- Lifetime adult = Aikuisuusajan kesto vuosina (y)

## Altistuminen hengitysteiden kautta

$$\text{Inhalation intake} = \text{Inh\_int\_out} + \text{Inh\_int\_in}$$

- Inhalation intake = Keskimääräinen päivittäinen metallin kokonaissaanti hengitysteiden kautta ( $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ )
- Inh\_int\_out = Keskimääräinen päivittäinen metallin saanti ulkoilmasta hengitysteiden kautta ( $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ )
- Inh\_int\_in = Keskimääräinen päivittäinen metallin saanti sisäilmasta hengitysteiden kautta ( $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ )

*Altistuminen sekä ulko- että sisäilman metalleille lasketaan saman periaatteen mukaisesti:*

$$\text{Inh\_int} = (\text{C\_air} * \text{IR\_air} * \text{ED\_air} * \text{EF\_air}) / (\text{BW} * \text{AT})$$

- C\_air = Metallipitoisuus ilmassa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Ulkoilman metallipitoisuuksien määrittämiseen liittyviä asioita on tarkasteltu kappaleessa 13.

Ulkoilmaan muodostuvien metallipitoisuuksien suhteen tulee varsinaisten päästölähteiden vaikutuksen lisäksi huomioida alueen käyttömuotoon liittyvät erityispiirteet. Pitoisuuksia voivat kasvattaa esimerkiksi erilaiset maaperän hiukkasia ilmaan nostattavat toiminnat (USEPA 2007a). Sisäilman metallipitoisuutta ja sen yhteyttä alueelliseen pilaantumiseen arvioitaessa tarvitaan lisäksi tietoa ulkoilman hiukkasten siirtymisestä ja pidättymisestä sisätiloihin. Sisäilman osalta on myös huomioitava, että metallipitoisuuksiin voivat vaikuttaa erilaiset ympäristön pilaantuneisuudesta riippumattomat sisätilojen lähteet.

Hengitystiealtistumisen terveysvaikutuksia tarkasteltaessa on olennaista tietää mitä metalliyhdisteitä ilmassa esiintyy, ja minkä kokoisissa aerosoleissa ne kulkeutuvat. Metallipitoisuus tulisi kuvata erikseen ainakin alahengitysteihin kulkeutuvalla ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ) ja ylahengitysteihin pidättyvälle ( $> 10 \mu\text{m}$ ) hiukkasfraktiolle. Arvioinnissa tulisi tarvittaessa huomioida myös pitoisuuksien paikallinen ja ajallinen vaihtelu.

- IR\_air = Hengitystilavuus ( $\text{m}^3/\text{h}$ )

Hengitystilavuus vaihtelee iästä, sukupuolesta, painosta, terveydentilasta ja aktiivisuudesta riippuen (USEPA 1997). Altistumista arvioitaessa on olennaista kuvata hengitystilavuus ja sen vaihtelu edustavasti tarkasteltavan väestöryhmän, eri altistumistilanteiden sekä altistumisperiodin pituuden suhteen.

- ED\_air = Päivittäinen altistumisaika niinä päivinä, jolloin altistumista tapahtuu (h/d)

Päivittäinen altistumisaika ulko- ja sisäilmalle vaihtelee yleensä vuodenajasta ja väestöryhmästä riippuen. Valtaosa ajasta vietetään sisätiloissa, erityisesti talviaikaan. Vuodenaikoihin liittyvää päivittäisen altistumisajan vaihtelua tulee kuvata kohteissa, joissa ilman metallipitoisuus vaihtelee olennaisesti vuodenajasta riippuen.

- EF\_air = Päivien määrä, jolloin altistumista tapahtuu tarkastellun altistumisperiodin aikana (d)
- BW = Keskimääräinen kehon paino arvioinnin kohteena olevassa väestöryhmässä (kg)

- AT = Tarkastellun altistumisperiodin pituus päivinä (d)

### Altistuminen ruuansulatuskanavan kautta

$$\text{Ingestion intake} = \sum (\text{Ing\_int\_media}) + \text{Ing\_int\_background}$$

- Ingestion intake = Keskimääräinen päivittäinen metallin kokonaissaanti ruuansulatuskanavan kautta (mg/kg/d)
- Ing\_int\_media = Tietystä altistumisväliaineesta aiheutuva keskimääräinen päivittäinen metallin saanti ruuansulatuskanavan kautta (mg/kg/d)
- Ing\_int\_background = Keskimääräinen päivittäinen alueellisesta pilaantuneisuudesta riippumaton metallin saanti (esim. ravinto) (mg/kg/d)

Suun kautta tulevan metallialtistumisen osalta olennaisia altistumisväliaineita ovat juomavesi, ravinto, maaperä, pintavesi sekä hengitettävät karkeat hiukkaset. Kohdekohtaisessa arvioinnissa eri altistumisväliaineiden huomioiminen riippuu alueen käyttömuodosta.

### Altistuminen eri altistumisväliaineiden osalta lasketaan saman periaatteen mukaisesti:

$$\text{Ing\_int\_media} = (\text{C\_media} * \text{IR\_media} * \text{EF\_media}) / (\text{BW} * \text{AT})$$

- C\_media = Metallipitoisuus altistumisväliaineessa (liuoksessa mg/l, kiinteässä aineessa mg/kg)

Eri altistumisväliaineiden metallipitoisuuksiin ja ominaisuuksiin liittyviä asioita on tarkasteltu seuraavissa kappaleissa:

- Maaperä: kappale 14
- Pintavesi: kappale 15
- Pohjavesi: kappale 17
- Ravintokasvit: kappale 18.1

Terveysriskien realistista karakterisointia varten tarvitaan tietoa siitä, mille metallin yhdisteille väestö altistuu. Yhdisteiden tunnistaminen on olennaista sekä metallin biosaatavuuden että potentiaalisten terveysvaikutusten kannalta. Mikäli yhdisteiden luonteesta ei ole tietoa, voi altistumisen arviointi perustua väliaineessa olevaan alkuainemetallin kokonaispitoisuuteen tai sen biosaatavaan osuuteen. Kokonaispitoisuus johtaa helposti altistumistason ja terveyshaittojen yliarviointiin, koska väliaineen ominaisuudet vaikuttavat metallien liukoisuuteen. Toisaalta biosaatavan pitoisuuden arvioiminen on yleensä käytännössä hankalaa, koska liukoisuuteen vaikuttavat tekijät ja näiden vaikutussuhteet ovat usein huonosti tunnettuja. Arvioinnissa tulisi kuvata myös pitoisuuksien alueellista ja ajallista vaihtelua.

Arvioinnissa käytettävien metallipitoisuuksien tulee edustaa todellisia altistumistilanteita. Esimerkiksi maaperän osalta altistumista tapahtuu pääasiallisesti asuinalueiden pintamaalle ja pintavesien osalta uimarantojen vesille. Koska altistumisolosuhteet vaihtelevat kohteesta riippuen, tulee arvioinnissa käytettävien pitoisuuksien perustua kohdekohtaiseen harkintaan.

Ravintokasvien metallipitoisuuden suhteen tulee huomioida, että metallit kulkeutuvat kasveihin sekä maaperästä juurien kautta imeytymällä että ilmasta kuiva- ja märkälasseuman mukana. Kasvihuoneviljely tai muut viljelytekniset tekijät voivat siten olennaisesti vaikuttaa kasveihin muodostuviin metallipitoisuuksiin. Ilmalasseumasta peräisin oleva

metallikuormitus sijaitsee pääasiallisesti kasvin pinnalla, ja on altistumisen kannalta olennainen tekijä niiden ravintokasvien osalta, joiden syötävä osuus kasvaa maan pinnalla. Myös osa juuresten metalleista saattaa olla maa-ainesvälitteistä pintakuormitusta (Paustenbach 2000). Kasvien ja juuresten huuhtelu tai muu käsittely voi vähentää altistumista pintakuormituksen osalta (Newman et al 2004). Ravintokasvien metallipitoisuuden arvioinnissa tulisi aina ensisijaisesti soveltaa paikallista mittaustietoa. Mikäli dataa ei ole saatavilla, voidaan kasvien metallipitoisuutta arvioida mallintamalla. Mallintamisen menettely on kuvattu kappaleessa 18.1. Mallintamalla saadaan kuitenkin ainoastaan suuntaa antavia arvioita kasvien metallipitoisuudesta, sillä menettely perustuu juurioton osalta yleensä kirjallisuudesta saataviin biokonsentraatiokertoimiin (BCF), joiden soveltuminen paikallisiin olosuhteisiin on usein kyseenalaista.

- IR\_media = Keskimääräinen ruuansulatuskanavaan tuleva altistumisväliaineen määrä niinä päivinä, kun altistumista tapahtuu
- EF\_media = Päivien määrä, jolloin eri väliaineille altistutaan tarkastellun altistumisperiodin aikana (d)

Päivittäinen altistuminen ympäristön eri väliaineille voi vaihdella huomattavasti väliaineesta ja väestöryhmästä riippuen. Esimerkiksi ravintokasvien kohdalla altistuminen vaihtelee kasvien, juuresten, hedelmien ja marjojen sesonkiluonteisuudesta johtuen. Altistuminen maaperälle ja pintavedelle puolestaan vaihtelee aktiviteettien ja vuodenaikojen mukaan. Maaperälle altistutaan pääasiallisesti lumettomana aikana. Myös altistuminen pintavesille painottuu kesäaikaan. Olennaista on pyrkiä kuvaamaan keskimääräistä päivittäistä altistumistasoa sekä tämän vaihtelua tarkastelun kohteena olevan altistumisperiodin pituuteen suhteutettuna. Jos altistumisessa eri vuoden aikoina on merkittävä ero, voidaan altistuminen määrittää vertailun vuoksi vuodenaajoille erikseen. Juomaveden ja ravinnon kohdalla kulutus tulisi arvioida nimenomaan paikallisen altistumlähteen osalta.

- BW = Keskimääräinen kehon paino arvioinnin kohteena olevassa väestöryhmässä (kg)
- AT = Tarkastellun altistumisperiodin pituus päivinä (d)

## Ihokontakti maan kanssa

Potentiaalisen ihoaltistumisen arvioiminen on mielekästä tilanteissa, joissa ihon kanssa kosketuksiin tuleva altistumisväliaineen määrä on olennaisesti rajallinen. Esimerkiksi peseytymisen ja uimisen yhteydessä potentiaalisen altistumisen arvioiminen on hankalaa, joten näiden suhteen lasketaan vain kehoon imeytyvä annos.

$$\text{Derm\_exp\_soil} = C_{\text{soil}} * \text{Soil\_ad\_skin} * 10^{-3}$$

- Derm\_exp\_soil = Keskimääräinen päivittäinen maa-aineksen mukana iholle tuleva metallimäärä ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
- C\_soil = Metallipitoisuus maaperässä (mg/kg)

Ks. altistuminen ruuansulatuskanavan kautta, C\_media

- Soil\_ad\_skin = Keskimääräinen päivittäinen iholle kiinnittyvä maa-aineksen määrä ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )

Maa-aineksen kiinnittymistä iholle on hankala arvioida yleisellä tasolla, koska kiinnittyminen vaihtelee aineksen rakenteesta ja kosteuspitoisuudesta sekä ihmisten aktiviteeteista ja käyttäytymisestä riippuen. Arvioinnissa tulee siten pyrkiä huomioimaan paikalliset

ominaispiirteet sekä maaperän ominaisuuksien että alueen käytön suhteen.

## Elimistöön imeytyvä annos

### Kokonaisaltistuminen

$$\text{Total uptake} = (\text{Inhalation uptake} * 10^{-3}) + \text{Ingestion uptake} + \text{Dermal uptake}$$

- Total uptake = Keskimäärin päivittäin elimistöön imeytyvä metallimäärä (mg/kg/d)
- Inhalation uptake = Keskimäärin päivittäin hengitysteiden kautta elimistöön imeytyvä metallimäärä ( $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ )
- Ingestion uptake = Keskimäärin päivittäin ruuansulatuskanavavasta elimistöön imeytyvä metallimäärä (mg/kg/d)
- Dermal uptake = Keskimäärin päivittäin iholta elimistöön imeytyvä metallimäärä (mg/kg/d)

$$\text{Lifetime uptake} = ((\text{Total uptake child} * \text{Lifetime child}) + (\text{Total uptake adult} * \text{Lifetime adult})) /$$

- Lifetime uptake = Päivittäin elimistöön imeytyvä metallimäärä keskiarvostettuna koko eliniän ajalle (mg/kg/d)
- Total uptake child = Lapsella keskimäärin päivittäin ruuansulatuskanavavasta elimistöön imeytyvä metallimäärä (mg/kg/d)
- Lifetime child = Lapsuusajan kesto vuosina (y)
- Total uptake adult = Lapsella keskimäärin päivittäin ruuansulatuskanavavasta elimistöön imeytyvä metallimäärä (mg/kg/d)
- Lifetime adult = Aikuisuusajan kesto vuosina (y)

### Altistuminen hengitysteiden kautta

$$\text{Inhalation uptake} = \text{Inh\_int} * \text{Abs\_lung}$$

- Inh\_int = Keskimäärin päivittäin hengitysteihin tuleva metallimäärä ( $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ )
- Abs\_lung = Hengitysteihin tulevasta metallimäärästä hengitystie-epiteelin läpi elimistöön imeytyvä osuus

Yleensä oletetaan, että  $\leq 10 \mu\text{m}$  hiukkasfraktioon sitoutuneet metallit imeytyvät kokonaisuudessaan hengitysteiden epiteelin läpi elimistöön (HERAG 2007d, Paustenbach 2000). Yli  $10 \mu\text{m}$  fraktiossa olevien metallien katsotaan yleensä kulkeutuvan ruuansulatuskanavaan, missä imeytymistä säätelevät ruuansulatuskanavan olosuhteet.

### Altistuminen ruuansulatuskanavan kautta

$$\text{Ingestion uptake} = \sum (\text{Ing\_int\_media} * \text{Abs\_gi\_media}) + (\text{Ing\_int\_background} * \text{Abs\_gi\_food})$$

- Ing\_int\_media = Keskimäärin päivittäin tietyn altistumisväliaineen mukana ruuansulatuskanavaan tuleva metallimäärä (mg/kg/d)
- Abs\_gi\_media = Ruuansulatuskanavaan tietyn altistumisväliaineen mukana tulevasta metallin kokonaismäärästä elimistöön imeytyvä osuus
- Ing\_int\_background = Keskimääräinen päivittäinen alueellisesta pilaantuneisuudesta

riippumaton ravinnosta aiheutuva metallialtistuminen (mg/kg/d)

- $Abs\_gi\_food$  = Ruuansulatuskanavaan ravinnon mukana tulevasta metallin kokonaismäärästä elimistöön imeytyvä osuus

Imeytymistehokkuuden tulisi kuvastaa mahdollisimman hyvin niitä metalliyhdisteitä, joille väestö todellisuudessa altistuu. Lisäksi tulisi pyrkiä huomioimaan altistumisväliaineen ominaisuuksien vaikutus imeytymistehokkuuteen. Metallien imeytyminen ilmoitetaan tavallisesti prosentuaalisena osuutena ruuansulatuskanavaan tulevasta kokonaismäärästä. Imeytymistehokkuudesta on saatavilla yleensä ainakin yleisiä metallikohtaisia arvioita. Joidenkin metallien kohdalla imeytymistä on tutkittu myös eri yhdisteiden osalta. Altistumistason, väliaineen ominaisuuksien tai metallien välisten interaktioiden vaikutuksista on tavallisesti kuitenkin heikosti tietoa.

## Altistuminen ihon kautta

### *Kokonaisaltistuminen:*

$$Dermal\ uptake = Derm\_upt\_soil + Derm\_upt\_shower + Derm\_upt\_sw$$

- $Derm\_upt\_soil$  = Keskimääräinen päivittäinen maa-aineksesta ihon läpi elimistöön imeytyvä metallimäärä (mg/kg/d)
- $Derm\_upt\_shower$  = Keskimääräinen päivittäinen peseytymisvedestä ihon läpi elimistöön imeytyvä metallimäärä (mg/kg/d)
- $Derm\_upt\_sw$  = Keskimääräinen päivittäinen uimavedestä ihon läpi elimistöön imeytyvä metallimäärä (mg/kg/d)

### *Ihokontakti maan kanssa:*

$$Derm\_upt\_soil = Derm\_exp\_soil * Skin\_sa * F\_skin\_soil * Abs\_skin * 10^{-3} / (BW * AT)$$

- $Derm\_exp\_soil$  = Keskimääräinen päivittäinen maa-aineksen mukana iholle tuleva metallimäärä ( $\mu g/cm^2$ )
- $Skin\_sa$  = Ihon kokonaispinta-ala ( $cm^2$ )

Ihon kokonaispinta-ala vaihtelee iän ja painon suhteen. Kokonaispinta-ala voidaan laskea seuraavan kaavan avulla (DEFRA & EA 2002):

$$Skin\_sa = (4 * BW + 7) / (BW + 90) * 10^4$$

- $F\_skin\_soil$  = Osuus ihon kokonaispinta-alasta, joka on kosketuksissa maa-aineksen kanssa
- $Abs\_skin$  = Osuus iholle tulevasta metallimäärästä, joka imeytyy ihon läpi elimistöön

Metallin imeytymistä maa-aineksesta ihon läpi on hankala arvioida, koska maan fysikaalis-kemialliset ominaisuudet vaikuttavat metallin biosaataavuuteen. Tehdyt tutkimukset eivät yleensä edusta imeytymistä maa-aineksesta, joten niiden käyttäminen sellaisenaan saattaa johtaa imeytyvän osuuden yliarviointiin. Metallien liukoisuuteen ja imeytymiseen vaikuttavat myös ihon ominaisuudet, joten esimerkiksi hikoilu tai ennestään vaurioitunut iho saattavat tehostaa imeytymistä (USEPA 2007a, Hostýnek & Maibach 2006).

- $BW$  = Keskimääräinen kehon paino arvioinnin kohteena olevassa väestöryhmässä (kg)



- AT = Tarkastellun altistumisperiodin pituus päivinä (d)

### *Ihokontakti talous- ja pintaveden kanssa:*

$$\text{Derm\_upt} = (\text{C\_water} * 1\text{E-}3 * \text{Kp} * \text{T\_event} * \text{EF\_water} * \text{Skin\_sa} * \text{F\_skin}) / (\text{BW} * \text{AT})$$

- C\_water = Metallipitoisuus vedessä (mg/l)

Arvioinnissa tulisi kuvata vedessä olevien metalliyhdisteiden laatu ja olomuoto. Veden kokonaismetallipitoisuuden käyttäminen voi johtaa imeytymisen yliarviointiin, koska osa metallista on yleensä sitoutunut kiinteään ainekseen eikä siten ole biosaatavassa muodossa. Lisäksi on olennaista kuvata pitoisuuksien ajallista ja paikallista vaihtelua. Pintaveden osalta tulisi suomen olosuhteissa arvioida erityisesti kesäaikaan esiintyviä pitoisuuksia, koska vesien virkistyskäyttö painottuu kesäkuukausille.

- Kp = Ihon läpäisevyysvakio metallille (cm/h)

Läpäisevyysvakioita on määritetty eri metalliyhdisteille. Mikäli läpäisevyys-vakiota ei ole määritetty, suosittelee Yhdysvaltain EPA (Environmental Protection Agency) epäorgaanisille aineille käytettäväksi oletusarvoa  $10^{-3}$  (USEPA 2004).

- T\_event = Peseytymisen / uimisen päivittäinen kesto (h)
- EF = Päivien määrä, jolloin altistumista tapahtuu tarkastellun altistumisperiodin aikana (d)
- Skin\_sa = Altistuvan henkilön ihon kokonaispinta-ala (cm<sup>2</sup>)
- F\_skin = Osuus ihon pinta-alasta, joka on kosketuksissa veden kanssa peseydyttäessä / uudessa
- BW = Keskimääräinen kehon paino arvioinnin kohteena olevassa väestöryhmässä (kg)
- AT = Tarkastellun altistumisperiodin pituus päivinä (d)

## **Kirjallisuus**

DEFRA & EA 2002. The contaminated land exposure assessment (CLEA) model: technical basis and algorithms, Report CLR 10. Department for Environment, Food & Rural Affairs, Environment Agency. R & D Publication, UK. ([http://publications.environment-agency.gov.uk/pdf/SCLR10-e-p.pdf?lang=\\_e](http://publications.environment-agency.gov.uk/pdf/SCLR10-e-p.pdf?lang=_e))

Ferro, A.R. & Hildemann, L.M. 2007. Inhalation Exposure, Uptake, and Dose. Teoksessa: Ott, W.R., Steinemann, A.C. & Wallace, L.A. (Ed.): Exposure Analysis. s.81-98.

HERAG 2006. Sensitisation. Health Risk Assessment Guidance for Metals, Fact sheet 12, Draft, 9 October 2006. (<http://www.ebrc.de/ebrc/ebrc-projects.php>)

HERAG 2007a. Assessment of occupational dermal exposure and dermal absorption for metals and inorganic metal compounds. Health Risk Assessment Guidance for Metals, Fact sheet 01. ([http://www.ebrc.de/ebrc/downloads/HERAG\\_FS\\_01\\_August\\_07.pdf](http://www.ebrc.de/ebrc/downloads/HERAG_FS_01_August_07.pdf))

HERAG 2007b. Gastrointestinal uptake and absorption, and catalogue of toxicokinetic models. Health Risk Assessment Guidance for Metals, Fact sheet 04. ([http://www.ebrc.de/ebrc/downloads/HERAG\\_FS\\_04\\_August\\_07.pdf](http://www.ebrc.de/ebrc/downloads/HERAG_FS_04_August_07.pdf))

HERAG 2007c. Indirect exposure via the environment and consumer exposure. Health Risk

Assessment Guidance for Metals, Fact sheet 03.  
([http://www.ebrc.de/ebrc/downloads/HERAG\\_FS\\_03\\_August\\_07.pdf](http://www.ebrc.de/ebrc/downloads/HERAG_FS_03_August_07.pdf))

HERAG 2007d. Assessment of occupational inhalation exposure and systemic inhalation absorption. Health Risk Assessment Guidance for Metals, Fact sheet 02.  
([http://www.ebrc.de/ebrc/downloads/HERAG\\_FS\\_02\\_August\\_07.pdf](http://www.ebrc.de/ebrc/downloads/HERAG_FS_02_August_07.pdf))

Hostýnek, J.J. & Maibach, H.I. 2006. Basics of Metal Skin Penetration: Scope and Limitations. Teoksessa: Hostýnek, J.J. & Maibach, H.I. (Ed.): Copper and the Skin. Informa Healthcare USA, Inc., New York. s. 21-65.

Newman, M.C., Diamond, G.L., Menzie, C., Moya, J. & Nriagu, J. 2004. Issue paper on metal exposure assessment, submitted to U.S. Environmental Protection Agency.

Paustenbach, D.J. 2000. The practice of exposure assessment: a state-of-the-art review. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 3, 179-291.

Powell, J.J., Jugdaihsingh, R. & Thompson, R.P.H. 1999. The regulation of mineral absorption in the gastrointestinal tract. *Proceedings of the Nutrition Society*, 58, 147-153.

USEPA 1997. Exposure factors handbook. EPA/600/P-95/002/Fa, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC. (<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=12464>)

USEPA 2001. Risk assessment guidance for Superfund: Volume III - Part A, process for conducting probabilistic risk assessment. EPA 540-R-02-002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC.  
(<http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/rags3a/index.htm>)

USEPA 2004. Risk assessment guidance for Superfund (RAGS), Vol 1: Human health evaluation manual, Part E, supplemental guidance for dermal risk assessment, Final. EPA/540/R/99/005. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.  
(<http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/rags3e/index.htm>)

USEPA 2007a. Framework for metals risk assessment. EPA 120/R-07/001, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC. (<http://www.epa.gov/osa/metalsframework/>)

Whitehead, M.W., Thompson, R.P.H. & Powell, J.J. 1996. Regulation of metal absorption in the gastrointestinal tract. *Gut*, 39, 625-628.

## 19.2 Metallien toksisuus ja annosvasteiden määrittely

*Virpi Kollanus, Kansanterveyslaitos*

### Yhteenveto

Kappaleessa esitetään tekijöitä, jotka tulisi huomioida metallien haitallisuutta arvioitaessa, sekä kuvataan kuinka metallien toksisuus määritellään osana terveystarvintaa. Metallit eroavat fysikaalis-kemiallisilta ominaisuuksiltaan ja biokemialliselta käyttäytymiseltään olennaisesti orgaanisista yhdisteistä. Metallien toksisuuteen vaikuttavat metallin ja sen muodostamien yhdisteiden kemiallinen luonne, erityisesti liukoisuus ja reaktiivisuus, metallin hivenainerooli, sekä altistuvien yksilöiden ominaisuudet, esimerkiksi ikä, sukupuoli, terveydentila, ravitsemus ja perimä. Lisäksi toksisuuteen saattavat vaikuttaa metallien välillä ilmenevät vuorovaikutussuhteet. Tietyn metallin ei-karsinogeeniset haittavaikutukset voivat olla hyvin moninaisia, ja riippuvat metallin yhdisteestä, altistumisen tasosta, kestosta sekä reitistä. Osa metalleista on myös ihmiselle syöpävaarallisia. Toksisuuden arvioinnissa on kaksi vaihetta, vaaran tunnistaminen sekä annosvasteiden määrittäminen. Vaaran tunnistamisessa selvitetään metallin kohdekohtaisen riskinarvioinnin kannalta olennaiset potentiaaliset haittavaikutukset. Annosvasteen arvioinnissa puolestaan määritetään altistumisen ja haittavaikutusten välinen kvantitatiivinen suhde. Ei-karsinogeenisten vaikutusten osalta toksisuus kuvataan yleensä annosvasteista johdettujen altistumisen haitatonta ja haitallista tasoa kuvaavien kynnyksarvojen avulla. Karsinogeenisten vaikutusten kohdalla sovelletaan alhaisilla altistumistasoilla tavallisesti lineaarista annosvastetta. Metallien yhteisvaikutusten kuvaamiseen voidaan käyttää kohdekohtaiseen arviointiin soveltuvaa kvantitatiivista informaatioita tietyn metalliseoksen yhteisvaikutuksista, mikäli tällaista tietoa on saatavilla. Muussa tapauksessa yhteisvaikutuksia joudutaan arvioimaan yksittäisten metallien toksisuuden perusteella.

### Tarkoitus

Prosessi tuottaa arvion metallien toksisuudesta ihmisille. Toksisuuden arviointiin sisältyvät vaaran eli potentiaalisten haittavaikutusten tunnistaminen (hazard identification) sekä annosvasteiden määrittäminen (dose-response relationships).

### Menettelytavan perusteet

#### Metallien toksisuus

Metallit eroavat biologisen käyttäytymisensä suhteen olennaisesti orgaanisista yhdisteistä (Goyer 2004). Toisin kuin orgaanisilla aineilla, metallien sisäänottoa kudoksiin säätelevät yleensä solukalvon kuljetusmekanismit. Lisäksi siinä missä orgaaniset haitta-aineet kertyvät lipofiilisyytensä vuoksi erityisesti rasvakudoksiin, sitoutuvat metallit pääasiassa plasman ja kudosten proteiineihin tai luustoon. Metallien kertymistä elimistöön rajoittaa siten sitomiseen soveltuvien biologisten ligandien määrä. Koska metallit ovat alkuaineita, rajoittuu niiden muuntuminen elimistössä erilaisiin hapetus-pelkistys- ja alkylaatio-dealkylaatio -reaktioihin. Metallit poistuvat elimistöstä pääasiassa virtsan tai sapon mukana.

Metallien haitallisuus riippuu olennaisesti metallin ja sen muodostamien yhdisteiden sekä altistuvan henkilön ominaisuuksista (Goyer & Clarkson 2001, Goyer 2004). Haitallisuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi metalliyhdisteiden fysikaalis-kemiallinen luonne, metallin kinetiikka

elimistössä, hivenainerooli ja altistuvan henkilön hivenainestatus, metallien väliset vuorovaikutussuhteet sekä altistuvan henkilön ikä ja terveydentila. Erilaisten tekijöiden vaikutuksia käsitellään tarkemmin tulevissa kappaleissa.

Metallit voivat aikaansaada hyvin monenlaisia haitallisia vaikutukset elimistössä. Toksisten vaikutusten ilmeneminen riippuu sekä metallikohtaisista toksisuusmekanismeista ja toksikokinetiikasta sekä altistumisen tasosta ja kestosta (Goyer & Clarkson 2001, Goyer 2004, USEPA 2007). Metallin toksisuutta säätelevät sen kyky kulkeutua soluihin ja edelleen soluissa sijaitseviin vaikutuskohteisiin sekä reaktiivisuus ja affiniteetti erilaisiin soluligandeihin. Haittavaikutukset ovat yleensä seurausta metallin kiinnittymisestä solujen molekyyliin tai metallin aiheuttamasta oksidatiivisesta stressistä. Sitoutuminen solun rakenteisiin voi kuitenkin myös vähentää metallin toksista potentiaalia. Solutasolla vaikutukset voivat kohdistua esimerkiksi solujen biokemiallisiin prosesseihin (entsyymien toiminta), solukalvojen reseptorien toimintaan tai perimäaineeseen. Kudos- ja elintasolla haittavaikutuksia voi esiintyä muun muassa hermostossa, sydän- ja verisuonielimistössä, ruuansulatuskanavassa, lihaksissa ja luustossa, munuaisissa, maksassa, ja ihossa. Metallit voivat aiheuttaa myös hematologisia ja immunologisia vaikutuksia. Tietty metalli voi hapetusasteesta, yhdisteestä ja annoksesta riippuen vaikuttaa useisiin eri kudoksiin, elimiin tai elinjärjestelmiin.

### **Yhdisteiden ominaisuudet**

Metallit esiintyvät ympäristössä tavallisesti useilla hapetusasteilla ja voivat muodostaa erilaisia epäorgaanisia ja orgaanisia yhdisteitä. Metallin eri yhdisteiden liukoisuus, biosaatavuus, ja reaktiivisuus ja siten edelleen toksinen potentiaali voivat erota toisistaan paljon. Tiettyä yhdistettä koskevat toksisuustutkimukset ei siten useinkaan sovellu metallin muiden yhdisteiden haitallisuuden arviointiin (USEPA 2007).

Yhdisteen liukoisuus muodostuu yleensä merkittäväksi tekijäksi metallin eri yhdisteiden toksisuutta arvioitaessa (Goyer 2004). Yhdisteiden liukoisuus vaikuttaa metallin käyttäytymiseen ja kulkeutumiseen ympäristössä sekä saatavuuteen erilaisista altistumisväliaineista. Altistumisen yhteydessä liukoisuus säätelee osaltaan metallien biosaatavuutta eli imeytymistä elimistöön ja kulkeutumista haittavaikutusten kohteena oleviin soluihin. Metalliyhdisteiden vesiliukoisuus riippuu yhdisteen fysikaalis-kemiallisen luonteen lisäksi olennaisesti altistumisväliaineen ominaisuuksista, esimerkiksi pH:sta sekä muiden kemiallisten aineiden luonteesta ja pitoisuudesta väliaineessa. Yleisesti voidaan todeta, että useimmat metallien muodostamista nitraatti-, asetaatti- ja kloridiyhdisteistä ovat luonteeltaan helppoliukoisia. Poikkeuksia tästä ovat kuitenkin hopea, elohopea sekä lyijy. Bariumia ja lyijyä lukuun ottamatta myös suurin osa metallien sulfaattiyhdisteistä on liukoisia. Sen sijaan valtaosa hydroksideista, karbonaateista, oksalaateista, fosfaateista sekä sulfideista on luonteeltaan niukkaliukoisia.

### **Metallien hivenainevaikutukset**

Osa metalleista on ihmisen terveyden kannalta tärkeitä hivenaineita, joita tarvitaan elimistön fysiologisissa ja biokemiallisissa prosesseissa. Hivenainemetalleille on luonteenomaista, että haittavaikutuksia voi syntyä kun metallin saanti ravinnosta on liian vähäistä, mutta myös mikäli altistuminen ylittää elimistön säätelykapasiteetin ja siten toksisuuden kynnyksen. Ihmiselle tärkeiksi hivenaineiksi luokiteltavia metalleja ovat koboltti, kromi(III), kupari, rauta, magnesium, mangaani, molybdeeni, seleeni ja sinkki (WHO 1996, USEPA 2007). Osa metalleista on sellaisia, joita ei varsinaisesti luokitella hivenaineiksi, mutta joiden on todettu alhaisilla pitoisuuksilla omaavan joitakin hyödyllisiä terveysvaikutuksia. Tällaisia ovat ainakin pii, nikkeli, boori ja vanadiini. Metalleja, joilla ei tiedetä olevan terveydelle hyödyllisiä vaikutuksia, ovat alumiini,

antimoni, arseeni, barium, beryllium, kadmium, lyijy, elohopea, hopea, strontium ja tallium.

### **Yhteisvaikutukset**

Ihmiset ja eliöt altistuvat lähes aina samanaikaisesti useille metalleille, jolloin eri metallien välillä saattaa esiintyä erilaisia vuorovaikutussuhteita (Goyer 2004, EPA 2007). Yhteisvaikutuksia esiintyy sekä hivenaine- että haitallisten metallien välillä, ja ne voivat olla luonteeltaan additiivisia, antagonistisia tai synergistisiä. Vaikutukset voivat kohdistua metallien imeytymiseen, pidättymiseen kudoksissa, reaktioihin solujen vaikutuskohteissa tai erittymiseen elimistöstä. Yhteisvaikutukset johtuvat usein siitä, että eri metallit hyödyntävät samoja kulkeutumisen- ja pidättymismekanismeja, jolloin ne saattavat kilpailla keskenään sitoutumisesta erilaisiin soluligandeihin. Esimerkiksi samanaikainen altistuminen sinkille ja kuparille vähentää kuparin imeytymistä suolistosta. Vastaavasti kalsiumin riittävä saanti vähentää lyijyn imeytymistä. Nk. haitalliset metallit voivat myös jäljitellä elimistön normaalien hivenainemetallojen toimintaa. Ne saattavat esimerkiksi korvata solun molekyylissä normaalisti esiintyvän hivenainemetallin, johtaen siten molekyylin normaalin toiminnan häiriintymiseen. Esimerkiksi kadmium voi jäljitellä sinkkiä ja kalsiumia. Anionisessa muodossa olevat metallit (esimerkiksi Cr(VI)) puolestaan jäljittelevät usein sulfaattia ja fosfaattia. Metallien vuorovaikutuksista löytyy tietoa esimerkiksi WHO:n, IPCS:n ja ATSDR:n julkaisuista (WHO 1996, IPCS 1998, IPCS 2001, ATSDR 2004a, ATSDR 2004b)

Metallien vuorovaikutussuhteiden moninaisuuden ja rajallisen tutkimustiedon vuoksi yhteisvaikutusten huomioiminen terveysriskien arvioinnissa on hankalaa. Kohdekohtaisissa riskinarvioinneissa tulisi kuitenkin pyrkiä muodostamaan käsitys yhteisvaikutusten ilmenemisen mahdollisuudesta. Koska ohjeistusta metallien vuorovaikutusten huomioimiseksi riskinarvioinnissa on toistaiseksi saatavilla vähän, suosittelee Yhdysvaltain EPA hyödynnettäväksi yleisesti kemiallisten seosten ja kumulatiivisten riskien arviointia koskevia ohjeistuksia (USEPA 2007).

### **Karsinogeenisuus**

Karsinogeenisuudella eli syöpävaarallisuudella tarkoitetaan aineen kykyä aiheuttaa solumuutoksia, jotka voivat johtaa syövän kehittymiseen (HERAG 2006). Karsinogeeniset aineet jaetaan perinteisesti kahteen luokkaan syöpävaikutusten mekanismin perusteella, genotoksisiin ja ei-genotoksisiin. Genotoksiset karsinogeenit voivat indusoida syöpää reagoimalla suoraan tai epäsuorasti perimäaineksen (DNA) kanssa. Ei-genotoksiset aineet puolestaan aiheuttavat syöpää epigeneettisten vaikutusten välityksellä. Ne eivät siten aiheuta muutoksia DNA:ssa, vaan edistävät syövän kehittymistä välillisesti vaikuttaen esimerkiksi geenien ilmentymiseen tai solujen väliseen kommunikointiin. Genotoksiksi luokitelluilla karsinogeenillä saattaa olla sekä genotoksisia että ei-genotoksisia toksisuusmekanismeja, ja ne voivat siten toimia sekä syövän initiaattoreina että promoottoreina.

Genotoksisten karsinogeenien osalta oletetaan tavallisesti, että syöpävaikutusten syntymiselle ei ole olemassa altistumisen kynnsarvoa, vaan pieninkin altistuminen voi periaatteessa johtaa haitallisiin muutoksiin ja siten syövän kehittymiseen. Käytännössä kynnsarvon esiintyminen on kuitenkin mahdollista. Ei-genotoksisten karsinogeenien osalta syöpävaikutuksille on periaatteessa mahdollista määrittää kynnsarvo, jota pienemmällä altistumistasolla elimistö pystyy homeostaattisten säätelymekanismien ansiosta sopeutumaan altistumiseen, eikä haitallisia vaikutuksia ilmene.

Ihmisille karsinogeenisiksi on luokiteltu toistaiseksi viisi metallia; arseeni, kadmium, kromi(VI), beryllium sekä nikkeli (NTP 2002, IARC 2004, USEPA 2007). Useita muita metalleja pidetään mahdollisesti karsinogeenisina (mm. lyijy). Tietyn metallin karsinogeeninen potentiaali vaihtelee kuitenkin yleensä metallin yhdisteestä ja altistumisen reitistä, tasosta ja kestosta riippuen. Monien

metallien kohdalla syöpävaikutusten mekanismi on epäselvä, koska metallien vaikutukset biologisissa systeemeissä ovat yleensä erittäin monimutkaisia (Goyer 2004).

### **Yksilöiden herkkyys haittavaikutuksille**

Tietyt väestöryhmät ovat keskimääräistä väestöä herkempiä metallien haittavaikutuksille. Herkkyyteen vaikuttavat esimerkiksi ikä, sukupuoli, terveydentila, ravitsemus ja perimä (Goyer & Clarkson 2001, IPCS 2002, Goyer 2004, USEPA 2006, USEPA 2007). Lapsilla ja vanhuksilla metallien imeytymisen säätely on yleensä heikompaa kuin aikuisilla, joten metallien kertyminen elimistöön voi olla suurempaa. Aivan pienten lasten iho (alle 6 kk) voi myös läpäistä helpommin metalleja. Naisten kohdalla raskaus, imetys ja kuukautiskierto saattavat vaikuttaa metallien imeytymiseen ja haitallisuuteen. Heikentynyt terveydentila voi myös edistää metallien toksisuutta. Esimerkiksi munuaisten, maksan ja keuhkojen sairaudet tai vajaatoiminta voivat lisätä näihin elimiin kohdistuvia vaikutuksia. Ihon vaurioituminen voi puolestaan lisätä metallien imeytymistä ja vaikutuksia iholla. Lisäksi haitallisuuteen vaikuttavat perinnölliset ominaisuudet ja sairaudet. Tunnettuja esimerkkejä ovat esimerkiksi Wilsonin tauti ja Menkesin syndrooma, jotka liittyvät kuparin aineenvaihduntaan. Wilsonin taudissa kuparin erittyminen sapen mukana on häiriintynyt, minkä seurauksena kupari kertyy kudoksiin aiheuttaen vaurioita. Wilsonin taudin esiintyvyys on 1 tapaus 30 000 ihmistä kohden. Menkesin syndroomassa kuparin aineenvaihdunnan häiriintyminen johtaa puolestaan kuparin puutostilaa muistuttaviin oireisiin vaikka kuparin saanti olisi riittävää. Menkesin syndrooman esiintyvyys on 1 tapaus 200 000 ihmistä kohden.

### **Toksisuuden arviointi**

Toksisuuden arviointi muodostuu vaaran tunnistamisesta (hazard identification) sekä annosvasteen arvioinnista (dose-response assessment) (USEPA 1989, EPA 2007). Vaaran tunnistamisen tavoitteena on koota ja arvioida saatavilla oleva informaatio metallin potentiaalisista vaikutuksista, arvioida metallin kykyä saada aikaan toksisia vaikutuksia ihmisessä, tunnistaa haittavaikutusten kohteet ja mekanismit elimistössä, kuvata altistumisreitin vaikutus toksisuuteen sekä arvioida altistumisen ja haittavaikutusten välisen kausaalisuuden osoittamisessa käytetyn aineiston luotettavuutta. Annosvasteen arvioinnissa puolestaan kuvataan kvantitatiivisesti altistumisen ja haitallisten vaikutusten välinen suhde. Annosvasteen pohjalta voidaan edelleen johtaa erilaisia toksisuutta kuvaavia altistumisen kynnys- ja viitearvoja, joita käytetään yhdessä kohdekohtaisen altistumisarvion kanssa arvioitaessa haitallisten terveysvaikutusten todennäköisyyttä jossakin tietyssä väestössä.

Vaaran tunnistaminen ja annosvasteiden määrittäminen voivat perustua epidemiologisista ja kliinisistä tutkimuksista ja/tai eläinkokeista saatuihin tietoihin (USEPA 1989, Williams & Paustenbach 2002). Arvioinnin tukena voidaan käyttää lisäksi erilaisista *in vitro* -tutkimuksista tai aineiden rakenne-aktiivisuus –suhteiden vertailusta (quantitative structure-activity relationship, QSAR) saatua informaatiota. Erilaisilla tutkimuksilla tulisi olla arvioinnissa erilainen painoarvo (weight of evidence). Suurin painoarvo annetaan yleensä hyvin toteutetuille epidemiologisille tutkimuksille. Riittävää epidemiologista aineistoa on kuitenkin harvoin saatavilla kvantitatiivista arviointia varten, joten annosvasteiden määrittämisessä joudutaan usein soveltamaan nisäkkäillä tehtyjä toksikologisia tutkimuksia.

Toksisuuden arvioinnissa tulisi tarkastella aina myös arviointiin liittyviä epävarmuustekijöitä (EPA 1989, Williams & Paustenbach 2002, EPA 2007). Epävarmuutta liittyy yleensä erityisesti siihen, kykeneekö metalli tuottamaan ihmisissä eläinkokeissa havaittuja toksisia vaikutuksia. Haitta-aineiden toksisuus voi vaihdella lajien välillä esimerkiksi aineiden imeytymisessä, toksisuusmekanismeissa, aineenvaihdunnassa, biologisessa puoliintumisajassa, kohdekudosten

herkkyydessä sekä perimäaineiden korjausmekanismeissa olevista eroista johtuen. Annosvasteen määrittämiseen liittyvät merkittävimmät epävarmuustekijät johtuvat tavallisesti käytettävissä olevan toksisuusaineiston luotettavuudesta ja edustavuudesta sekä puutteellisesta ymmärryksestä metallin toksisuusmekanismien suhteen. Lisäksi olennainen epävarmuuden lähde on annosvasteiden ekstrapolointi eläinkokeissa käytetyistä suurista altistustasoina ihmisten todellisuudessa kohtaamiin pieniin altistumistasoihin, koska ekstrapoloinnissa sovellettavan mallin valinta vaikuttaa yleensä annosvasteen suuruuteen erityisesti kuvaajan alku- ja loppupäässä. Epävarmaa on usein myös määritetyn annosvasteen edustavuus erityisen herkkien väestöryhmien osalta. Eläinkokeiden kohdalla koeasetelmat saattavat johtaa saatujen tulosten väärintulkintaan. Eläimillä tehtyjen toksikologisten tutkimusten tuloksia tulkitessa tulisi kiinnittää huomiota esimerkiksi seuraaviin seikkoihin (USEPA 2007):

- Mikäli eläinten altistamisessa on käytetty metallin suolaa, tulisi kokeeseen olla sisällytettynä kontrolliryhmä, jonka avulla voidaan arvioida suola-altistumisesta mahdollisesti aiheutuvia toksisia vaikutuksia.
- Mikäli metallialtistus on tehty kokeessa juomaveden kautta, tulisi huomioida käytetyn metallipitoisuuden sekä liuoksen valmistus- ja seisosajan vaikutus metallien liukoisuuteen ja edelleen farmakokineettiin ja toksisiin ominaisuuksiin. Myös veden pH ja mineraalipitoisuus voivat vaikuttaa metallien toksisuuteen.
- Kokeen aikana eläimille annetun ravinnon ja juomaveden hivenainepitoisuus voi vaikuttaa metallien toksisuuteen.
- Kokeenaikainen akuutti stressi voi indusoida metalleja sitovien proteiinien tuotantoa kudoksissa, joka voi edelleen vaikuttaa metallien toksisuuteen.

## Menettelytapa

Toksisuuden arvioinnin ensimmäinen vaihe on vaaran tunnistaminen (hazard identification), jonka tarkoitus on selvittää metallin potentiaaliset haittavaikutukset ihmisten terveyteen sekä näiden vaikutusten mekanismit. Arvioinnissa tulisi kiinnittää huomiota erityisesti siihen, kuinka altistumisreitti sekä altistumisen taso, kesto ja frekvenssi vaikuttavat metallin toksisuuteen. Kun potentiaaliset vaikutukset on selvitetty, tulee tapauskohtaisen riskinarvioinnin kannalta olennaisten, kriittisten ei-karsinogeenisten sekä syöpävaikutusten osalta määrittää altistumisen ja haittavaikutusten annosvastesuhde (dose-response relationship) tai toksisuutta kuvaava altistumisen kynnyсарvo (toxicity threshold). Annosvasteita ja altistumisen kynnyсарvoja määritettäessä tulee kiinnittää huomiota siihen, viittaako annos metallin saantiin (intake, administered dose) vai elimistöön imeytyvän metallin määrään (uptake, absorbed dose). Koska metallin yhdisteiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet ja toksinen potentiaali voivat vaihdella olennaisesti eri yhdisteiden välillä, tulee arvioinnissa sovellettavan aineiston edustaa mahdollisimman hyvin kohdekohtaisessa terveystarkastelussa tarkasteltavia metalliyhdisteitä. Arvioinnissa tulisi myös tarkastella sovelletun epidemiologisen ja toksikologiseen tutkimusaineiston luotettavuutta ja edustavuutta.

## Ei-karsinogeeninen toksisuus

Ei-karsinogeenisten vaikutusten osalta yleensä katsotaan, että altistumisen suhteen voidaan määrittää vaikutusten ilmenemiseen viittaava kynnyстарso (threshold). Taustalla on oletamus siitä, että altistumisen ollessa tietyn tason alapuolella kykenee elimistö homeostaattisten säätelymekanismiensa ansiosta sopeutumaan haitta-ainealtistumisen aiheuttamaan stressiin, eikä toksisia vaikutuksia ilmene. Kynnyстарson ylittyessä elimistön säätelymekanismien kapasiteetti kuitenkin ylittyy, jolloin haittavaikutuksia voi syntyä. Metallien ei-karsinogeeninen toksisuus

kuvataan siten tavallisesti epidemiologisten tai toksikologisten eläinkokeiden perusteella määritettyjen NOAEL (No observed adverse effect level) tai viitearvojen avulla. NOAEL ja viitearvot eroavat toisistaan konservatiivisuutensa suhteen, ja niitä käytetään terveysriskien karakterisoinnissa eri tavoin.

## **NOAEL**

NOAEL-arvolla tarkoitetaan toksisuustutkimuksessa käytettyä suurinta altistustasoa, jolla ei vielä havaittu haitallisia vaikutuksia. Toisinaan NOAEL-arvoa ei ole onnistuttu määrittämään (kaikki tutkimuksessa käyty altistustasot ovat osoittautuneet toksisiksi), jolloin toksisuuden kuvaamisessa voidaan soveltaa myös LOAEL (Lowest observed adverse effect level) -arvoa, joka viittaa tutkimuksessa käytettyyn pienimpään altistustasoon, jolla on havaittu ensimmäiset toksiset vaikutukset. Riskinarvioinnissa sovellettavan NOAEL-arvon valinnan tulee perustua kattavaan kuvaukseen saatavilla olevasta aineistosta, sekä tutkimusten luotettavuuden ja edustavuuden arvioinnista suhteessa kohdekohtaiseen terveysriskinarviointiin. Metallien systeemisten vaikutusten lisäksi tulisi huomioida mahdolliset altistumisen kontaktipintaan (portal of entry) kohdistuvat vaikutukset, joita ilmenee ainoastaan tietyn altistumisreitien kautta tapahtuvan altistumisen yhteydessä. Toksisuuden arvioinnin tulisi perustua ensisijaisesti epidemiologiseen tutkimustietoon. Mikäli luotettavia epidemiologisia tutkimuksia ei ole saatavilla, sovelletaan nisäkkäillä tehtyjä toksikologisia tutkimuksia. Eläinkokeiden osalta tutkimuksen tieteellisen laadun lisäksi tulee arvioida myös tulosten relevanssia ihmisen kannalta. Jos tutkimuksia on tehty useammilla nisäkkäslajeilla, tulisi soveltaa ihmisen kannalta edustavimmalla lajilla tehtyjä tutkimuksia. Mikäli eri lajien edustavuus on kuitenkin epäselvä, tulee toksisuusarvion perustua herkimmällä lajilla saatuihin tuloksiin. Herkimmällä lajilla tarkoitetaan lajia, jolla haittavaikutuksia on todettu pienimmällä altistustasolla.

Metallien ei-karsinogeeniset vaikutukset voivat olla hyvin moninaisia. Riskinarvioinnissa sovellettavan NOAEL-arvon tulee siten perustua nk. kriittisen vaikutuksen määrittämiseen. Kriittisellä vaikutuksella viitataan toksisista vaikutuksista siihen, joka ilmenee pienimmällä tutkitulla altistumistasolla. Kriittisen vaikutuksen määrittäminen perustuu siten LOAEL-arvojen tarkasteluun. Menettelytavan taustalla on oletus, että kun herkimmän toksisen vasteen syntyminen estetään, estyvät myös suuremmilla altistumistasoilla havaittavat vaikutukset.

Hengitystiealtistumisen yhteydessä puhutaan usein NOAEL ja LOAEL -arvojen sijasta NOAEC (No observed adverse effect concentration) ja LOAEC (Lowest observed adverse effect concentration) -arvoja. NOAEC viittaa suurimpaan ilman haitta-ainepitoisuuteen, jonka ei toksisuustutkimuksessa vielä havaittu aiheuttavan haitallisia vaikutuksia. Vastaavasti LOAEC viittaa pienimpään tutkittuun ilmapitoisuuteen, jolla on havaittu haittavaikutuksia. Valittaessa edustavinta NOAEL tai NOAEC -arvoa hengitystiealtistumiseen liittyvän toksisuuden kuvaamiseksi, tulee huomioida lajien väliset eroavaisuudet hengitystiealtistumisessa (USEPA 1989). Lajien altistumiseen ja siten eri lajeilla ja erilaisissa toksikologisissa tutkimuksissa havaittaviin NOAEL-arvoihin vaikuttavat sekä lajin hengitysteiden rakenne ja fysiologia että metallialtistuksessa käytetty hiukkaskokojakauma.

## **Viitearvot**

Viitearvoilla tarkoitetaan esimerkiksi Reference dose (RfD) (USEPA 1989) ja Tolerable Daily Intake (TDI) -arvoja (RIVM 2001). Näillä arvoilla viitataan elinikäiseen päivittäiseen altistumistasoon, jonka seurauksena ei todennäköisesti aiheudu haitallisia terveysvaikutuksia. Viitearvot perustuvat yleensä potentiaaliseen annokseen (administered dose), eli kuvaavat toksisuuden ilmenemistä metallin saannin (intake) suhteen. Hengitystiealtistumisen yhteydessä voidaan puhua esimerkiksi Reference concentration (RfC) tai Tolerable concentration in Air (TCA)



–arvoista, jotka viittaavat ilman haitta-ainepitoisuuteen, josta ei elinikäisen päivittäisen altistumisen yhteydessä todennäköisesti aiheudu haitallisia vaikutuksia. Viitearvot on määritetty NOAEL tai NOAEC–arvojen pohjalta käyttäen johdonmukaisesti erilaisia epävarmuuslähteitä kuvastavia arviointikertoimia. Kerrointen suuruus ja määrä riippuvat sovelletun toksisuusaineiston laadusta. Huomioitavia epävarmuuslähteitä ovat muun muassa väestön keskuudessa havaittava vaihtelu (toiset yksilöt ovat herkempiä haittavaikutuksille kuin toiset), toksisuuden vaihtelu lajien välillä (kun ihmisiin sovellettava toksisuusaineisto on peräisin eläinkokeista), altistumisperiodin pituus (kun toksisuusaineisto kuvastaa kroonisen altistumisen sijaan subkroonista altistumista), sekä viitearvon johtaminen NOAEL tai NOAEC –arvon sijaan LOAEL tai LOAEC –arvosta. Koska viitearvot siis sisältävät aina jonkin verran epävarmuuskertoimia, yleensä vähintään yhden kertaluokan verran, ei niitä tule tulkita tiukasti haittavaikutusten syntymiseen johtavaa altistumistasoa osoittavina arvoina.

### **Hivenainemetallit**

Hivenainemetallien terveysriskejä arvioitaessa on tarpeen ottaa huomioon sekä liian alhaisesta että liiallisesta saannista aiheutuvat haittavaikutukset. Toksisuuden arvioinnissa tulisi siten tarkastella sekä hivenaineen puutoksen että toksisten vaikutusten annosvasteita. IPCS (International Programme on Chemical Safety) on kehittänyt tätä varten nk. AROI (acceptable range of oral intake) –käsitteen, jossa puutoksen ja toksisuuden annosvasteet yhdistetään samaan kuvaajaan. Tuloksena on u-muotoinen annosvaste kuvaaja, jonka pohjan leveys kuvastaa riittäväksi ja turvallisesti arvioitua hivenaineen saannin vaihteluväliä. AROI vaihtelee yleensä väestöryhmän iästä, sukupuolesta ja fysiologisesta statuksesta riippuen. Lisätietoa menetelmästä löytyy IPCS:n hivenaineiden riskinarviointia koskevasta julkaisusta (IPCS 2002). Koska pilaantuneiden alueiden kohdekohtaisissa terveysriskinarvioinneissa on yleensä tavoitteena tarkastella liiallisesta saannista aiheutuvien terveysvaikutusten todennäköisyyttä, kohdistuu mielenkiinto pääasiassa toksisuuden annosvasteeseen. Kohdekohtaisissa arvioinneissa tulee siten kiinnittää huomiota erityisesti siihen, ettei epävarmuuskertoimia sisältäviä toksisuuden viitearvoja määritetä hivenaineiden riittävää saantitasoa pienemmiksi (USEPA 2007).

### **Karsinogeenisuus**

Genotoksisten karsinogeenien syöpävaikutusten osalta tavallisesti oletetaan, ettei vaikutusten ilmenemisen suhteen voida määrittää altistumisen haitatonta ja haitallista tasoa osoittavaa kynnsarvoa, vaan pieninkin altistuminen voi periaatteessa johtaa haitallisiin vaikutuksiin (USEPA 1989). Samaa periaatetta sovelletaan yleensä myös niissä tapauksissa, joissa haitta-aineen karsinogeenisuuden mekanismi on epäselvä.

Syöpävaarallisuuden arvioinnissa on kaksi vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa arvioidaan metallin kykyä aiheuttaa syöpävaikutuksia ihmisissä. Arviointi voi perustua epidemiologisiin tai koe-eläintutkimuksiin. Arvioinnin tukena voidaan käyttää lisäksi myös muita tutkimuksia ja havaintoja, liittyen esimerkiksi metallin mutageeniseen potentiaaliin. Sekä IARC (International Agency for Research on Cancer) että Yhdysvaltain EPA (Environmental Protection Agency) ovat luokitelleet metalleja syöpävaarallisuuden suhteen. Toisessa vaiheessa ihmiselle karsinogeenisiksi tai mahdollisesti karsinogeenisiksi luokiteltujen metallien osalta tulee määrittää syöpävaikutusten kvantitatiivinen annosvastesuhde, eli altistumisen ja haittavaikutusten ilmenemisen suhdetta kuvaava kulmakerroin (slope factor) tai syövän yksikköriski (cancer unit risk). Slope factor kuvaa, kuinka syöpäriski kasvaa tiettyä annosyksikköä kohden. Yksikköriski puolestaan kuvaa, kuinka syöpäriski kasvaa tiettyä altistumisväliaineen metallipitoisuuden yksikköä kohden. Syöpävaikutusten annosvasteet kuvastavat tavallisesti syövän ilmenemisen todennäköisyyttä

elinikäisen altistumisen seurauksena. Koska syöpävaikutusten annosvaste johdetaan yleensä korkeilla altistumistasoilla havaituista vaikutuksista, joudutaan vastetta alhaisilla altistumistasoilla arvioimaan erilaisten matemaattisten mallien avulla. Genotoksisten karsinogeenien annosvaste oletetaan usein pienillä altistumistasoilla lineaariseksi. Kulmakerroin ja yksikköriski kuvataan yleensä luottamusvälin ylärajan mukaan (95% luottamusraja), ja ne edustavat siten konservatiivista arviota vaikutusten ilmenemisen todennäköisyydestä. Metallien karsinogeenisuuden annosvasteita ovat määrittäneet esimerkiksi WHO (World Health Organization) ja Yhdysvaltain EPA.

## **Yhteisvaikutukset**

Metallien yhteisvaikutusten arvioinnissa ihanteellista olisi voida käyttää tarkastelun kohteena olevaa seosta koskevia toksisuustutkimuksia. Kohdekohtaiseen riskinarviointiin soveltuvaa seoskohtaista tietoa on kuitenkin harvoin saatavilla, jolloin yhteisvaikutuksia joudutaan arvioimaan yksittäisten metallien toksisuuden ja näiden toksisuusmekanismien perusteella. Lähtökohtaisesti metallien yhteisvaikutusten arvioinnissa sovelletaan yleensä oletusta eri metallien haittavaikutusten additiivisuudesta (EPA 2007). Arviointi perustuu tällöin yleensä nk. vaaraindeksiin (hazard index) laskemiseen. Kyseinen menettely johtaa kuitenkin usein konservatiivisiin arvioihin yhteisvaikutusten terveydellisistä seuraamuksista, ja se soveltuu ensisijaisesti sellaisten metallien tarkasteluun, joiden vaikutuskohteet ja mekanismit elimistössä ovat samat. Tietoa ja ohjeistusta haitta-aineiden yhteisvaikutusten arviointia koskien on saatavilla esimerkiksi Yhdysvaltain EPA:n julkaisuista (USEPA 1986, USEPA 2000, USEPA 2003).

## **Tietolähteet**

Tietoa metallien toksisuuteen liittyen löytyy mm. seuraavista lähteistä:

- Yhdysvaltain EPA:n IRIS-tietokanta (<http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm>)
- EU:n kemikaalivirasto (European Chemicals Bureau, ECB) (<http://ecb.jrc.it/>)
- Yhdysvaltain ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (<http://www.atsdr.cdc.gov/>)
- IARC (International Agency for Research on Cancer) (<http://www.iarc.fr/>)
- HERAG (Health Risk Assessment Guidance on Metals) (<http://www.herag.net/>)
- Alakomaiden RIVM:n Human-toxicological maximum permissible risk levels (<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701025.pdf>)

## **Kirjallisuus**

ATSDR 2004a. Interaction profile for Arsenic, Cadmium, Chromium, and Lead. Agency for Toxic Substance and Disease Registry, U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services. (<http://www.atsdr.cdc.gov/interactionprofiles/ip04.html>)

ATSDR 2004b. Interaction profile for Lead, Manganese, Zinc, and Copper. Agency for Toxic Substance and Disease Registry, U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services. (<http://www.atsdr.cdc.gov/interactionprofiles/ip06.html>)

Goyer, R.A. 2004. Issue paper on the human health effects of metals. Submitted to U.S. Environmental Protection Agency. (<http://cfpub.epa.gov/ncea/raf/recordisplay.cfm?deid=86119>)

Goyer, R.A. & Clarkson, T.W. 2001. Toxic Effects of Metals. Teoksessa: Klaassen, C.D. (toim.), Casarett and Doull's Toxicology - The Basic Science of Poisons, 6. painos, s. 811-868.

McGraw-Hill, New York.

HERAG 2006. Carcinogenicity. HERAG (Health Risk Assessment Guidance on Metals) project fact sheet. Science Consolidation Workshop Draft, 13 August 2006.

IARC (International Agency for Research on Cancer) 2004a. Volume 84: Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic. (<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol84/volume84.pdf>)

IARC (International Agency for Research on Cancer) 2004b. Recent Meetings Volume 87: Inorganic and organic lead compounds 10–17 February 2004. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. (<http://monographs.iarc.fr/ENG/Meetings/vol87.php>)

IPCS 2002. Environmental Health Criteria 228: Principles and Methods for the Assessment of Risk from Essential Trace Elements. International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva. (<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc228.htm>)

NTP (National Toxicology Program). 2002. 10th Report on carcinogens. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Washington, DC.

USEPA 1986. Guidelines for the health risk assessment of chemical mixtures. Federal Register 51(185):34014-34025. U.S. Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, Washington, DC. ([http://www.epa.gov/ncea/raf/pdfs/chem\\_mix/chemmix\\_1986.pdf](http://www.epa.gov/ncea/raf/pdfs/chem_mix/chemmix_1986.pdf))

USEPA 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A). EPA/540/1-89/002. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. (<http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragsa/>)

USEPA 2000. Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures. EPA/630/R-00/002. U.S. Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC. ([http://www.epa.gov/NCEA/raf/pdfs/chem\\_mix/chem\\_mix\\_08\\_2001.pdf](http://www.epa.gov/NCEA/raf/pdfs/chem_mix/chem_mix_08_2001.pdf))

USEPA 2003. Draft final guidelines for carcinogen risk assessment. (external review draft). EPA/630/P-03/001A, NCEA-F-0644A. U.S. Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, Washington, DC (<http://www.epa.gov/ncea/raf/cancer2003.htm>)

USEPA 2006. A framework for assessing health risks of environmental exposures to children. EPA/600/R-05/093F. National Center for Environmental Assessment, Washington, DC (<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=158363>)

USEPA 2007. Framework for Metals Risk Assessment. EPA 120/R-07/001. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC. (<http://www.epa.gov/osa/metalsframework/>)

Williams, P. & Paustenbach, D. 2002. Risk Characterization. Teoksessa: Paustenbach, D.J. (toim.), Human and Ecological Risk Assessment - Theory and Practice, s. 293-366. John Wiley and Sons, Inc., New York.

## 19.3 Terveysriskien luonnehdinta

*Virpi Kollanus, Kansanterveyslaitos*

### **Yhteenveto**

Kappaleessa kuvataan metallialtistumisesta aiheutuvien terveysriskien numeerinen luonnehdinta. Riskin karakterisoinnissa tulee kvantitatiivisten ja numeeristen riskiestimaattien lisäksi kuitenkin aina myös luonnehtia terveysriskejä kvalitatiivisesti sekä tarkastella karakterisointiin liittyvää epävarmuutta. Karakterisointi perustuu väestön altistumisen sekä metallin toksisuuden arviointiin. Tuotetut numeeriset riskiestimaatit voivat olla luonteeltaan deterministisiä tai probabilistisiä riippuen siitä, mitä menetelyä altistumisen arvioinnissa on sovellettu. Metallialtistumisen terveysriskit tulee karakterisoida sekä ei-karsinogeenisten että karsinogeenisten vaikutusten suhteen. Ei-karsinogeenisten vaikutusten osalta voidaan laskea nk. vaaraosamäärä ja/tai turvamarginaali. Näissä lähestymistavoissa hyödynnetään erilaisia altistumisen haitatonta ja haitallista tasoa osoittavia kynnsarvoja. Menettelyt eroavat toisistaan sen suhteen, kuinka toksisuuden arviointiin liittyvä epävarmuus huomioidaan karakterisoinnin yhteydessä. Karsinogeenisten vaikutusten osalta voidaan laskea yksilölle elinikäisen altistumisen seurauksena aiheutuvaa lisäsyöpäriskiä sekä odotettavissa olevien syöpätapausten määrää koko väestössä. Metallien yhteisvaikutusten karakterisoinnissa voidaan soveltaa kohdekohtaiseen arviointiin soveltuvaa kvantitatiivista tietoa vaikutuksista, mikäli tällaista tietoa on saatavilla. Muussa tapauksessa yhteisvaikutuksista aiheutuvien terveysriskien luonnehdinta perustuu yleensä yksittäisistä metalleista aiheutuvien riskien karakterisointiin sekä oletukseen, että metallien välillä olevat yhteisvaikutukset ovat luonteeltaan additiivisia.

### **Tarkoitus**

Prosessi tuottaa metallialtistumisesta aiheutuvien terveysriskien numeerisen karakterisoinnin. Karakterisointi perustuu kohdekohtaiseen altistumisen arviointiin sekä metallien toksisten vaikutusten ja annosvasteiden määrittämiseen. Altistumisen arviointi on kuvattu kappaleessa 19.1 ja toksisuuden arviointi kappaleessa 19.2.

### **Menettelytavan perusteet**

Riskin karakterisointi on terveysriskinarvioinnin viimeinen vaihe, jossa yhdistetään väestön altistumisen sekä metallien toksisuuden arvioinnin sisältämä informaatio (USEPA 1989, Williams & Paustenbach 2002, USEPA 2007). Prosessin tavoitteena on tuottaa näiden perusteella sekä kvalitatiivinen että kvantitatiivinen arvio haitallisten terveysvaikutusten todennäköisyydestä tarkasteltavassa kohteessa, sekä siirtää riskinarvioinnin sisältö ja tulos ymmärrettävässä muodossa edelleen riskien hallintaan päätöksenteon työvälineeksi. Kvalitatiivisen ja kvantitatiivisen terveysriskin kuvaamisen lisäksi karakterisoinnissa tulisi tarkastella myös altistumisen ja haitallisuuden arviointiin liittyvien oletusten ja epävarmuustekijöiden vaikutusta riskinarvion luotettavuuteen.

Metallialtistumisesta aiheutuvat terveysriskit karakterisoidaan yleensä sekä ei-karsinogeenisten että syöpävaikutusten osalta. Karakterisoinnissa tuotetut numeeriset riskiestimaatit voivat olla luonteeltaan piste-estimaatteja tai todennäköisyysjakaumia riippuen siitä, onko altistumisen arviointi toteutettu deterministisesti vai probabilistisesti (ks. kappale 19.1 Väestön kohdekohtainen

ympäristöperäisen metallialtistuksen arviointi). Koska deterministisessä arvioinnissa epävarmuutta hallitaan tavallisesti soveltamalla konservatiivisuuden periaatetta, ovat deterministiset riskiestimaatit yleensä yliarvioita todellisista riskeistä. Terveysriskien arvioiminen probabilistisin menetelmin on siten lähtökohtaisesti suositeltavaa, koska probabilististen riskiestimaattien avulla saadaan riskien hallinnan kannalta tärkeää informaatiota riskiin liittyvästä vaihtelusta. Probabilistiseen terveystriskien arviointiin ei toistaiseksi suositella sisällytettäväksi toksisuuteen liittyvää vaihtelua tai epävarmuutta (USEPA 2001). On kuitenkin syytä muistaa, että myös toksisuuden ja annosvasteiden arviointiin liittyy huomattavan paljon epävarmuustekijöitä, jotka saattavat todellisuudessa muodostua altistumisen arviointiin sisältyvää epävarmuutta merkittävimiksi.

Terveystriskien karakterisoinnissa tulisi keskimääräisen väestön lisäksi tarkastella haittavaikutuksille erityisen herkkiä väestöryhmiä. Väestöryhmien tavallista suurempi alttius saattaa johtua keskivertoväestöä suuremmasta altistumisesta tai herkkyydestä toksisille vaikutuksille (Williams & Paustenbach 2002). Metallien haittavaikutuksille alttiita väestöryhmiä on kuvattu kappaleessa 19.2 Metallien toksisuus ja annosvasteiden määrittely.

## Menettelytapa

Prosessissa kuvataan metallialtistumisen aiheuttamien terveystriskien numeeriseen karakterisointiin soveltuvat menetelmät. Kattavaa kuvausta ja ohjeistusta riskien karakterisointiin sekä tähän liittyvien epävarmuuksien arviointiin on saatavilla esimerkiksi yhdysvaltain EPA:n julkaisuista sekä riskinarviointia koskevasta kirjallisuudesta (USEPA 1989, Williams & Paustenbach 2002).

Terveystriskien numeerisessa karakterisoinnissa altistumisen arvioinnin tuloksia verrataan toksisuuden arvioinnissa määritettyihin altistumisen ja haittavaikutusten ilmenemisen välistä suhdetta kuvaaviin viite- ja kynnsarvoihin tai annosvasteisiin. Sekä ei-karsinogeenisten että syöpävaikutusten karakterisoinnissa on olennaista kiinnittää huomiota siihen, että käytetyt altistumisestimaatit ja toksisuuskriteerit ovat vertailukelpoisia metallin yhdisteen, altistumisen keston (akuutti / subkrooninen / krooninen), altistumisreitien (hengitystiet / ruuansulatuskanava / iho) sekä käytetyn altistumisindikaattorin (metallin pitoisuus altistumisväliaineessa / saanti / elimistöön imeytynyt annos) suhteen.

Riskin karakterisoinnissa sovellettava toksisuuskriteeri saattaa olla määritetty eri altistumisväliaineen suhteen kuin mikä osoittautuu kohdekohtaisessa riskinarvioinnissa merkittäväksi altistumisväliaineeksi. Koska metallin biosaataavuus voi olla hyvin erilainen eri väliaineissa, voidaan biosaataavuudessa oleva ero periaatteessa ottaa huomioon riskiä karakterisoitaessa. Biosaataavuuden suhteen tehtävien kvantitatiivisten muunnosten tulee kuitenkin tällöin olla tieteellisesti hyvin perusteltuja (USEPA 1989).

## Ei-karsinogeeniset terveysvaikutukset

Ei-karsinogeenisten terveystriskien karakterisoinnissa voidaan käyttää kahta lähestymistapaa, vaaraosamäärän tai turvamarginaalin määrittämistä. Kumpikin menettely perustuu oletukseen, jonka mukaan ei-karsinogeenisten toksisten vaikutusten osalta on määritettävissä altistumisen taso, jonka alapuolella elimistö pystyy sopeutumaan metallialtistumisen aiheuttamaan stressiin, eikä haitallisia vaikutuksia synny. Vaaraosamäärän laskemisessa sovelletaan metalleille määritettyjä altistumisen viitearvoja ja turvamarginaalin laskemisessa toksisuustutkimuksissa tuotettuja NOAEL-arvoja (Ks. kappale 19.2 Metallien toksisuus ja annosvasteiden määrittely). Lähestymistavat eroavat siten toisistaan sen suhteen, kuinka toksisuuden arviointiin liittyvä epävarmuus huomioidaan

karakterisoinnin yhteydessä.

### Vaaraosamäärä (Hazard quotient, HQ)

$$HQ = \text{Altistuminen} / \text{Viitearvo}$$

- Altistuminen = Altistuminen yksittäiselle metallille, kuvataan tarkastellusta vaikutuksesta ja viitearvosta riippuen yleensä joko päivittäisenä saantina (intake) tai altistumistasoa kuvaavana ympäristön metallipitoisuutena.
- Viitearvo = Altistumiselle asetettu ei-karsinogeenisten terveysvaikutusten suhteen turvalliseksi katsottu taso. Viitearvo sisältää erilaisia arviointi- tai epävarmuuskertoimia. Kertoimien suuruus riippuu haitallisuuden arviointiin liittyvistä epävarmuuksista (Ks. kappale 19.2 Metallien toksisuus ja annosvasteiden määrittely.)

#### Tulkinta

$HQ \leq 1$  → Ei-karsinogeenisten haittavaikutusten ilmeneminen on epätodennäköistä  
 $HQ > 1$  → Ei-karsinogeenisten haittavaikutusten ilmeneminen on mahdollista

Pitkäaikaisen altistumisen vaikutuksia tarkasteltaessa tulee verrata koko altistumisperiodin ajalle keskiarvostettua altistumista elinikäiselle altistumiselle määritettyyn viitearvoon. Esimerkiksi EPA luokittelee pitkäaikaiseksi altistumiseksi yli 7 vuotta kestävä altistumisperiodin (EPA 1989). Lyhytaikaista altistumista ei periaatteessa tulisi verrata kroonisen altistumisen viitearvoon, koska tämä johtaa terveystarvian yliarviointiin. Lyhytaikaista altistumista ei tule myöskään muuntaa koko elinikää vastaavaksi altistumistasoksi. Lyhytaikaista altistumista voidaan kuitenkin verrata kroonisen altistumisen viitearvoon terveystarvian karkeassa tarkastelussa. Jos karkeassa tarkastelussa  $HQ \leq 1$ , on haitallisten vaikutusten ilmeneminen epätodennäköistä. Mikäli  $HQ > 1$ , tulee terveystarvian tarkempaan tarkasteluun käyttää soveltuvaa, lyhytaikaiselle altistumiselle määritettyä viitearvoa.

Koska vaaraosamäärä sisältää aina epävarmuuskertoimia, ei arvon 1 pieni ylitys vielä välttämättä osoita terveysvaikutusten ilmenemistä. Vaaraosamäärää ei myöskään tule tulkita haittavaikutusten ilmenemisen tilastollisena todennäköisyytenä. Vaikka terveystarvian kasvaa suhteellisesti ajateltuna vaaraosamäärän kasvaessa, ei haittavaikutusten todennäköisyys kuitenkaan lisäänty lineaaraisesti HQ arvon kasvaessa, koska HQ ei sisällä tietoa metallin annosvasteen luonteesta. Eri metalleille määritetyt HQ-arvoja vertailtaessa tulee tulkinnoissa olla varovainen, sillä metalleille määritetyt viitearvot voivat eroavat toisistaan olennaisesti sisältämänsä epävarmuuden sekä tarkastellun kriittisen toksisen vaikutuksen suhteen.

### Turvamarginaali (Margin of safety, MOS)

Turvamarginaali määritetään ensisijaisesti kohdekohtaisen riskinarvioinnin kannalta olennaisen kriittisen toksisen vaikutuksen osalta (ks. kappale 19.2 Metallien toksisuus ja annosvasteiden määrittely). Turvamarginaali voidaan kuitenkin laskea myös muiden vaikutusten suhteen. Erilaisten marginaalien tarkastelu on informatiivista erityisesti tapauksissa, joissa metallin mahdolliset toksiset vaikutukset ovat luonteeltaan hyvin erilaisia. Turvamarginaali tulisi lisäksi tarvittaessa määrittää erikseen erityisen herkille väestöryhmille. Mikäli toksisuudesta ei ole saatavilla kvantitatiivista tietoa herkkien ryhmien osalta, voidaan näiden kohdalla soveltaa suurempaa hyväksyttäväksi katsottavaa turvamarginaalia.

MOS = NOAEL (tai NOAEC) / Altistuminen

- NOAEL/NOAEC = Tietyn metallin ja toksisen vaikutuksen suhteen määritetty altistuminen, jolla toksisuustutkimuksessa ei vielä havaita haittavaikutusta (no observed adverse effect level, no observed adverse effect cocentration). Ei sisällä arviointi- tai turvakertoimia (ks. kappale 19.2 Metallien toksisuus ja annosvasteiden määrittely).
- Altistuminen = Altistuminen metallille, kuvataan tarkastellusta vaikutuksesta ja kynnysarvosta riippuen yleensä joko päivittäisenä saantina (intake), elimistöön imeytyvänä annoksena (uptake) (ks. kappale 19.1 Väestön kohdekohtainen ympäristöperäisen metallialtistuksen arviointi) tai altistumistasoa kuvaavana altistumisväliaineen metallipitoisuutena.

### Tulkinta

MOS<sub>ref</sub>/MOS ≤ 1 → Ei-karsinogeenisten haittavaikutusten ilmeneminen on epätodennäköistä  
 MOS<sub>ref</sub>/MOS > 1 → Ei-karsinogeenisten haittavaikutusten ilmeneminen on mahdollista

- MOS<sub>ref</sub> = Riittäväksi arvioitu turvamarginaali

Lähtökohtaisesti riittäväksi turvamarginaaliksi voidaan olettaa 100 ja tätä suuremmat arvot. Marginaalin riittävyys tulisi kuitenkin aina harkita tapauskohtaisesti altistumisen ja toksisuuden arviointiin liittyvä epävarmuus huomioiden. Tarkasteltavia tekijöitä ovat esimerkiksi:

- Toksisuuden arviointiin käytetyn aineiston laatu
- Toksisen vaikutuksen luonne
- Toksisuustutkimuksen luonne (epidemiologinen / eläinkoe)
- Sovellettu toksisuuden kynnysarvo (NOAEL /LOAEL)
- Toksisuustutkimuksessa käytetyn altistusperiodin edustavuus tapauskohtaisen riskinarvioinnin kannalta

Riittävää turvamarginaalia arvioitaessa erilaisille epävarmuustekijöille määritetään arviointikertoimia, joista muodostuu edelleen lopullinen kokonaiskerroin (eli riittäväksi katsottava turvamarginaali). Arviointikertoimien määrittämistä käsitellään esimerkiksi seuraavissa lähteissä: ECETOC (2003), Falk-Filipsson et al. (2007), HERAG (2007).

### Karsinogeeniset vaikutukset

Syöpäriskin karakterisoinnissa arvioidaan, missä määrin syövän riski on lisääntynyt yksilön tai väestön kohdalla ympäristön metallialtistumisesta johtuen. Syöpäriskiä määritettäessä tarkastellaan yleensä aina keskimääräistä elinikäistä altistumista. Syöpäriskin karakterisointi perustuu tavallisesti oletukseen, ettei haitallisten vaikutusten suhteen voida määrittää turvallista altistumistasoa, vaan pieninkin altistuminen voi periaatteessa johtaa syövän ilmenemiseen. Ei-genotoksisten karsinogeenien osalta saatetaan kuitenkin perustelluissa tapauksissa soveltaa myös altistumisen kynnysarvoja, jolloin menettely vastaa ei-karsinogeenisten haittavaikutusten karakterisoinnin menettelyä.

## Yksilön syöpäriski

Syöpäriski = Altistumistaso \* Syöpävasteen kulmakerroin (slope factor)

- Syöpäriski = Todennäköisyys sille, että yksilölle kehittyy elinikäisen metallialtistumisen seurauksena syöpä.
- Altistumistaso = Yksilön keskimääräinen elinikäinen altistuminen metallille (ks. kappale 19.1 Väestön kohdekohtainen ympäristöperäisen metallialtistumisen arviointi) tai altistumisen tasoa kuvaava ympäristön metallipitoisuus. Altistuminen ilmaistaan samassa yksikössä kuin syövän annosvasteen kulmakerroin. Mikäli altistumisen arvioinnissa tarkasteltu periodi on tätä lyhyempi, tulee altistuminen muuntaa koko eliniälle keskiarvostetuksi altistumistasoksi.
- Syöpävasteen kulmakerroin = Syöpävaikutuksen annosvasteen kulmakerroin (tai yksikköriski, cancer unit risk), joka määrittää kuinka paljon syövän todennäköisyys kasvaa tiettyä altistumisen yksikköä kohden (ks. kappale 19.2 Metallien toksisuus ja annosvasteiden määrittely).

### Tulkinta:

Hyväksyttäväksi katsottava yksilön syöpäriski arvioidaan tapauskohtaisesti. Hyväksyttävänä pidettävä riskitaso on tavallisesti  $1 * 10^{-5}$ , mutta voi vaihdella tapauksesta riippuen välillä  $1 * 10^{-4} - 1 * 10^{-6}$ . Koska riskin karakterisoinnissa käytettävä kulmakerroin määritetään tavallisesti annosvasteen 95% luottamusvälin ylärajan mukaan, voidaan syöpäriski katsoa konservatiiviseksi tarkasteluksi syöpävaikutusten ilmenemisen todennäköisyydestä. Lisäksi tulee huomioida, että oletus syövän annosvasteen lineaarisuudesta pätee vain pienillä altistumistasoilla, ja on validi, mikäli arvioitu syöpäriski on pienempi kuin 0.01 (EPA 1989).

## Syöpäriski tarkasteltavassa väestössä

Väestön syöpäriski = Syöpäriski \* Väestömäärä

- Väestön syöpäriski = Odotettujen metallialtistumisesta aiheutuvien syöpätapausten määrä tarkasteltavassa väestössä (lisäsyöpäriski).
- Syöpäriski = Todennäköisyys sille, että yksilölle kehittyy elinikäisen metallialtistumisen seurauksena syöpä.
- Väestömäärä = Niiden henkilöiden määrä tarkasteltavassa väestössä, joita määritetty syöpäriski koskee.

## Yhteisvaikutukset

Yhteisvaikutusten karakterisointia koskien ei ole toistaiseksi määritetty erityisesti metalleja koskevia käytäntöjä, joten näiden osalta voidaan soveltaa yleisesti haitta-aineiden yhteisvaikutusten arviointiin käytettyjä menetelmiä. Haitta-aineiden yhteisvaikutusten karakterisointia koskevaa ohjeistusta on julkaissut esimerkiksi Yhdysvaltain EPA (USEPA 1986, USEPA 1989, USEPA 2000, USEPA 2003).

Metallien yhteisvaikutuksia karakterisoitaessa voidaan periaatteessa soveltaa seoskohtaista tietoa metallien vuorovaikutuksista, mikäli kohdekohtaisessa riskinarvioinnissa tarkasteltavasta metalliseoksesta tai hyvin samankaltaisesta seoksesta on riittävästi tutkittua tietoa. Koska yhteisvaikutuksista on kuitenkin harvoin saatavilla kvantitatiivista tietoa, erityisesti pilaantuneesta



elinympäristöstä aiheutuvien altistumistasojen ja kroonisen altistumisen suhteen, perustuu karakterisointi tavallisesti seoksen sisältämien yksittäisten metallien toksisuuden arviointiin sekä oletuksiin näiden metallien välillä olevien vuorovaikutusten luonteesta.

Yhteisvaikutuksia voidaan arvioida sekä ei-karsinogeenisten että karsinogeenisten haitta-vaikutusten osalta. Yhteisvaikutukset oletetaan yleensä lähtökohtaisesti additiivisiksi. Additiivisuuden oletusarvo soveltuu kuitenkin ainoastaan tilanteisiin, joissa altistumistaso kullekin metallille on pieni, metallien välillä ei ole synergistisiä tai antagonistisia vuorovaikutuksia, ja mikäli metallien toksisuusmekanismi ja vaikutuskohde elimistössä on sama (USEPA 1989, USEPA 2000). Yhteisvaikutuksia karakterisoidaan pääasiallisesti tietyn reitin (hengitystiet, ruuansulatuskanava, iso) kautta tapahtuvan altistumisen suhteen. Myös eri reittien kautta tapahtuvan altistumisen vaikutukset voidaan kuitenkin olettaa additiivisiksi ja summata yhteen, mikäli metallin toksiset vaikutukset ovat luonteeltaan systeemisiä (toksisuuden ilmeneminen ei riipu altistumisreitistä) (USEPA 1989).

Koska yhteisvaikutusten arviointiin liittyy erittäin paljon epävarmuutta, voidaan karakterisoinnissa tuotettuja numeerisia riskiestimaatteja pitää ainoastaan karkeina, suuntaa antavina arvioina yhteisvaikutusten todennäköisyydestä ja luonteesta. Riskiestimaatteja ei tule koskaan tulkita kuvaukseksi terveystorjinnan absoluuttisesta suuruudesta.

Prosessissa tarkastellaan yhteisvaikutusten karakterisointia ainoastaan additiivisuuden lähtökohdasta. Mikäli metallien välillä tiedetään olevan antagonistisia tai synergistisiä vaikutuksia, ja mikäli vaikutuksista on olemassa riittävä ja tapauskohtaiseen arviointiin soveltuva kvantitatiivista tietoa, voidaan tietoa soveltaa riskin karakterisoinnissa. Ohjeistusta vuorovaikutusten huomiointiin löytyy esimerkiksi yhdysvaltain EPA:n kemikaalien yhteisvaikutusten arviointia koskevasta julkaisusta (USEPA 2000). Mikäli vuorovaikutuksista on olemassa lähinnä kvalitatiivista tietoa, tulee tätä soveltaa arvioitaessa additiivisen karakterisointimenetelmien mielekkyyttä ja tuotettujen riskiestimaattien luotettavuutta.

### *Ei-karsinogeeniset terveystorjintavaikutukset*

#### **Vaaraindeksi (Hazard index, HI)**

$$HI = (HQ_1 + HQ_2 + \dots + HQ_n)$$

- $HQ_n$  = Metallikohtaisesti määritetty vaaraosamäärä

#### *Tulkinta:*

$HI \leq 1$  → Ei-karsinogeenisten haittavaikutusten ilmeneminen on epätodennäköistä  
 $HI > 1$  → Ei-karsinogeenisten haittavaikutusten ilmeneminen on mahdollista

Ei-karsinogeeniset yhteisvaikutukset tulisi karakterisoida erikseen erimittaisten altistumisperiodien ja erilaisten toksisten vaikutusten suhteen. Koska vaaraindeksi määritetään metalleille laskettujen vaaraosamäärien perusteella, pätevät indeksin tulkintaan samat huomiot kuin vaaraosamäärän kohdalla.

## Karsinogeeniset vaikutukset

### Metallien yhteisvaikutuksista aiheutuva yksilön kokonaissyöpäriski

$$\text{Syöpäriski}_T = \text{Syöpäriski}_1 + \text{Syöpäriski}_2 + \dots + \text{Syöpäriski}_n$$

- $\text{Syöpäriski}_n$  = Metallikohtainen elinikäisestä altistumisesta aiheutuva yksilön syöpäriski

#### Tulkinta:

Kokonaissyöpäriskin osalta sovelletaan samaa periaatetta kuin yksittäiselle metallille määritetyn syöpäriskin kohdalla, eli hyväksyttäväksi katsottava yksilön syöpäriski arvioidaan tapauskohtaisesti. Hyväksyttävänä pidettävä riskitaso on tavallisesti  $1 * 10^{-5}$ , mutta voi vaihdella tapauksesta riippuen välillä  $1 * 10^{-4} - 1 * 10^{-6}$ .

Menettelytapa soveltuu niille karsinogeneille, joiden annosvaste voidaan olettaa lineaariseksi. Kokonaissyöpäriskiä tulkitessa tulee huomioida, että yksittäisille metalleille lasketut syöpäriskit ovat luonteeltaan konservatiivisia, joten näiden yhdistäminen saattaa johtaa syöpävaikutusten todennäköisyyden huomattavaan yliarviointiin (USEPA 1989, Williams & Paustenbach 2002). Ongelmalliseksi lähestymistavan tekee osaltaan myös se, ettei se huomioi eroja metallien karsinogeeniseen potentiaalin ja annosvasteisiin liittyvän epävarmuuden suhteen.

## Kirjallisuus

ECETOC 2003. Derivation of assessment factors for human health risk assessment. Technical report 86. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Brysseli.

Falk-Filipsson, A., Hanberg, A., Victorin, K., Warholm, M. & Wallèn, M. 2007. Assessment factors - Applications in health risk assessment of chemicals. Environmental Research 104, 108-127.

HERAG 2007. Choice of assessment factors in health risk assessment for metals. Health Risk Assessment Guidance for Metals (HERAG), Fact sheet 08. ([http://www.ebrc.de/ebrc/downloads/HERAG\\_FS\\_08\\_August\\_07.pdf](http://www.ebrc.de/ebrc/downloads/HERAG_FS_08_August_07.pdf))

USEPA 1986. Guidelines for the health risk assessment of chemical mixtures. Federal Register 51(185):34014-34025. U.S. Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, Washington, DC. ([http://www.epa.gov/ncea/raf/pdfs/chem\\_mix/chemmix\\_1986.pdf](http://www.epa.gov/ncea/raf/pdfs/chem_mix/chemmix_1986.pdf))

USEPA 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A). EPA/540/1-89/002. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. (<http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragsa/>)

USEPA 2000. Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures. EPA/630/R-00/002. U.S. Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC. ([http://www.epa.gov/NCEA/raf/pdfs/chem\\_mix/chem\\_mix\\_08\\_2001.pdf](http://www.epa.gov/NCEA/raf/pdfs/chem_mix/chem_mix_08_2001.pdf))

USEPA 2001. Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume III - Part A, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment. EPA 540-R-02-002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC.

(<http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/rags3a/index.htm>)

USEPA 2003. Draft final guidelines for carcinogen risk assessment. (external review draft). EPA/630/P-03/001A, NCEA-F-0644A. U.S. Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, Washington, DC (<http://www.epa.gov/ncea/raf/cancer2003.htm>)

USEPA 2007. Framework for Metals Risk Assessment. EPA 120/R-07/001. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC. (<http://www.epa.gov/osa/metalsframework/>)

Williams, P. & Paustenbach, D. 2002. Risk Characterization. Teoksessa: Paustenbach, D.J. (toim.), Human and Ecological Risk Assessment - Theory and Practice, s. 293-366. John Wiley and Sons, Inc., New York.

## 20. Metallien yleismallin hyödyntäminen tulevissa riskinarvioinneissa

*Jouni T. Tuomisto, Kansanterveyslaitos*

Metallien yleismallia on tarkoitus hyödyntää tilanteissa, joissa tarvitaan kohdekohtaista riskinarviointia metallipäästölähteen ympärille. Mallia voidaan myös käyttää tarkastelemaan tilannetta, jossa ei ole mitään nimenomaista päästölähdettä, mutta metallien ympäristöpitoisuuksista on tietoa. Tuotoksena on terveysvaikutusten arvio ja ekologisten vaikutusten arvio. Toistaiseksi näitä vaikutuksia ei yhdistetä yhteismitallisiin mittayksikköihin. Malli antaa yleiskuvauksen asioista, joita on syytä tarkastella, sekä kaavoja vaikutusten laskemiseksi. Yleismalli ei kuitenkaan ole mikään plug-and-play-järjestelmä, jolla saadaan valmiita vastauksia mille tahansa tapaukselle. Jokaisesta tapauksesta on kerättävä huomattava määrä tapauskohtaista tietoa mallin käyttämiseksi.

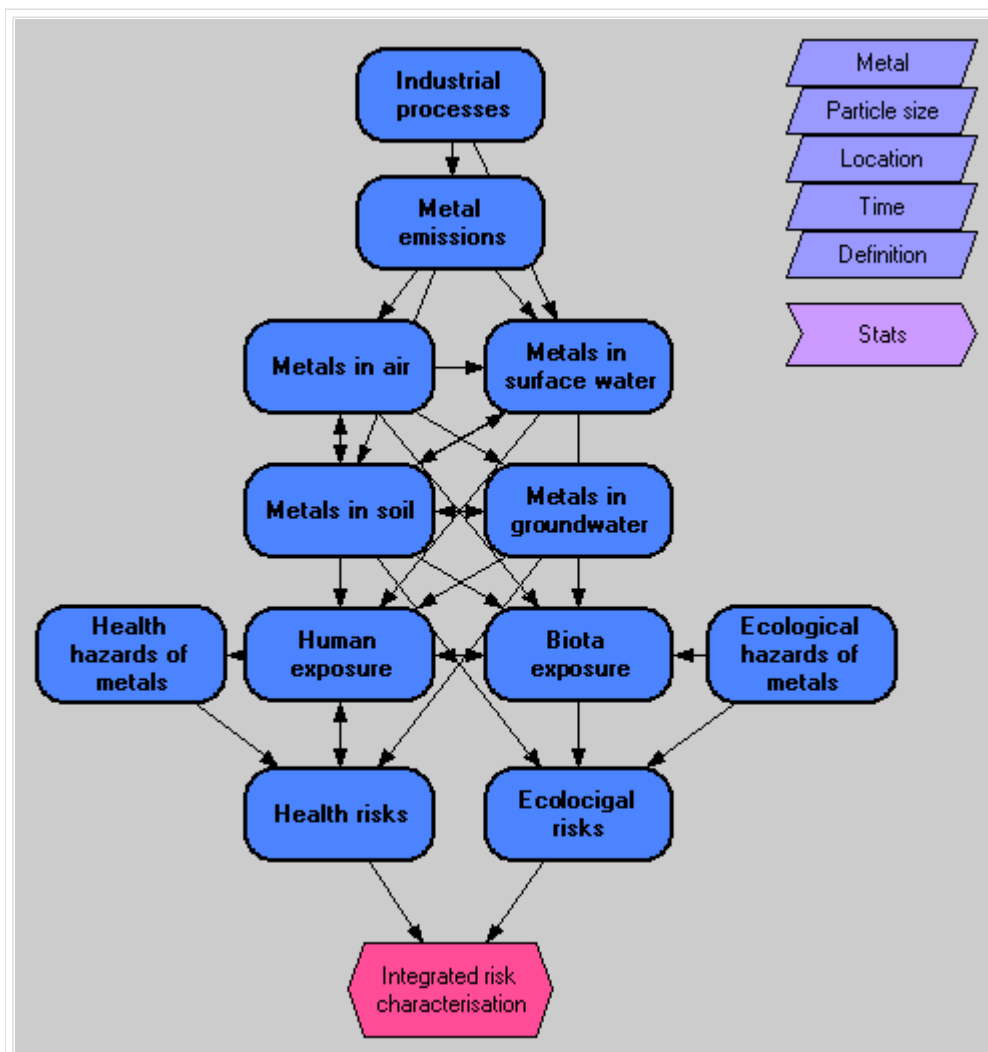
Tässä projektissa kehitettiin yhdenmety malli metallien kohdekohtaiseen riskinarviointiin. Vaikka malli rakennettiin Harjavallan tapaustutkimuksen ympärille, sen rakenne suunniteltiin alusta asti sellaiseksi, että sitä voidaan soveltaa myös muihin kohteisiin. Niinpä mallissa on useita osioita, joita ei Harjavallan tapauksessa lainkaan käytetty, koska näihin osioihin liittyvää paikallista dataa ei ollut käytettävissä tai osiot eivät olleet merkityksellisiä tässä tapauksessa.

Erityisesti mallista on syytä huomata se, että siinä muuttujien tulosten laskemiseksi on mahdollista käyttää joko paikallista dataa tai yleistettäviä funktioita ja kaavoja. Kaavat kuvaavat yleensä syy-seuraussuhteita, jolloin mallista voidaan tehdä luonteeltaan ennustava eli prediktiivinen. Dataan tai syy-seuraussuhteisiin perustuva laskenta voidaan valita kunkin tapaustutkimuksen tarpeiden mukaisesti ja kullekin muuttujalle erikseen. Jos halutaan käyttää yhtä aikaa molempia jonkin yhden muuttujan laskemiseen, on malliin rakennettava uutta koodia. Harjavallan tapauksessa tähän ei tullut tarvetta, mutta se olisi yleismallille erittäin toivottava ominaisuus. Tämä onkin eräs tärkeä jatkokehitystarve yleismallille.

Koko yleismallin aineisto yksityiskohtineen tulee vapaasti saataville. Malli on toteutettu internet-sivustona (<http://en.opasnet.org/en/Finmerac>). Jokainen mallin osio on kuvattu omana itsenäisenä sivunaan. Kokonaisuksen laskentaosa on toteutettu Analytica-ohjelmalla, josta mallien ajamiseen sopiva versio on ladattavissa ilmaiseksi ohjelman valmistajalta (<http://www.lumina.com>). Varsinainen mallitiedosto tulee myös vapaasti ladattavaksi internetistä. Jos sivuston rakenne tulevaisuudessa muuttuu, päivitettyä tietoa voi hakea osoitteesta <http://tyjak.pyrkilo.fi/tyjak/index.php/Finmerac>.

Mallin nykyversion käyttäjältä vaaditaan varsin hyvä tuntemus mallin kuvaamista ilmiöistä eli metalleista, niiden kulkeutumisesta ympäristössä ja vaikutuksista ihmiseen ja ympäristöön. Tämä kuitenkin johtuu pääasiassa siitä, että ilmiöt ovat sinänsä vaikeita ja monimutkaisia. Mallin soveltaminen uuteen tapaukseen edellyttää käyttäjältä

- maksullisen version ostamista Analytica-ohjelmasta
- Analytican perusteiden hallintaa
- uuteen tapaukseen liittyvän perustiedon (mm. metallipitoisuudet) hankkimista
- jonkin verran mallin rakenteen päivittämistä paremmin vastaamaan uutta tapautta.



**Kuva 20.1** Metallien yhdenmetyt riskinarvioinnin yleismalli. Ainoastaan ylätasoa rakente on esitetty; kukin osio sisältää hierarkisesti tarkentuvaa kuvausta ilmiöiden yksityiskohdista.

Kuten edellytyksistä nähdään, mallin käyttäjävällisyydessä on vielä paljon kehitettävää. Finmerac-projekti oli kuitenkin aivan liian lyhyt tällaiseen käyttöliittymän kehitystyöhön, eikä se päällimmäinen tavoite ollutkaan. Tärkeintä on ollut tieteellisen tiedon ja mallitusosaamisen rakentaminen yhteen mallikokonaisuuteen.

Tämän takia on oletettavaa, että kynnys mallin käyttämiseen on kohtalaisen korkea. Kehitystarpeita metallimallin käyttöliittymän parantamiseen on, mutta tällä hetkellä tähän työhön ei ole rahoitusta. Sen sijaan kehitystyö jatkuu kahdella rintamalla. Ensinnäkin laskentamallien ja niitä kuvaavien internet-sivustojen rakenteen, käytettävyyden ja sovellusten parantaminen jatkuu useassa tutkimusprojektissa (mm. Intarese, Beneris, Heimtsa, Hiwate) koskien ympäristöterveyden riskinarviointeja yleensä. Metallimallin toimintaympäristö siis kehittyy, vaikka mallia itseään parannellaan vain jos siihen tulee lisärahoitusta. Toiseksi, jos metallimallille löytyy käyttäjiä, on ERAC-verkoston nimenomainen intressi kerätä palautetta mallin käytettävyydestä tositilanteessa eli tutkimusprojektien ulkopuolella. Tämä toisi erittäin tärkeää tietoa koko arviointimenetelmän kehittämiseksi, jota ERAC:ssa tehdään joka tapauksessa.

## 21. Avoin arviointi suhteessa muihin menetelmiin

Avoin arviointi suhteessa muihin menetelmiin jakautuu viiteen lukuun:

- Avoin arviointi ja muut metalliriskinarvioinnin viitekehukset
- Avoin arviointi ja kuormituksen ja ympäristöpitoisuuksien arviointi
- Avoin arviointi ja ekologinen riskinarviointi
- Avoin arviointi ja terveysriskinarviointi
- Avoin arviointi ja pienalue-epidemiologia

Näiden lukujen tarkoitus on kuvata uutta riskinarviointimenettelyä suhteessa olemassaoleviin käytäntöihin ja menetelmiin. Näkökulma on tarkoituksella valittu henkilökohtaiseksi, eivätkä luvut yritä muodostaa johdonmukaista kokonaisuutta. Olennaista on nostaa esille erilaisia teoreettisia ja käytännöllisiä asioita, jotka ovat tulleet vastaan ja koettu tärkeiksi kehitystyön aikana. Yhdessä nämä luvut toivottavasti muodostavat yleiskuvan siitä, mikä on menettelyn tämänhetkinen sovellettavuus ja missä ovat menettelyn olennaiset haasteet.

### 21.1 Avoimen arvioinnin suhde ohjeistuksiin ja muihin menettelyihin kuten PIMA, MERAG, HERAG

*Jouni T. Tuomisto, Kansanterveyslaitos ja Jussi Reinikainen, Suomen ympäristökeskus*

Maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (PIMA) on säädetty asetuksella (Valtioneuvoston asetus 214/2007). Usein on tehtävä kohdekohtainen arviointi, jos maaperää pilaavien aineiden pitoisuudet ylittävät käyttötarkoitukseen suhteutetut ohjearvot. Arvioinnin sisältö on määritelty asetuksessa, ja sitä kuvataan luvussa 6. Arvioinnin tarkoituksena on arvioida pilaantuneisuutta yhteiskunnan asettamiin tavoitteisiin nähden, ja arvioinnin avulla päätyä perusteltuun näkemykseen siitä, pitääkö maaperää puhdistaa ja miten.

Finmerac-projektissa kehitetty metallien yleismalli antaa työkaluja tällaisen arvioinnin suorittamiseen ekologisten ja terveysvaikutusten osalta. Avointa arviointia puolestaan voidaan käyttää laajempaan viitekehysten kohdekohtaisen arvioinnin suorittamiseen. Avoin arviointi on hyvin joustava viitekehys, mutta se myös asettaa arvioinnille rakenteellisia ja sisällöllisiä vaatimuksia.

Avoimen arvioinnin mukaisessa PIMA-arvioinnissa tulee esimerkiksi määritellä selkeä tavoite eli tutkimuskysymys, johon haetaan vastausta. Pelkkä "onko maaperä pilaantunut?" on liian ylimalkainen kysymys, ja niinpä joudutaankin ottamaan kantaa myös niihin kriteereihin ja rajauksiin, joihin tilannetta verrataan ja joiden puitteissa toimitaan. Rajauksia ovat esim. ne käyttötilanteet, joissa tapahtuvaa altistumista arvioidaan, ja kriteerejä ovat esim. hyväksyttävän riskin suuruus (yleensä nollariskiä ei voi käytännössä koskaan saavuttaa). Tämä ei ole periaatteessa uutta mutta vaatimus korostuu avoimessa arvioinnissa, koska esitetyn kysymyksen täsmällisyyteen kiinnitetään erityistä huomiota.

Avoimuus arviointiprosessin aikana on asia, josta ei ole PIMA-prosessin osalta kokemuksia, eikä paljon muutenkaan. Finmerac-projektissakaan ei yritetty toteuttaa avoimuutta arvioinnissa käytännössä, vaikka sen tärkeys menetelmän kannalta ymmärrettiin projektin aikana. On mahdollista, että avoimuus helpottaa ja monipuolistaa PIMA-asioiden käsittelyä. Toisaalta altavastaajan asemassa oleva (yleensä saastuneen maa-alueen omistaja) voi kokea avoimuuden uhkaavan hänen omia intressejään eikä siksi ole halukas avoimeen arviointiin. Kokemukset avoimuuden hyödyllisyydestä ovat tärkeitä, ja niitä pitää aktiivisesti hankkia lähivuosien aikana.

PIMA-asetuksen myötä on kohdekohtaisten arviointien tekeminen korostunut. Tämä on sopusoinnussa avointen arviointien kanssa, joissa pyritään kuvaamaan totuudenmukaisesti tilannetta kussakin nimenomaisessa tapauksessa. Vaihtoehtohan olisi, että kehitetään jokin kaavamainen päätöksentekoväline, kuten raja-arvo, jonka ylittäminen automaattisesti laukaisi vaatimuksen puhdistustoimista. Kaavamaisissa ratkaisuisa unohtuu helposti se perimmäinen tavoite, joka maaperän puhdistustarpeen tutkimisella on: suojella eliöstön ja ihmisten terveyttä.

MERAG (metallien ekologinen riskinarviointi) ja HERAG (metallien terveysriskinarviointi) ovat protokollaorientoituneempia riskinarvioinnin viitekehyksiä kuin PIMA. Arvioinnin pohjaksi on esimerkiksi MERAGissa valittu Species Sensitivity Distribution (SSD), joka on teoreettinen riskin mittari. Se ei siis yritäkään arvioida ekologista riskiä niille lajeille, jotka tutkittavassa paikassa todellisuudessa ovat, vaan "yleiselle" lajistolle. Tällaisessa viitekehysessä saadaan paikasta toiseen paremmin vertailukelpoisia arviointeja, mutta tällöin herkkyys paikallistason erojen havaitsemiseen vähenee.

Tämäkään lähestymistapa ei ole ristiriidassa avoimen arvioinnin kanssa. Kuitenkin jos avointa arviointia halutaan käyttää MERAGin tai HERAGin kanssa, on tehtävä kohtuullisen paljon työtä eri lähestymistapojen yhteensovittamiseksi. Erityisen suuri työ on MERAG- tai HERAG-protokollien kuvaaminen siten, että ne jaetaan pyrkilö-menetelmän mukaisiin arviointeihin, muuttujiin ja metodeihin. Mitään teoreettista tai käytännöllistä estettä tähän ei Finmeracin aikana ilmaantunut. Ratkaisevaa onkin se, nähdäänkö avoimen arvioinnin periaatteissa sellaista lisäarvoa, että olemassa olevia menettelyjä halutaan muuntaa tähän muotoon. Jos näin tehtäisiin, se tarjoaisi tehokkaita työkaluja kehittää MERAGia ja HERAGia edelleen, koska tällöin myös menettelyt itse tulisivat kriittisen tarkastelun ja kehitystyön kohteeksi samalla tavalla kuin mikä tahansa muukin avoimen arvioinnin osa.

MERAGissa ja HERAGissa on selkeästi vaiheittainen lähestymistapa. Aluksi tehdään yksinkertaisilla ja riskiä liioittelevilla menetelmillä alustava arvio. Jos se ei näytä riskiä, voidaan huoletta jättää tarkemmat tutkimukset tekemättä. Avoimen arvioinnin "iterative approach" noudattaa samaa periaatetta. Tämä vaiheittaisuus on siis usealla eri taholla todettu tehokkaaksi tavaksi saada käytännöllisiä vastauksia kysymykseen siitä, onko riski mitätön, toimenpiteitä vaativan suuri, vai niin epävarma, että perusteellisempi arviointi on paikallaan.

## 21.2 Avoimen arvioinnin käytettävyys kuormituksen ja ympäristöpitoisuuksien kuvaamisessa

*Tommi Kauppila, Geologian tutkimuskeskus*

Pyrkilö-menetelmässä riskinarviointi ja sitä varten laadittavat riskinarviointimallit muodostuvat muuttujista ja niiden välisistä suhteista. Lisäksi menettelytavassa painotetaan muuttujien kuvaamista tietyn yleisluontoisen rakenteen mukaisesti ja kannustetaan eri osapuolien laajaa osallistumista riskinarviointiin. Finmerac-hankkeessa Pyrkilö-periaatteiden mukaisesti koostetun riskinarviointimallin laskennallinen osuus tehtiin Analytica-ohjelmistolla, joka on probabilistiseen riskinarviointiin soveltuva Monte Carlo uudelleennäytteistysohjelmisto. Pyrkilö-menetelmän käyttö ei kuitenkaan edellytä minkään tietyn laskentaohjelmiston käyttöä.

Teollisuus- tai kaivoskohteissa metallikuormituksen arviointi on usein tasolla, johon Pyrkilö-menetelmä soveltuu hyvin. Kuormituksen kuvaamiseksi tarvittavia muuttujia on vain muutamia, kuten jätevesivirtaama ja metallipitoisuus, jolloin ne on helppo ja nopea sekä kuvata sanallisesti että muotoilla numeerisesti. Pyrkilö-muuttujat eivät myöskään aseta juurikaan rajoituksia niiden arvojen (tulosten) esittämismuodolle, joten tulokset voidaan kuvata myös esimerkiksi jakaumina.

Kausaalisuus on sekä yksi Pyrkilön tunnusmerkeistä (joskaan ei ehdoton vaatimus mallien toiminnalle) että järkeenkäypä periaate myös kuormituksen muodostumisessa. Käytännössä kuormituksen tai päästöjen muodostumisen ja esimerkiksi tuotantotietojen välillä ei usein ole todellista kausaalista suhdetta, joskin sellainen voidaan laskennallisesti johtaa jälkepäin (ominaiskuormitusluvut). Riskinarviointeja ajatellen ominaiskuormituslukujen käyttö johtaa monesti liian karkeisiin arvioihin, joten yksityiskohtaisempien prosessia kuvaavien muuttujien käyttö on hyödyllisempää. Tällöinkään suhde päästöihin ei välttämättä ole monotoninen, joskaan Pyrkilö-menetelmää ajatellen tämä ei ole rajoittava asia.

Spatiaalisen tiedon käsittely ei ole Pyrkilö-menetelmän vahvimpia puolia, vaikka varsin yleisluonteisista periaatteista koostuvana menettelytapana sitä voidaan paikkatiedon luonteiseen aineistoonkin soveltaa. Käytännössä tällöin joudutaan usein pelkistämään spatiaalinen aineisto ympäröivien riskinarviointimallin muuttujien kanssa yhteismitalliseen muotoon. Esimerkiksi maaperän metallipitoisuuksien kuvaamisessa aineisto voidaan jakaa erillisiin alueisiin joilla on niille tyypilliset ominaisuudet. Analytica-ohjelmistossa on mahdollista käyttää ns. indeksejä, jolloin edellä kuvatun kaltainen vyöhykejako voidaan toteuttaa rakentamatta koko laskentamallia uudelleen. Pyrkilö-menetelmään tällaista indeksointitapaa ei ole erikseen muodollisesti liitetty, joskin indeksoidusta muuttujasta kausaaliketjussa alaspäin sijaitsevat muuttujat tulevat periaatteessa myös indeksoiduksi, mikäli niiden suhde edeltäviin muuttujiin sitä vaatii. Finmerac-hankkeessa Analyticasta peräisin olevaa indeksointiajatusta onkin käytetty joidenkin muuttujien kuvauksissa.

Päästöjen ja pitoisuuksien leviämisen mallinnus vaatii erikoisohjelmistoja, joten Pyrkilö-menetelmä ei sellaisenaan sovellu monimutkaisempien kulkeutumisongelmien kuvaamiseen. Sen erikoistuneiden kulkeutumismallinnusohjelmistojen, kuten ilmassa, pintavesissä tai pohjavedessä tapahtuvan leviämisen mallinnusohjelmat, soveltamisen kuvaaminen voidaan tehdä muuttujarakennetta noudattaen. Monissa tapauksissa yksityiskohtainen leviämismallinnus voidaan myös korvata yksinkertaisemmilla malleilla, joiden kuvaaminen pyrkilömuuttujina onnistuu helpommin.



Kaiken kaikkiaan Pyrkilö-menetelmä soveltuu hyvin kuormituksen ja ympäristön pitoisuuksien kuvaamiseen. Pyrkilömallit voidaan helposti skaalata tarvittavalle yksityiskohtaisuuden tasolle, joskin hyvin pienipiirteisten ja monimutkaisten muuttujarakenteiden luominen vie aikaa. Pyrkilö-menetelmää ei ole erityisesti suunniteltu spatiaalisen aineiston käsittelyyn, mutta myös paikkaan sidottu tieto voidaan liittää malleihin. Samoin erikoisohjelmistojen käyttö mallien rakenteen osina voidaan dokumentoida muuttujarakenteen mukaisesti.

## 21.3 Avoimen arvioinnin käytettävyys ekologisessa riskinarvioinnissa

*Sari Makkonen, Kuopion yliopisto*

Ekologinen riskinarviointi on monimutkainen prosessi, jossa tarvitaan laajaa tietämystä ekologiasta, biotieteistä, ekotoksikologiasta, geologiasta sekä aineiden kulkeutumisesta ja käyttäytymisestä ympäristössä. Avoin riskinarviointi tarjoaa mahdollisuuden koota eri alojen asiantuntijat yhteen tuomaan osaamistaan ja panostaan monitahoisten syy-seuraussuhteiden ja riskien arvioimiseksi. Ekologinen riskinarviointi on monessa suhteessa vielä kehittyvä alue ja riskiarvioihin liittyy paljon epävarmuuksia. Avoin RA on varmasti erinomainen lähestymistapa, jolla ekologista riskianalyysia voidaan kehittää tehokkaasti eteenpäin.

Eri asiantuntijoiden yhteen koostamat aineistot ja menetelmät yhdessä paikassa ja kaikkien saatavilla auttaa ymmärtämään eri osapuolien tarvitsemaa ja käyttämää tietoa. Se myös mahdollistaa yhteisen keskustelun ja eri näkökulmien tuomisen esille perusteluineen. Ekologisten riskien hallinnassa ja arvioinnissa tarvitaan tulevaisuudessa yhä enemmän avoimia ja läpinäkyviä käytäntöjä, joihin kaikkilla sidosryhmillä eli viranomaisilla, toiminnanharjoittajilla, tutkijoilla ja mahdollisesti kuntalaisilla olisi mahdollisuus osallistua.

Avoin riskinarviointi soveltuu erilaisten ekologisten riskienarviointien syy-seuraussuhteiden kuvaamiseen. Asiantuntijoilla olisi hyvä olla riskinarvioinnin periaatteiden tuntemusta, tosin avoin riskinarviointi mahdollistaa vertaisoppimista parhaimmillaan.

## 21.4 Avoimen arvioinnin käytettävyys terveysriskin arvioinnissa

*Jouni T. Tuomisto, Kansanterveyslaitos*

Terveysriskien arviointi on perinteisesti ollut ja on yhä keskeinen syy tehdä riskinarviointia. Yhteiskunta haluaa suojella kansalaisiaan ympäristöstä tai taloudellisesta toiminnasta tulevilta terveyshaitoilta. Terveysriskien arviointi usein hallitsee arviointia niissäkin tilanteissa, joissa on arvioitu myös ekologisia vaikutuksia. Tämä johtuu usein siitä, että terveyspuolella riskien suhteen ollaan hyvin tiukkoja, mutta ympäristöpuolella sallitaan suurempia luontoon kohdistuvia riskejä.

Tässä luvussa tarkastelemme avoimen arvioinnin (jota toteutetaan soveltamalla pyrkilö-menetelmää) suhdetta vakiintuneisiin terveysriskien arviointimenetelmiin. Eri menetelmät jaetaan tässä karkeasti kahteen luokkaan, niihin joissa peruskysymys on kvalitatiivinen ja niihin joissa se on kvantitatiivinen. Peruskysymys tarkoittaa sitä arvioinnin tarkoituksessa määriteltyä tärkeintä kysymystä, jonka vastaamiseksi arviointi tehdään.

### Peruskysymykseltään kvalitatiiviset arviointimenetelmät

Peruskysymykseltään kvalitatiiviset menetelmät kysyvät tyypillisesti, onko tutkittavassa tilanteessa ilmenevä (terveys)riski hyväksyttävä vai sietämätön ja toimenpiteitä vaativa. Näissä arvioinneissa hyväksyttävän riskin raja tulee yleensä ulkopuolelta annettuna. Tyypillisiä arviointeja ovat mm. torjunta-aineiden tai muiden kemikaalien lupamenettelyyn liittyvät ns. toksikologiset tai hallinnolliset riskinarvioinnit. Hallinnollisissa riskinarvioinneissa noudatetaan yleensä tiettyjä hyväksytyjä mittareita riskin suuruudelle. Joitakin keskeisiä termejä esitellään tässä.

Kvalitatiiviset menetelmät ovat tyypillisesti luonteeltaan konservatiivisia. Konservatiivisuus tässä yhteydessä tarkoittaa, että koetetaan tuottaa riskistä arvio, joka suurella varmuudella liioittelee todellista riskiä. Näin voidaan olla varmoja, että jos arviointi osoittaa, ettei riski näytä huolestuttavan suurelta, se suurella varmuudella on totta. Sen sijaan päinvastaisessa tapauksessa, jossa arvioinnin mukaan riski voi olla suuri, ei voida päätellä paljoakaan riskin todellisesta suuruudesta: se voi olla suuri mutta se voi myös olla merkityksetön.

Terveysvaikutuksen annosvastetta kuvataan tilanteesta riippuen erilaisilla mittareilla.

#### Reference dose (RfD)

ihmisen päivittäinen suun kautta saatu annos, jota pienemmät annokset eivät todennäköisesti aiheuta merkittävää terveyshaittaa edes herkille väestöryhmille, vaikka sellaiselle altistuisi koko elämänsä ajan. RfD on käytössä erityisesti Yhdysvaltain ympäristöhallinnossa.

#### Acceptable daily intake (ADI)

kemikaalin annos, jolle voi päivittäin altistua ruoan tai juomaveden kautta niin, että käytännöllisellä varmuudella ei aiheuta huomattavaa terveystarpeita edes koko elinajan aikana. ADI on käytössä erityisesti ruokaturvahallinnossa monissa WHO-maissa. Se koskee yleensä aineita, joilla on jokin käyttötarkoitus.

#### Tolerable daily intake (<http://sis.nlm.nih.gov/enviro/glossaryt.html>) (TDI)

kemikaalin annos, jolle voi päivittäin altistua ruoan tai juomaveden kautta niin, että

käytännöllisellä varmuudella ei aiheuta huomattavaa terveysriskiä edes koko elinajan aikana. Yleensä TDI lasketaan 60 kg painavalle henkilölle, ja se koskee epäpuhtauksia eli aineita, joilla ei tarkoituksellisesti lisätä ruokaan tai veteen.

Cancer slope factor (<http://www.epa.gov/iris/cancer032505-final.pdf>) (CSF)

kemikaalin aiheuttaman syöpäriskin annosvaste. CSF lasketaan annosvasteelle mallitetun kulmakertoimen 95 % luottamusvälistä, siten että se liioittelee riskin suuruutta pienillä annoksilla. Erityisesti käytössä Yhdysvaltain ympäristöhallinnossa.

Tutkittavassa tilanteessa tehdään yleensä kvantitatiivinen arvio altistuksen suuruudesta, ja tätä sitten verrataan hyväksyttävään altistukseen (tai CSF:n tapauksessa hyväksyttävään syöpäriskiin). Lopputuloksena saadaan jokin vaaraindikaattori. Vaikka arviointi sinänsä on kvantitatiivinen, se pelkistyy kvalitatiiviseksi kysymykseksi hyväksyttävän rajan ylittämisestä. Kaksi yleistä vaaraindikaattoria on esitelty tässä.

Margin of safety (MOS)

Turvamarginaali eli NOAEL:n ja tutkittavassa tilanteessa arvioidun altistuksen osamäärä. NOAEL (no observed adverse effect level) on se annos, jonka ei ole todettu aiheuttavan haittaa tutkimuksissa (yleensä eläinkokeessa). Koska NOAEL ei ole sama asia kuin turvallinen annos ihmisille, yleensä katsotaan, että MOS:n on syytä olla suuri, mielellään yli sata.

Hazard quotient (HQ)

Vaaraosamäärä eli tilanteessa arvioidun altistuksen ja turvalliseksi tiedetyn altistuksen (usein RfD:n) osamäärä. Tarkastelussa ovat jo turvallisuuskertoimet mukana, joten alle 1 olevia osamääriä pidetään turvallisina.

## **Peruskysymykseltään kvantitatiiviset arviointimenetelmät**

Nämä menetelmät arvioivat riskin suuruutta jollakin määrällisellä mitta-asteikolla kuten ennenaikaisesti kuolleiden lukumäärinä, sairastuvuuden muutoksina tai elettyjen elinvuosien muutoksina. Joitakin yleisiä mittareita on lyhyesti kuvattu tässä.

Ennenaikaisesti kuolleet

Yleensä tutkimuksista saadaan selville kuolleisuuden riskisuhde eli kuolleisuuden suhteellinen lisääntyminen tiettyä altistumisen lisääntymistä kohti. Ennenaikaisesti kuolleiden lukumäärä on karkesti ottaen taustakuolleisuuden, altistumistason ja riskisuhteen tulo. Tämä on laskennallinen suure sikäli, että yleensä on mahdotonta tietää, aiheuttaako tutkittava altistus esimerkiksi yhden ihmisen kuoleman vuotta aiemmin kuin ilman altistusta, vai kahdentoista ihmisen kuoleman kuukautta aiemmin.

Sairastuvuus

Sairastuvuuden muutoksia voidaan mitata esimerkiksi sairauspäivien tai sairauskohtauksien lukumäärinä. Yleensä mittarit ovat havainnollisia, mutta ongelmana on eri sairauksien vertaaminen ja yhteismitallistaminen.

Laatupainotetut elinvuodet (DALY, disability-adjusted life years)

Mittari antaa kaikille tutkittaville sairauksille vakavuuden mukaan vaihtelevan kertoimen (0: täysin terve, 1: kuollut), ja lisäksi arvioidaan yhden sairaustapauksen kesto. Näiden kolmen tekijän tulo antaa yhteismitallisen arvon elinvuosina, ja haluttujen tautien vaikutus näihin elinvuosiin voidaan laskea yhteen. Menetelmä on hyvä eri sairausryhmiin kohdistuvien toimenpiteiden priorisointiin.

## **Avoim arvointi on laaja viitekehys**

Avoim arvointi on hyvin laaja ja joustava viitekehys arviointien suorittamiseen. Se ei ole rajautunut mihinkään yhteen lähestymistapaan, ja mitä tahansa edellä mainituista arvioinneista voidaan tehdä avoimen arvioinnin mukaisesti.

Kvalitatiivisen peruskysymyksen arvioinneista avoim arvointi poikkeaa kuitenkin merkittäväällä tavalla. Avoim arvointi pyrkii aina antamaan totuudenmukaisen kuvauksen tarkasteltavasta ilmiöstä. Sen sijaan esimerkiksi RfD pitää sisällään erilaisia turva- tai epävarmuuskertoimia, jotka varmistavat, ettei riskiä vahingossa aliarvioida. Avoim arvointi noudattaa pyrkilö-menetelmää, jonka mukaan ihmiselle turvallista annosta on arvioitava tieteellisen kriittisesti ja koko epävarmuus kuvaten. Tätä vaatimusta RfD ei täytä.

Jos kuitenkin halutaan tehdä RfD-perusteisia avoimia arviointeja, on RfD-arvon tulkinnan vastattava todellisuutta. RfD on eräiden hallinnollisten konventioiden kautta luotu raja-arvo, joka tietyssä poliittisessa viitekehyksessä määrittelee hyväksyttävän riskin rajan. Jos RfD tulkitaan näin, voidaan tieteellisesti pätevästi arvioida sitä, ylittääkö tutkittava altistuminen rajan vai ei eli onko HQ yli yhden. Mutta tulkinta siitä, että tämän raja-arvon ylittäminen aiheuttaisi kyseiselle väestölle todellisen terveystriskin, on tieteellisesti epäpätevä eikä sitä avoimessa arvioinnissa sallita.

Avoim arvointi on uusi menettelytapa, eikä siitä puhtaaksiviljeltynä ole juuri kokemuksia. Tähän mennessä on kuitenkin tehty useita arviointeja, joissa on noudatettu joitakin avoimen arvioinnin keskeisiä periaatteita. Kaikki tähänastiset sovelluskohteet ovat liittyneet ympäristöterveyteen. Näitä ovat olleet mm.

- Kalan hyödyt ja riskit (omega-3, dioksiinit, metyylielohopea)
- Pienhiukkasten terveystriskit erityisesti liikenteestä ja pienpoltosta
- Metallien kohdekohtainen riskinarvointi (Finmerac)
- Elinajanodotteen ja laatupainotettujen elinvuosien (DALY) käyttäminen vaikutusten mittarina

Ympäristöterveys on lähitulevaisuudessakin tärkein sovellusalue avoimelle arvioinnille. Ei ole kuitenkaan mitään erityistä estettä soveltaa avoimen arvioinnin periaatteita muidenkin tieteen ja hallinnon alan arviointeihin.

## **Kirjallisuus**

Subramaniam, Ravi P.; White, Paul; Coglian, V. James: Comparison of Cancer Slope Factors Using Different Statistical Approaches. Risk Analysis, Volume 26, Number 3, June 2006 , pp. 825-830(6).

## 21.5 Pienalue-epidemiologian hyödyntäminen avoimessa arvioinnissa

*Kari Pasanen & Pia K. Verkasalo, Kansanterveyslaitos*

Ympäristöepidemiologiassa tutkitaan ympäristötekijöiden merkitystä osana tautien etiologiaa. Pienalue-epidemiologiassa sovelletaan taannehtivasti tietoa altistuksen paikallisesta ja ajallisesta vaihtelusta sekä rekisteritietoja asukkaista ja terveydestä. Ympäristöterveyden avoimessa riskinarvioinnissa taas pyritään muodostamaan hyvin jäsenneily kuva terveysriskien syy-seurausketjuista ja ennustamaan kohdeväestön terveysriskejä soveltaen aiempaa tutkimustietoa terveysvaikutuksista (annos-vaste mallit) sekä tietoa kohdeväestön altistumisesta. Useimmiten riskinarvioinnissa mallinnetaan nykyisen tai ennustetun altistustason terveysvaikutuksia. Riskinarvioinnin kohteena olevan alueen väestön todellisiin terveystietoihin perustuva epidemiologinen mallinnus on yksi tärkeä tietolähde myös avoimen riskinarvioinnin prosessissa. Mikäli riskinarvioinnissa tarkasteltava altistunut kohdeväestö on hyvin pieni (esim. yksittäisen huoltoaseman ympäristön väestö), ei pienalue-epidemiologian analyysistä ole varsinaisesti hyötyä tilastollisen voiman puutteen vuoksi. Tällöin voidaan kerätä joukko samankaltaisia kohteita ja etsiä epidemiologisella mallinnuksella mahdollisia terveysriskejä isommalla aineistolla. Toisaalta epidemiologinen analyysi voi tuoda esiin vaikutuksia, jotka jäisivät muuten riskinarvioinnissa huomaamatta. Avoimessa riskinarvioinnissakin voi joskus olla kysymys terveysriskien arvioinnista jälkikäteen, jolloin rekisteripohjaisen epidemiologisen riskianalyysin tuloksia voidaan soveltaa osana riskinarviointia tai viimeistään tulosten vertailussa. Tällöin voidaan vertailla esimerkiksi riskinarvioinnin ja epidemiologisen mallinnuksen avulla tietyille altistumisen tasolle ennustettujen ylimääräisten syöpätapausten määriä. Vertailun tekee usein vaikeaksi molempiin lähestymistapoihin liittyvä altistuksen arvioinnin epävarmuus. Kun todellisuudessa esimerkiksi syöpäriskiä vaikuttavia ympäristössä paikallisesti vaihtelevia riskitekijöitä voi olla useita, ei vertailukelpoisia tuloksia saada arvioimalla vain yhden ympäristöaltisteen riskejä.

Metallien riskinarvioinnissa pienalue-epidemiologian menetelmiä voidaan soveltaa parhaiten tarkasteltaessa yksittäisen metallin ja altistusreitin vaikutuksia etenkin, jos metallialtistuksen paikallisesta vaihtelusta on käytettävissä mitattua tai mallinnettua tietoa. Käytännössä sekä teollisuusympäristöissä että luonnossa altistutaan kuitenkin samanaikaisesti useille eri metalleille ja joskus useiden altistusreittien kautta. Niinpä pienalue-epidemiologian keinoilla on vaikea selvittää yksittäisten metallien terveysvaikutuksia.

Pienalue-epidemiologian rooli avoimessa riskinarvioinnissa riippuu myöskin siitä, minkä verran tutkimustietoa on käytettävissä kohteena olevan väestön altistumisesta, altisteen terveysvaikutuksista ja erityisesti annos-vastesuhteesta. Ääritapauksena on tilanne, jossa pienalue-epidemiologian menetelmin havaitaan merkittäviä terveysvaikutuksia jonkin paikallisen kohteen ympäristön väestössä, mutta ei löydetä riskin aiheuttavaa altistetta. Jos taas onnistutaan löytämään paikallisesti vaihteleva terveysriskiä selittävä altiste, jonka vaikutuksista ei ole aiempaa soveltamiskelpoista annos-vaste mallia, niin pienalue-epidemiologian tutkimustuloksena voidaan esittää muissakin riskinarvioinneissa soveltamiskelpoinen altistumis-vaste malli.

Avoin riskinarviointi on luonteeltaan varsin vuorovaikutteista ja riskikommunikaatio on olennainen osa prosessia. Riskikommunikaation kannalta pienalue-epidemiologiset selvitykset ovatkin usein tärkeässä asemassa ja niiden tarve on usein lähtöisin paikallisen väestön taholta nousseesta terveysriskiepäilystä. Riskikommunikaation kannalta hankala tilanne syntyy, jos altistumisen historiallinen ja nykyinen taso poikkeavat paljon toisistaan. Tällöin taannehtivaan terveysrekisteritietoon perustuva epidemiologinen riskianalyysi saattaa tuottaa nykyhetken

tilanteeseen liian suuria tai pieniä riskiarvioita. Etenkin paikallinen yleisö voi esimerkiksi takertua historiallisiin kohonneisiin terveysriskeihin ja arviota nykyisistä olemattoman vähäisistä terveysriskeistä voi olla vaikeaa saada riskiviestinnässä perille. Yksittäisten pienalue-epidemiologisten tutkimusten tulosten tulkinta on usein myös riskikommunikaation kannalta haastavaa, koska tulokset eivät ehkä aineiston pienuuden vuoksi ole aivan tilastollisesti merkitseviä ja usein on myös mahdollista että jokin ns. sekoittava tekijä vaikuttaa tuloksiin.

## Osa 2: Harjavallan osaraportti



## 22. Johdanto

ERAC –verkoston toteuttamassa Finmerac –hankkeessa kehitettiin metallien riskinarviointia Suomessa käyttäen ns. Pyrkilö –menetelmää. Hankkeen aikana lähestymistapaa myös kokeiltiin kolmella metallikuormitteisella alueella: Harjavallassa, Kokkolassa ja Pyhäjärven Pyhäsalmen alueella. Harjavallan Suurteollisuuspuistoa koskevan osan tarkoituksena oli laatia sekä terveys- että ekologisen riskin arviointi käyttäen hyväksi olemassa olevaa aineistoa. Tällainen lähestymistapa tulee usein kyseeseen kohteellisissa riskinarviointihankkeissa, joissa kustannus- ja aikataulusyistä hyödynnetään valmiita havaintoaineistoja. Suurteollisuuspuiston aluetta koskien onkin laadittu lukuisia tutkimuksia ja selvityksiä sekä kerätty seurantatietoja, joskin kaikki selvitykset on alun perin tehty tiettyihin rajattuihin tarkoituksiin. Kohdekohtaisten riskinarviointiharjoitusten yksi tärkeä anti Finmerac –hankkeelle onkin tarkastella, minkä kaltainen teollisuuskohteissa kerättävä mittaus- ja seuranta-aineisto soveltuu riskinarviointikäyttöön ja miten aineistojen keruuta voitaisiin kohdentaa.

Vaikka Harjavallassa ja muilla kohdealueilla tehdyt arviot pääasiassa palvelivatkin metallien riskinarviointimenettelyn kehittämistarkoituksia, niiden myötä syntyi myös kullekin kohteelle arvio kohdemetallien aiheuttamista riskeistä. Harjavallassa tarkasteltaviksi metalleiksi valittiin kupari ja nikkeli, joiden aiheuttamia riskejä tarkasteltiin sekä terveys- että ekologisten vaikutusten kannalta. Ekologisten vaikutusten osalta pääpaino tosin oli Kokkolan tapaustutkimuksessa, mutta samoja periaatteita sovellettiin Harjavallan aineistoonkin. Harjavallan kohteellinen riskinarviointi oli täten laajin kolmesta tapaustutkimuksesta, minkä lisäksi aluetta koskien tehtiin syventäviä selvityksiä. Myös nämä spatiaalista epidemiologiaa, ilmaperäisiä hiukkasia ja riskiviestintää koskevat erillisselvitykset raportoidaan Harjavallan riskinarvioinnin yhteydessä.

## 23. Kohteen kuvaus

*Tommi Kauppila, Geologian tutkimuskeskus*

### Yleistä suurteollisuuspuistosta

Harjavallassa tehtävä kuparin ja nikkelin riskinarviointi kohdistuu päästöihin, jotka syntyvät ns. Suurteollisuuspuiston alueella. Kyseinen teollisuusalue on noin 300 hehtaarin laajuinen suurteollisuuden ja sen toimintoja tukevien yritysten keskittymä, joka sijaitsee Torttilan kaupunginosassa aivan Harjavalan taajama-asutuksen läheisyydessä. Suurteollisuuspuiston suurimmat toimijat ovat Boliden Oy:n Harjavalan tuotantolaitokset, Norilsk Nickel Harjavalta Oy, Kemira GrowHow, Kemira Oyj (vesikemikaalitehdas), Oy AGA Ab ja Pori Energia Oy. Näistä kaksi ensin mainittua ovat mukana Finmerac –hankkeessa ja riskinarviointi keskittyy näiden tuotantolaitosten kuormitukseen Suurteollisuuspuiston ympäristössä. Riskinarviointiin ei sisälly itse teollisuusalue, joten työperäinen altistus sekä teollisuusalueella olevan eliöstön ekologiset riskit on rajattu hankkeen ulkopuolelle.

Suurteollisuuspuiston metallikuormitusta aiheuttavat päätoiminnot ovat metallisulattotoiminta (kupari- ja nikkelikasteen sulattaminen, anodikuparin ja nikkelikiven tuotanto, Boliden Oy) sekä metallisen nikkelin ja erilaisten nikkelikemikaalien valmistus nikkelikivistä (Norilsk Nickel Harjavalta Oy).

### Historia

Suurteollisuuspuiston syntyhistoria alkaa Itä-Suomesta, Pohjois-Karjalasta, josta löydettiin Outokummun kuparimalmio vuonna 1910. Outokummun malmin jalostettiin vuonna 1936 Imatralla käyttöön otetussa sähkösulatossa, jonka toiminta päätettiin vuonna 1944 siirtää sodan jaloista mahdollisimman kauas länteen. Harjavalta valittiin sijoituspaikaksi, koska sinne oli valmistunut vesivoimala vuonna 1939, alueella sijaitsevasta harjusta saatiin hiekkaa kuonanmuodostukseen ja kaupungista oli suora rautatieyhteys sekä sisämaahan että rannikolle Poriin.

Kuparisulatto käynnistettiin Harjavallassa vuonna 1945 ja Kemiran rikkihappotuotanto vuonna 1947. Tänä kolmen vuoden väliä aikana kuparin sulatuksessa syntyvä rikkidioksidi jouduttiin laskemaan lähes sellaisenaan ilmaan, mikä aiheutti ympäristöhaittoja. Outokumpu Oy:n kuuluisa kuparin liekkisulatusmenetelmä, joka perustuu rikasteen omaan energiasisältöön, kehitettiin Harjavallassa ja korvasi sähkösulatuksen vuonna 1949. Kymmenen vuoden kuluttua tästä, vuonna 1959, liekkisulatus otettiin käyttöön myös nikkelikasteille ja vuonna 1960 aloitettiin nikkelikatodien tuotanto.

Sulattoja laajennettiin huomattavasti 1970 –luvun alussa ja mm. ensimmäinen happitehdas rakennettiin 1971. Outokumpu aloitti nestemäisen argonin tuotannon vuonna 1976 ja AGA nestemäisten typen ja hapen sekä kaasumaisen typen valmistuksen 1984. Outokumpu osti rikkihappotehtaan Kemiralta vuonna 1987 ja vuonna 1990 Outokumpu Harjavalta Metals Oy yhtiöitettiin. Vuosina 1993-1995 laajennettiin merkittävästi sekä kuparin että nikkelin tuotantoa (kuparisulatto +60 %, nikkelisulatto +100 %). Nikkelin sulatuksessa otettiin käyttöön ns. DON

–menetelmä ja aloitettiin nikkelibrikettien valmistus, konvertterialueelle rakennettiin uusia suodatinyksiköitä ja rakennettiin 140 m piippu. Vuonna 1995 käynnistettiin uudentyyppinen rikkihappotehdas ja kuparirikasteiden kuivauksessa siirryttiin epäsuoraan höyrykuivaukseen, mikä lopetti rikki päästöt kuivaamolta.

Viime vuosikymmenen aikana Suurteollisuuspuiston yksiköissä on tapahtunut useita omistusmuutoksia. Vuonna 1998 Oy AGA Ab osti kaikki kaasujen tuotantoyksiköt itselleen ja vuonna 2000 Porin Lämpövoima osti Outokummun Harjavallan tehtaiden voimalaitoksen. OMG Harjavalta Nickel Oy perustettiin samoin vuonna 2000 kun amerikkalainen OMG osti nikkelin jatkojalostuslaitokset (sulatuksen jälkeen). OMG aloitti erilaisten nikkelikemikaalien tuotannon Harjavallassa vuonna 2002. Myös kuparituotanto jatkuu nykyisin uudella nimellä, kun Outokumpu Harjavalta Metals Oy siirtyi osaksi Boliden -konsernia vuonna 2004 ja Boliden Harjavalta Oy aloitti toimintansa. Viimeisin muutos oli vuonna 2007, kun OMG:n toiminnot myytiin Norilsk Nickel:ille ja yksikön nimeksi tuli Norilsk Nickel Harjavalta.

## Teolliset prosessit ja niistä aiheutuvat päästöt

Kuvaukset prosesseista ja niistä aiheutuvista päästöistä on koottu eri lähteistä (Outokumpu Harjavalta Metals Oy 2002, Lepola & Järvinen 2006, Länsi-Suomen ympäristölupavirasto 2004, Riekkola-Vanhanen 1999a,b)

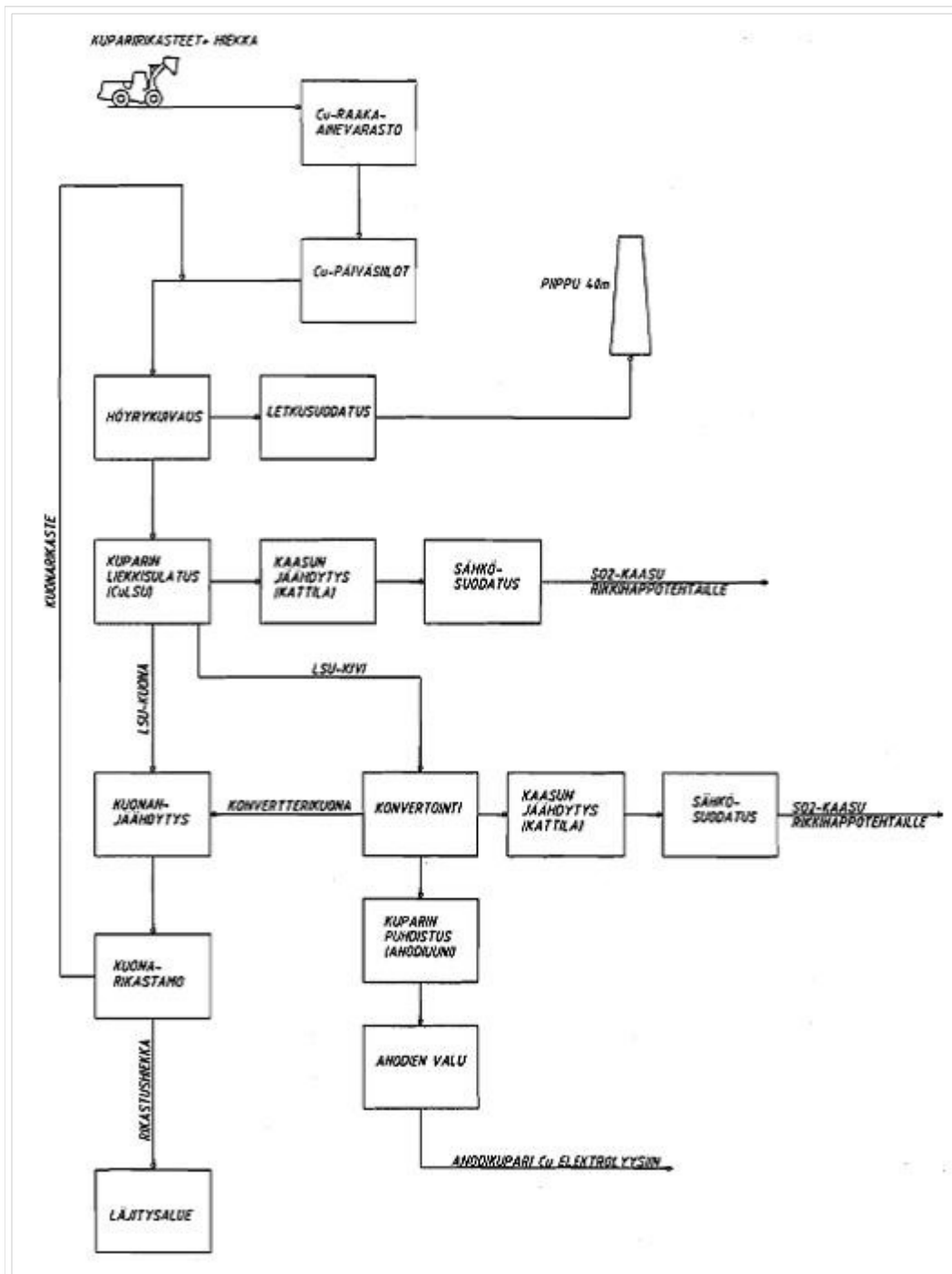
### **Boliden Harjavalta Oy**

Boliden Harjavalta Oy vastaa sulattotoiminnasta sekä kuparin että nikkelin osalta. Molemmat rikastetyypit sulatetaan liekkisulatusmenetelmällä, mutta sulatuksessa syntyvän metallikiven (engl. matte) ja kuonan jatkokäsittelyt poikkeavat toisistaan.

#### *Kuparin sulattaminen*

Kuparirikasteet tuodaan Porin satamasta Harjavaltaan junalla, suljetuissa vaunuissa. Rikasteet puretaan purkuhallissa kippaamalla maassa olevan seulan läpi ja siistimällä ympäristö kaivinkoneella. Rikasteen kosteuspitoisuus on n. 8 % ja purkutila on katettu, mutta rikastepölyä saattaa kulkeutua ulkoilmaan hallin avoimista päädyistä varsinkin kesällä. Rikastevarastosta aines siirretään päivittäin päiväsiiloihin kauhakuormaajan ja hihnakuljettimen avulla. Rikastejunien purkamisesta levinnyt aines pölyää kuivana aikana viereisellä tiellä. Rikastepöly on ainekseltaan rikastettua malmikiveä, eli koostuu mineraalihiukkasista (metallisulfideja ja silikaatteja).

Päiväsiiloista otetaan eri rikastelaaduista ja hiekasta koostuva syöttöseos, joka menee höyrykuivaamolle (kuparikuivaamo). Siellä seokseen lisätään vielä kuonarikastamolta saatu rikaste. Höyrykuivaimella syntyy poistokaasuja, jotka puhdistetaan ja johdetaan 40 m piippuun. Kuivattu syöttöseos siirretään pneumaattisilla kuljettimilla ensin syöttöseossiiloon ja sitten annostelusiiloon, josta se syötetään liekkisulatusuunin reaktiokuiluun. Pneumaattisten kuljettimien pöly suodatetaan ja kaasu johdetaan 140 m piippuun.



Kuva 23.1 Kuparin sulatuksen prosessikaavio (Outokumpu Harjavalta Metals Oy 2002).

Liekkisulatuksessa rikasteessa oleva rauta ja rikki palavat 1400 – 1500 °C:ssa, jolloin rikastehiukkaset sulavat ja putoavat sulaan. Kuonanmuodostajaksi lisätty hiekka sitoo rautaoksidin, jolloin syntyy rautasilikaattikuonaa. Kuparisula ja kuona eivät sekoitu, vaan kuona nousee kuparikiven pinnalle. Molempia lasketaan aika ajoin uunista patoihin. Sulatusprosessissa syntyy rikkipitoisia kaasuja, jotka ohjataan lämmöntalteenottokattilaan ja siitä sähkösuodatukseen, josta puhdistettu kaasu menee rikkihappotehtaalle. Suodatettu pöly palautetaan liekkisulatusuuniin. Liekkisulatusalueella muodostuu metallipitoisia ilmastointikaasuja, kun kuparikiveä ja kuonaa käsitellään. Nämä kaasut suodatetaan ja johdetaan 140 m piippuun.

Liekkisulatuksessa syntyvä kuparikivi siirretään padassaan nosturilla Peirce-Smith -konverterille,

jonne kiveä ja kuonanmuodostajaa ladataan panoksittain. Konvertterissa seosta ensin hapetetaan loppujen rautasulfidien hapettamiseksi. Syntynyt silikaattikuona kaadetaan konvertterista pataan ja jäljelle jäänyttä kuparikiveä hapetetaan edelleen lopun rikin poistamiseksi. Syntyvä raakakupari kaadetaan pataan ja siirretään nosturilla anodiuniin edelleen puhdistettavaksi. Konverttereiden poistokaasut käsitellään kuten liekkisulatusuunienkin: jäähdytetään lämmöntalteenottokattiloissa ja johdetaan sähkösuotimen kautta rikkihappotehtaalle. Konvertterin kaadoista syntyvät kaasut kerätään jokaisen konvertterin omaan huuvaan ja johdetaan letkusuotimelle, josta ne johdetaan 140 m piippuun. Konvertterihallin yhdestä kattoaukosta ilma johdetaan 70 m piippuun ja puhtaimmilla alueilta suoraan ulkoilmaan. Konvertterihallin letkusuodattimelle kertynyt pöly kuljetetaan kuopassa rikastevarastoon. Aines on hyvin pölyävää, mutta sitä kertyy niin vähän, että tyhjennys on vain n. kerran kuussa, minkä vuoksi kuljetusta ei pidetä merkittävänä hajapäästölähteenä.

Anodiuneissa konvertterikuparia puhdistetaan vielä lisää hapettamalla konvertoinnissa jäänyt rikki ilman avulla. Tämän jälkeen ylimääräinen happi pelkistetään propaanilla. Anodiunien poistokaasuja hyödynnetään nikkelirikasteen ja sähköuunin lisäainesiilojen kuivauksessa. Loppuosa kaasuista jäähdytetään, suodatetaan konvertterialueen letkusuotimella ja johdetaan 140 m piippuun. Anodiunin kupari lasketaan ränniä pitkin valupöydän muotteihin, jotka jäähdytetään vedellä. Valmiit anodit kuljetetaan Poriin kuparielektrolyysiin.

Sulattoalueen kuumissa prosesseissa syntyvien hiukkasten laatua ei ole esitetty ympäristölupadokumenteissa tai suomalaisissa BAT –asiakirjoissa. US EPA:n primäärikuparisulattoja koskevassa emissioeroinraportissa (US EPA 1995) listataan päästöiksi rikin oksidit sekä hiukkaset, joskaan raportti ei keskity erityisesti liekkisulatusmekaniikalla toimiviin sulattoihin. Hiukkaset koostuvat pääasiassa kupari- ja rautaoksidoista, mutta myös arseeni-, antimoni-, kadmium-, lyijy-, elohopea-, ja sinkkioksidoja esiintyy, todennäköisesti raaka-ainepohjasta (mm. alkuperäisestä malmista) riippuen. Lisäksi päästöissä on rikkikaasuja ja metallisulfaatteja. Myös OKHA:n (BOHA:n) tiedonannon mukaan sulaton jätelämpökattilan pölyn pääkomponentti on metallirautaoksidi muotoa  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ , lähinnä  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ja  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sekä  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Tämän lisäksi pölystä on tavattu vesipitoisia metallisulfaatteja, sekä hieman sulfideja (esim. kuparihohdetta ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )). Näytteissä on ollut myös arseenin oksidoja ( $\text{As}_3\text{O}_4$ ,  $\text{As}_4\text{O}_6$ ) ja 'kupariarsenidia'  $\text{Cu}_3\text{As}$ . Kaasuissa, jotka ohjataan lämmöntalteenottokattiloiden kautta rikkihappotehtaalle ja edelleen 140 m piippuun ei kulkeudu metallipitoisia hiukkasia ulkoilmaan, mutta konvertteri- ja uunialueelta kerättävissä muissa kaasuissa niitä on.

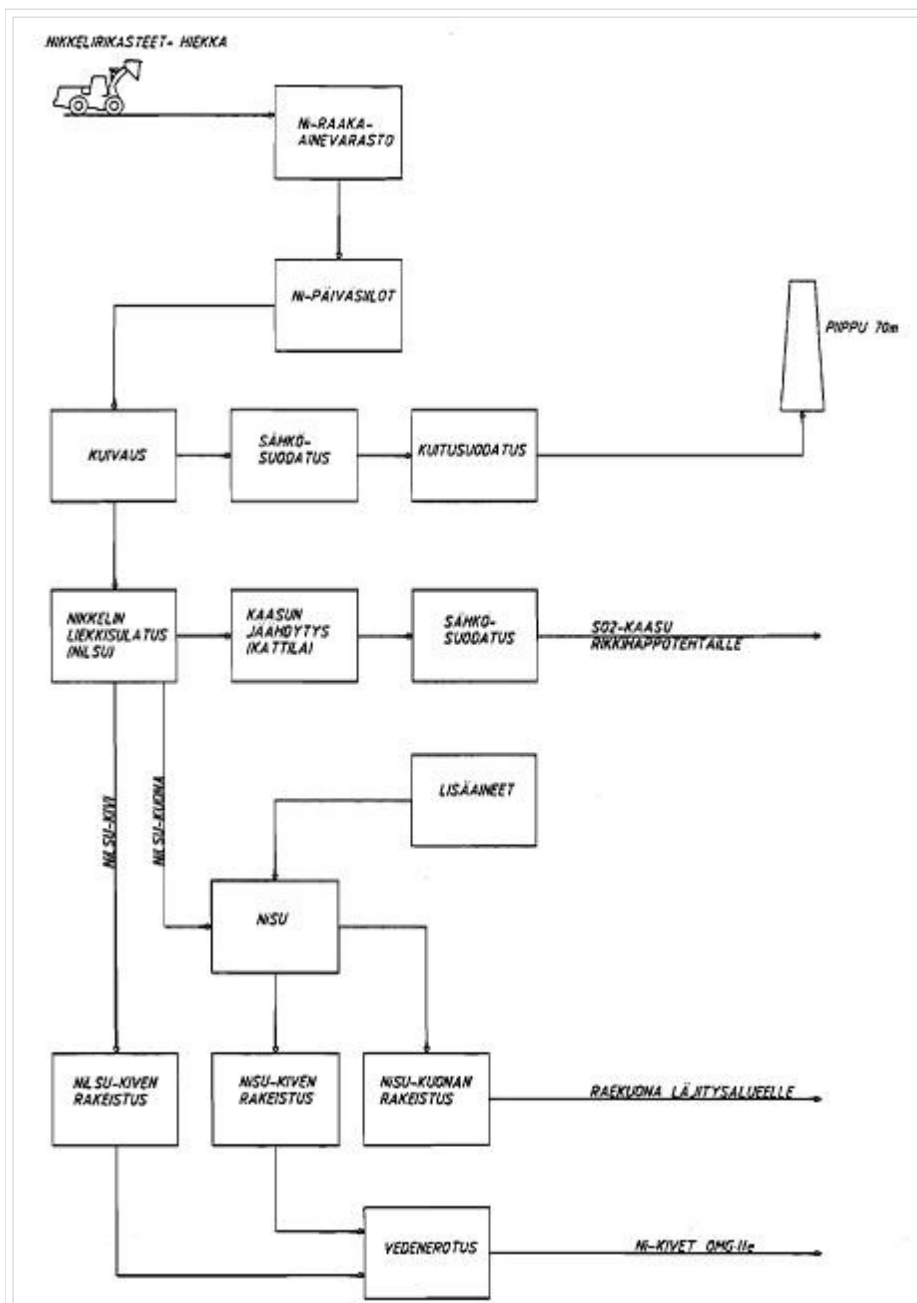
Sekä liekkisulatuksessa että konvertoinnissa syntyy kuonaa, joka sisältää metalleja. Kuonapadat kuljetetaan ulos patakentälle jäähtymään, vesisuihkun alle. Tällöin metallit kiteytyvät sulfideiksi. Jäähtyneet padat kipataan, jolloin kuona murskaantuu. Murskattu kuona lastataan kauhakuormaajalla hihnakuljettimelle, joka kuljettaa kuonan kuonarikastamolle. Kuonien jäähdytyksessä muodostuu vesihöyryä ja kuonankaatokentän ja syöttösuppilon välinen kauhakuormaajaliikenne pölyä.

Kuonarikastamolla murskatusta liekkiuunin ja konverttereiden kuonasta erotetaan rikaste vaahdottamalla syötettäväksi uudelleen liekkisulatukseseen. Murskeen jauhatus tapahtuu veden kanssa ja vaahdottamalla erotettu rikaste pumpataan putkilinjaa pitkin sulatolle sakeuttimeen ja painesuodatukseen ennen kuin se kuivataan ja palautetaan prosessiin. Vesi palautetaan sulatolta takaisin rikastamolle. Jos sulatto ei voi ottaa vastaan rikastetta (esim. seisokit), rikasteliete suodatetaan rikastamolla ja varastoidaan avoimeen laariin, josta se kuljetetaan dumperilla rikastevarastoon. Koska toimintaa on vain poikkeustilanteissa, sitä ei pidetä merkittävänä hajapäästölähteenä. Kuonan rikastuksessa syntyy rikastehiekkaa (eng. tailings), jota kutsutaan nimellä hienokuona. Hienokuona pumpataan lietteenä läjitysalueelle. Kuonarikastamolta tulee myös

likaantuneita jätevesiä (poistovesiä), jotka johdetaan puhdistamolle. Rikastamon vesikiertoon kuuluvat myös kuparikuonan jäähdytysvesi (patakentältä) ja hienokuonan läjitysalueelta takaisin pumpattava vesi. Patakentällä on myös selkeytin, jossa metalleja saostetaan NaOH:lla, ja syntynyt sakka palautetaan hienokuonan läjitysalueelle. Selkeytyksen jälkeen ylivesi pumpataan maapohja-altaisiin (ns. Serena), josta sitä otetaan takaisin jäähdytyskäyttöön.

### *Nikkelin sulatus*

Nikkelirikaste puretaan purkausmonttuun ja siirretään siitä hihnakuljettimella rikastevarastoon. Myös nikkelipitoiset sakat varastoidaan sen yhteyteen. Kauhakuormaajalla ja hihnakuljettimella päiväsiiloihin siirretyistä erityyppisistä rikasteista, sakoista ja hiekasta tehdään seos, joka kuivataan pyörivässä rumpukuivaimessa. Nikkelisuolojen purku- ja varastointihallista voi aiheutua pölyämistä, joskin suolojen vesipitoisuus on tyypillisesti 10-50 % (nikkelipitoisuus 4-50 %). Myös rikasteiden purkualueella voi aiheutua pölyämistä. Kuivausrummun poistokaasut suodatetaan ensin sähkösuotimella, sitten letkusuotimella, minkä jälkeen kaasu ohjataan 70 m piippuun. Samaan piippuun menevät kuivatun rikasteen pneumaattisen kuljettimen poistokaasut suodatuksien jälkeen (ja jo edellä mainitut konverterihallin yhden tuuletusaukon kaasut).



**Kuva 23.2** Nikkelin sulatuksen prosessikaavio. (Outokumpu Harjavalta Metals Oy 2002). NSU = nikkelisähköuuni.

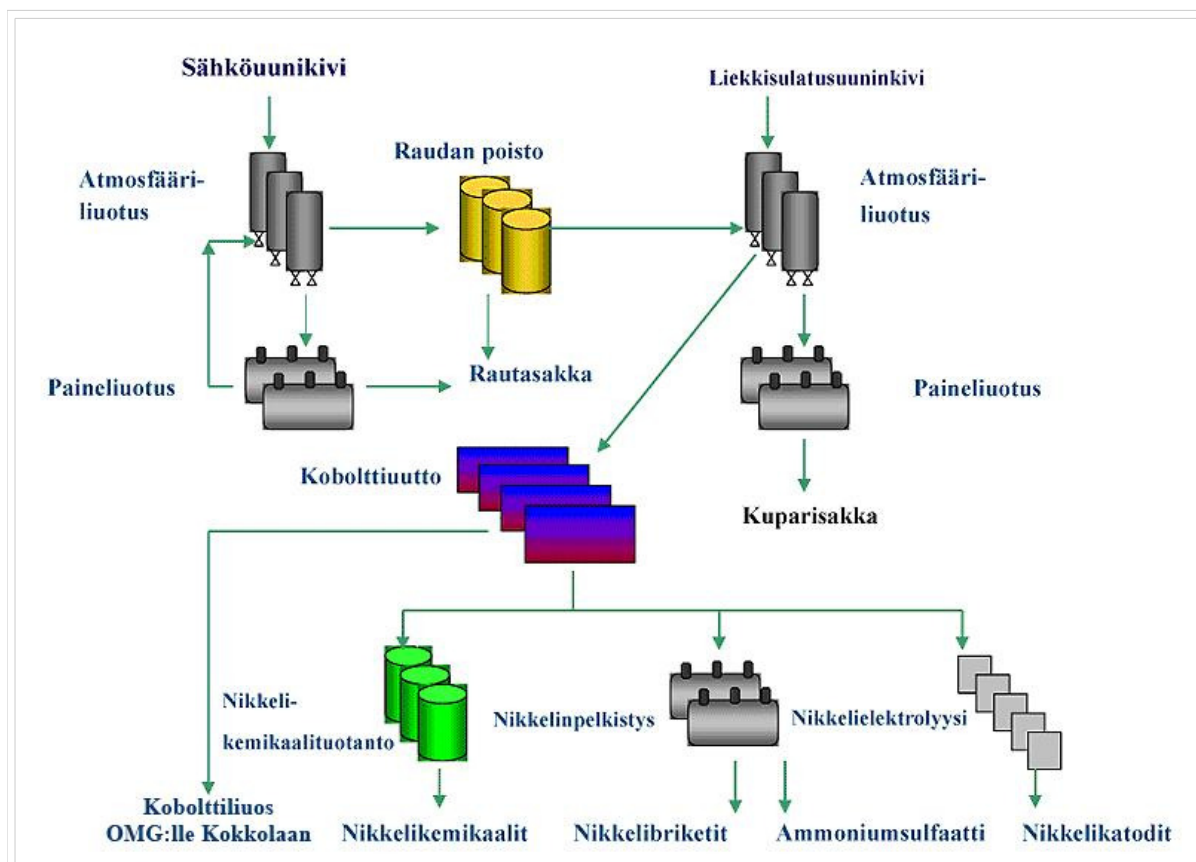
Nikkelin liekkisulatus tehdään ns. Direct Outokumpu Nickel Flash Smelting (DON) –menetelmällä, joka on analoginen kuparin liekkisulatuksen kanssa. Siinä suurin osa nikkelirikasteen rikistä ja raudasta hapettuu reaktiokuilussa, jonka lämpötila on 1500 - 1600 °C. Rikkidioksidipitoinen poistokaasu nousee lämmöntalteenottokattilaan, josta se johdetaan sähkösuodattimen läpi rikkihappotehtaalle. Raudan oksidit muodostavat liekkiuunissa piidioksidin ja magnesiumoksidin kanssa kuonaa, joka nousee nikkelikiven pinnalle. Kuona lasketaan ränniä pitkin sähköuuniin, kun taas nikkelikivi johdetaan rakeistusaltaaseen. Nikkelikivi sisältää nikkelin lisäksi jonkin verran kuparia, rautaa ja rikkiä.

Liekkisulatusuunin kuonasta otetaan metallit talteen sähköuunissa koksilla pelkistämällä. Syntyvät hiilimonoksidipitoiset kaasut hapetetaan ja jäädytetään, ennen kuin ne johdetaan ventilaatiosuodattimen kautta 140 m piippuun. Sähköuunin ja liekkisulatusuunien kivet rakeistetaan samalla tavalla. Sula lasketaan ränniä pitkin rakeistustiilen päälle, jolloin se pisaroituu. Pisarat putoavat vedellä täytettyyn rakeistusaltaaseen, jossa ne jähmettyvät. Rakeistettu nikkelikivi pumpataan veden erotukseen ja siirretään Norilsk Nickelille jatkojalostukseen. Rakeistuksen vesihöyry- ja rikkidioksidipitoiset kaasut kerätään höyrypiippuun. Rakeistusvesikiertojen ulosottovedet ovat metalleilla likaantuneita ja ne johdetaan puhdistamolle. Pelkistyksessä tarvittavan koksen varastointi- ja murskaushalli pölyää työn aikana (1 vko/kk) voimakkaasti ja pöly voi levitä ovien kautta ympäristöön. Pöly sisältää < 1 % kuparia.

Myös sähköuunista tuleva kuona rakeistetaan (vesisuihkulla), kuljetetaan hihnakuuljettimella siiloon ja sieltä dumpperilla Ratalan raekuona-alueelle. Sähköuunikuonan rakeistusveden selkeyttämisessä syntyvä sakka sen sijaan kuljetetaan imuautoilla hienokuonan läjitysalueelle (2000 t/a vuonna 2003). Rakeistuksessa syntyvä vesihöyry nousee avoimesta piipusta luonnonvedolla ylös. Kuona on rautasilikaattipohjainen ja suoran päästön rakeistuksesta ilmaan arvioidaan olevan vähäinen.

### Norilsk Nickel Harjavalta Oy

Boliden Harjavalta Oy:n sulattamat rikastetuotteet, liekkiuunin ja sähköuunin nikkelikivi, jatkojalostetaan Suurteollisuuspuistossa. Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n nikkelijalosteiden (pl. nikkelikemikaalit) tuottamisen prosessikaavio on esitetty kuvassa (23.3).



**Kuva 23.3** Yleistetty prosessikaavio nikkeli tuotteiden valmistamisesta sähköuunin ja liekkisulatusuunin nikkelikivestä. Kuva: [www.nornik.fi](http://www.nornik.fi) (13.3.2008).



Sähköuunikivien (SU) liuottamolle tulevat kivet jauhetaan märkäjauhatuksena ja niitä liuotetaan ensin atmosfäärisenä, sitten paineliuotuksella. Liuotuksessa syntyvästä nikkeli-pitoisesta liuksesta poistetaan rauta saostamalla ja ylite johdetaan liekkisulatusuunikiven liuotukseen. Tässä vaiheessa prosessista syntyy jätteenä rautasakkaa, joka läjitetään Torttilan läjitysalueelle. Sakkoja kuljetetaan sakkalavoilla, joista saattaa kuljetuksen aikana varista sakkaa maahan. Lisäksi SU –liuottamolla syntyy nikkeli-päästöjä ilmaan pesurin kautta. Kyseessä on nikkeli-sulfaatti, joka kulkeutuu vesihöyryn mukana. Kaikki SU –liuottamon kaasut pestään ennen ulos johtamista kaasunpoistopesurilla. Kivien purkuasemalta saattaa kulkeutua pölyä piha-alueelle, jossa on vilkasta liikennettä.

Myös liekkisulatusuunikivi (LSU) jauhetaan märkäjauhatuksena, yhdessä ostokiven kanssa. Saatava liete liuotetaan kaksivaiheisesti kuten SU –kivikin. Prosessista syntyy kuparisakkaa, joka joko palautetaan Bolidenille tai ohjataan Kokkolaan OMG Kokkola Chemicalsille. Saatava nikkeli-liuos ohjataan puolestaan puhdistettavaksi uutto-osastolle. LSU –liuottamon hönkäkaasut muodostuvat reaktoreista (atmosfääriliuotus) ja autoklaavien puskusäiliöistä (paineliuotus) ja ne pestään kaasunpoistopesurilla ennen ulos johtamista.

Uutto-osastolla nikkeli-liuksesta poistetaan sen tärkein epäpuhtaus koboltti uuttamalla orgaaniseen liuokseen (kerosiiniin), josta se otetaan talteen kobolttisulfaattiliuoksena. Uutto-osaston päästöt ovat lähinnä haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Puhdistettu nikkeli-liuos suodatetaan aktiivihiihli-suodatuksella ja johdetaan joko nikkeli-kemikaalitehtaalle (nikkeliuuton kautta), nikkeli-pelkistykseen tai elektrolyysiin.

Nikkeli-kemikaalitehtaalla nikkeli-sulfaattiliuoksesta valmistetaan nikkeli-sulfaattia kiteyttämällä, nikkeli-hydroksikarbonaattia saostamalla natriumkarbonaatilla ja nikkeli-hydroksidia saostamalla natriumhydroksidilla. Kemikaalitehtaalta voi myös päästä em. lopputuotteita ilmaan kaasupesurin kautta.

Nikkeli-pelkistämöllä valmistetaan nikkeli-pulveria ja siitä puristettavia ja sintrattavia brikettejä. Pelkistys tehdään vetypelkistykseenä ammoniakkipitoisesta liuksesta autoklaaveissa panoksittain, minkä jälkeen nikkeli-pulveri saadaan sakeuttamalla ja suodattamalla liuksesta. Pelkistyksessä syntyy myös ammoniumsulfaattiliuosta, joka puhdistetaan saostamalla ja Ni-Co -sakka palautetaan LSU-liuottamoon. Puhdistetusta liuksesta saadaan kiteyttämällä ammoniumsulfaattia. Pelkistämöltä vapautuu ammoniakkia, kun liuos siirretään autoklaavin 2750 kPa paineesta normaalipaineeseen ja vettä höyrystyy. Myös ammoniumsulfaattikide pölyä helposti ja sen lastauksesta saattaa aiheutua pölypäästöjä ulkoilmaan. Nikkeliä puolestaan voi päästä pelkistämöltä nikkeli-pulveri pölytessä (metallinen nikkeli), kahdessa eri vaiheessa: nikkeli-pulverin kuivaimella sekä pulverin jatkokäsittelyssä. Kuivaimen poistokaasut puhdistetaan pussisuotimella ja pesurilla, kun taas pulverin jatkokäsittelyn pöly menee keskuspölynpoistoon (pussisuodin).

Elektrolyysissä saostetaan koboltista puhdistetusta ja aktiivihiihli-suodatetusta nikkeli-liuksesta nikkeli electrowinning –menetelmällä lyijyanodiin avulla. Prosessissa nikkeli saostuu katodeina toimivien siemenlevyjen pintaan. Kun levyt ovat paksuuntuneet tarpeeksi, ne nostetaan altaasta, pestään ja niputetaan. Levyistä leikataan lopullisen kokoiset tuotteet asiakkaille. Elektrolyysistä palaava liuos käytetään SU –liuotuksessa. Elektrolyysialtaista nousee happea ja vetyä kaasuina, ja niiden mukana myös nikkeli-sulfaattia, vaikka altaan pinnalla pidetään vaahtokerrosta tätä estämässä. Kaasut vapautuvat hallin ilmatilasta ilmastoinnin kautta ulkoilmaan.

Ilmapäästöjen lisäksi elektrolyysistä, liuottamolta ja pelkistämöltä kertyy nikkeli-pitoisia jätevesiä, jotka johdetaan Bolidenin puhdistamolle. Näiden vesien sisältämiä metalleja ei mitata erikseen,

vaan ne raportoidaan yhdessä Bolidenin kanssa. Myös rautasakan läjityksen sadevedet sisältävät metalleja ja arseenia ja ne johdetaan pääpuhdistamolle. Uttoprosessi synnyttää käsiteltäviä jätevesiä, jotka käsitellään NNH:n omalla puhdistamolla, kemikaalitehtaan läheisyydessä. Vedet sisältävät metalleja ja orgaanisia aineita. Kemikaalitehtaalta tulee myös metallipitoisia jätevesiä NNH:n omalle puhdistamolle. Nämä vedet sisältävät liuennutta nikkelisulfaattia ja sakkana nikkelikarbonaattia ja –hydroksidia.

## Suurteollisuuspuiston ympäristö

Suurteollisuuspuisto sijaitsee Harjavallan kaupungissa, aivan kaupunkimaisen asutuksen läheisyydessä. Lähimmät asuntoalueet ovat Torttila ja Kaleva, alueen pohjois- ja itäpuolella. Harjavallan kaupungin asukasluku on 7 700 ja myös Nakkilan keskustaajama on lähellä Suurteollisuuspuistoa. Harjavallan kaupunkikeskuksen läpi virtaa kaakko-luode –suunnassa Kokemäenjoki, joka levenee kaupungin kohdalla voimalaitospadon johdosta järvimäiseksi altaaksi. Suurteollisuuspuisto sijaitsee joen lounaispuolella jossa teollisuusalueen ja joen väliin jää myös asutusalueita. Kaupungin keskusta sijaitsee kaakkoon Suurteollisuuspuistosta, mutta taajama-alueita on myös joen koillispuolella.

Kaupunkimaisen asutuksen lisäksi Suurteollisuuspuiston läheisyydessä, erityisesti lounais- ja länsipuolella on laajoja maatalouskäytössä olevia alueita. Joen koillispuolella puolestaan alkaa metsävaltainen moreenialue heti joenrannan asutusalueiden takana. Myös kaakkoon teollisuusalueelta on metsäisiä alueita.

Suurteollisuuspuiston ympäristön geologiaa hallitsevat kaksi suurimittakaavaista piirrettä: alueen läpi kulkeva harjujakso ja kallioperässä Satakunnan hiekkakiven ja kiteisen kallioperän kontakti. Luode-kaakko –suuntainen harjujakso on Suurteollisuuspuiston kohdalla tasoittunut, eikä erotu topografiassa selvästi. Kaupungin kaakkoispuolella harju kuitenkin nousee selvästi ympäristöstään Hiittenharjun alueella. Harjualueen hyvin vettä läpäisevillä maalajeilla kasvaa mäntykangasvaltaista metsää, myös aivan Harjavallan keskustan ympärillä. Harjun kehityshistoria on aiheuttanut Suurteollisuuspuiston alueelle kerrosjärjestyksen, jossa maaperän pintaosa koostuu hyvin vettä läpäisevistä hiekoista, mutta niiden alla on hienorakeisempia lajittuneita kerroksia, jotka pidättävät vettä ja saavat aikaan orsivesikerrosten muodostumisen. Hienorakeisten kerrosten alla on paksultti alkuperäistä, hyvin vettä läpäisevää harjuainesta, jossa myös varsinainen pohjavesi on.

Kallioperän suurrakenteellisuus on suuntautunut samansuuntaisesti kuin joki ja harjujaksokin. Joen koillispuolella kallioperä koostuu vanhoista kiteisistä kivilajeista, kun taas lounaispuolella niiden päällä on ns. Satakunnan hiekkakiveä. Harjavallan voimalaitospato on kohdassa, jossa kestävämmät savi- ja silttikivikerrokset ovat luoneet muutoin hiekkakivialueella virtaavaan jokiuomaan kynnyksen. Hiekkakivialueella maaperä koostuu pääosin savikoista ja niistä kohoavista pienistä moreenimäistä. Alueen koillisosassa on puolestaan kumpuilevaa moreenimaastoa soisine notkoineen. Alueiden erilaisuus näkyy myös moreenin hienoaineksen geokemiassa: sekä kuparin että nikkelin taustapitoisuudet ovat selvästi korkeammat Harjavallan koillispuolen moreenialueella.

## Kirjallisuus

Lepola, A & Järvinen, E. 2006. Boliden Harjavalta Oy, OMG Harjavalta Nickel Oy, Hajapäästökartoitus 2006. Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy, raportti 19050, 33 s, 16 liites.

Outokumpu Harjavalta Metals Oy 2002. Harjavallan Tehtaat, Ympäristölupahakemus 2003. 130 s.

Riekkola-Vanhanen, M. 1999a. Finnish expert report on best available techniques in copper production and by-production of precious metals. The Finnish Environment 316, 72 p.

Riekkola-Vanhanen, M. 1999b. Finnish expert report on best available techniques in nickel production. The Finnish Environment 317, 61 p.

Länsi-Suomen ympäristölupavirasto 2004. Ympäristölupapäätös Nro 69/2004/1.

## 24. Kuormitus ja ympäristöpitoisuuksien arviointi

### 24.1 Teollinen toiminta ja sen päästöt

*Tommi Kauppila, Geologian tutkimuskeskus*

#### **Metallipäästöt ilmaan**

##### **Yleistä**

Ilmapäästöistä koottiin aineistoja päästöjen määrästä, yhdisteistä ja päästölähteiden sijainnista. Näitä aineistoja hyödynnetään riskinarvioinnissa metallien leviämisen, ilmaperäisen altistuksen, maaperän kautta tapahtuvan altistuksen ja terveysriskinarvioinnin (yhdisteet) tarpeisiin. Pistemäisistä, korkealta tapahtuvista piippupäästöistä raportoidaan ympäristöraporteissa, joskaan jaottelu eri piippujen kesken ei ole aina riittävää leviämistarkasteluja varten. Matalalta tapahtuvat päästöt, vaikka mitatutkin, ovat luonteeltaan hajapäästöjä leviämisen arvioinnin suhteen.

##### **Pistemäisten päästölähteiden sijainti**

Alla olevassa taulukossa on listattuna BOHA:n pistemäiset ilmapäästöjen lähteet (Taulukko 24.1). Ne on numeroitu 1-11 vuoden 2003 ympäristölupahakemuksen liitteenä olleen kartan 'Ilmapäästöjen pistelähteet' mukaisesti ja koordinaatit on arvioitu ko. kartan perusteella. BOHA:n ympäristöraporteissa on aineistoa tärkeimmistä kolmesta päästölähteestä: 6 (140 m pääpiippu, sulattoalueen kaasut jotka eivät mene rikkihappotehtaalle), 2 (70 m Ni-rikastekuivaamon poistokaasut) ja 1 (40 m Cu-rikastekuivaamon poistokaasut).

**Taulukko 24.1** BOHA ilmapäästöjen pistelähteet (Outokumpu Harjavalta Metals Oy 2002). Sijainnit on annettu sek' kartastokoordinaattijärjestelmän (KKJ), yhtenäiskoordinaatiston (YKJ), että EUREF-FIN -järjestelmän mukaisesti.

Piippu	Kuvaus	P/I	KKJ	YKJ	EUREF-FIN	Korkeus (m)
1	Cu kuivaamo	pohj.	6801768	6811000	61.319559	40
1	Cu kuivaamo	itä	1560235	3239011	22.121116	40
2	Ni-kuivaamo	pohj.	6801716	6810948	61.319092	70
2	Ni-kuivaamo	itä	1560239	3239011	22.121174	70
3	Cu kuivarikastesiilo	pohj.	6801772	6811002	61.319591	48
3	Cu kuivarikastesiilo	itä	1560259	3239036	22.125654	48
4	Ni kiven rakeistus	pohj.	6801752	6810979	61.31927	48
4	Ni kiven rakeistus	itä	1560295	3239070	22.125654	48
5	Ni kiven rakeistus	pohj.	6801752	6810979	61.31927	48
5	Ni kiven rakeistus	itä	1560295	3239070	22.125654	48
6	Pääpiippu 1	pohj.	6801868	6811094	61.320446	140
6	Pääpiippu 1	itä	1560299	3239084	22.122343	140
7	Höyrypiippu	pohj.	6801828	6811065	61.320107	
7	Höyrypiippu	itä	1560175	3238957	22.120016	
8	Pääpiippu 2 RHT	pohj.	6801868	6811094	61.320446	140
8	Pääpiippu 2 RHT	itä	1560299	3239084	22.122343	140
9	Paikallinen piippu 6	pohj.	6801928	6811153	61.320984	
9	Paikallinen piippu 6	itä	1560307	3239098	22.122512	
9	Paikallinen piippu 7	pohj.	6801808	6811025	61.319893	
9	Paikallinen piippu 7	itä	1560399	3239178	22.12419	
10	Sulaton jäähdytyst.	pohj.	6801676	6810886	61.318696	
10	Sulaton jäähdytyst.	itä	1560479	3239246	22.125641	
11	RHT jäähdytyst.	pohj.	6801828	6811041	61.320065	
11	RHT jäähdytyst.	itä	1560443	3239224	22.125018	

Taulukossa 24.2 on esitetty NNH:n ilmapäästöjen pistemäisten lähteiden sijainti. Näiden päästöjen korkeus on n. 20 m maan pinnasta (n. 50 m m.p.y.), joten leviämistarkasteluissa ne muistuttavat hajapäästöjä pikemmin kuin piippupäästöjä.

**Taulukko 24.2** NNH:n pistemäisten ilmapäästölähteiden sijainti (YKJ ja EUREF-FIN -koordinaatistoissa). SU-liuotus = sähköuunikiven liuotus, LSU -liuotus = liekkisulatusuunikiven liuotus.

NNH Kohde	YKJ-P	YKJ-I	EUREF-P	EUREF-I
SU-liuotus	6801839	3239074	61.318129	22.122578
LSU-liuotus	6810763	3239119	61.317511	22.123452
Elektrolyysi	6810778	3239000	61.317566	22.121213
Pelkistys	6811012	3238728	61.319477	22.115829
Kemikaalitehdas	6811555	3238505	61.324184	22.110917

### Metalli- ja pölypäästöjen määrä

Taulukossa 24.3 on esitetty kuukausittaiset metalli- ja pölypäästöt BOHA:n pistelähteistä vuonna 2007. Kyseisenä vuonna asennettiin uusi suodatuslaitteisto kuparirikastekuivaamolle, mikä leikkasi päästöjä huomattavasti. Tämän vuoksi taulukossa esitetään kaksi eri päästölukua Cu-kuivaamolle. Pienemmät päästöluvut (uudella suodatuslaitteistolla) kuvastavat todennäköisesti paremmin päästöjä nykytilanteessa, vaikka niiden perustana olevalle aikajaksolle osuikin yksi alennetun tuotannon kuukausi. Toisaalta jaksolla oli myös kaksi vuototapahtumaa. Päästöjen sijaintitaulukossa BOHA:n pistemäiset raportoidut päästölähteet ovat 2 (Ni kuivaamo), 1 (Cu kuivaamo), 6 (140 m Pääpiippu), ja 3 (kattohajapäästö).

**Taulukko 24.3** Nikkeli, kupari ja pölypäästöt BOHA:n raportoiduista pistelähteistä vuonna 2007. Kuparikuivaamon päästöt on jaettu kahteen osaan: ennen uutta suodatinta (II) ja uudella suodattimella (I).

Kohde	Ni-kuivain (70 m)			Cu-kuivain(40 m) I			Cu-kuivain(40 m) II			Pääpiippu(140 m)			Katto (hajap.)		
	Ni	Cu	pöly	Ni	Cu	pöly	Ni	Cu	pöly	Ni	Cu	pöly	Ni	Cu	pöly
<b>Muuttuja</b>															
<b>Keskiarvo (kg/kk)</b>	16	9	166	0.12	24	102	1.41	351	1406	0.66	5	107	0.5	20	204
<b>SD (kg/kk)</b>	12	11	118	0.16	29	123	1.10	272	1066	0.33	3	54			

NNH:n pistemäisistä päästöistä oli saatavilla tietoja vuosilta 2000-2006 ja arvio vuodelle 2007. Näiden perusteella valittiin riskinarvioinnissa käytettävät, nykytilannetta kuvaavat päästöarvot.

**Taulukko 24.4** Nikkelipäästöt NNH:n pistemäisistä lähteistä vuosina 2001-2006. Taulukossa on myös ennuste vuodelle 2007 ja riskinarvioinnissa käytettäväksi valittu päästömäärä (RA). SU-liuotus = sähköuunikiven liuotus, LSU -liuotus = liekkisulatusuunikiven liuotus. Aineisto: Norilsk Nickel Harjavalta Oy/Marko Latva-Kokko.

NNH kohde	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	Ennuste 2007	RA	Ni
SU-liuotus	100	30	130	90	50	60	40	20	40	kg/a
LSU-liuotus	1060	140	150	270	250	200	130	40	60	kg/a
Elektrolyysi	1260	1330	1800	1950	1360	1560	1510	1560	1560	kg/a
Pelkistämö	1500	870	730	520	180	130	160	110	130	kg/a
Kemikaalitehdas	n.a.	n.a.	270	300	240	100	120	110	110	kg/a

### Päästöjen sisältämät yhdisteet

Kuumien prosessien, rikastepölyn ja nikkelikiven jatkojalostuksen myötä vapautuvat yhdisteet poikkeavat toisistaan. Eri yhdisteillä saattaa olla toisistaan poikkeavia terveysvaikutuksia. Nikkelikiveä jatkojalostavan NNH:n päästölähteistä vapautuu nikkelisulfaattia ( $\text{NiSO}_4$ , vesihöyryssä) nikkelikivien liuottamoilta, elektrolyysistä ja kemikaalitehtaalta (Länsi-Suomen ympäristölupavirasto 2004). Kemikaalitehtaalta vapautuu myös nikkelihydroksikarbonaattia ja pelkistämöltä metallista nikkeliä. Päästöjen tarkkaa koostumusta ei tiedetä, joten yhdistekohtaisia päästöjä ei voi laskea.

Rikasteiden kuivaamisesta ja kuljettamisesta syntyvä pöly koostuu todennäköisesti suurimmaksi osaksi alkuperäisten malmien sisältämistä ja niistä rikastetuista mineraalihiukkasista. Kyseessä ovat siten pääosin kiteiset kuparisulfidit (40 m piippu) ja nikkelisulfidit (70 m piippu). Tärkein nikkelisulfidimineraali pentlandiitti sisältää usein myös kobolttia. On todennäköistä, että suuri osa pölyvästä ja suodattimien läpi kulkevasta rikastepölystä on hengitettäviä hiukkasia (PM 10).

Kuumista prosesseista vapautuvien metallurgisten pölyjen koostumusta ei raportoida BOHA:n ympäristöluvuissa eikä ympäristölupahakemuksissa tai kuukausittaisissa ympäristöraporteissa. Tämän vuoksi tietoja kerättiin muista samankaltaisista laitoksista. Kanadan ympäristösuojelulakiin liittyvässä prioriteettiaineiden arviointiraportissa (Government of Canada et al. 1994) todetaan, että sulattoprosesseista ilmaan vapautuva nikkeli on todennäköisesti nikkelisulfaattina, nikkelisubsulfidina ja nikkelioksidina. US EPA:n IRIS -tietokannassa on listattuna nikkelijalostamopöly ja sen kohdalla kuvataan kaksi eläimillä tehtyä toksikologista tutkimusta. Näissä tutkimuksissa pölyn koostumus oli 20 % nikkelisulfaattia, 59 % nikkelisubsulfidia ja 6,3 % nikkelioksidia. Näytteet olivat Port Colbornesta, Kanadasta. Toinen IRIS -tietokannassa kuvattu pölykoostumus on peräisin laitoksesta, joka käyttää liekkisulatuksesta poikkeavaa tekniikkaa. US EPA:n kuparin sulatusta koskevassa päästökerroinraportissa mainitaan, että päästöjen pölyn tärkeimmät komponentit ovat kupari- ja rautaoksidit sekä metallisulfaatit ja rikkihappohöyry. Myös muiden alkuaineiden (As, Sb, Cd, Pb, Hg, ja Zn) oksideja voi olla mukana.

Barcan (2002) tutki venäläisen Severonickel Ni-Cu -sulattokompleksin päästöjen koostumusta. Kuonaa muodostavat jakeet (Fe, As, Mg ja Ca -silikaatit), alkuperäiset malmimineraalit (pentlandiitti, magneettikiisu, kuparikiisu) ja prosessissa syntyneet yksinkertaiset sulfidit ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuS}$ ) olivat sulatuksessa syntyneet päähiukkaset. Sulatuksen jälkeisessä konvertoinnissa, joka Severonickelissä tapahtuu Bessemer -tekniikalla, muodostui rautasilikaatti,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{CuS}$  (kovelliitti) ja metallisen nikkelin päästöjä. Severonickelissä kuparikivi rikastetaan flotaatiolla ja rikastetta

jatkokäsittellään (sulatus, konvertointi, konvertterikuparin puhdistus), jolloin vapautuu  $\text{Cu}_2\text{S}$ , metallista kuparia,  $\text{Cu}_2\text{O}$  (kupriitti) ja  $\text{CuO}$  (tenoriitti), kun taas nikkelikivirikasteen jatkokäsittelyssä vapautuu  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ,  $\text{NiO}$  ja metallista nikkeliä.

Päästöjen hiukkaskokojakaumalla on merkitystä sekä leviämisen että vaikutuksien osalta. US EPA:n emissioeroinraportin (AP-42) osa 12.3 (Primääri kuparin sulatus) sisältää kumulatiivisia, hiukkaskoko-kohtaisia päästökertoimia kuparin konvertointivaiheelle. (<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s03.pdf>) Näiden tietojen mukaan hyvin suuri osa päästöistä on aerodynaamiselta halkaisijaltaan  $10\ \mu\text{m}$  tai alle. Myös lieskauunien (reverberatory furnace) sulan ja kuonan laskuissa syntyvien  $< \text{PM}_{10}$  päästöjen päästökertoimet viittaavat siihen, että näistä kuumista prosesseista vapautuvat pölyt koostuvat suureksi osaksi hengitettävistä hiukkasista. US EPA:n hiukkaskoko-kohtaiset päästökertoimet perustuvat taustaraporttiin, jossa tarkastelluissa tapauksissa eri konverttereilla 80 – 100 % päästöjen hiukkasista oli  $< \text{PM}_{10}$  ja sähkösuodattimella suodatettujen konvertteripäästöjen  $\text{PM}_{10}$  osuus oli 99% (Acurex Corp. 1986). Erillisten konvertterin kuonan ja kuparin puhallusvaiheita koskevien päästökertoimien mukaan  $\text{PM}_{10}$  osuus näille rikastuksen vaiheille on 96 %. Liekkisulatusuuneille ei ole raportoitu ominaispäästökertoimia, mutta sähkösuodatettujen lieskauunien  $\text{PM}_{10}$  -osuus on 78 %. Lieskauunien suodattamattomille kuparikiven laskuille  $\text{PM}_{10}$  prosentti on 74% ja kuonan laskulle 28%. Näiden lukujen perusteella voidaan arvioida, että sulattopäästöissä  $\text{PM}_{10}$  osuus on noin 85 %.

### **Nikkeli- ja kuparipitoinen pöly ilmaan hajapäästölähteistä**

Vuosina 2002-2005 tehtiin hajapäästöselvitys OMG Harjavalta Nickel Oy:n ja Boliden Harjavalta Oy:n kohteista (Lepola & Järvinen 2006). Tässä raportissa esitetään kvantitatiiviset arviot rikasteen purkamisesta ja käsittelystä johtuville pölypäästöille sekä jätealueiden tuulieroosiolle. Sen sijaan liikenteen aiheuttamia päästöjä ei arvioitu, koska oletuksista riippuen tulos vaihteli muutamasta tonnista yli sataan pölytonniin. Liikenteen aiheuttaman pölyämisen arvion puuttuminen aiheuttaa siten suurta epävarmuutta hajapäästön kokonaisarvioon.

Junien purkamisesta aiheutuvien pölypäästöjen arviot perustuvat kokonaisleijuman (TSP) mittauksiin ja leviämislaskelmiin. TSP kerättiin purkuhallin tuulen alapuolella olevasta oviaukosta. Sen määrä oli  $0,8\ \text{mg}/\text{m}^3$ , joka vastaa  $46\ \text{mg}/\text{m}^3$  purkukohdassa. Tuloksista laskettiin yksikkökohtainen hajapäästöarvo rikasteiden purkamiselle (0.6-1.8 g/tn). Tämän ja rikasteiden keskimääräisten metallipitoisuuksien perusteella nikkelikivirikasteen purkamisen aiheuttama pölypäästö on 90-450 kg/a (4,5-90 kg Ni/a) ja kuparirikasteen purkamisen aiheuttama 300-1100 kg/a (60-450 kg Cu/a). Ympäristöön tästä määrästä arvioitiin leviävän noin puolet, kun säätö otetaan huomioon (mittaukset tehtiin tuulisena päivänä).

Rikasteiden purkamisesta aiheutuvien pölypäästöjen lisäksi arvioitiin päiväsiilojen täyttämisestä aiheutuva pölyäminen samankaltaisilla menetelmillä. Kuparirikastesiilot täytetään päivittäin, nikkelikivirikastesiilot vain arkipäivisin. Pölyämisen määräksi arvioitiin 0.4-1.2 kg/täyttökerta, mikä vastaa metallipäästöä 20-240 g Ni/täyttö ja 80-480 g Cu/täyttö.

Rikastepölyn hiukkaskokojakaumaa ei tutkittu hajapäästöraportissa, mutta hengitettävien hiukkasten osuutta pölyssä voidaan arvioida US EPA:n päästöeroinraporttien perusteella (Compilation of Air Pollutant Emission Factors, AP-42, Volume I: Stationary Point & Area Sources; AP 42, Fifth Edition, Volume I, Chapter 11: Mineral Products Industry, 11.24 Metallic Minerals Processing). Kyseisessä raportissa on annettu yksikköpäästökerroin 0.06 kg/tn 'ei-bauksiittisen malmin käsittelylle' ja tästä  $\text{PM}_{10}$  osuudeksi 0.03 kg/tn eli puolet. Tämän perusteella voidaan arvioida, että noin puolet rikastepölyn aiheuttamista hajapäästöistä koostuu



hengitettävistä hiukkasista.

Lepola & Järvinen (2006) hajapäästöraportissa arvioidaan myös hiukkahajapäästön leviämistä (Taulukko 24.5). Konsentraatiot eri etäisyyksillä on laskettu olettamalla että pölyn aerodynaamiset ominaisuudet vastaavat kiven murskauksessa vapautuvaa pölyä. Päiväsiilojen täytöstä aiheutuva metallipitoisuus on annettu ainoastaan nikkelille ja pitoisuudet eri kohteissa voidaan summata. PM10:n osuus, jonka voidaan arvioida olevan 50% lähteen läheisyydessä, kasvaa todennäköisesti etäisyyden myötä. Kohde 'Ulkopuoli' on heti teollisuusalueen ulkopuolella ja on sen vuoksi ensimmäinen, joka kuuluu tämän riskinarvioinnin piiriin.

**Taulukko 24.5.** Pölyn ja metallien kulkeutuminen ympäristöön rikasteiden purkualueelta ja päiväsiilojen täytöstä (Lepola & Järvinen 2006).

Muuttuja	Etäisyys	Rikasteen purkaminen			Päiväsiilojen täyttö	
		Pöly (TSP)	Cu pit.	Ni pit.	Pöly (TSP)	Ni pit.
Kohde	[m]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]
Alueella	50	133	53	11	69	5.5
Alueella	200	17	6.7	1.3	9	0.7
Ulkopuoli	400	6	2.4	0.5	3	0.2
Kaleva	1200	1.1	0.5	0.1	0,6	0.05
Verkkotie	1700	0.7	0.3	0.05	0,4	0.03
Pirkkala	3000	0.3	0.1	0.02	0,01	0.01

## Kirjallisuus

Acurex Corporation 1986. Inhalable particle source category report for the nonferrous industry. Report. Acurex Corp. Mountain View, CA, USA, 159 p.

Barcan, V. 2002. Nature and origin of multicomponent aerial emissions of the copper-nickel smelter complex. Environment International 28: 451-456.

Government of Canada, Environment Canada & Health Canada 1994. Canadian Environmental Protection Act, Priority substances list assessment report, Nickel and its compounds, National Printers (Ottawa) Inc. 82 p.

Lepola, A. & Järvinen, E. 2006. Boliden Harjavalta Oy, OMG Harjavalta Nickel Oy, hajapäästökartoitus 2006. Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy, raportti 19050, 33 p, 15 appendix p.

Länsi-Suomen ympäristölupavirasto 2004. Lupapäätös 69/2004/1, annettu 10.12.2004.

Outokumpu Harjavalta Metals Oy 2002. Harjavallan Tehtaat, Ympäristölupahakemus 2003. 130 s.

## Metallipäästöt pintavesiin ja niistä aiheutuvat ympäristöpitoisuudet

### Yleistä

Jätevesien mukana ympäristöön päätyvien metallimäärien arvioinnin tavoitteena on koota aineisto, jonka perusteella voidaan arvioida metallipitoisuudet vastaanottavassa vesistössä ja sen pohjalle kerrostuneissa sedimenteissä. Rajauksesta riippuen tähän aihekokonaisuuteen voidaan siten liittää –jätevesi- ja metallimäärien lisäksi myös tietojen kerääminen vastaanottavasta vesistöstä. Harjavallan tapauksessa tavoitteena oli selvittää, millaiset metallipitoisuudet aiheutuvat jätevesipäästöistä Kokemäenjokeen aivan purkuputken suulla sekä silloin, kun päästö sekoittuu jokiveteen.

### Päästöjen ja pitoisuuksien arvioiminen

Suurteollisuuspuiston metallipäästöt pintavesiin ja päästöistä aiheutuvat nikkeli- ja kuparipitoisuudet arvioitiin seuraavien muuttujien avulla:

- Metallipäästö puhdistamoilta (kg/d)
- Vesimäärät puhdistamoilta (m<sup>3</sup>/d)
- Samaan viemäriin tulevat laimentavat vedet (m<sup>3</sup>/d)
- Kokemäenjoen virtaama (m<sup>3</sup>/d)
- Metallien taustapitoisuudet joessa (µg/l)

### Metallimäärät puhdistamoilta

Joissakin tapauksissa riskinarviointimallin päästöosio on hyödyllistä rakentaa siten, että jätevesipäästö lasketaan puhdistamolle saapuvien vesien ominaisuuksien ja puhdistamon puhdistustehon (reduktiokerrointen) avulla. Suurteollisuuspuiston tapauksessa käytettiin kuitenkin BOHA:n ja NNH:n puhdistamoilta lähtevien vesien tietoja, koska yritykset raportoivat nämä ympäristöraporteissaan. Aikayksiköksi tässä ja myöhemmissä jätevesipäästöluvuissa valittiin päivittäiset arvot, koska kaikki muuttujat oli tarkoituksenmukaisinta muuttaa sen mukaiseksi. Tiedot puhdistamoilta päivittäin lähtevistä Ni ja Cu –määristä perustuvat BOHA:n raportointiin kuukausittaisiin arvoihin (Boliden Harjavalta Oy 2006) ja NNH:n toimittamiin vuotuisiin lukuihin.

- Cu BOHA:n puhdistamolta: Ka. 2.5 kg/d, SD 1.4 kg/d (n=12)
- Ni BOHA:n puhdistamolta: Ka. 3.0 kg/d, SD 1.9 kg/d (n=12)
- Ni NNH:n puhdistamolta: Arvioitu 0.16 kg/d (perustuu melko vakaana pysyneeseen 60 kg/a päästöön viime vuosilta)

### Vesimäärät puhdistamoilta

Myös puhdistamoilta jokeen laskettavien vesien määrät perustuvat BOHA:n ja NNH:n raportointiin lukuihin:

- Vesi BOHA:n puhdistamolta: Ka. 25144 m<sup>3</sup>/d, SD 9595 m<sup>3</sup>/d (n=12)
- Vesi NNH:n puhdistamolta: Ka. 1728 m<sup>3</sup>/d, SD 174 m<sup>3</sup>/d (n=5)

## Kokemäenjoen virtaama

Päivittäinen Kokemäenjoen virtaama arvioitiin Harjavallasta saatavilla olevien virtaamamittausten perusteella (Ympäristöhallinnon tietojärjestelmä). Virtaama-arvona käytettiin alivirtaamakauden virtaamaa, koska tällöin metallikuormitus sekoittuu pienimpään vesimäärään. Lukuarvoksi valittiin viides prosenttipiste kaikista virtaamahavainnoista (1.1.1931-21.11.2007, 28 084 havaintoa) OKHA:n ympäristölupahakemuksessa käytetty arvo. Tarkemmin todellisuutta vastaava tulos saataisiin, mikäli käytettäisiin päivittäin yhdistettyjä virtaamatietoja sekä joen että puhdistamojen osalta. Molempiin vaikuttavat mm. keväiset sulamisvedet sekä sateiset jaksot, koska suuri osa BOHA:n puhdistamon vedestä on alkuperältään sadevettä. Toisaalta tehtaan prosessit tuottavat puhdistamolle vettä myös joen alivirtaamakaudella, joten keskimääräisten puhdistamovirtaamien yhdistäminen joen alivirtaamatilanteeseen ei todennäköisesti aiheuta radikaalia metallipitoisuuksien yliennustusta.

- 5. prosenttipiste kaikista virtaamahavainnoista:  $66 \text{ m}^3/\text{s} = 5\,702\,400 \text{ m}^3/\text{d}$
- Alivirtaamakauden keskivirtaama MNQ:  $40 \text{ m}^3/\text{s} = 3\,456\,000 \text{ m}^3/\text{d}$  (Outokumpu Harjavalta Metals Oy 2002)

## Taustapitoisuudet Kokemäenjoessa (Harjavalta, Kirkkosilta)

Metallien riskinarvioinnissa voidaan tarkastella myös pintavesien antropogeenisen metalliläsnä aiheuttamaa riskiä vähentämällä mitatuista pitoisuuksista taustapitoisuus. Toisaalta metallipäästö tapahtuu veteen, jossa on myös luontainen metallipitoisuus, jolloin kokonaispitoisuus muodostuu näiden summana. Harjavallassa Kokemäenjoen nikkelin ja kuparin taustapitoisuuksina käytettiin purkupuutkista ylävirtaan, Kirkkosillan havaintoasemalla, mitattuja pitoisuuksia. Havaintoasema on melko lähellä purkualuetta, jolloin joen virtauksesta huolimatta osa metalleista saattaa olla teollisuusperäisiä. Muilta Kokemäenjoen ylävirran puoleisilta havaintopaikoilta ei kuitenkaan ollut saatavissa riittävästi metallipitoisuushavaintoja. Toisaalta Kirkkosillan pitoisuudet olivat samaa tasoa muiden havaintopaikkojen mittausten kanssa.

- Nikkeli: Ka.  $1.97 \mu\text{g}/\text{l}$ , SD:  $0.52$ ,  $n=7$
- Kupari: Ka.  $4.99 \mu\text{g}/\text{l}$ , SD:  $2.51$ ,  $n=7$

## Metallipitoisuutta laimentavat viemärivedet

Suurteollisuuspuiston purkuvesien metallipitoisuuksien laskentaan vaikuttavat edellä kuvattujen tekijöiden lisäksi vielä purkuviemäriin tulevat laimentavat vedet muilta alueen toimijoilta. Näistä on saatavissa tietoja vuodelta 2004, jolloin aineistoa kerättiin purkupuutken jatkamisinvestointia varten, sekä AGA:n ja Kemira GrowHow:n osalta myös viranomaisille raportoituja lukuja. Lopulliset riskinarvioinnissa käytetyt vesimäärät perustuvat Kemira GrowHow:n osalta ympäristöhallinnon VAHTI-järjestelmään ilmoitettuihin lukuihin (1990-2006, pl. 1998) ja muiden toimijoiden osalta vuoden 2004 lukuihin (AGA, Kemira, PLV).

- $1416 \text{ m}^3/\text{d}$  (PLV)
- $480 \text{ m}^3/\text{d}$  (AGA)
- $55.2 \text{ m}^3/\text{d}$  (Kemira)
- $1364 \text{ m}^3/\text{d}$  (Kemira GrowHow)
- Yhteensä  $3315.2 \text{ m}^3/\text{d}$

Jokiveteen sekoittuessaan viemäristä tuleva vesi laimenee siis suhteessa  $(3\,456\,000 - 30\,187)/30187$  ( $\text{m}^3/\text{d}$ ) = 113 (Oletuksena MNQ –virtaama  $40\text{ m}^3/\text{s}$ ).

### **Esimerkkilaskelmia ympäristöpitoisuuksista**

Lopulliset riskinarvioinnissa käytettävät laskelmat tehtiin Monte Carlo –pohjaisella Analytica –ohjelmistolla, jolla voidaan käsitellä myös jakaumien muodossa annettuja lähtötietoja. Alla on kuitenkin esitetty joitakin esimerkkilaskelmia ympäristöpitoisuuksista keskiarvotietoihin perustuen:

Metallipitoisuudet (Ni/Cu) purkuputken suulla = Ni/Cu päästö (kg/d) / (jätevesien määrä + laimentavien jätevesien määrä ( $\text{m}^3/\text{d}$ ))

- Nikkeli:  $3.0\text{ kg/d (BOHA)} + 0.16\text{ kg/d (NNH)} / (25144\text{ m}^3/\text{d} + 1728\text{ m}^3/\text{d} + 3315.2\text{ m}^3/\text{d}) = 104.7\text{ }\mu\text{g/l}$
- Kupari:  $2.5\text{ kg/d (BOHA)} / (25144\text{ m}^3/\text{d} + 1728\text{ m}^3/\text{d} + 3315.2\text{ m}^3/\text{d}) = 82.8\text{ }\mu\text{g/l}$

Metallipitoisuuslisäys kun päästö on sekoittunut jokiveteen = Ni/Cu päästö (kg/d) / jokivirtaama ( $\text{m}^3/\text{d}$ ). Huom: Jokivirtaama mitataan purkuputkien alapuolelta, minkä vuoksi siihen sisältyy jätevesien ja laimentavien jätevesien määrä.

- Nikkeli:  $3.0\text{ kg/d (BOHA)} + 0.16\text{ kg/d (NNH)} / (3\,456\,000\text{ m}^3/\text{d}) = 0.91\text{ }\mu\text{g/l}$
- Kupari:  $2.5\text{ kg/d (BOHA)} / (3\,456\,000\text{ m}^3/\text{d}) = 0.72\text{ }\mu\text{g/l}$

Mikäli olisi käytetty usein esitettyä oletuslaimenemiskerrointa 10, vastaavat luvut olisivat olleet Ni:  $10.47\text{ }\mu\text{g/l}$  ja Cu:  $8.28\text{ }\mu\text{g/l}$ .

Kokonaismetallipitoisuudet:

- Nikkeli:  $0.91\text{ }\mu\text{g/l (lisäys)} + 1.97\text{ }\mu\text{g/l (tausta)} = 2.88\text{ }\mu\text{g/l (kokonaispitoisuus)}$
- Kupari:  $0.72\text{ }\mu\text{g/l (lisäys)} + 4.99\text{ }\mu\text{g/l (tausta)} = 5.71\text{ }\mu\text{g/l (kokonaispitoisuus)}$

## **Metallipäästöt kiinteän jätteen sijoitusalueilta**

### **Yleistä**

Suurteollisuuspuiston alueella on tällä hetkellä neljä erillistä jätealuetta: Ratala, Tehdasalue, Torttila ja Lammainen. Ratalan alueelle varastoidaan raekuonaa, jota ei myydä eteenpäin hiekkapuhallukseen, Tehdasalue on käytöstä poistettu hienokuona (rikastushiekka) -alue I, Torttila koostuu käytöstä poistetuista hienokuona-alueista II ja III ja Lammainen käsittää hienokuona-alueen IV ja sen laajennuksen (V). Tehdasalueen ja Torttilan kasojen päälle on rakennettu tiivispohjaisia altaita haitallisempien poisteiden, rikkihappotehtaan ferriarsenaatti-kipsisakan ja nikkelijalostamon rautasakan, läjittämiseen. Outokumpu Harjavalta Metals Oy & OMG Harjavalta Nickel Oy (2000).

### **Jätteiden määrä**

Alla olevassa taulukossa on esitetty BOHA:n toiminnoissa 2002-2005 syntyneiden kiinteiden jätteiden määrät. Määriä on verrattu käsitellyn rikasteen määriin, jolloin esimerkiksi

kuparirikastehiekan syntymiselle on saatu ominaiskerroin 0.69 (t hienokuonaa/t rikastetta). Käytettäessä vuoden 2001 lukuja (Outokumpu Harjavalta Metals Oy 2002), 767 100 t rikasteen (531 100 t Cu –rikastetta + 236 000 t Ni -rikastetta) käsittely synnytti 1580 t ferriarsenaatti-kipsisakkaa, eli 2,1 kg / tonni sulatettua rikastetta. Myös viimeaikaisten lukujen perusteella saadaan samansuuntaisia arvioita kipsisakan ominaistuotannosta. Samalla tavalla arvioituna raekuonaa syntyy 0.72 t / t sulatettua nikkelikastetta.

**Taulukko 24.6.** Vuosittain syntyvien merkittävimpien kiinteiden jätteiden määrät ja niistä tuotantolukujen perusteella lasketut yksikköpäästöt.

Poiste	2002 (t/a)	2003 (t/a)	2004 (t/a)	2005 (t/a)	Yksikköpäästö
Cu rikastehiekka	391 000	352 900	371 510	354 837	0.69 (t/t)
Ni raekuona	183 000	151 100	151 100	121 700	0.72 (t/t)
Ferriarsenaatti-kipsisakka	1 130	1 330	1 440	1 650	2.1 (kg/t)

### Tärkeimpien kiinteiden jätteiden ominaisuudet

Kiinteiden jätteiden ominaisuuksien tuntemista tarvitaan riskinarvioinnissa silloin, kun päästöt tapahtuvat hiukkasmuotoisena pölyämällä, koska hiukkasten laatu vaikuttaa sekä niiden liukoisuusominaisuuksiin että haitallisuuteen. Tärkeimmät sulatto- ja jalostusprosesseissa syntyvät kiinteät jätteet ovat rikastushiekka kuparikuonan rikastuksesta (= hienokuona), rakeistettu nikkelisähköuunin kuona, ferriarsenaatti-kipsisakka rikkihappotehtaalta ja rautasakka nikkelikiven liuotuksesta.

Hienokuona kuparikuonan flotaatiosta on määrältään suurin poiste prosesseista. Hienokuona läjitetään lietteenä Lammaisten läjitysalueelle. Hienokuonan määrä on vaihdellut 2002-2005 352 900 t/a ja 391 000 t/a välillä, tuotannon määrästä riippuen (ka. 367 600 t/a) (Boliden Harjavalta Oy 2006). Hienokuona koostuu kiteisistä fayaliitista (rautasilikaatti;  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) ja magnetiitista (rautaoksidi;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) sekä amorfisesta 'välilasista'  $\text{Si}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ca})\text{O}_2^{-3}$  (Outokumpu Research 2002). Yhteensä 98,8 % hienokuonasta koostuu em. faaseista. Loppu on mm. kuparisulfideja (0.63 %;  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ), kupariarsenidia (0.32 %;  $\text{Cu}_5\text{As}_2$ ), and lyijyhohdetta (0.52 %;  $\text{PbS}$ ). Myös hieman metallista kuparia on joukossa (0,01 %), samoin koksien jätteitä (0,19 %). Kemiallinen koostumus noudattelee mineraalikoostumusta ja aineksessa on runsaasti rautaa (42-44 %) ja piidioksidia ( $\text{SiO}_2$ ) (31-32 %). Vuosina 2002-2005 kuparipitoisuus vaihteli välillä 0,43-0,44 % ja nikkelpitoisuus 0,10-0,13 %).

Hienokuona on raekooltaan siltilajitetta, jossa on enimmillään yli 10 % savesta. Aineksen vedenjohtavuus on  $10 \cdot 10^{-7}$  m/s kun se on lajittunut läjityksessä ja sitten tiivistynyt. Aines on painavaa, kiintotiheydeltään  $4,0 \text{ t/m}^3$  ja aineksen puskurikapasiteetti on matala (Länsi-Suomen ympäristökeskus 2002).

Rakeistettu nikkeli-kuona on koostumukseltaan saman tyyppistä kuin hienokuonakin ja koostuu pääosin Fe ja Mg –silikaateista ja magnetiitista (rautaoksidi). Kuonarakeet ovat lasimaisia ja koostuvat hyvin pienistä fayaliitti- ja magnetiittikiteistä, joiden välissä on metallioksidivälilasi (Outokumpu Harjavalta Metals Oy & OMG Harjavalta Nickel Oy 2000). Samoin kuin hienokuonassa, epäpuhtautena pidettävät metallit ovat fayaliitissa ja välilasissa kun taas arvometallit (Cu, Ni, Co) ovat rakeissa pieninä (< 10  $\mu\text{m}$ ) metallilejeerinki- ja sulfidisulkeumina.

Korkean rautapitoisuuden vuoksi myös raekuonan kiintotiheys on suuri ( $4.0 \text{ t/m}^3$ ). Aines on hyvin vettä johtavaa ( $10^{-3} \text{ m/s}$ ). Raekuonaa on läjitetty Ratalan alueelle vuodesta 1970 alkaen (Lounais-Suomen Ympäristökeskus 2000).

Ferriarsenaatti-kipsisakkaa syntyy rikkihappotehtaalla kun arseenia poistetaan pesuhapon valmistuksessa käytetyistä jäähdytysvesistä. Tässä prosessissa arseeni poistetaan saostamalla ferrisulfaatilla, jolloin syntyy ferriarsenaattia ( $\text{FeAsO}_4$ ). Kun liuksen pH säädetään kalkilla, syntyy kipsisakkaa, joka sekoittuu ferriarsenaatin kanssa (Boliden Kokkola Oy 2007). Syntyvä 'kipsisakka' sisältää lisäksi lyijysulfaattia ja rautayhdisteitä ja sen lopullinen pH on 8. Vuonna 2001 sakan alkuainekoostumukset olivat  $600 \text{ mg/kg Cu}$ ,  $400 \text{ mg/kg Ni}$ ,  $700 \text{ mg/kg Zn}$ ,  $39\,000 \text{ mg/kg Pb}$ ,  $21\,100 \text{ mg/kg As}$ ,  $120 \text{ mg/kg Cd}$  ja  $4\,000 \text{ mg/kg Hg}$ . Liukoisuustestien mukaan huomattavia määriä elohopeaa voi liueta sakasta ja se luokitellaan ongelmajätteeksi. Alhaisessa pH:ssa myös muita metalleja voi liueta. On osoitettu, että arseenin poisto ferrihydriitillä perustuu adsorptioon amorfiseen ferrihydriittiin. Tämän vuoksi aineksen pitkäaikaispysyvyyttä jätekasoissa ei voi taata. Niinpä sakat sijoitetaan tiivisaltaisiin Tehdasalueen ja Torttilan rikastushiekka-alueiden päälle.

Rautasakkaa syntyy  $15\,000 - 30\,000 \text{ t}$  vuodessa Norilsk Nickelin nikkelikiven liutusprosessissa, aineksen rautapitoisuudesta riippuen. Aines on jäännöstä voimakkaista liutuksista ja siksi metallien liukoisuus siinä on yleisesti ottaen alhainen. Sakkaan jää kuitenkin vesiliukoisia metalleja pesu- ja suodatusvaiheista. Vuonna 2002 sakka sisälsi  $3.4 \% \text{ Ni}$ ,  $3.2 \% \text{ Cu}$ ,  $0.06 \% \text{ Co}$ ,  $44.1 \% \text{ Fe}$ ,  $1.1 \% \text{ As}$ , ja  $0.7 \% \text{ NH}_4$ . Vesiliukoisen nikkelin määrä oli  $0.6 \%$  ( $18 \% \text{ Ni}$ :stä). Rautasakka koostuu pääasiassa rautayhdisteistä götiitti ( $\text{FeOOH}$ ), hematiitti ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ammoniumjarosiitti ( $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), ja ferriarsenaatti ( $\text{FeAsO}_4$ ). Metallisulfaatit ( $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) ovat vesiliukoisia. Käsittelemättömän sakan pH:ssa (pH 3.7-5.2),  $20 \% \text{ nikkelistä}$  ja  $10 \% \text{ kuparista}$  on liukoisessa muodossa. Siksi sakan pH:ta nostetaan yli yhdeksään ( $75-100 \text{ kg CaOH}_2 / \text{t}$ ). Rautasakat sijoitetaan tiivisaltaisiin Tehdasalueen ja Torttilan rikastushiekka-alueiden päälle.

## **Päästöt kiinteän jätteen sijoitusalueilta**

### ***Päästöt ilmaan***

Pölypäästöjä kiinteän jätteen sijoitusalueilta on tarkasteltu BOHA:n ja OMG:n tilaamassa hajapäästöselvityksessä (Lepola & Järvinen 2006). Tässä selvityksessä käytettiin yleistä, pinta-alaperusteista tuulieroosiolukua avoimille maa-alueille ( $850 \text{ kg/ha/a}$ ). Tämän perusteella Ratalan alueen peittämättömältä  $5 \text{ ha}$  osalta erodoituisi  $4.3 \text{ t/a}$  pölyä, sisältäen  $10 \text{ kg Ni}$ ,  $7 \text{ kg Cu}$ ,  $1 \text{ kg Zn}$ , ja  $0.4 \text{ kg Pb}$ . Raekuonan raekoko on kuitenkin niin suuri, että luku saattaa olla yliarvio. Ainakin hengittävien hiukkasten päästöt raekuona-alueelta ovat todennäköisesti pienet.

Lammaisten vanhemmalta  $16,5 \text{ ha}$  rikastushiekka-alueelta (IV) tuulieroosiota katsotaan tapahtuvan  $2 \text{ ha}$  alalta, koska loppu on 'laskeutusaltana'. Näin ollen vuotuinen pölyemissio on  $2,7 \text{ t}$ , jossa on  $1 \text{ kg As}$ . Jos aineksen Ni-pitoisuus on  $0,12 \%$ , nikkelpäästö olisi  $3,2 \text{ kg/a}$  ja kuparipäästö  $11,6 \text{ kg/a}$  ( $0,43 \% \text{ Cu}$  pitoisuudella). Myös Torttilan alueelle arvioitiin tuulieroosion määrä, vaikka alueella onkin nykyään tiivisaltat sakkujen läjitykseen. Tältä vuosina 1983-1996 rikastushiekan läjitykseen käytetyltä alueelta arvioitiin erodoituvan  $3,4 \text{ t/a}$  ( $4,0 \text{ kg Ni}$ ,  $14,6 \text{ kg Cu}$ ).

### ***Päästöt pohjaveteen***

Kiinteän jätteen sijoitusalueilta tapahtuu todennäköisesti jonkin verran metallikuormitusta vajovesivyöhykkeeseen, vaikka alueilla onkin suojapumppausrakenteita. Käytöstä poistetuilla hienokuona-alueilla suotautuvan veden maksimimäärää voidaan arvioida tiivisaltaiden rakentamisen jälkeen vapaaksi jääneen pinta-alan ja tehollisen sadannan perusteella. Lisäksi suotautuvan veden määrän arvioinnissa pyrittäisiin ottamaan huomioon suojapumppauksen määrä, mutta näitä tietoja ei ole käytettävissä. Metallipitoisuudet suotautuvassa vedessä arvioidaan joko suotovesimittauksista tai aineksen liukoisuuskokeiden perusteella. Aktiivisella Lammaisten läjitysalueella arviointi on em. tapausta monimutkaisempaa, koska alueelle myös tulee vesiä. Näistäkään määristä ei ole käytettävissä tietoja. Kokonaisriskinarvioinnin kannalta puutteet haittaavat lähinnä kokonasimallin testausta, mutta eivät itse Harjavallan kohteen kokonaisriskinarviota, koska pohjavedestä altistuslähteenä on saatavissa mittaustietoja.

### **Kirjallisuus**

Boliden Harjavalta Oy 2006. Ympäristötietojen vuosiraportti 2005.

Boliden Kokkola Oy 2007. Rikkihappotehtaan ympäristövaikutusten arviointiselostus, 55 p.

Lepola, A. & Järvinen, E. 2006. Boliden Harjavalta Oy, OMG Harjavalta Nickel Oy, hajapäästökartoitus 2006. Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy, raportti 19050, 33 p, 15 appendix p.

Lounais-Suomen Ympäristökeskus 2000. Päätös (Ympäristölupa), DNRO 0295Y1226-111, 19 p.

Länsi-Suomen Ympäristökeskus 2002. Päätös, 30.5.2002, DNRO 0200Y0031-111, Päätös Outokumpu Harjavalta Metals Oy:n ympäristönsuojelulain 35 §:n mukaisesta hakemuksesta, joka koskee rikastushiekan ns. Lammaisten läjitysalueen korottamista ja laajentamista Harjavallan kaupungissa. 23 p.

Outokumpu Research Oy 2002. Lausunto Outokumpu Harjavalta Metals Oy:n rikastushiekan mineralogiasta ja kemiallisesta koostumuksesta. 3 p.

Outokumpu Harjavalta Metals & OMG Harjavalta Nickel 2000. Ympäristövaikutusten arviointiselostus [EIA report]. Geoinsinöörit Oy. 85 p.

## 24.2 Maaperän tila ja kuormitus

*Anna Tornivaara, Marja Liisa Räisänen & Tommi Kauppila, Geologian tutkimuskeskus*

### Yleistä

Maaperän tilan kuvaus käsittää Harjavallan kohteellisessa metallien riskinarvioinnissa maaperän metallipitoisuuksien kuvaamisen niiltä osin, kuin eliöt tai ihmiset voivat altistua ko. metalleille. Kyseeseen tulevat siten humuskerros, mineraalimaan yläosa sekä osittain mineraalimaan muuttumattomat syvemmät osat. Metallipitoisuuksien arvioinnissa käytetään valmiiksi saatavilla olevia mittaussaineistoja. Aluerajaus on hankkeen alussa päätetty 20 km säde, jaettuna humuksen metallipitoisuuksien perusteella määritettyihin kontaminaatiovyöhykkeisiin. Vyöhykkeitä käytetään, koska Suurteollisuuspuiston ympärillä on voimakas kuormitusgradientti.

Metallipitoisuudet ylimmissä maakerroksissa ovat tärkeitä sekä ekologiselle että terveysriskinarvioinnille. Maaperän pintakerros koostuu useimmiten humuksesta ja mineraalimaa on paljastunut vain joillakin alueilla. Mineraalimaan yläosa (0-25 cm, humuskerros ei mukana) on kuitenkin biologisesti aktiivista kerrosta, joten sen ominaisuudet tulee arvioida. Metsämaat, asutusalueet (puutarhat) ja maatalousmaat on hyvä arvioida erikseen.

Nikkelin ja kuparin 'kokonaispitoisuudet' maaperässä on yleisimmin määritetty happouutoista (esim. mikroaaltouunitehosteinena typpihappouutto). Tuloksia valittaessa etusijalla ovat tutkimukset, joissa on käytetty (eko)toksikologisten testien tai altistusmallien kanssa yhteneviä määrittämenetelmiä. Mikäli yhteensopivaa aineistoa ei ole saatavissa, voidaan pitoisuuksia korjata sen perusteella, mitä tiedetään eri uuttojen suhteellisesta uuttotehokkuudesta kyseisen kaltaisissa näytteissä. Runsaasti eloperäistä ainesta sisältävissä näytteissä  $\text{HNO}_3$  ja AR -uutot ovat lähes yhtä tehokkaita. Typpihappo uuttaa tämän kaltaisissa näytteissä hieman enemmän kuparia ja nikkeliä kuin kuningasvesi. Tämä pätee todennäköisesti myös maaperän humuskerrokseen.

### Kuormitusvyöhykkeet

Pistemäisen ilmakehän lähteen ympärillä on useimmiten kuormitusgradientti, jonka vuoksi korkeimmat metallipitoisuudet tavataan toimintojen läheisyydessä. Riskinarviointihankkeen tavoitteista riippuen tutkimusalue voi olla hyödyllistä jakaa vyöhykkeisiin, joiden sisällä pitoisuudet ovat suhteellisen yhtenäiset, mutta eroavat viereisistä vyöhykkeistä. Mikäli havaintoaineistoa on paljon, jaottelu voidaan tehdä numeerisesti, mutta Harjavallan tapauksessa vyöhykkeet laadittiin humuksen metallipitoisuuksien karttatarkastelun avulla asiantuntijapaneelin toimesta. Humuksen pitoisuuksien katsottiin kuvastavan parhaiten pitkän aikavälin metallilaskeumaa ja siten soveltuvan myös muun kuin maaperän kautta tapahtuvan altistuksen kuvaamiseen. Karttatarkastelussa voitiin ottaa huomioon metallipitoisuuksien lisäksi myös maankäyttö ja maaperätyypit vyöhykkeitä muodostettaessa. Lopulta päädyttiin neljään kontaminaatiovyöhykkeeseen ja tausta alueen määrittelyyn (viides vyöhyke).





Kuva 24.1 Humuksen metallipitoisuuksien ja karttatarkastelun perusteella laaditut metallikuormitusvyöhykkeet Suurteollisuuspuiston ympärillä.

## Kokonaismetallipitoisuudet maaperässä

Maaperän pintaosan kokonaismetallipitoisuuksia kerättiin eri lähteistä ja tuloksia käsiteltiin vyöhykkeittäin. Koska eri tutkimuksissa oli käytetty eri uuttoja, näiden tulokset raportoitiin erikseen. Monissa tapauksissa havaintojen määrä jäi alhaiseksi, mutta tilastolliset tunnusluvut on kuitenkin laskettu aina.

## Metallipitoisuudet Harjavallan taajama-alueella

Harjavallan keskustaajaman alueelta on saatavissa joitakin maaperän metallipitoisuustietoja. Alla on Karjalaisen (2001) aineiston perusteella laadittu taulukko. Rakennettujen taajama-alueiden tuloksien tulkintaa vaikeuttaa yleisesti täyttömaiden suuri osuus, mikä tekee edustavien näytteiden ottamisesta haastavaa (ks. esim. kirjaston näytesarja).

**Taulukko 24.7** Harjavallan taajama-alueelta kuningasvesiuutolla mitattuja metallipitoisuuksia (mg/kg) (Karjalainen 2001).

Paikka	Pinta	Maaperä	Syvyys (cm)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)
Jutin puisto	Hiekka	Podsolimaannos	0-5	52,5	<2
			10-20	448	105
			40-50	10,4	2,3
Kalevan päiväkoti, piha	Kivituhka	Kivituhka < 5 cm, hiekka	0-5	450	111
			10-20	32,	13,6
			40-50	99,	5,9
Kalevan päiväkoti, puutarha	Nurmikko	Eloper. <5 cm, hiekka	0-5	354	78,5
			10-20	85,6	10,4
			40-50	24,5	2,2
Kirjasto	Nurmikko	Eloper., sora, sepeli, hiekka	0-5	58,1	18,4
			10-20	6,7	7,3
			40-50	14,2	4

## Humuskerroksen metallipitoisuudet

Harjavallan tehtaan ympäristö jaettiin riskinarviointia varten kuormitusvyöhykkeisiin humuskerroksen metallipitoisuuksien avulla, koska niiden katsottiin parhaiten kuvastavan ilmaperäistä metallilaskema. Vyöhykkeitä laadittiin neljä (I-IV) karttatarkastelun ja asiantuntija-arvion perusteella (numeerisia spatiaalisia ryhmittelymenetelmiä ei käytetty). Lisäksi vertailualueeksi otettiin vyöhyke V, alueen ulkopuolelta Satakunnasta. Seuraavassa taulukossa on listattu vyöhykkeittäin sekä humuskerroksen metallipitoisuudet (Cu, Ni) että metallien saatavuuteen (pidätykseen) vaikuttavista tekijöistä pH ja eloperäisen aineksen määrä. Metallipitoisuudet ovat Jussila (2003), Haimi et al. (2006) ja Kuusisto et al. (2007) aineistoista (lisäaineistoa viimeisimmästä tutkimuksesta on saatu vyöhykkelle V). pH -aineisto eri vyöhykkeille perustuu Derome & Lindroos (1998) ja Nieminen (2005).

**Taulukko 24.8** Metallipitoisuudet (Cu, Ni; HNO<sub>3</sub> -uutto; mg/kg), pH ja eloperäisen aineksen määrä (OM) Harjavallan kuormitusvyöhykkeillä. Vyöhyke V perustuu havaintoihin muualta Satakunnasta, ks. myös 'taustapitoisuudet'. Tässä ja myöhemmissä taulukoissa aineistosta on ilmoitettu tilastolliset tunnusluvut, vaikka havaintojen määrä olisi pienikin.

<b>Vyöhyke I</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havainnot/paikkoja</b>
Cu I	2170	5940	4146	4250	2170	5940	5*/3
Ni I	309	626	471.4	495	309	626	5*/3
pH I	3.5	4.1	3.8	3.8	3.5	4.1	2
OM %	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
<b>Vyöhyke II</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havainnot/paikkoja</b>
Cu II	114	2250	1007	824	499.2	1948	21/12
Ni II	25.7	431	182	173.5	91.59	303	20/11
pH II	2.79	3.9	3.53	3.75	2.79	3.90	6
OM %	43.44	69.3	56.37	56.37	n.a.	n.a.	2
<b>Vyöhyke III</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havainnot/paikkoja</b>
Cu III	100	786	400	343	139.8	736	32/19
Ni III	23.2	191	94	88	39.9	182	31/18
pH III	2.88	3.9	3.27	3.13	2.88	3.9	8
OM %	66.37	78.61	74.23	76.89	66.37	78.61	5
<b>Vyöhyke IV</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havainnot/paikkoja</b>
Cu IV	33.2	373	153.5	132	54.5	319.5	24/14
Ni IV	11.4	76.3	39.5	38.7	18.25	72	24/14
pH IV	2.63	3.9	3.24	2.98	2.63	3.9	7
OM %	69.65	83.79	75.77	74.82	69.65	83.79	4
<b>Vyöhyke V</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havainnot/paikkoja</b>
Cu V	11.8	183.0	40.2	21.1	13.5	71.0	30/30
Ni V	5.1	31.4	14.3	12.5	5.8	25.9	30/30
pH V	2.8	4.18	3.14	3.07	2.84	3.43	31/31
OM %	28.96	79.99	65.88	68.62	47.30	79.51	30/30

Asteriski: yksi havainto hylätty

Riskinarvioinnissa metallipitoisuuksien esittämiseen voidaan käyttää myös kumulatiivisia jakaumia, erityisesti probablististen menetelmien yhteydessä. Taulukossa 24.9 on esitetty humuskerroksen vyöhykkeittäisistä metallipitoisuustuloksista laaditut kumulatiiviset lognormaalijakaumat muutamille prosenttipisteille. Maaperän metallipitoisuuksissa tavataan monesti muutamia hyvin korkeita arvoja, minkä vuoksi lognormaalijakauman käyttö on perusteltua.

**Taulukko 24.9** Humuskerroksen metallipitoisuudet Jussila (2003), Karjalainen (2001) ja Kuusisto et al. (2007) mukaan. Konsentraatioiden oletetaan olevan lognormaalisti jakautuneita. Lognormaalijakaumia luonnehtivat mediaani ja keskihajonta.

<b>Cu humuksessa (mg/kg)</b>				
<b>Todennäköisyys</b>	<b>Vyöhyke I</b>	<b>Vyöhyke II</b>	<b>Vyöhyke III</b>	<b>Vyöhyke IV</b>
0.05	907	342	156	52
0.25	1705	570	254	90
0.5	2645	812	356	132
0.75	4103	1157	499	193
0.95	7713	1925	812	332
<b>Ni humuksessa (mg/kg)</b>				
<b>Todennäköisyys</b>	<b>Vyöhyke I</b>	<b>Vyöhyke II</b>	<b>Vyöhyke III</b>	<b>Vyöhyke IV</b>
0.05	137	84	41	19
0.25	236	129	64	29
0.5	345	174	88	39
0.75	504	234	120	52
0.95	869	360	189	78

### **Mineraalimaan pintaosan (topsoil) metallipitoisuudet**

Metallien riskinarvioinnissa voidaan hyödyntää humuskerroksen lisäksi mineraalimaan yläosan (topsoil) metallipitoisuustietoja. Joissakin tapauksissa myös syvämpi juurivyöhyke tulee kyseeseen. Maaperän laadulla (lähtöainne) on myös merkitystä, koska se vaikuttaa metallien pidättymiseen, mutta pitoisuustietoja ei useinkaan ole saatavissa maaperätyypeittäin. Taulukossa 24.10 tulokset on järjestetty kuormitusvyöhykkeittäin, huomioimatta maaperätyyppejä. Tämä nostaa havaintojen määrää esimerkiksi keskiarvoja laskettaessa, mutta lisää tulosten hajontaa, mikäli vyöhykelle osuu useita eri maalajityyppejä. Erityisesti vyöhykkeelle II on osunut vain vähän havaintopisteitä. Taulukossa on listattu myös näytteiden hiilipitoisuudet ja pH, mikäli tieto on ollut saatavissa, koska näitä tietoja voidaan hyödyntää helposti saatavan metallin osuuden arvioimisessa. Tästäkin aineistosta käy hyvin ilmi, että kuningasvesi ja typpihappouutto uuttavat suurusluokaltaan samanlaisia metallipitoisuuksia.

**Taulukko 24.10** Metallipitoisuudet, hiilipitoisuus ja pH mineraalimaan pintaosassa (topsoil; 0-25 cm, humus poisluettuna) vyöhykkeillä I-V. Aineisto vyöhykkeille II-V Kuusisto et al. (2007), vyöhykkeelle I OMG Harjavalta Nickel Oy (2001). Vyöhykkeen I tuloksissa on mukana ohut humuskerros. Vyöhyke V edustaa tausta-aluetta.

<b>Vyöhyke I</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	26.0	300.0	119.8	106.0	28.4	289.0	10
Ni	AR (mg/kg)	2.4	35.0	16.0	14.5	2.5	34.3	10
pH	*	4.20	7.60	4.96	4.45	4.20	7.46	10
C	%	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
<b>Vyöhyke II</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	0.50	8.60	4.55	4.55	0.50	8.60	2
Cu	HNO3 (mg/kg)	0.96	7.76	4.37	4.37	0.96	7.76	2
Ni	AR (mg/kg)	1.51	3.55	2.53	2.53	1.51	3.55	2
Ni	HNO3 (mg/kg)	1.60	3.60	2.60	2.60	1.60	3.60	2
pH	*	3.93	4.61	4.27	4.27	3.93	4.61	2
C	%	0.29	0.47	0.38	0.38	0.29	0.47	2
<b>Vyöhyke III</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	5.90	33.70	15.05	12.75	5.90	33.70	6
Cu	HNO3 (mg/kg)	6.31	31.10	14.06	12.00	6.31	31.10	6
Ni	AR (mg/kg)	6.79	27.50	14.40	14.10	6.79	27.50	6
Ni	HNO3 (mg/kg)	6.50	26.40	13.88	13.45	6.50	26.40	6
pH	*	3.98	5.74	4.43	4.23	3.98	5.74	6
C	%	0.61	4.00	1.61	0.97	0.61	4.00	6
<b>Vyöhyke IV</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	0.50	23.30	9.07	5.65	0.50	23.30	6
Cu	HNO3 (mg/kg)	0.73	22.10	8.07	4.65	0.73	22.10	6
Ni	AR (mg/kg)	2.39	22.10	10.13	6.11	2.39	22.10	6
Ni	HNO3 (mg/kg)	2.60	20.80	9.12	5.50	2.60	20.80	6
pH	*	4.22	5.32	4.74	4.57	4.22	5.32	6
C	%	0.31	2.65	1.38	1.17	0.31	2.65	6
<b>Vyöhyke V</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	0.50	38.10	8.24	4.20	0.50	21.73	46
Cu	HNO3 (mg/kg)	0.15	34.80	7.46	3.85	0.65	21.46	46
Ni	AR (mg/kg)	0.25	33.60	8.99	6.38	0.84	23.52	46
Ni	HNO3 (mg/kg)	0.20	28.40	8.24	6.25	1.18	22.24	46
pH	*	3.69	6.23	4.53	4.37	4.01	5.58	46
C	%	0.13	8.07	1.47	0.82	0.17	3.47	46

HUOM: Taulukossa on yhdistetty kaikki havainnot kultakin vyöhykkeeltä, riippumatta maalajista.

Lähtöaineksen mukaisia arvoja suositellaan kuitenkin käytettäväksi riskinarvioinnissa milloin tieto on saatavissa (ks. alla).

Taulukossa 24.11 on esitetty mineraalimaan pintaosan metallipitoisuudet, hiilipitoisuus ja pH eri kuormitusvyöhykkeillä maalajeittain. Kaikilta vyöhykkeiltä ei ole saatavissa aineistoa kaikista yleisistä maalajeista, vaan tulokset kuvastavat suureksi osaksi vyöhykkeiden tyypillisiä maalajeja. Useilla vyöhykkeillä/maalajeilla havaintoja on vain yksi tai kaksi, ja tuloksia tarkasteltaessa tämä tulee ottaa huomioon (Huom. tilastolliset tunnusluvut on silti esitetty). Erityisesti tausta-alueen (Vyöhyke V) tuloksista käy hyvin ilmi maalajin (lähtöaineksen) vaikutus.

**Taulukko 24.11** Metallipitoisuudet, hiilipitoisuus ja pH mineraalimaan pintaosassa (topsoil; 0-25 cm, humus poisluettuna) maalajeittain vyöhykkeillä I-V. Aineistolähde on Kuusisto et al. (2007) ja uuttoina on käytetty sekä kuningasvettä (AR) että typpihappoa.

<b>Vyöhyke I</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Hav.</b>
Cu	AR (mg/kg)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
Ni	AR (mg/kg)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
pH	*	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
C	%	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
<b>Vyöhyke II, hiekka</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Hav.</b>
Cu	AR (mg/kg)	0.50	8.60	4.55	4.55	0.50	8.60	2
Cu	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	0.96	7.76	4.37	4.37	0.96	7.76	2
Ni	AR (mg/kg)	1.51	3.55	2.53	2.53	1.51	3.55	2
Ni	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	1.60	3.60	2.60	2.60	1.60	3.60	2
pH	*	3.93	4.61	4.27	4.27	3.93	4.61	2
C	%	0.29	0.47	0.38	0.38	0.29	0.47	2
OM	%	0.50	0.81	0.65	0.65	0.50	0.81	2
<b>Vyöhyke III, savi</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Hav.</b>
Cu	AR (mg/kg)	33.70	33.70	33.70	33.70	33.70	33.70	1
Cu	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	31.10	31.10	31.10	31.10	31.10	31.10	1
Ni	AR (mg/kg)	27.50	27.50	27.50	27.50	27.50	27.50	1
Ni	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	26.40	26.40	26.40	26.40	26.40	26.40	1
pH	*	5.74	5.74	5.74	5.74	5.74	5.74	1
C	%	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	1
OM	%	6.90	6.90	6.90	6.90	6.90	6.90	1
<b>Vyöhyke III, moreeni</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Hav.</b>
Cu	AR (mg/kg)	5.90	16.30	11.32	11.00	5.90	16.30	5
Cu	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	6.31	14.60	10.65	10.60	6.31	14.60	5
Ni	AR (mg/kg)	6.79	15.60	11.78	13.10	6.79	15.60	5
Ni	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	6.50	15.60	11.38	12.20	6.50	15.60	5

pH	*	3.98	4.37	4.17	4.21	3.98	4.37	5
C	%	0.61	2.31	1.14	0.92	0.61	2.31	5
OM	%	1.06	3.98	1.96	1.59	1.06	3.98	5
<b>Vyöhyke IV, savi</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Hav.</b>
Cu	AR (mg/kg)	18.80	23.30	21.05	21.05	18.80	23.30	2
Cu	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	15.50	22.10	18.80	18.80	15.50	22.10	2
Ni	AR (mg/kg)	21.60	22.10	21.85	21.85	21.60	22.10	2
Ni	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	17.30	20.80	19.05	19.05	17.30	20.80	2
pH	*	5.32	5.32	5.32	5.32	5.32	5.32	2
C	%	1.79	2.62	2.21	2.21	1.79	2.62	2
OM	%	3.09	4.52	3.80	3.80	3.09	4.52	2
<b>Vyöhyke IV, hiekka</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Hav.</b>
Cu	AR (mg/kg)	0.50	4.50	1.83	0.50	0.50	4.50	3
Cu	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	0.73	3.93	1.81	0.76	0.73	3.93	3
Ni	AR (mg/kg)	2.39	7.01	3.95	2.46	2.39	7.01	3
Ni	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	2.60	6.20	3.93	3.00	2.60	6.20	3
pH	*	4.44	4.62	4.52	4.51	4.44	4.62	3
C	%	0.31	0.54	0.41	0.38	0.31	0.54	3
OM	%	0.53	0.93	0.71	0.66	0.53	0.93	1
<b>Vyöhyke IV, moreeni</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Hav.</b>
Cu	AR (mg/kg)	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	1
Cu	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	5.37	5.37	5.37	5.37	5.37	5.37	1
Ni	AR (mg/kg)	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	1
Ni	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	1
pH	*	4.22	4.22	4.22	4.22	4.22	4.22	1
C	%	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65	1
OM	%	4.57	4.57	4.57	4.57	4.57	4.57	1
<b>Vyöhyke V, savi</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Hav.</b>
Cu	AR (mg/kg)	4.00	38.10	17.35	17.20	5.52	32.90	17
Cu	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	3.74	34.80	15.67	15.50	5.51	28.40	17
Ni	AR (mg/kg)	3.15	33.60	16.66	15.90	5.75	30.72	17
Ni	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	3.30	28.40	15.09	14.50	6.34	25.20	17
pH	*	3.69	6.23	4.95	4.89	4.08	5.83	17
C	%	0.41	8.07	2.82	2.12	0.64	7.08	17
OM	%	0.71	13.91	4.86	3.65	1.11	12.20	17
<b>Vyöhyke V, hiekka</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Hav.</b>
Cu	AR (mg/kg)	0.50	7.60	1.85	1.20	0.50	4.72	17
Cu	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	0.15	6.41	1.64	1.15	0.36	3.79	17

Ni	AR (mg/kg)	0.25	13.70	3.85	1.70	0.25	11.14	17
Ni	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	0.20	10.80	3.65	2.10	0.60	10.48	17
pH	*	3.85	4.61	4.26	4.27	3.99	4.53	17
C	%	0.13	0.67	0.30	0.30	0.13	0.56	17
OM	%	0.22	1.16	0.52	0.52	0.22	0.97	17
<b>Vyöhyke V, moreeni</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Hav.</b>
Cu	AR (mg/kg)	0.50	9.90	4.38	4.05	0.89	9.51	12
Cu	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	0.72	8.30	4.09	3.85	0.99	8.13	12
Ni	AR (mg/kg)	0.25	12.90	5.42	4.27	0.75	12.66	12
Ni	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	0.90	10.80	5.02	4.25	1.26	10.20	12
pH	*	3.94	4.60	4.30	4.32	3.95	4.57	12
C	%	0.19	3.17	1.21	1.01	0.27	2.81	12
OM	%	0.33	5.47	2.09	1.73	0.47	4.85	12

### Mineraalimaan syvemmän osan (subsoil) metallipitoisuudet

Maaperän syvempien osien metallipitoisuuksia ei käytetä riskinarvioinnissa yhtä laajasti kuin pintamaan pitoisuuksia, joskin muuttumattoman pohjamaan pitoisuuksia hyödynnetään alueellisina, geologiaa kuvastavina vertailuarvoina. Näiden pitoisuuksien käyttö riskinarvioinnissa tulee kuitenkin kyseeseen, mikäli altistuminen tapahtuu syvälle ulottuvien juurien kautta. Taulukossa (24.12) on kuvattu yli 50 cm syvältä otettujen maaperänäytteiden metallipitoisuudet vyöhykkeittäin ja analyysimenetelmittäin, kun taas Taulukossa 24.13 näytteet on jaettu lisäksi maalajin perusteella. Maalajikohtaisten arvojen käyttö riskinarvioinnissa on suositeltavaa, mikäli havaintoja on saatavilla.



**Taulukko 24.12** Metallipitoisuudet, hiilipitoisuus ja pH kivennäismaan alemmissa osissa (yli 50 cm syvyydellä) Harjavallan metallikuormitusvyöhykkeillä I-V. Aineisto: Kuusisto et al. (2007).

<b>Vyöhyke I</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
Ni	AR (mg/kg)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
pH	*	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
C	%	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
<b>Vyöhyke II</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	0.50	1.20	0.85	0.85	0.50	1.20	2
Cu	HNO3 (mg/kg)	0.42	0.95	0.69	0.69	0.42	0.95	2
Ni	AR (mg/kg)	1.45	2.51	1.98	1.98	1.45	2.51	2
Ni	HNO3 (mg/kg)	1.40	2.10	1.75	1.75	1.40	2.10	2
pH	*	4.53	4.76	4.65	4.65	4.53	4.76	2
C	%	0.03	0.13	0.08	0.08	0.03	0.13	2
<b>Vyöhyke III</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	3.70	30.50	16.15	13.90	3.70	30.50	6
Cu	HNO3 (mg/kg)	2.74	27.50	14.37	12.50	2.74	27.50	6
Ni	AR (mg/kg)	6.99	23.90	16.50	17.00	6.99	23.90	6
Ni	HNO3 (mg/kg)	6.10	20.30	14.98	15.55	6.10	20.30	6
pH	*	3.54	4.57	4.31	4.56	3.54	4.57	6
C	%	0.29	2.98	0.99	0.56	0.29	2.98	6
<b>Vyöhyke IV</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	0.50	27.70	9.47	2.65	0.50	27.70	6
Cu	HNO3 (mg/kg)	0.70	25.20	9.25	2.70	0.70	25.20	6
Ni	AR (mg/kg)	2.69	30.50	12.68	6.675	2.69	30.50	6
Ni	HNO3 (mg/kg)	2.80	27.40	12.28	6.90	2.80	27.40	6
pH	*	4.44	5.87	4.98	4.82	4.44	5.87	6
C	%	0.06	0.75	0.25	0.17	0.06	0.75	6
<b>Vyöhyke V</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	0.50	48.40	11.12	7.15	0.50	30.48	46
Cu	HNO3 (mg/kg)	0.41	53.60	10.43	6.10	0.87	26.35	46
Ni	AR (mg/kg)	1.08	52.70	11.30	7.42	1.92	22.98	46
Ni	HNO3 (mg/kg)	0.90	58.90	10.93	7.30	2.07	22.22	46
pH	*	3.30	6.07	4.76	4.72	3.89	5.56	46
C	%	0.05	3.65	0.44	0.17	0.06	1.55	46

**Taulukko 24.13** Metallipitoisuudet, hiilipitoisuus ja pH kivennäismaan alemmissa osissa (yli 50 cm syvyydellä) Harjavallan metallikuormitusvyöhykkeillä I-V jaoteltuna maalajeittain. Aineisto: Kuusisto et al. (2007).

<b>Vyöhyke I</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
Ni	AR (mg/kg)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
pH	*	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
C	%	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
<b>Vyöhyke II, hiekka</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	0.50	1.20	0.85	0.85	0.50	1.20	2
Cu	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	0.42	0.95	0.69	0.69	0.42	0.95	2
Ni	AR (mg/kg)	1.45	2.51	1.98	1.98	1.45	2.51	2
Ni	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	1.40	2.10	1.75	1.75	1.40	2.10	2
pH	*	4.53	4.76	4.65	4.65	4.76	4.53	2
C	%	0.03	0.13	0.08	0.08	0.32	0.13	2
<b>Vyöhyke III, savi</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	23.10	23.10	23.10	23.10	23.10	23.10	1
Cu	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	19.60	19.60	19.60	19.60	19.60	19.60	1
Ni	AR (mg/kg)	23.90	23.90	23.90	23.90	23.90	23.90	1
Ni	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	20.30	20.30	20.30	20.30	20.30	20.30	1
pH	*	3.54	3.54	3.54	3.54	3.54	3.54	1
C	%	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1
<b>Vyöhyke III, moreeni</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	3.70	30.50	14.76	12.20	3.70	30.50	5
Cu	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	2.74	27.50	13.33	11.50	2.74	27.50	5
Ni	AR (mg/kg)	6.99	20.40	15.02	16.70	6.99	20.40	5
Ni	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	6.10	18.30	13.92	14.70	6.10	18.30	5
pH	*	4.28	4.57	4.46	4.47	4.28	4.57	5
C	%	0.29	2.98	0.94	0.44	0.29	2.98	5
<b>Vyöhyke IV, savi</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	22.80	22.70	25.25	25.25	22.80	27.70	2
Cu	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	23.50	25.20	24.35	24.35	23.50	25.20	2
Ni	AR (mg/kg)	26.60	30.50	28.55	28.55	26.60	30.50	2
Ni	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	26.80	27.40	27.10	27.10	27.40	26.80	2
pH	*	5.27	5.87	5.57	5.57	5.27	5.87	2
C	%	0.28	0.75	0.51	0.51	0.28	0.75	2
<b>Vyöhyke IV, hiekka</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	0.50	1.80	0.93	0.50	0.50	1.80	3

Cu	HNO3 (mg/kg)	0.70	1.48	0.96	0.71	0.70	1.48	3
Ni	AR (mg/kg)	2.69	4.36	3.32	2.92	2.69	4.36	3
Ni	HNO3 (mg/kg)	2.80	4.10	3.27	2.90	2.80	4.10	3
pH	*	4.67	4.91	4.77	4.73	4.67	4.91	3
C	%	0.05	0.11	0.07	0.06	0.05	0.11	3
<b>Vyöhyke IV, moreeni</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	1
Cu	HNO3 (mg/kg)	3.91	3.91	3.91	3.91	3.91	3.91	1
Ni	AR (mg/kg)	8.99	8.99	8.99	8.99	8.99	8.99	1
Ni	HNO3 (mg/kg)	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70	1
pH	*	4.44	4.44	4.44	4.44	4.44	4.44	1
C	%	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	1
<b>Vyöhyke V, savi</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	8.20	48.40	22.77	22.60	8.92	40.88	17
Cu	HNO3 (mg/kg)	7.83	53.60	21.39	20.40	8.81	38.40	17
Ni	AR (mg/kg)	7.64	52.70	21.61	19.60	8.66	39.98	17
Ni	HNO3 (mg/kg)	7.50	58.90	20.89	17.90	6.34	39.46	17
pH	*	3.30	6.07	4.90	5.23	3.39	5.93	17
C	%	0.13	3.65	0.94	0.53	0.14	2.73	17
<b>Vyöhyke V, hiekka</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	0.50	8.00	2.06	1.20	0.50	5.28	17
Cu	HNO3 (mg/kg)	0.41	6.88	1.91	1.13	0.67	4.02	17
Ni	AR (mg/kg)	1.08	15.40	4.17	2.77	1.15	10.45	17
Ni	HNO3 (mg/kg)	0.90	12.30	3.91	3.00	1.38	8.70	17
pH	*	4.38	5.00	4.69	4.64	4.53	4.90	17
C	%	0.05	0.24	0.11	0.08	0.05	0.21	17
<b>Vyöhyke V, moreeni</b>	<b>Menetelmä</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Havaint.</b>
Cu	AR (mg/kg)	1.50	18.70	7.44	5.65	1.62	17.53	12
Cu	HNO3 (mg/kg)	1.20	17.20	6.96	4.76	1.27	16.45	12
Ni	AR (mg/kg)	1.65	16.30	6.78	5.28	1.73	15.52	12
Ni	HNO3 (mg/kg)	1.90	15.30	6.76	4.75	2.05	14.70	12
pH	*	4.45	5.04	4.65	4.61	4.45	5.01	12
C	%	0.09	0.26	0.18	0.19	0.10	0.26	12

## **Helppoliukoisten metallien pitoisuudet maaperässä**

Vaikka metallien kokonaispitoisuustietoja on yleensä paremmin saatavissa, heikommilla uutoilla saadut metallipitoisuudet ovat usein hyödyllisiä riskinarvioinnissa, koska ne kuvastavat paremmin maaperän biosaatavan metallin määrää. Tulosten käyttökelpoisuus riippuu siitä, millainen pitoisuusaineisto on sovellettavissa altistuksen arviointiin ekologisen- ja terveysriskin arvioinnissa.

Helppoliukoisten metallien määrityksiin kuuluvat mm. vesiuutoilla ja laimeilla, puskuroimattomilla suolaliuksilla tehdyt uutot. Ainakin kasvien biosaatavuuden arvioinnissa myös laimeat happouutot tulevat kyseeseen. Helppoliukoinen metallijae koostuu maaveteen liuenneista metalleista sekä elektrostaattisesti epäorgaanisiin tai orgaanisiin hiukkasiin pidättyneistä metalleista (ks. raportin osa 1, kappale 5). Kasveille biosaatavan metallin oletetaan olevan peräisin pääasiassa helppoliukoisesta jakeesta ja tämä jae myös voi kulkeutua syvemmälle maaperässä.

### **Helppoliukoiset pitoisuudet Harjavallan alueella**

Mitatut helppoliukoisten metallien (Ni, Cu) pitoisuudet Harjavallan maaperässä perustuvat lähinnä metsäntutkimuslaitoksen koealoilla tehtyihin tutkimuksiin. Näitä koealoja on tutkittu intensiivisesti vuodesta 1992 lähtien useiden tutkijoiden toimesta. Koealat on sijoitettu 0,5, 2, 4, ja 8 km etäisyyksille Bolidenin 140 m pääpiipusta.

Harjavallan harjualueelle tyypillisesti koealojen mineraalimaalajeiksi on ilmoitettu lajittunut hieno ja karkea hiekka. Koealat edustavat siis mineraalimaan osalta lähtöainesta, joka on alttein metallien vaikutuksille hienorakeisimman mineraalilajitteen puuttumisen vuoksi. Metsätyypit koealoilla olivat CT+ (rehevä Calluna –tyyppi) 0,5 ja 2 km etäisyyksillä ja CT (Calluna –tyyppi) 4 ja 8 km etäisyyksillä. Seuraavissa taulukoissa on koottuna humuskerroksen ja mineraalimaan yläosan heikkouutoilla saadut metallipitoisuudet em. koealoilta.





Ni (mg/kg),	20-40	<	<	<	<	<	<	2
pH	0-5	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	1
pH	5-10	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	1
pH	10-20	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	1
pH	20-40	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0
<b>Topsoil, 8 km (IV)</b>	<b>Syvyys (cm)</b>	<b>Min.</b>	<b>Maks.</b>	<b>Ka.</b>	<b>Mediaani</b>	<b>P 10%</b>	<b>P 90%</b>	<b>Hav.</b>
Cu (mg/kg),	0-5	1,32	2,00	1,62	1,54	1,32	2,00	3
Cu (mg/kg),	5-10	0,28	0,40	0,36	0,40	0,28	0,40	3
Cu (mg/kg),	10-20	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	1
Cu (mg/kg),	20-40	0,03	0,19	0,11	0,11	0,03	0,19	2
Ni (mg/kg),	0-5	<	<	<	<	<	<	3
Ni (mg/kg),	5-10	<	<	<	<	<	<	3
Ni (mg/kg),	10-20	<	<	<	<	<	<	2
Ni (mg/kg),	20-40	<	<	<	<	<	<	2
pH	0-5	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	1
pH	5-10	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	1
pH	10-20	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	1
pH	20-40	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0

< alle määrittäysrajan

Metlan vuoden 1998 julkaisuista oli kerättävissä vertailutietoja BaCl<sub>2</sub>+EDTA:n ja kokonaisuuttojen irrottamien metallien määrästä humuksessa eri etäisyyksillä tehtaasta. Tulosten perusteella liukoisen metallin osuus on pienempi lähellä tehdasta sekä kuparin että nikkelin kohdalla.

**Taulukko 24.16** Helppoliukoisten metallipitoisuuksien (Cu<sub>ex</sub> ja Ni<sub>ex</sub>, BaCl<sub>2</sub>+EDTA; Derome & Lindroos 1998b) suhde totaalipitoisuuksiin (Derome & Lindroos 1998a). Helppoliukoisen metallin osuus kasvaa etäisyyden tehtaasta kasvaessa.

Etäisyys	Cu <sub>ex</sub>	Ni <sub>ex</sub>	Cu	Ni	pH	CEC	Cu	Ni
km	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	*	meq/kg	% helpp.	% helpp.
0.5	2304	118	5799	462	3.5	111	40%	26%
2	1079	161	1648	224	3.7	119	65%	72%
4	525	107	658	124	3.6	170	80%	86%
8	125	32.2	147	39	3.6	145	85%	83%

**Taulukko 24.17** Helppoliukoisen (vaihtuvan) Cu:n ja Ni:n pitoisuus Harjavallan vyöhykkeillä I-V (Nieminen eta l. 2006). Uuttomenetelmä: 1 M ammoniumasetaatti (pH 4.65) + 2 % EDTA. Uutot on tehty vuonna 2001.

Etäisyys	Vyöhyke	Syvyys	Cu	Ni	pH
km	.	cm	mg/kg	mg/kg	.
0.5	I	0-10	59.0	10.0	4.1
0.5	I	10-20	22.0	n.a	4.1
2	II	0-10	17.0	3.0	4.1
2	II	10-20	3.0	n.a	4.6
4	III	0-10	3.0	0.6	3.9
4	III	10-20	0.9	n.a	4.6
8	IV	0-10	2.0	n.a	4.2
8	IV	10-20	0.4	n.a	4.6
60	V	0-10	0.8	n.a	4.9
60	V	10-20	0.4	n.a	4.8

## Taustapitoisuudet

Haluttaessa tarkastella metallien aiheuttamia riskejä ns. lisätyn riskin näkökulmasta, havaituista maaperäpitoisuuksista vähennetään kyseisen metallin taustapitoisuus. Taustapitoisuudet vaihtelevat maalajeittain ja myös alueellisesti, joten edustavin taustapitoisuusarvo saadaan tutkittavan alueen läheisyydestä samanlaisesta maalajista otetuista näytteistä. Tähän kappaleeseen on kerätty Harjavallan tapauksessa käytettäväksi soveltuvia taustapitoisuusarvoja.

### *Metsämaat*

**Taulukko 24.18** Mineraalimaan pintaosan vertailupitoisuuksia FOREGS geokemiallisen kartoitushankkeen Suomen havainnoista. Käytetty uutto on kuningasvesiuutto.

metalli	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Zn (mg/kg)
mediaani	4	6	26
k.a.	6.5	9.3	32.5
p10	2	3	12
p90	14.8	21.2	55.4



*Maatalousmaat*

**Taulukko 24.19** Taustapitoisuudet kuningasvesiuuttoisille (AR) raskasmetallipitoisuuksille suomalaisissa maatalousmaissa saatiin Baltic Soil Survey aineistosta (BSS; 135 näytettä Suomesta, 776 yhteensä). Tarvainen & Kuusisto (1999) esittävät Suomen aineistot erikseen mineraalimaan yläosalle (topsoil; 0-25 cm, humus ja karike poistettu) ja pohjamaalle (subsoil, yleensä 50-75 cm) sekä eri maalajeille (savi+siltti, hiekka, moreeni, eloperäinen). BSS –hankkeessa kahdeksan litran näytteet ilmakeivattiin ja seulottiin < 2 mm fraktioon. Taulukossa ovat myös pH (vedessä, 1:2( w/w) ja ammoniumasetattiuuttoiset (helppoliukoiset) pitoisuudet. Viimemainitut saatiin BSS loppuraportista (Reimann et al. 2003). Pohjamaan pitoisuudet hienorakeisille maalajeille (savi, siltti) saattavat olla käyttökelpoisia tausta-arvoina myös muille kuin maatalousmaille.

Muuttuja	Maaperä-kerros	Savi + siltti (n=42)	Hiekka (n=27)	Moreeni (n=11)	Eloper. (n=55)	Ammonium- asetaatti & pH (n=135)
Ni (mg/kg)	Pintamaa	13.4	6.54	6.81	6.47	0.22
Ni (mg/kg)	Pohjamaa	17.3	10.5	11.6	6.77	0.121
Cu (mg/kg)	Pintamaa	15.9	7.9	9.59	18.9	0.56
Cu (mg/kg)	Pohjamaa	16.1	6.58	11.4	8.3	0.294
Zn (mg/kg)	Pintamaa	37.1	11.6	20.6	19.7	1.82
Zn (mg/kg)	Pohjamaa	38.8	12.9	12.5	4.66	0.583
Cd (mg/kg)	Pintamaa	0.139	0.038	0.071	0.148	0.03
Cd (mg/kg)	Pohjamaa	0.044	0.019	0.02	0.059	0.0125
pH	Pintamaa	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5.5
pH	Pohjamaa	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5.5

### *Helppoliukoisten metallien taustapitoisuudet*

**Taulukko 24.20** Helppoliukoisten metallien taustapitoisuudet Suomen maatalousmaissa perustuvat Mäkelä-Kurtto et al. (2002) julkaisuun. Siinä kuvataan vuonna 1998 tehdyn maanlaajuisen tutkimuksen tulokset (n = 720). Näytealat valittiin tyypillisiltä maatalousmailta, joiden läheisyydessä ei ollut muita kuormituslähteitä. Maanäytteet otettiin muokkauskerroksesta (0-20 cm) neljän osanäytteen yhdistelmänä 10 X 10 m alalta kasvukaudella. Näytteistä analysoitiin metallit happamalla ammoniumasetaatti NaEDTA -uutolla (1:10, 1 h). Lisäksi mitattiin pH vesisuspensiossa (1:2,5) ja hiilipitoisuus (LECO CR-12). Ammoniumasetaatti+EDTA näyttää uuttavan enemmän metalleja kuin BSS:n ammoniumasetaattiuutto.

<b>Muuttuja</b>	<b>Mediaani</b>	<b>K.a.</b>	<b>P10</b>	<b>P90</b>	<b>Karkea min.</b>	<b>Savet</b>	<b>Eloper.</b>
pH (H <sub>2</sub> O)	5.76	5.76	5.08	6.45	n.a.	n.a.	n.a.
C (%)	3.21	7.41	1.84	22.38	3.65	3.13	28.31
OM (%)	5.6	12.9	3.2	39.0	6.3	5.4	48.8
tiheys	1.02	0.95	0.58	1.17	n.a.	n.a.	n.a.
Ni (mg/l)	0.62	0.99	0.27	2.08	n.a.	n.a.	n.a.
Cu (mg/l)	3.62	4.50	1.24	8.30	n.a.	n.a.	n.a.
Zn (mg/l)	2.95	4.28	0.99	8.90	n.a.	n.a.	n.a.
Cd (mg/l)	0.073	0.080	0.04	0.14	n.a.	n.a.	n.a.
Ni (mg/kg*)	0.61	0.97	0.26	2.04	n.a.	n.a.	n.a.
Cu (mg/kg*)	3.55	4.41	1.22	8.14	n.a.	n.a.	n.a.
Zn (mg/kg*)	2.89	4.20	0.97	8.73	n.a.	n.a.	n.a.
Cd (mg/kg*)	0.072	0.078	0.039	0.137	n.a.	n.a.	n.a.

Huom. Mg/kg -arvot laskettiin olettamalla maanäytteiden tiheydeksi 1,02 kg/dm<sup>3</sup>

### *Taustapitoisuudet eri maalajeissa Satakunnassa*

**Taulukko 24.21** Satakunnan maaperän taustapitoisuudet perustuvat Kuusisto et al. (2007) julkaisuun. Uuttona on käytetty kuningasvesiuuttoa < 2 mm jakeesta. Pintamaa tarkoittaa 0-20 cm kerrosta (humus ja karike poistettu) ja pohjamaa 50-200 cm kerrosta. havaintoja oli 20 kustakin maalajista. Riskinarvioinnissa näitä lukuja voidaan verrata kansalliseen aineistoon ja valita soveltuvampi. Satakunnan lukujen etuna on jako maalajeittain.

Maalaji	Tunnusluku	Hiekka tai sora				Moreeni				Savi			
		Min	Med	K.a.	Max	Min	Med	K.a.	Max	Min	Med	K.a.	Max
Cu (mg/kg)	Pintamaa	0.5	1.3	2.2	8.6	0.5	4.5	5.8	16.3	4	18.5	18.5	38.1
Cu (mg/kg)	Pohjamaa	0.5	1.2	1.9	8.8	0.5	5.7	8.4	30.5	8.2	22.8	22.8	48.4
Ni (mg/kg)	Pintamaa	<2	2.9	4.1	13.7	<2	5.1	6.5	15.6	3.2	16.6	17.7	33.6
Ni (mg/kg)	Pohjamaa	<2	2.9	4.1	15.4	<2	7	8.3	20.4	7.6	21.1	22.4	52.7

### *Moreenin taustapitoisuudet Suomessa (pohjamaa)*

**Taulukko 24.22** Moreenin hienoaineksen (< 0,06 mm) taustapitoisuudet Suomessa perustuvat Salminen (toim.) (1995) julkaisuun. Uuttona tässä alueellisessa geokemiallisessa kartoituksessa käytettiin kuningasvettä ja maaperän C –kerros viittaa kemiallisesti muuttumattomaan pohjamaahan (keskimääräinen syvyys 1,5 m). Havaintoja oli yhteensä 82 062.

Alkuaine	Mediaani	K.a.	Keskihaj.	Maksimi	n
Al %	1.15	1.32	0.72	8.25	82061
Ca %	0.272	0.293	0.258	13.70	82062
Fe %	1.80	1.98	1.02	15.1	82062
K %	0.194	0.246	0.184	2.48	82062
Mg %	0.465	0.526	0.236	7.41	82062
Co (mg/kg)	7.95	9.26	5.86	231	82062
Cu (mg/kg)	21.80	28.32	25.43	1640	82061
Ni (mg/kg)	17.20	22.74	36.34	1750	82062
Zn (mg/kg)	30.8	36.8	26.4	2210	82062

### **Kirjallisuus**

Derome, J. & Lindroos, A.-J. 1998a. Effects of heavy metal contamination on macronutrient availability and acidification parameters in forestsoil in the vicinity of the Harjavalta Cu-Ni smelter, SW Finland. *Environmental Pollution* 99, 225–232.

Derome, J & Nieminen, T. 1998b. Metal and macronutrient fluxes in heavy-metal polluted Scots pine ecosystems in SW Finland. *Environmental pollution*, 103 (2), 219-228.

Derome, J. 2000. Detoxification and amelioration of heavy-metal contaminated forest soils by means of liming and fertilization. *Environmental pollution* 107, 79–88.

- Derome, J. & Lindroos, A.-J. 1998. Copper and nickel mobility in podzolic forest soils subjected to heavy metal and sulphur deposition in western Finland. *Chemosphere* 36 (4-5), 1131–1136.
- Haimi, J., Knott, K.E., Selonen, S. & Laurikainen, M. 2006. Has long-term metal exposure induced changes in life history traits and genetic diversity of the enchytraeid worm *Cognettia sphagnetorum*. *Environmental Pollution* 140, 463–470.
- Jussila, I. 2003. Porin-Harjavallan alueen ilman laadun seuranta bioindikaattorien avulla vuosina 2001-2002. Erikseen saatu numeerinen aineisto.
- Karjalainen, J. 2001. Altistuminen maaperän raskasmetalleille rakennetussa ympäristössä - Harjavallan keskusta-alueen pihojen ja puistojen maaperän raskasmetallien riskikartoitus. Pro Gardu, Jyväskylän yliopisto. s. 54.
- Kuusisto, E., Tarvainen, T. & Huhta, P. 2007. Alkuaineiden taustapitoisuudet eri maalajeissa Satakunnan alueella. Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti
- Mäkelä-Kurtto, R., Sippola, J. & Grék, K. 2002. Peltomaiden viljavuus ja helppoliukoiset raskasmetallit. Teoksessa: Uusitalo, R. & Salo, R. (toim.). Tutkittu maa – turvalliset elintarvikkeet. Viljavuustutkimus 50 vuotta –juhlaseminaari, Jokioinen, 24.9.2002. Maa- ja elintarviketalous 13: 30-45
- Nieminen, T.M. 2005. Response of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) to a long-term Cu and Ni exposure. *Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja* 942.
- Nieminen, T.M., Ukonmaanaho, L., Rausch, N. & Shotyk, W. 2006. Availability and toxicity of Cu and Ni to Scots pine in different soils. *For.Snow.Landsc.Res.* 80 (3), 349-360.
- OMG Harjavalta Nickel Oy 2001, Nikkelisuolatehtaan maaperähygieeniset tutkimukset, Insinööritoimisto P. Ristola Oy
- Reimann, C, Siewers, U., Tarvainen, T., Bityukova, L., Eriksson, J., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Lukashev, V.K., Matinian, N.N. & Pasieczna, A. 2003. Agricultural soils in Northern Europe: A geochemical atlas. *Geologische Jahrbuch Sonderhefte, Reihe D, Heft SD5.* 279 p.
- Salminen, R.(toim.) 1995. Alueellinen geokemiallinen kartoitus Suomessa vuosina 1982-1994. Summary: Regional Geochemical Mapping in Finland in 1982-1994. Geologian tutkimuskeskus, tutkimusraportti - Geological Survey of Finland, Report of Investigation 130. 47 pages, 19 figures, 5 tables and 24 appendices. ISBN 951-690-596-X
- Tarvainen, T. & Kuusisto, E. 1999. Baltic Soil Survey: Finnish results. Teoksessa: Autio, S. (toim.): Geological Survey of Finland, Current Research 1997-1998. Geological Survey of Finland Special Paper 27: 69-77.

## 24.3 Pohjaveden tila ja kuormitus

*Arto Hyvönen & Soile Aatos, Geologian tutkimuskeskus*

Pohjavesi on osa luonnon suurempaan veden kiertokulkua. Yleisimmin määriteltynä pohjavedellä tarkoitetaan maankamaran vedellä kyllästynyttä vyöhykettä, jossa irtomaakerrosten mineraalirakeiden välinen huokostila ja peruskallion pintaosan rakosysteemit ovat kyllästyneet vedellä. Usein pohjavedeksi käsitetään myös vajovesi, joka virtaa maaperän kyllästymättömän vyöhykkeen läpi vedellä kyllästettyyn vyöhykkeeseen.

Pohjaveteen ja sen liikkeisiin maaperässä liittyy kiinteänä osana luonnon prosessien, mutta myös ihmisen toiminnan seurauksena vapautuneiden (ilmakehän, sadannan, tehtaan nestemäisten ja kiinteiden jätteiden metallit) ja veteen liuenneiden metallien kierto.

Akviferilla tarkoitetaan maankamaran rajattavissa olevaa geologista yksikköä, johon pohjavettä suotautuu ja varastoituu sade- ja pintavesistä. Akviferille on ominaista riittävän suuri vedenjohtavuus ja pohjavedenpinnan hydraulinen gradientti, jotka yhdessä mahdollistavat veden tehokkaan virtauksen maankamarassa paikasta toiseen. Suomessa akvifereja ovat pääasiassa hiekka- ja soramuodostumat (esim. harjut, deltat, reunamuodostumat) sekä kallioperän avonaiset rako- ja ruhjevyyhykkeet, joissa pohjavettä liikkuu ja joista sitä on saatavissa riittäviä määriä.

Yhteiskunnan toimintojen ja yksittäisen ihmisen kannalta tarkasteltuna käsite ”pohjavesi” on usein akviferista saatavan luonnontilaisen puhtaan veden hyödyntämistä talousvetenä: akviferin pohjavettä pumpataan vedenottamolle, josta se johdetaan putkiverkostoa pitkin käyttäjille, samalla kun pohjaveden laatua valvotaan viranomaisohjeiden mukaisesti. Yksittäiset kotitaloudet ja elinkeinonharjoittajat (esim. maanviljelijät, kasvihuoneviljelijät, pienmeijerit, juustolat) voivat hyödyntää pohjavettä myös suoraan akviferiin rakennetuista talousvesikaivoista (yksityiskaivot) tai luonnonlähteistä, jolloin pohjaveden laatua ei yleensä valvota. Riskienhallinnan näkökulmasta tarkasteltuna mainitun kaltainen valvomaton pohjaveden talousvesikäyttö on aina riskitekijä. Suomenkin oloissa puhtaalta vaikuttava pohjavesi voi sisältää haitta-aineita, joiden pitoisuudet voivat olla ihmisen tai eläinten terveyden tai koko ekosysteemin kannalta haitallisen korkeita. Haitta-aineet voivat olla peräisin luonnosta itsestään tai päätyneet pohjaveteen erilaisten ihmistoimintojen seurauksena.

### Harjavallan tehdasalueen geologiset ja hydrologiset pääpiirteet

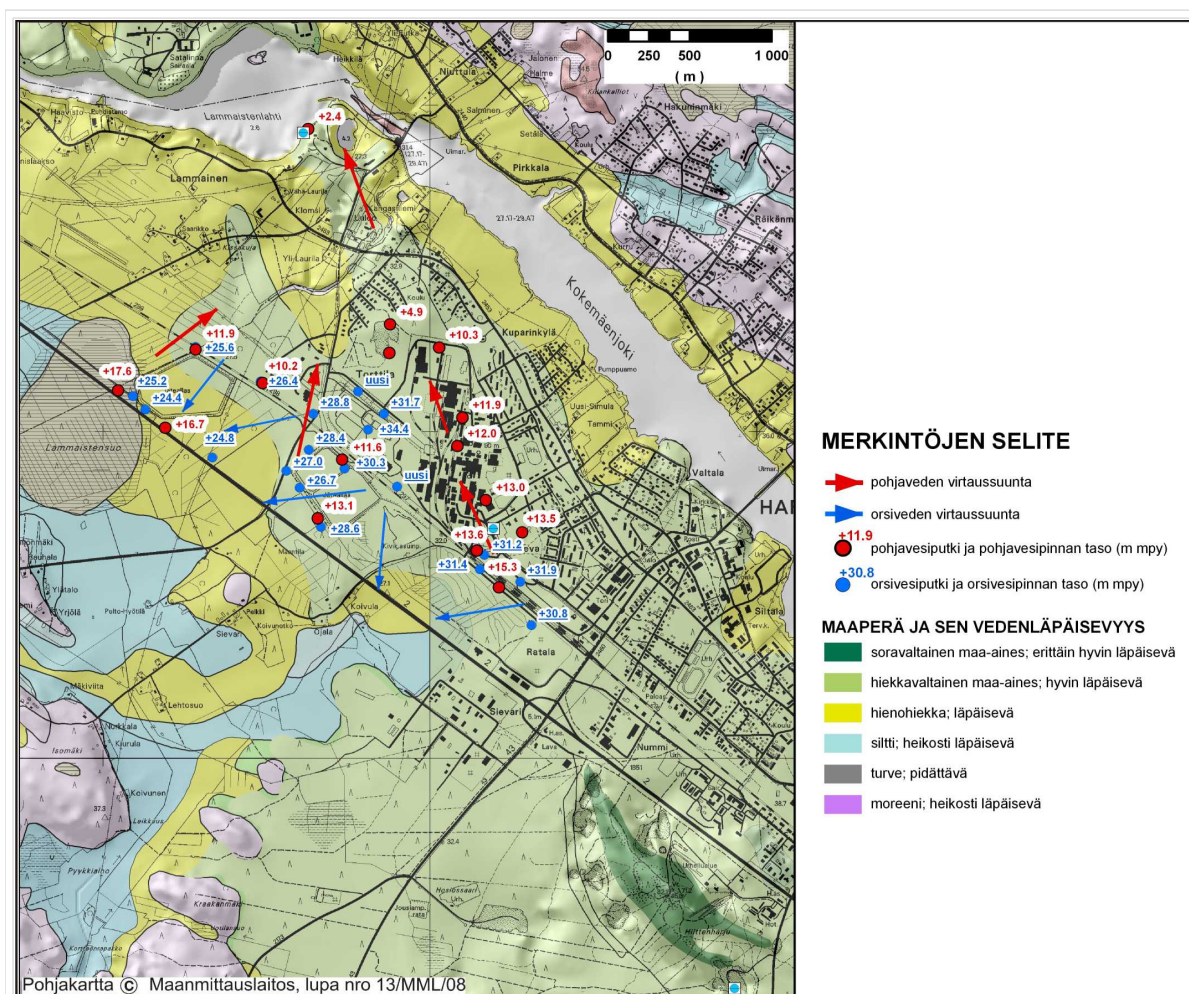
Harjavallan tehdasalueen päästöt ovat mahdollisesti vaikuttaneet alueen pohjaveteen, koska tehdaslaitos sijaitsee hyvin vettä läpäisevällä ja johtavalla (hiekkaja sora) harjualueella (Kuva 24.2 GTK, maaperäkartat 1134 06, 1134 09, 1143 04, 1143 07). Keskeisen harjualueen reunamilla maalajit vaihtuvat heikommin vettä johtaviin hienoihin hiekkoihin ja siltteihin, joiden seassa välikerroksina esiintyy todennäköisesti myös vettä pidättäviä savikerroksia. Jos tiiviitä siltti- tai savikerroksia esiintyy, on todennäköistä, että harjun reuna-alueilla esiintyy varsinaisen pohjavesivyöhykkeen yläpuolella orsivettä.

Tehdasalueen harjun maakerrosten paksuus ei ilmene maaperäkartoista. Sen sijaan etelämpänä, Järilänvuoren alueella, on maaperän seismisten mittausten tulosten tulkinnan mukaan saatu maakerroksen paksuudeksi jopa 70 metriä.

Tehdasalueelle ja sen ympäristöön on asennettu pohja- ja orsivesihavaintoputkia.

Tarkkailuohjelman raportin (Harjavallan suurteollisuuspuiston pohja- ja orsiveden tarkkailun tulokset vuonna 2006, Ramboll Finland Oy, 2007) mukaan pohjavesien päävirtaussuunta on harjussa tehdasalueen sekä siihen liittyvän asuntoalueen osalla lounaasta koilliseen. Pohjavedet purkautuvat Kokemäenjokeen Lammaistenlahden alueella. Tässä yhteydessä on huomioitava, että tehdasalueen pohjois- ja koillispuolella Kokemäenjoki on padottu ja vesipinta joessa on padotuskorkeutta vastaavalla tasolla, jonka vaihteluväli peruskartan mukaan on 27.17-29.47 m mpy. Tämä tarkoittaa sitä, että vesipinta padotun joen osassa on läheisen harjun pohjaveden pintaa huomattavasti korkeammalla tasolla.

Orsiveden havaintoputkista mitattujen vesipintatietojen mukaan orsiveden päävirtaussuunta on länteen ja lounaaseen. Orsiveden asema ja sen liittyminen pohjaveteen tunnetaan melko huonosti Harjavallan tehdasalueen harjun liepeillä.



**Kuva 24.2** Harjavallan tehdasalueen maaperä sekä orsi- ja pohjavesiolosuhteet. (Ramboll Finland Oy, 2007)

## Harjavallan alueen pohjaveden metallilähteiden laadullinen kuvaus

Pohjaveden aiheuttaman vaaran arvioimisessa keskityttiin Suurteollisuuspuiston toimintojen vaikutuspiirissä oleviin yksityiskaivoihin. Harjavallan harjun alueen yksityiskaivojen käyttö saattaa olla vähäistä, koska useimmat kotitaloudet ovat liittyneet kunnalliseen vesijohtoverkoston. Vesijohtoverkoston vesi on erillinen altistuslähde, josta on saatavilla erikseen metallipitoisuustietoja. Yksityiskaivojen vettä käytetään kuitenkin mahdollisesti kasteluvetenä, mikä pitää ottaa huomioon, kun arvioidaan ihmisen aiheuttaman nikkeli-altistuksen lähteitä Harjavallan tehdasalueen pohjavesialueella.

Hienokuonan läjitysalue (rikastushiekka-alue) sisältää mineraaliyhdisteitä (lasi, fayaliitti, kuparisulfidit ja kupariarsenidit), jotka voivat alkaa liueta happamissa oloissa. Hienokuonan biosaatavan nikkelin todennäköinen lähde on nikkeliipitoinen fayaliitti. Tämä Mg-Fe –silikaatti rapautuu helposti erityisesti hapettavissa, happamissa ja kosteissa oloissa. Myös kuonan nikkeliä sisältävä lasimateriaali voi rapautua Suomen ilmastossa.

Harjavallan hienokuonan kupari on peräisin kuparisulfideista (kuparihohde, kovelliini ja kuparikiisu) ja kupariarsenidista ( $\text{Cu}_5\text{As}_2$ ). Huomattavin pohjaveden laatuun vaikuttava riskitekijä Harjavallan hienokuona-alueen lähistöllä ovat kuparilla ja jossain määrin nikkelillä rikastuneet suotovedet, jos ne pääsevät sekoittumaan pohjaveteen.

Kuparia ja nikkeliä sisältäviä sekundaarisia mineraaleja saattaa saostua hajonneiden hienokuonan mineraalien jäännöksistä. Myös sekundaariset mineraalit voivat liueta edelleen. Niiden esiintyminen on epävarmaa hienokuonamateriaalista tehtyjen geokemiallisten ja mineralogisten analyysien perusteella. Tulokset osoittavat, että sekundaarisia mineraaleja ei joko ole muodostunut tai ne ovat lienneet hienokuonamateriaalista ja huuhtoutuneet suotovesien mukana pois jätealueelta. Taulukossa 24.23 on esitetty Harjavallan yksityiskaivoista mitatut kuparin (Cu) ja nikkelin (Ni) pitoisuudet ( $\mu\text{g/l}$ ).

**Taulukko 24.23** Harjavallan yksityiskaivoista analysoituja kupari- ja nikkelpitoisuuksia (Keski-Satakunnan terveydenhuollon kuntayhtymä, mittauksen toteuttaja: Outokumpu Oy). Vuosittainen metallipitoisuuden ( $\mu\text{g/l}$ ) mediaani ja pH yksityiskaivoissa eri vaikutusalueilla Harjavallassa.

Harjavallan alueet	Näytetyyppi	Havaintoaika	Kaivojen lukumäärä	Havaintojen lukumäärä	Havaintojen		pH
					Cu	Ni	
Metsäkulma	pohjavesi	1984-1992	1	25	30	80	4,9
Sieväri	pohjavesi	1984-1992	7	59	20	20	6,6
Sieväri (*2 havainnossa Ni alle määritysrajan $10 \mu\text{g/l}$ )	pohjavesi	1984	4	12	30	10*	6,4
Kuparinkylä	orsivesi	1985-1986	4	8	60	55	6,9
Torttila	orsivesi	1984-1992	4	31	20	20	6,4
Torttila (*6 havainnossa Ni alle määritysrajan $10 \mu\text{g/l}$ )	pohjavesi	1984-1990	1	23	20	10*	7,6
Lammainen (*1 havainnossa Ni alle määritysrajan $10 \mu\text{g/l}$ )	orsivesi	1985-1986	4	7	25	20*	6,8
Lammainen	pohjavesi	1985-1986	2	4	25	<10	7,4
Kaikki orsivesinäytteet, paitsi taustanäyte	orsivesi	1984-1992	12	46	20	20	6,6
Kaikki pohjavesinäytteet, paitsi taustanäyte	pohjavesi	1984-1992	14	148	20	20	6,5
Taustanäytteiden vertailu, sijainti?	orsivesi, pohjavesi (1 lähde)	1986	4	4	10	<10	6,2



Taulukossa 24.24 on esitetty kaivojen veden kupari- ja nikkelpitoisuuksien suhde veden laadun ohjearvoihin. Vertailukohtana on käytetty sosiaali- ja terveysministeriön asetusta (N:o 401), jossa on määritelty laatuvaatimukset pienten yksiköiden talousvedelle. Kaivon vesi ei täytä talousveden laatuvaatimuksia, jos kuparin tai nikkelin pitoisuus vedessä ylittää kyseisen ohjearvon.

**Taulukko 24.24** Harjavallan talousvesikaivojen kupari- ja nikkelpitoisuudet talousveden laatuvaatimukseen verrattuna. Pohjaveden kupari- ja nikkelpitoisuuden arviointi Harjavallan eri vaikutusalueilla.

Harjavallan alueet	Cu-ohjearvo ylittyy, $c(\text{Cu}) \geq 2000 \mu\text{g/l}$	Ni-ohjearvo ylittyy, $c(\text{Ni}) \geq 20 \mu\text{g/l}$	Alhainen pH, $\text{pH} < 6,5$	Arviointi
Metsäkulma	ei	kyllä	kyllä	Nikkeliä yli ohjearvon, riski lisäkuormituksesta alhaisen pH:n vuoksi
Sievari	ei	kyllä	ei	Vähäinen tai yksittäinen ohjearvon ylitys
Sievari	ei	ei	kyllä	Ei metallien ohjearvojen ylityksiä, hieman alhainen pH
Kuparinkylä (orsivesi)	ei	kyllä	ei	Yhdessä kaivossa ohjearvo alittuu, muissa ylittyy
Torttila (orsivesi)	ei	kyllä	kyllä	Yhdessä kaivossa ohjearvo alittuu, muissa ylittyy
Torttila	ei	ei	ei	Ei ohjearvojen ylityksiä tai yksittäinen tai vähäinen ohjearvon ylitys
Lammainen (orsivesi)	ei	ei/kyllä	ei	Ei ohjearvojen ylityksiä tai yksittäinen ohjearvon ylitys
Lammainen	ei	ei	ei	Ei ohjearvojen ylityksiä
Kaikki orsivesinäytteet (mediaani), paitsi taustanäyte	ei	kyllä	ei	
Kaikki pohjavesinäytteet (mediaani), paitsi taustanäyte	ei	kyllä	ei	
Taustapisteidien vertailu, sijaintitieto puuttuu (orsivesi, pohjavesi (1 lähde))	ei	ei	kyllä	Ei ohjearvojen ylityksiä, tosin hieman alentunut pH (voi olla luontaista)

## Vaaran ja epävarmuuden tarkastelu

Arvioidut Harjavalta-aineiston yksityiskaivot täyttävät kuparin osalta Suomen talousvesiasetuksen vedenlaatuvaatimukset, mutta paikallisesti voi esiintyä nikkelin ohjearvon ylityksiä. Metsäkulman yhdessä kaivossa veden nikkelpitoisuus ylittää 4-kertaisesti talousveden ohjearvon. Kaivoon on ilmeisesti päässyt läheiseltä metalliteollisuuden jätealueelta (koillisessa) metallipitoista pinta- tai suotovettä. Muiden kaivojen veden nikkelin ohjearvon ylitykset ovat pieniä.

Kaivoveden nikkelpitoisuuksia tarkasteltaessa on huomattava, että pitoisuustiedot ovat peräisin 1980-luvulta ja 1990-luvun alusta. Veden nykyisiä pitoisuuksia ei tiedetä. Käytettävissä olevasta aineistosta ei voi kokonaisuudessaan päätellä, mihin kaivoihin on mahdollisesti vaikuttanut jätealueilta peräisin oleva nikkelpitoinen vesi ja minkä kaivojen nikkelpitoisuudet ovat kohonneet ilmaperäisten päästöjen seurauksena. Pohjaveden virtausmallinnuksella voitaisiin saada lisätietoa pohjaveden esiintymisestä, sen virtauksesta ja virtausreiteistä harjualueella. Virtausmallinnuksen tuloksista voitaisiin tarkemmin esim. arvioida, mihin suuntaan pohjavedet jätealueilta virtaavat. Mutta ennen kuin virtausmalli voidaan laatia, tarvittaisiin uutta tietoa pohjaveden laadusta sekä tarkempaa tietoa harjalueen geologisesta rakenteesta, mikä edellyttäisi laajoja ja osin mittavia tutkimuksia (geofysiikan tutkimukset, kairaukset) alueella.

## Kirjallisuus

Lindroos, P. 1986. Panelia. Suomen geologinen kartta 1: 20 000, maaperäkartta, lehti 1134 06. Geologian tutkimuskeskus.

Kukkonen, M. 1986. Peipohja. Suomen geologinen kartta 1: 20 000, maaperäkartta, lehti 1134 09. Geologian tutkimuskeskus.

Kejonen, A. 1988. Nakkila. Suomen geologinen kartta 1: 20 000, maaperäkartta, lehti 1143 04. Geologian tutkimuskeskus.

Kejonen, A. 1988. Harjavalta. Suomen geologinen kartta 1: 20 000, maaperäkartta, lehti 1143 07. Geologian tutkimuskeskus.

Sosiaali- ja terveysministeriön asetus (N:o 401/2001) pienten yksiköiden talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista.

Ramboll Oy, 2007. Harjavallan suurteollisuuspuiston pohja- ja orsiveden tarkkailun tulokset vuonna 2006.

## 24.4 Pintaveden ja sedimentin tila ja kuormitus

*Jari Mäkinen & Tommi Kauppila, Geologian tutkimuskeskus*

Veteen kerrostuneet sedimentit ovat yleensä hienorakeisia liejuja, joihin voi kertyä ihmistoiminnasta aiheutuvia metallipäästöjä. Sedimentin kiintoaines koostuu minerogeenisestä aineksesta, saostumista ja humuksesta, mutta enin osa löysärakenteisesta aineksesta on kuitenkin vettä. Metallit ovat sitoutuneet etupäässä kiintoainekseen mutta olosuhteista riippuen osa on vesiliukoisessa muodossa, jolloin metalli voi esiintyä eliöstölle toksisessa muodossa. Sedimenttien yläosissa elää pohjaeläimiä ja mikrobeja sekä kasvaa kasveja (makrofytyt, sammalet ym.), jotka altistuvat näille metalleille. Metallipitoisuuden kasvaessa todennäköisyys vesiliukoisen komponentin ja toksisten ominaisuuksien esiintymiselle lisääntyy.

Kokemäenjoen sedimenttien metallipitoisuuksista on tehty vuosien ajan seuranta ja yleispiirteenä on, että metallien kokonaiskuormitus on pienentynyt viimeisen kolmenkymmenen vuoden aikana.

Harjavallan alueella sedimenttien seuranta on tehty patoaltaasta ja välittömästi padon alapuoleiselta osalta (Taulukko 24.25). Patoaltaasta on otettu näytteitä purkuputken yläpuolelta (Mäkinen & Kauppila, C), purkuputken ylä- ja alapuolelta (Oravainen 2005, BY, BA) sekä purkuputken alapuolelta (Valkama 2006, A). Myös näytteenottomenetelmät ovat olleet erilaiset: 0 – 2 cm kerros 1980 - 2005 (A, BY, BA) (Oravainen 2005, Valkama 2006) ja 0 – 15 cm kerros 2007 (C) (GTK, Kauppila, Mäkinen) (Taulukko 24.25).

Sedimentin happoliukoinen osa on analysoitu ICP-OES-menetelmällä. Hajotus ja uutto on tehty typpihapolla mikroaaltouunissa. SEM/AVS-analyysit on tehty 0.1 M HCl-liuoksesta.

Keskiarvotulosten (1980 – 2005) mukaan metallipitoisuuksien vaihtelu Harjavallassa on voimakasta. Suurimmat pitoisuudet tavataan purkuputken alapuolelta. SEM/AVS-analytiikan mukaan metallit eivät ole toksisessa muodossa purkuputken yläpuoleisessa osassa, koska SEM-AVS < 0.

**Taulukko 24.25** Happoliukoisten metallien (XT, mg/kg) pitoisuudet vv. 1980 – 2005 otetussa näytesarjassa (A, Valkama 2006), v. 2005 näytteissä (BY, BA, Oravainen 2005) ja v. 2007 otetussa näytteessä (C, Kauppila, Mäkinen). BY = näyte purkuputken yläpuolelta ja BA = näyte purkuputken alapuolelta. V. 2007 näytteestä on tehty pitoisuusmääritykset myös SEM/AVS-menetelmällä (XS, µmol/g).

	<b>Cd<sub>T</sub></b>	<b>Cu<sub>T</sub></b>	<b>Pb<sub>T</sub></b>	<b>Zn<sub>T</sub></b>	<b>Ni<sub>T</sub></b>	<b>Co<sub>T</sub></b>	<b>Mo<sub>T</sub></b>			
<b>A</b>	2-10	80-540	15-31		65-720					
<b>BY</b>		32	13	191	39					
<b>BA</b>		149	16	243	139					
<b>C</b>	1,1	49	28	192	50	24	2,1			
	<b>Cd<sub>S</sub></b>	<b>Cu<sub>S</sub></b>	<b>Pb<sub>S</sub></b>	<b>Zn<sub>S</sub></b>	<b>Ni<sub>S</sub></b>	<b>Co<sub>S</sub></b>	<b>AVS</b>	<b>SEM</b>	<b>SEM/AVS</b>	<b>SEM-AVS</b>
<b>C</b>	0,0041	0,22	0,061	1,5	0,2	0,18	7,9	1,98	0,25	-5,91

## **Kirjallisuus**

Valkama, J. 2006. Kokemäenjoen ja Porin edustan merialueen yhteistarkkailu. Sedimentin metallipitoisuudet Kokemäenjoessa vuonna 20005. Kokemäenjoen vesistön veisensuojeluyhdistys r.y. Julkaisu nro 548, ISSN 0781-8645

Kauppila, T. & Mäkinen, J. Geologian tutkimuskeskus, PL 1237, 70211 KUOPIO

Oravainen, R. 2005. Tehtaiden jätevesien vaikutukset kokemäenjoen tilaan ja kalatalouteen vuosina 2002-2005 sekä arvio uuden kuormitustason vesistövaikutuksista. Kokemäenjoen vesistön veisensuojeluyhdistys r.y. Kirje nro 617.

## 24.5 Pitoisuudet ilmassa

*Arto Pennanen & Raimo O. Salonen, Kansanterveyslaitos*

### Yhteenveto

Harjavallan ilmanlaatua on seurattu vaihtelevin menetelmin vuoden 1978 jälkeen, mutta systemaattinen aineisto hiukkasten ja niiden sisältämien metallien pitoisuuksista on olemassa vasta vuodesta 1990 alkaen. Hengitettävien hiukkasten (PM<sub>10</sub>) keskimääräinen pitoisuus Harjavallassa on laskenut viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana ja on alhainen useimpiin muihin Suomen kaupunkeihin verrattuna. Nykyiseen PM<sub>10</sub> pitoisuuden vaihteluun vaikuttavat pääasiassa muut seikat kuin teollisuusalueen päästöt. Metallien päästöt pienenivät voimakkaasti 1990-luvun alkupuolella tehtyjen päästövähennystoimien ansiosta, mutta 2000-luvun alunkin nikkelin, kuparin ja arseenin pitoisuudet ovat korkeita eurooppalaisista kaupungeista raportoituihin tuloksiin verrattuna. Mittauspisteen vaihto Torttilasta Kalevaan ja Pirkkalaan vuonna 2007 parantaa ilmanlaadun seurannan edustavuutta ja varsinkin sen käyttöä väestön altistumisen arvioinnissa, mutta mittaustietojen jatkuvuus olisi varmistettava.

### Johdanto

Kaupunki-ilman pienhiukkaset (PM<sub>2.5</sub>) ovat peräisin kauko- ja alueellisesta kulkeumasta, paikallisista polttopäästöistä (puun pienpoltto, liikenne, energiantuotanto), kaasuista muodostuneista hiukkasista ja teollisuusprosesseista. Karkeat hengitettävät hiukkaset (2,5-10 µm) muodostuvat pääosin lähipäästöinä mekaanisesta pölystä (liikenne, teollisuus) tai luonnonlähteistä (merisuola, siitepöly). Metalleja pääsee ilmaan sekä kaasuina että hiukkasiin sitoutuneina useista lähteistä, kuten energiantuotannosta, metalliteollisuuden prosesseista, liikenteestä ja jätteenpoltosta.

Nikkelin tärkein lähde kaupunki-ilmassa on yleensä raskaan polttoöljyn poltto energian tuotannossa. Satamien läheisyydessä myös laivojen päästöt saattavat kohottaa nikkelin pitoisuuksia, samoin kuin öljynjalostus. Suomen nikkelpäästöt ilmaan olivat vuonna 2006 yhteensä 25 tonnia. Tästä suurin osa (20,2 tn) muodostui energian tuotannossa, johon sisältyi myös teollisuuden oma energian tuotanto ja työkoneiden päästöt (Suomen Ympäristökeskus). Teollisuuden prosesseista tuli 5,2 tonnia, joista 2,1 tonnia Harjavallan tehtailta. Nikkeliä esiintyy ulkoilmassa eri lähteistä johtuen sekä karkeissa että pienhiukkasissa, toisin sanoen sen kokojakaumassa on erotettavissa ainakin kaksi huippua (Pakkanen ym. 2001). Euroopan unioni on asettanut nikkelpitoisuuden vuosikeskiarvolle tavoitearvon 20 ng/m<sup>3</sup>, joka tuli Suomessa voimaan vuonna 2007 (Direktiivi 2004/107/EY). Vuosikeskiarvot suurissa Euroopan kaupungeissa, joissa teollisuutta ei pidetä pääasiallisena lähteenä (ns. kaupunkitausta), vaihtelevat välillä 2-9 ng/m<sup>3</sup> ja suurempi massaosuus on pienhiukkasissa (Pakkanen ym. 2001; Rööslö ym. 2001; Vallius ym. 2005; Sillanpää ym. 2006; Furusjö ym. 2007). Tausta-alueilla nikkelpitoisuuden vuosikeskiarvo vaihtelee välillä 0,2-2 ng/m<sup>3</sup>.

Kuparin ilmoitetut päästöt ilmaan Suomessa 2006 olivat 20 tonnia, jotka muodostuivat energian tuotannon (14,2 tn), teollisuusprosessien (6,2 tn) ja liikenteen (0,01 tn) päästöistä (Suomen Ympäristökeskus). Kuparin pitoisuudet kaupunki-ilmassa kuitenkin yhdistyvät yleensä liikenteeseen, jossa sen lähteenä on mm. jarrujen kulumisesta syntyvä pöly. Kuparia on siten

enemmän karkeissa hiukkasissa kuin pienhiukkasissa. Muita tärkeitä kuparin lähteitä ovat metalliteollisuus ja jätteenpoltto. Kuparin pitkäaikaisiksi keskiarvopitoisuuksiksi kaupunkitausta-alueilla on mitattu 2-30 ng/m<sup>3</sup>, ja liikenneympäristöissä 30-80 ng/m<sup>3</sup> (Röösli ym. 2001; Götschi ym. 2005; Heal ym. 2005; Furusjö ym. 2007). Metroasemilla ja -vaunuissa on mitattu 100 ng/m<sup>3</sup> ylittäviä pitoisuuksia.

## **PM<sub>10</sub> ja metallien pitoisuudet ilmassa 1990-2006**

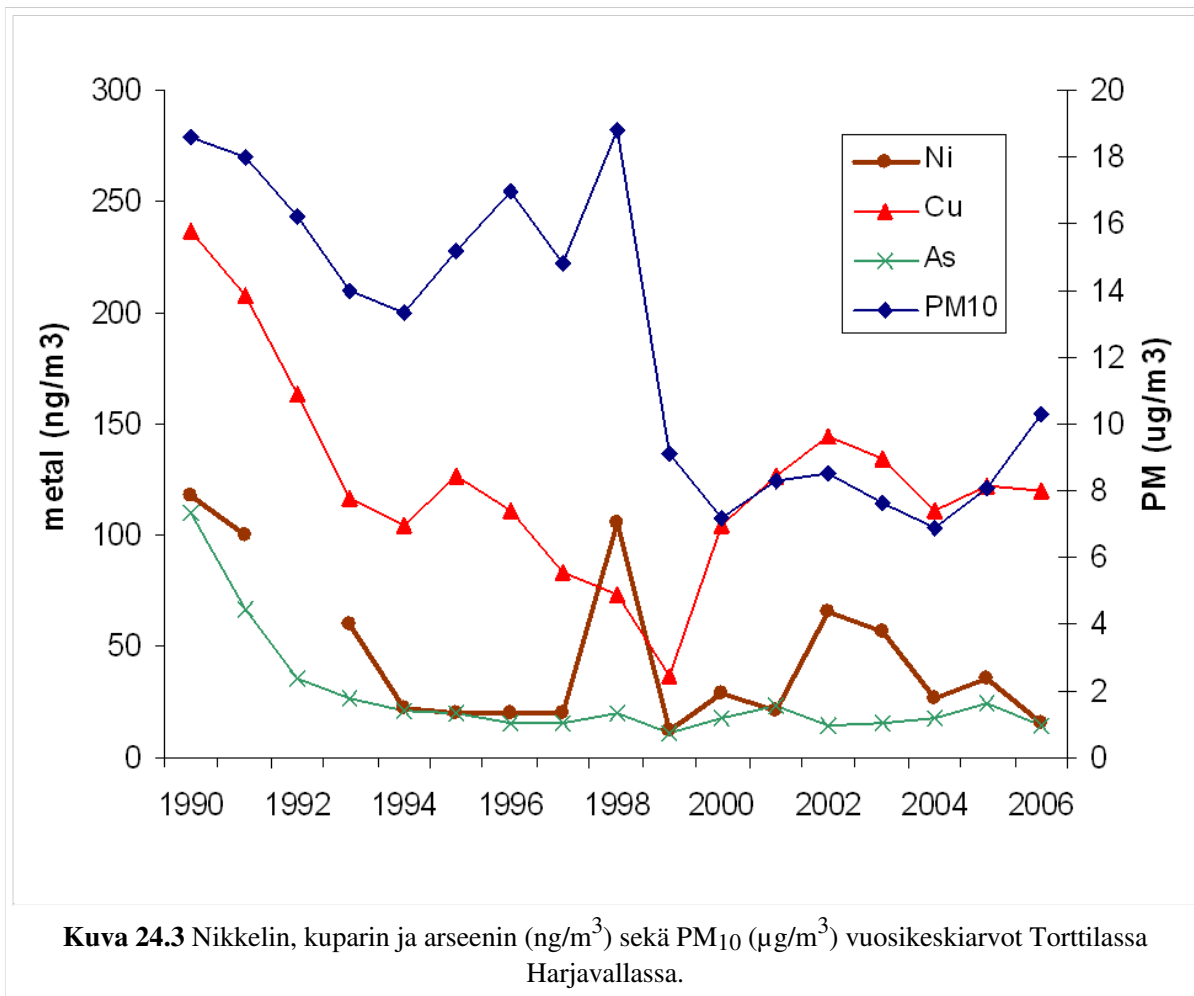
Harjavallan ilmanlaadun seuraamiseksi aloitettiin rikkidioksidin (SO<sub>2</sub>) pitoisuuden mittaus Kalevan mittausasemalla vuonna 1978 ja Torttilan asemalla vuonna 1984. Vuonna 1980 tehtiin laajempi kaupungin viranomaisten ja teollisuuden yhteinen ympäristöilman perusselvitys. Kokonaisleijumanäytteitä (TSP) alettiin kerätä tehokeräysmenetelmällä (SFS 3863) vuonna 1981 Kalevassa ja vuotta myöhemmin lisäksi Torttilassa ja Pirkkalassa (Kuokkanen 1986). Ennen vuotta 1990 mitattuja TSP pitoisuustietoja ei ollut tämän tutkimuksen käytössä.

Ilmanlaadun tarkkailu teollisuuden lähiympäristössä täydentyi vuonna 1990, jolloin alettiin kerätä hengitettävien hiukkasten (PM<sub>10</sub>) 24 tunnin näytteitä Torttilan mittausasemalla. Näytteet on kerätty tehokeräimellä (n. 1100 l/min) 3 m korkeudelta kvartsi- tai lasikuitusuodattimelle kahtena vuorokautena (keskiviikko ja sunnuntai) viikossa, yhteensä keskimäärin 104 näytettä vuodessa. Näytteistä on analysoitu metallipitoisuudet fluorivetyhappouuttoa ja atomiabsorptiospektrofotometri (AAS, vv. 1991-1998) tai ICP-AES (1998->) -menetelmää käyttäen Outokumpu Oy/OMG:n omassa laboratorioissa.

Tässä raportissa on käytetty teollisuuslaitosten mittaamia ja ilmoittamia pitoisuuksia, jotka on tallennettu vuosikeskiarvoina myös Ilmatieteen laitoksen (IL) kokoamaan Ilmanlaadun seurantarekisteriin (jatkossa Ilmanlaatuportaali, [www.ilmanlaatu.fi](http://www.ilmanlaatu.fi)). Ilmatieteen laitokselta hankittiin lisäksi heidän vuosina 1987, 1992, 1997 ja 2002 Harjavallassa tekemänsä ilmanlaadun mittausraportit koskien hengitettävien hiukkasten (PM<sub>10</sub>) ja niiden sisältämien metallien pitoisuuksia (Saari ym. 1989; 1993; 1998; 2003). Näissä kampanjoissa tehtiin PM<sub>10</sub> ja TSP mittauksia 4-6 kuukauden jaksoina 3-4 eri mittauspisteessä Harjavallassa. Hiukkasnäytteistä määritettiin metallien (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) pitoisuudet typpihappouutolla ja AAS (1987, 1992) tai ICP-MS (1997, 2002) analyysillä.

Vuodesta 2007 eteenpäin Torttilan mittausasema jää pois käytöstä ja PM<sub>10</sub> pitoisuutta mitataan jatkuvatoimisesti Kalevan (Harjavallan keskusta-alue, kaupunkitausta) ja Pirkkalan (esikaupunki) asemilla, jotka yleisessä ilmanlaadun seurannassa luokitellaan ns. teollisuusasemiksi. Asemilla tehdään myös ajoittain PM<sub>2.5</sub> mittauksia. Jatkuvatoimisen PM<sub>10</sub> mittauksen (TEOM 1400a) lisäksi kerätään 24 h näyte kahtena päivänä viikossa (referenssimenetelmä EN 12341). Hiukkasnäytteiden metallianalyysit teetetään ulkopuolisena palveluna (Ramboll Oy). Nykyinen seurantamenetelmä noudattaa ympäristölupapäätöksen (Länsi-Suomen Ympäristölupavirasto 2004) velvoitteita ja Ilmatieteen laitoksen Harjavallan ilmanlaadun seurantasuunnitelmassa annettuja suosituksia (Pesonen ja Walden 2003). Mittausmenetelmän muutosten takia uudet tulokset eivät kuitenkaan ole täysin vertailukelpoisia ennen vuotta 2007 mitattujen kanssa. Seurantasuunnitelma suosittaa tehtäväksi myös hiukkasten sisältämien metallien (Ni, As, Cd) laskeumamittauksia kyseisillä mittausasemilla ja tätä varten perustettavalla tausta-asemalla sekä uuden SO<sub>2</sub> leviämismallituksen tekoa, jossa yhteydessä voitaisiin arvioida hiukkasten ja metallien alueellista jakautumista ja metallilaskeumaa.

Hiukkasten ja metallien päästöt pienenevät voimakkaasti 1990-luvun puoliväliin mennessä tehtyjen päästövähennystoimien ansiosta. Samalla pienenevät metallien vuosikeskiarvopitoisuudet (kuva 24.3). Kuparin ja nikkelin vuosipitoisuuksissa on sen jälkeen ollut melko suurta vaihtelua, mutta nikkelin vuosikeskiarvo on pysynyt vuonna 2007 voimaan tulleen EU-tavoitearvon ( $20 \text{ ng/m}^3$ ) tasolla. Vuoden 1998 korkea nikkelpitoisuus selittynee suodatinlaitteistossa olleilla häiriöillä. Arseenin pitoisuus on ollut kaiken aikaa suhteellisen korkea ja ylittänyt EU-tavoitearvotason ( $6 \text{ ng/m}^3$ ).



**Taulukko 24.26** PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>) ja metallien (ng/m<sup>3</sup>) vuosikeskiarvot Torttilassa.

Vuosi	PM <sub>10</sub>	Ni	Cu	As	Cd	Pb	Zn
1990a	18.6	118	237	110	9.7	379	722
1991	18.0	100	208	67	5.8	158	275
1992	16.2	DLb	164	35	4	86	110
1993	14.0	60	117	27	2.8	83	110
1994	13.3	23	104	21	2.4	64	89
1995	15.2	20	127	20	2.3	21	49
1996	17.0	20	111	15	1.1	23	32
1997	14.8	20	83	16	0.7	17	25
1998	18.8	106	73	20	1.3	14	29
1999	9.1	13	37	11	0.7	8	17
2000	7.2	29	104	18	1.3	13	23
2001	8.3	22	127	24	4.1	19	32
2002	8.5	65	145	15	2.6	50	59
2003	7.6	56	134	16	2.8	50	55
2004	6.9	26	111	18	3.7	14	38
2005	8.1	36	122	25	3.5	25	47
2006	10.3	16	120	14	2.7	21	48

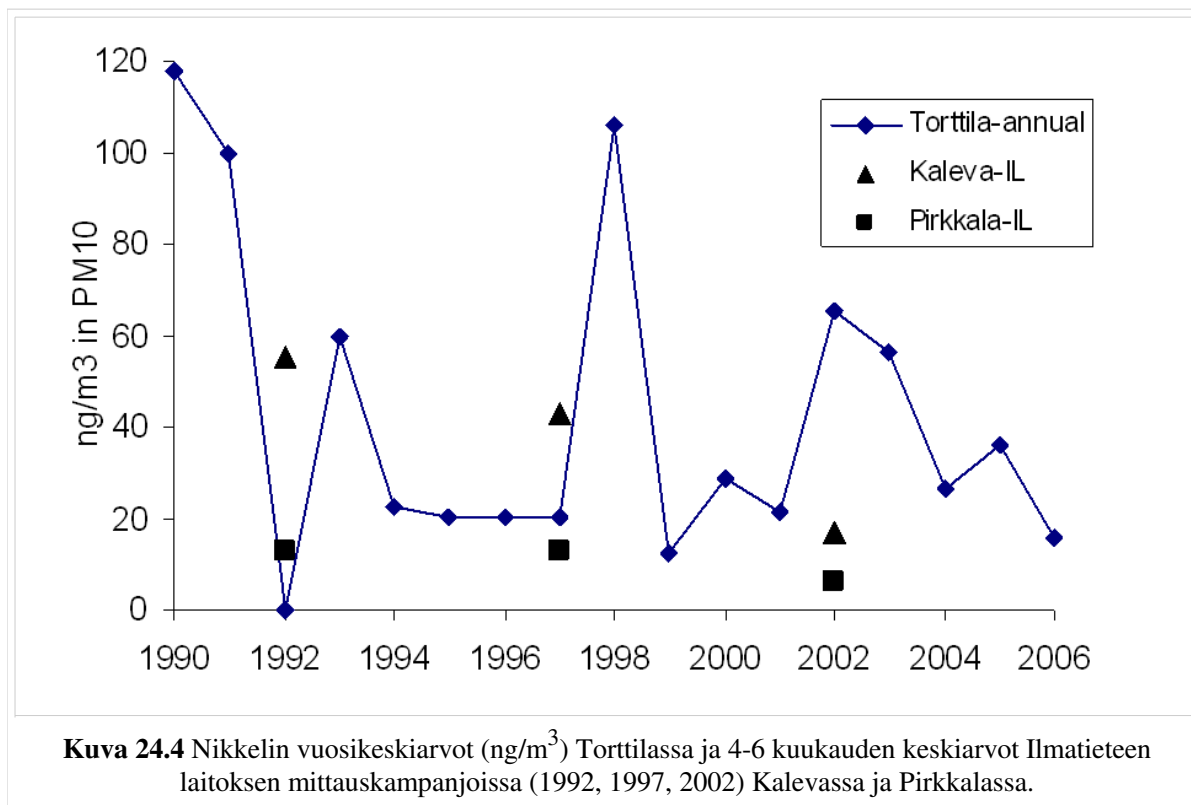
<sup>a</sup>Aineistoa elokuusta 1990 lähtien; <sup>b</sup>kaikki arvot alle määrittäysrajan

## Tulosten tarkastelua

### Epävarmuudet

Ilmanlaadun mittaustuloksiin sisältyy aina epävarmuuksia, jotka liittyvät mittauspaikkaan, näytteenotto- ja mittausmenetelmiin sekä analyysimenetelmiin. Torttilassa käytetty näytteenottotiheys (2 vrk/viikko) antaa hyvän edustavuuden (28% ajasta), mutta jättää tilaa myös sattumalle. Päästöjen vaihtelu esimerkiksi häiriötilanteiden tai prosessimuutosten takia voi olla lyhytaikaista, ja toisaalta tuulen suunta vaikuttaa voimakkaasti läheltä tulevien päästöjen vaikutukseen mittauspisteessä. Torttilan ilmanlaadun velvoiteseurannan ja Ilmatieteen laitoksen vuosina 1987, 1992, 1997 ja 2002 tekemien mittauskampanjoiden tulokset ovat kuitenkin yleensä hyvin yhteneviä sekä PM<sub>10</sub> että metallien (Ni, Cu, Cd, As) osalta. Nikkelin pitoisuuskehityksestä näkyy, että kauempana tehdasalueesta olevan Pirkkalan mittauspisteen pitoisuudet ovat olleet keskimäärin alempia kuin Torttilan ja Kalevan (kuva 24.4). Vastaavasti hiukkasten pitoisuus (PM<sub>10</sub>) on ollut korkein Kalevan asemalla. Torttilan metallituloksiin on vaikuttanut todennäköisesti eniten matalalta tulevat hajapäästöt, joita syntyy pölynä esimerkiksi rikasteiden purkamisesta ja tehdasalueen sisäisestä liikenteestä.





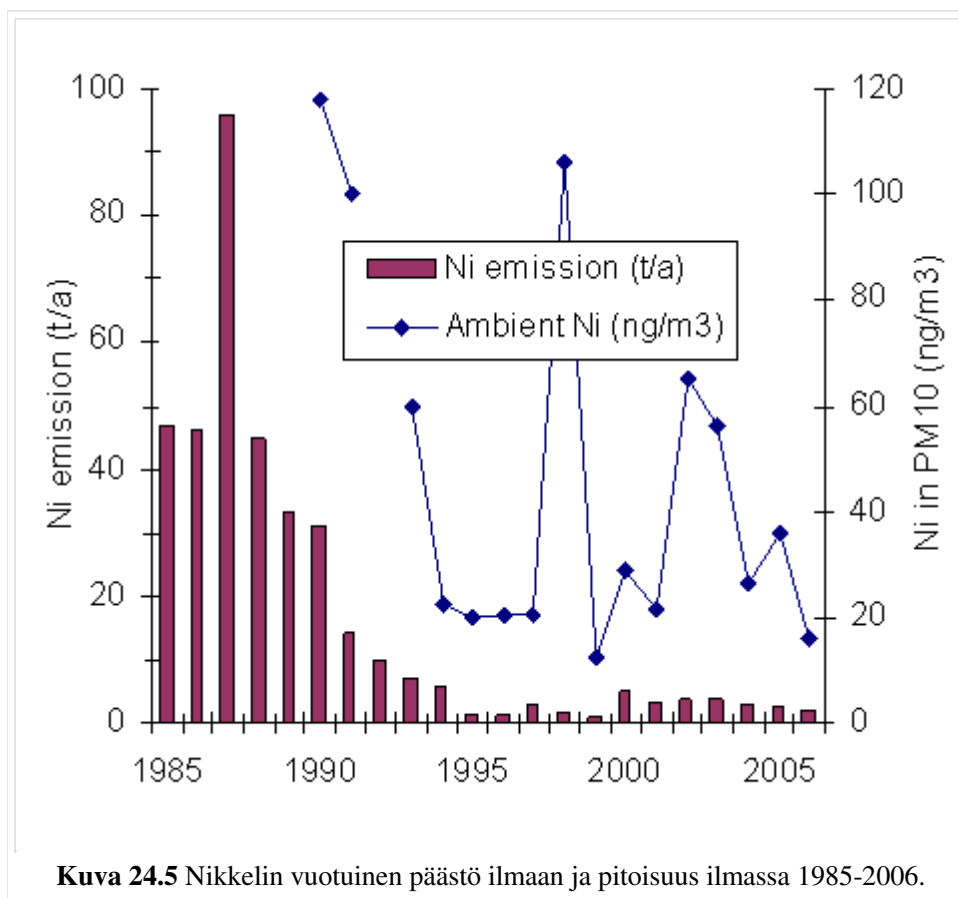
Ilmatieteen laitos on tehnyt rinnakkaisia metallianalyyskejä Harjavallassa kerätyistä hiukkasnäytteistä. Vuodelta 1992 vertailuun valittiin 20 IL:n lasikuitusuodattimille ja 30 Outokummun Harjavallan tehtaan kvartsisuodattimille keräämää näytettä, joista analysoitiin metallipitoisuus sekä tehtaan laboratoriossa että IL:ssa. Outokumpu Harjavalta Metals (OHM) käytti näytteiden uuttoon typpihapon, fluorivetyhapon, bromin ja vetykloridin seosta, kun IL uutti näytteet typpihappoon ultraäänihauteessa. Molemmissa paikoissa analyysi tehtiin atomiabsorptiospektrometrillä. Vuodelta 1997 vertailuun valittiin kuusi näytettä, jotka analysoitiin sekä OHM:n laboratoriossa fluorivetyhappoutolla ja atomiabsorptiospektrometrillä että Geologian tutkimuskeskuksessa (GTK) mikroaaltouuni-typpihappoutolla ja ICP-MS tekniikalla. Saadut tulokset olivat useimpien metallien (esim. As, Cd, Zn) kohdalla erittäin hyvin yhteneviä uuttomenetelmän eroista huolimatta. IL:n saamat kuparin pitoisuudet olivat systemaattisesti hieman pienempiä kuin OHM:n tulokset. Nikkelin kohdalla suurin ongelma oli OHM:n huomattavasti korkeampi määrittäjäraja, jonka takia huomattavalle osalle näytteistä ei saatu nikkelin pitoisuutta. Tämä on saattanut aiheuttaa vääristymää myös vuosikeskiarvoja laskettaessa. Velvoiteseurannassa ilmoitetuissa tuloksissa alle määrittäjärajan jäänyt tulos on puolet määrittäjärajasta, jos tuuli on ollut tehdasalueelta päin, ja muulloin nolla.

### Pitoisuuksien tarkastelu

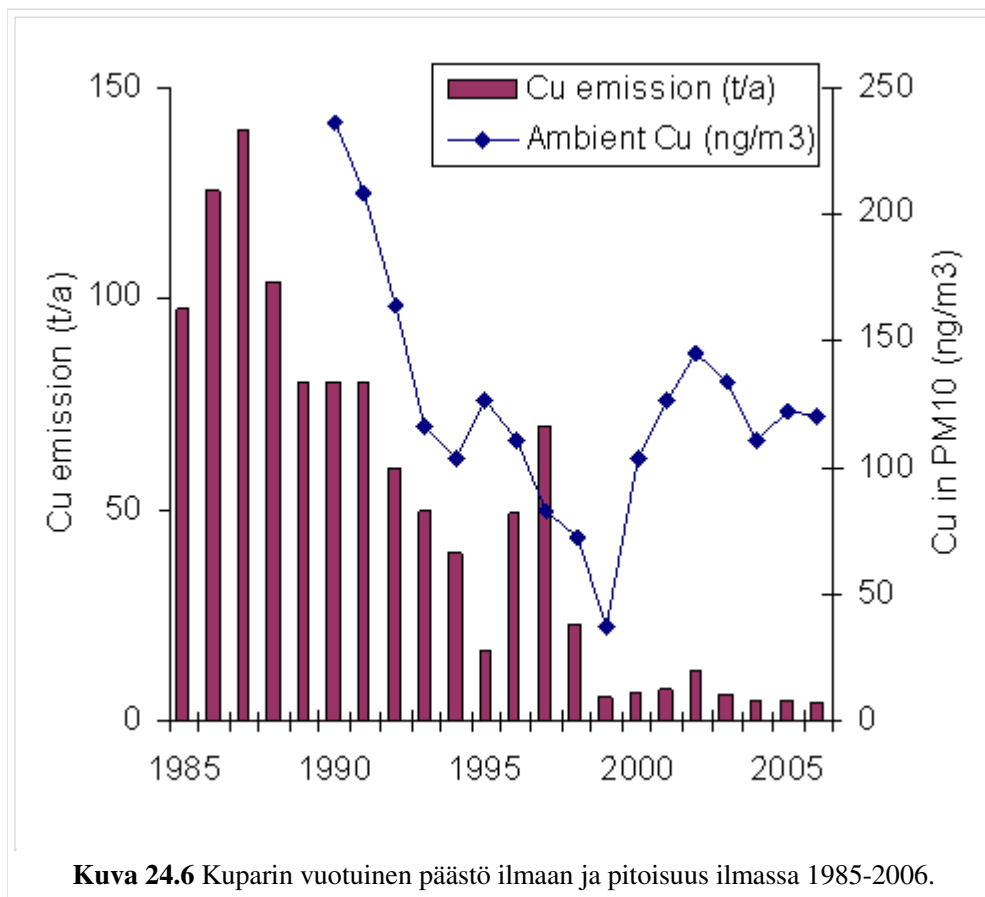
Harjavallan PM<sub>10</sub> pitoisuudet ovat keskimäärin olleet matalia ja myös Suomen kaupungeista matalimpien joukossa (Saari ja Pesonen 2003). Hiukkaspitoisuutta nostavat keskimääräisestä tasosta eniten keväiset katupölyjaksot ja toisaalta säähän liittyvät ilmiöt kuten inversiot. Metallien (Ni, Cu, As) pitoisuudet ovat sen sijaan olleet Harjavallassa korkeita muihin kaupunkeihin verrattuna.

Kuparin ja nikkelin päästötiedot ja ilmasta mitatut metallipitoisuudet korreloivat jossain määrin toistensa kanssa kun tarkastellaan pitkän ajan (10-20 v) kehitystä (kuvat 24.5 ja 24.6). Vuositasolla yhteys on sen sijaan huonompi ja esimerkiksi nikkelin pitoisuudessa on piikkejä, jotka ovat

luultavasti seurausta toimintahäiriöiden aikaisista päästöistä (esim. 1998), jotka taas eivät välttämättä näy päästötiedoissa. Arseenin päästöjen ja ilmapitoisuuden välillä on vaikea nähdä minkäänlaista korrelaatiota. Arseenipitoisuus on pysynyt vuosina 1994-2005 noin  $20 \text{ ng/m}^3$  tasolla, vaikka ilmoitettu päästö on koko ajan pienentynyt vaihdellen 0,2 ja 10 t/a välillä. Arseenitehdas toimi teollisuuspuistossa vuosina 1988-92, joten on mahdollista, että arseenille on Harjavallassa jokin teollisuuspuiston ulkopuolinen lähde. Toisaalta korrelaation puute saattaa osaltaan kuvastaa sitä, että Torttilan mittauspaikka on herkkä tuulen suunnan vaikutukselle sekä matalalta tuleville hajapäästöille ja häiriötilanteille. Mittauspaikan vaihto Kalevaan ja Pirkkalaan parantaa siten ilmanlaadun seurannan edustavuutta ja varsinkin sen käyttöä väestön altistumisen arvioinnissa, mutta mittaustietojen jatkuvuus on jotenkin varmistettava.



**Kuva 24.5** Nikkelin vuotuinen päästö ilmaan ja pitoisuus ilmassa 1985-2006.



## Kirjallisuus

Furusjö E, Sternbeck J, Cousins AP. PM10 source characterisation at urban and highway roadside locations. *Sci Total Environ* 2007; 387: 206-219.

Götschi T, Hazenkamp-von Arx ME, Heinrich J, Bono R, Burney P, Forsberg B, et al. Elemental composition and reflectance of ambient fine particles at 21 European locations. *Atmos Environ* 2005; 39: 5947-5958.

Heal MR, Hibbs LR, Agius RM, Beverland IJ. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM10, PM2.5 and black smoke in Edinburgh, UK. *Atmos Environ* 2005; 39: 1417-1430.

Kuokkanen E. Harjavallan yhdyskuntailman mittaustulokset 1.6.1978-31.12.1985. *Ympäristö ja Terveys* 1986, (5): 286-291.

Länsi-Suomen Ympäristölupavirasto. OMG Harjavalta Nickel Oy:n nikkelituotannon ympäristölupa, Harjavalta. Lupapäätös Nro 69/2004/1, Nro 70/2004/1.

Pakkanen TA, Kerminen V-M, Korhonen CH, Hillamo RE, Aarnio P, Koskentalo T, Maenhaut W. Use of atmospheric elemental size distributions in estimating aerosol sources in the Helsinki area. *Atmos Environ* 2001; 35: 5537-5551.

Pesonen R, Walden J. Harjavallan ilmanlaadun seurantasuunnitelma. Ilmatieteen laitos, Ilmanlaadun tutkimus. Helsinki 2003.

Röösli M, Theis G, Kunzli N, Staehelin J, Mathys P, oglesby L, Camenzind M, Braun-Fahrländer C. Temporal and spatial variation of the chemical composition of PM10 at urban and rural sites in the Basel area, Switzerland. *Atmos Environ* 2001; 35: 3701-3713.

Saari H, Kartastenpää R, Pohjola V, Säynätkari T. Hiukkas- ja rikkidioksiditutkimus Harjavallassa vuonna 1987. Ilmatieteen laitos, Ilmanlaatuosasto, Helsinki 1989.

Saari H, Kartastenpää R, Pohjola V, Voltti U. Hiukkas- ja rikkidioksiditutkimus Harjavallassa keväällä 1992. Ilmatieteen laitos, Ilmanlaatuosasto, Helsinki 1993.

Saari H, Kartastenpää R, Lindgren K, Tuomi V. Hiukkas- ja rikkidioksiditutkimus Harjavallassa keväällä 1997. Ilmatieteen laitos, Ilmanlaadun tutkimus, Helsinki 1998.

Saari H, Pesonen R. Ilmanlaatumittaukset Harjavallassa huhti-syyskuussa 2002. Ilmatieteen laitos, Ilmanlaadun tutkimus, Helsinki 2003, 52 s.

Sillanpää M, Hillamo R, Saarikoski S, Frey A, Pennanen A, Makkonen U, Spolnik Z, Van Grieken R, Branis M, Brunekreef B, Chalbot M-C, Kuhlbusch T, Sunyer J, Kerminen V-M, Kulmala M, Salonen RO. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. *Atmos Environ* 2006; 40(S2): 212-223.

Suomen Ympäristökeskus. Ilman epäpuhtauksien päästöjen jakautuminen Suomessa sektoreittain vuonna 2006. (<http://www.ymparisto.fi>)

Vallius M, Janssen NAH, Heinrich J, Hoek G, Ruuskanen J, Cyrus J, Van Grieken R, de Hartog JJ, Kreyling WG, Pekkanen J. Sources and elemental composition of ambient PM2.5 in three European cities. *Sci Total Environ* 2005; 337: 147-162.

## 25. Ekologinen riskinarviointi

*Anne Holma, Suomen ympäristökeskus, Pauliina Ahtoniemi & Sari Makkonen, Kuopion yliopisto*

### Johdanto

Harjavallan kohdekohtainen ekologinen riskiarviointi keskittyi ympäristön kupari- ja nikkeli-kuormituksen mahdollisiin haittavaikutuksiin paikallisissa eliöissä ja kasveissa. Ekologisessa riskinarvioinnissa tarkasteltiin pintamaan, Kokemäenjoen pintaveden ja sedimentin keskimääräisiä kupari- ja nikkeli-pitoisuuksia suhteessa ohjearvoihin sekä eliöille haitattomaan pitoisuuteen. Alustavassa vaaran määrittämisessä arvioitiin myös piennisäkkäiden ja lintujen altistuminen. Näiden ylempien ravintoketjun osien altistumista verrattiin vastaaviin haitattoman pitoisuuden annos-vasteisiin saaden vaaraosamäärän (HQ), joka kuvaa eliöiden mahdollista vaaraa alueella. Vaaraosamäärää voidaan heijastaa aikaisemmin tutkittuihin ja havaittuihin vaikutuksiin altistusalueella.

### Ympäristön kuvaus

Harjavallan ympäristöä ja luontoa hallitsee kaupunkiasutuksen lisäksi Kokemäenjoki sekä Hiittenharju, joka kulkee luode-kaakko-suuntaisesti valtatie 2:n eteläpuolella. Harjavallan alueen maankäyttö jakautuu tasan peltojen ja metsien kesken. Pienasutusten pihojen lisäksi joen eteläpuolta hallitsee viljeltyt peltomaat ja puolukkatyyppin mäntymetsät. Joen pohjoispuolella on peruskallioalue, jossa pellot ovat savipohjaisia ja metsät puolukka- ja mustikkatyyppin kuusikkoja (Tammiranta 2000). Harjavallan alueen kasvillisuus, niiltä osin kuin tehtaan vaikutus ei ole yltänyt, on samankaltaista kuin muualla Satakunnan alueella.

Yksi merkittävistä seutukaavan sekä luonnonsuojelun- ja vesilain suojelukohteista Harjavallan alueella on Kokemäenjoen lehtoalue, Pirilänkosken-Paratiisi, joka on hyvin säilyttänyt luonnontilansa. Lehtoalue sijaitsee reilun kilometrin päässä tehdasalueesta luoteeseen Kokemäenjoen Lammaistenlahden molemmin puolin. Puusto koostuu lehdoille ominaisista lajeista, joista valtapuina ovat harmaaleppä, koivu ja mänty. Myös piilipuuta, tuomea ja pihlajaa löytyy jonkin verran. Aluskasvillisuutta peittävät mm. luhtalemmikki, puna-ailakki, hopeahanhikki ja isokukkainen lehtopalsami. Harvinaisempia lajeja edustavat rantavyöhykkeen isohierakka ja vesihierakka, isosorsimo ja rantalitukka. Lehtoalueen eläimistön monipuolisuutta tuovat mm. liito-orava, saukko, pikkusieppo, pikkutikka, satakieli, idänuunilintu ja palokärki. Muuttolintuina Lammaistenlahdella esiintyy mm. kalatiiroja ja isokoskeloita sekä satunnaisesti kuningaskalastaja (Ympäristö 2007). Pitkäjärven lintuvesiarvo on säilynyt luonnontilaisena ruoppauksestaan huolimatta.

Muita Harjavallan seudun suojelukohteita ovat joen törmät ja purokolit. Muun muassa Näyhälänkankaan reunan jokitörmät ovat lähdevaikutteisia. Alueella on ollut suuri huoli ilmansaasteiden vaikutuksista metsien kasvukuntoon, mutta myös soiden luonto on muuttunut. Naakanraikasuo on suositeltu säilytettäväksi luonnontilaisena ja myös Ketosuo erityisesti ympäristöntutkimuksen tarpeisiin. Ketosuo turvekerroksista ja nykykasvillisuudesta on luettavissa Harjavallan ilmansaastumisen historia. (Hakila 2000).

Harjavallan tehdasalueen ympäristön ollessa jo useiden vuosikymmenien ajan runsaan

metallialtistuksen kohteena, vaikutukset ovat havaittavissa mm. kasvillisuudessa ja maaperäeliöissä. Pahimmat vauriot ovat heti tehdasalueen kupeessa 0.5-1 km etäisyydellä, mutta vielä 4 km etäisyydellä nähdään muutoksia ekosysteemien eri osissa: mm. kasvillisuudessa, hyönteisissä, linnuissa ja maaperän mikrobitoiminnassa (Kiikkilä 2003). Harjavallassa suurteollisuuden alueella on tehty runsaasti ympäristötilan selvityksiä parin vuosikymmenen ajan (Tammiranta 2000). Aikaisemmat tutkimukset viittaavat maaperä- ja metsäekosysteemien muutoksiin alueella. Harjavallan metsäkasvillisuuden tilaa on kuvattu Metsäntutkimuslaitoksen (Salemaa ym. 1998) kasvillisuusvaurioluokituksilla (Taulukko 25.1). Taulukkoon 25.1 on koottu myös muita Harjavallan ympäristössä tehtyjä havaintoja (Salemaa ym. 1998, Kukkola ym. 1998, Lukkari 2004, Haimi ja Mätäsniemi 2002, Eeva ja Lehikoinen 1997, Kiikkilä 2003)

**Taulukko 25.1 Kasvillisuuden, maaperän ja eliöiden tila kangasmetsien vaurioalueilla Harjavallan sulatosta kaakkoon suuntautuvalla tutkimuslinjalla**

<b>0.5 km</b>	<b>I Pahoin vaurioitunut alue</b>	* aluskasvillisuus kuollutta
		* sammaleet ja jäkälät puuttuvat
		* runsas hajoamaton karikekerros
		* maan niukkaravinteisuus, kuivuus ja maapinnan eroosio
		* mikrobi- ja hajotustoiminta heikentynyt
		* maaperäeläinten määrä niukka
		* puusto pienikokoista ja huonokasvuista
		* neulasvärivikoja
		* puiden kuolleisuus on ollut suuri (pieni runkoluku)
		* vaikutuksia hyönteisten populaatioihin
		* lisääntymishäiriöitä mm. kirjosiepolla ja talitiaisella
<b>2 km</b>	<b>II Vaurioitunut alue</b>	* useita kangasmetsätyypin lajeja, mutta niiden peittävyys pieni
		* esiintyy jäkälää
		* aluskasvillisuus ei sulkeutunutta
		* neulaskarikkeen peittävyys >70% maan pinnasta
		* vaikutuksia hyönteisten populaatioihin
<b>4 km</b>	<b>III Lievästi vaurioitunut alue</b>	* tyypillinen kangasmetsien lajisto
		* lajirunsaussuhteet poikkeavia
		* vähän sammalia
		* aluskasvillisuus sulkeutunut
		* neulaskarikkeen peittävyys noin 30% maan pinnasta
		* vaikutuksia hyönteisten populaatioihin
<b>8 km</b>	<b>Lievän vaikutuksen alue</b>	* muistuttaa kangasmetsän kasvillisuutta
		* lajien peittävydessä poikkeavuutta
		* puusto kasvaa keskimäärin hyvin

## Menetelmät

### Altistumisen arvioinnissa käytetyt muuttuja-arvot

Nisäkkäiden ja lintujen altistuminen kuparille ja nikkelle arvioitiin keskimääräisenä päiväannoksena (päivittäinen saanti, mg/d). Muille eliöille, kuten mikrobeille, kasveille, kaloille, sekä maaperän ja veden selkärangattomille altistuminen kuvattiin ympäristön pitoisuutena (veden metallipitoisuus ( $\mu\text{g/L}$ ), maaperän ja sedimentin kokonaismetallipitoisuus (mg/kg dw)). Altistumisen arvioinnissa käytetyt pitoisuusjakaumat tehtiin alueen mittausaineistojen ja kirjallisuuden pohjalta. Altistumisen arviointi ja ekologisten riskien luonnehdinta on kuvattu tarkemmin menettelytapa raportissa, Ekologinen riskinarviointi; Eliöiden kohdekohtainen metallialtistumisen arviointi.

Altistumisen arvioinnissa käytetyt maaperän, sedimentin ja pintaveden muuttuja-arvot on esitetty taulukossa 25.2. Maaperäeliöillä ja kasveilla altistumisen oletettiin olevan suoraan pintamaan kuparin ja nikkelin kokonaispitoisuus ja vesieliöillä ja pohjaeläimillä pintaveden ja sedimentin kokonaismetallipitoisuus (Taulukko 25.2).

Nisäkkäiden ja lintujen altistuminen metalleille arvioidaan altistumisreitteittäin. Pääasiallinen altistumisreitti on metallipitoisen ravinnon ja maan nieleminen. Nisäkkäiden ja lintujen päivittäinen kuparin ja nikkelin saanti ravinnon kautta arvioitiin kasvien, maaperäeläinten ja saalispiennisäkkäiden mallinnettujen metallipitoisuuksien mukaan eri tutkimusvyöhykkeiltä. Saalispiennisäkkäiden ja lierojen metallipitoisuutta hyödynnettiin petojen altistumisen arvioinnissa ja kasvien pitoisuutta kasvinsyöjien arvioinnissa (Taulukko 25.3). Nisäkkäiden ja lintujen päivittäinen kuparin ja nikkeliinsaanti eri altistumlähteistä sekä ravintokasvien, lierojen ja saalispiennisäkkäiden metallipitoisuuden arvioinnissa käytetyt laskentatavat on kuvattu tarkemmin Menettelytapa -osiossa, Ekologinen riskinarviointi; Eliöiden kohdekohtainen metallialtistumisen arviointi.

**Taulukko 25.2.** Kupari- ja nikkeli pitoisuuksien 0,5% ja 0,95% fraktiilit Harjavallan ulkoilmassa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sekä kokonaispitoisuudet maaperässä (mg/kg), pintavedessä (mg/l) ja sedimentissä (mg/kg).

<b>Ulko/sisäilma, <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math> (C_air)</b>	<b>Metalli</b>	<b>0.5 fraktiili</b>	<b>0.95 fraktiili</b>
PM10	Cu	0.118	0.128
	Ni	0.024	0.045
>PM10	Cu	0.028	0.107
	Ni	0.025	0.056
<b>Maaperä kokonaispitoisuus, mg/kg kp (C_soil_tot)</b>			
Vyöhyke 1	Cu	2645	7713
	Ni	345	869
Vyöhyke 2	Cu	813	1926
	Ni	174	360
Vyöhyke 3	Cu	356	812
	Ni	88	189
Vyöhyke 4	Cu	132	332
	Ni	39	78
<b>Pintavesi, mg/l (C_sw)</b>			
	Cu	0.003	0.007
	Ni	0.002	0.005
<b>Sedimentti, mg/kg kp (C_sw)</b>			
Patoallas	Cu	275	1169
	Ni	150	643
Padon alaosa	Cu	115	290
	Ni	148	640



**Taulukko 25.3.** Ravintokasvien,saaliksiennissäkkäiden ja lierojen kupari- ja nikkeli-pitoisuuksien (mg/kg) keskiarvot sekä 0,95% fraktiilit Harjavallassa vyöhykkeillä 1-4

	<b>Kupari</b>		<b>Nikkeli</b>	
<b>Ravintokasvit</b>	Keskiarvo	0,95 fraktiili	Keskiarvo	0,95 fraktiili
Vyöhyke 1	12,8	27,9	1,7	3,4
Vyöhyke 2	3,7	7,1	0,8	1,6
Vyöhyke 3	2,0	3,4	0,6	1,2
Vyöhyke 4	1,1	1,7	0,4	0,8
<b>Saaliksiennissäkkäät</b>				
Vyöhyke 1	36,1	47,4	1,3	2,0
Vyöhyke 2	26,2	32,7	1,0	1,3
Vyöhyke 3	21,0	25,9	0,7	1,0
Vyöhyke 4	16,1	20,4	0,5	0,7
<b>Lierot</b>				
Vyöhyke 1	75,5	95,4	3,3	3,6
Vyöhyke 2	47,7	61,3	2,9	3,2
Vyöhyke 3	37,1	47,1	2,6	2,9
Vyöhyke 4	27,5	35,9	2,2	2,5

### **Ekologisten riskien arvioinnissa käytetyt annos-vasteet**

Harjavallan alueen historiallisesti pitkäaikaisen ympäristön metallikuormituksen vuoksi riskinarvioinnissa käytettiin metallien kroonisia annos-vastetietoja. Annosvasteen valinnassa huomioitiin myös alueen maaperän, sedimentin ja veden kemialliset ominaisuudet. Maaperän toksisuusarvojen valinnassa otettiin huomioon testiolosuhteiden happamuus, orgaanisen aineen määrä ja kationinvaihtokapasiteetti. Veden ominaisuuksista huomioitiin kokonaisalkaliniteetti ja happamuus. Tarkemmat perustelut toksisuusarvojen valinnoista löytyvät Menettelytapa -osiosta, Metallien ekologisten vaikutusten arviointi -sivulta.

Pintamaan annos-vasteet on esitetty kuparin ja nikkelin haitattomana pitoisuutena (NOEC-arvo) mikrobitoiminnalle, kasveille ja lieroille taulukossa 25.4. Kokemäenjoen vesieliöille käytettiin äyriäisten, kalojen, levien sekä vesikasvien kuparin ja nikkelin annos-vasteita (Taulukko 25.5). Taulukossa 25.6 on kuparin ja nikkelin annos-vasteet nisäkkäille sekä linnuille.

**Taulukko 25.4** Pintamaan ominaisuudet, metalliyhdiste, altistusaika sekä kuparin ja nikkelin annos-vasteet (mg/kg) mikrobiprosesseille, kasveille sekä lieroille Harjavallan vyöhykkeillä.

	Maalaji	pH	Yhdiste	Altistusaika	NOEC (mg/kg)	Vaste	Lähde
<b>Mikrobiprosessit</b>			<b>Kupari</b>				
	alluviaalinen hiekkainen savimaa	5,9	CuSO <sub>4</sub>	21 d	100	N-mineralisaatio	Quraishi and Cornfield (1973)
	hiekkainen savimaa	4,8	CuCl <sub>2</sub>	21 d	25	nitrifikaatio	University of Leuven
	alluviaalinen hiekkainen savimaa	5,9	CuSO <sub>4</sub>	4 d	12	maahengitys	University of Leuven
	alluviaalinen hiekkainen savimaa	7,1	CuSO <sub>4</sub>	21 d	1000	ammonifikaatio	Premi and Cornfield (1969)
		6,1	Cu	30 d	100	mikrobibiomassa	Beck (1981)
<b>Kasvit</b>							
Kaura ( <i>A.sativa</i> )	hiekkamaa	5	Cu (AC) <sub>2</sub>	150 d	200	sato	De Haan ym. (1985)
Ohra ( <i>H.vulgare</i> )	hiekkainen savimaa	4,2	CuCl <sub>2</sub>	4 d	30	kasvu	Rothamsted Reseach (2004)
Kylänurmikka ( <i>P.annua</i> )		4,1	CuSO <sub>4</sub>	4 w	15	lisääntyminen	Brun ym. (2003)
Kylänurmikka ( <i>P.annua</i> )		4,1	CuSO <sub>4</sub>	4 w	131	taimelle tulo	Brun ym. (2003)
Kylänurmikka ( <i>P.annua</i> )		4,1	CuSO <sub>4</sub>	4 w	378	kuolleisuus	Brun ym. (2003)
<b>Maaperäeläimet</b>							
Onkiliero ( <i>L.rubellus</i> )	savinen hiekkamaa	4,8	CuCl <sub>2</sub>	42 d	54	karikkeen hajotus	Ma (1984)
Onkiliero ( <i>L.rubellus</i> )	savinen hiekkamaa	4,8	CuCl <sub>2</sub>	42 d	131	kuolleisuus	Ma (1984)
Onkiliero ( <i>L.rubellus</i> )	metsämaa	5,6	CuCl <sub>2</sub>	110 d	76	kasvu	Svendsen ja Weeks (1997b)
Tunkioliero ( <i>E.fetida</i> )		4,8	CuCl <sub>2</sub>	28 d	53,8	lisääntyminen	University of Ghent (2004)
<b>Mikrobiprosessit</b>			<b>Nikkeli</b>				
	savinen hiekkamaa	4,2	NiCl <sub>2</sub>	4-28 d	114	nitrifikaatio	University of Leuven (2005)

	savinen hiekkamaa	4,1	NiCl <sub>2</sub>		38 (EC10)	maahengitys	University of Leuven (2005)
		6,2	NiSO <sub>4</sub>	28 d	28	n-mineralisaatio	Smolders (2000)
<b>Kasvit</b>							
Ohra ( <i>H.vulgare</i> )	savinen hiekkamaa	4,1	NiCl <sub>2</sub>	4 d	160	kasvu	Rothamsted Reseach (2005)
Kaura ( <i>A.sativa</i> )	hiekkamaa	5,2	NiCl <sub>2</sub>	110 d	49	sato	Halstead R. ym. (1969)
<b>Maaperäeläimet</b>							
Tunkioliero ( <i>E.fetida</i> )		4,5	NiCl <sub>2</sub>	28 d	47,6	lisääntyminen	University of Ghent/Euras (2005)
Onkiliero ( <i>L.rubellus</i> )	hiekkainen savimaa	7,3	NiCl <sub>2</sub>		859	kuolleisuus	Ma (1982)

**Taulukko 25.5** Pintaveden kuparin ja nikkelin pitkäaikaisaltistumisen annos-vasteet (µg/l) vesieliöille.

Laji	Yhdiste	Altistu- mislähde	pH	Altistu- misaika	Vaste	Toksi- suus	Pitoisuus (µg/l)	Lähde
<b>Kala</b>								
<b>Kupari</b>								
Kirjolohi ( <i>O.mykiss</i> )	Rikkihappo, Cu(2+) suola (1:1)	Makea- vesi/LAB		58 d	kasvu	NOEC	6,2	Besser ym. (2001)
Kirjolohi ( <i>O.mykiss</i> )	Rikkihappo, Cu(2+) suola (1:1)	Makea- vesi/LAB		58 d	kuollei- suus	NOEC	11,8	Besser ym. (2001)
Kirjolohi ( <i>O.mykiss</i> )	Cu				kasvu	NOEC	11,7	Cu RAR
<b>Vesikasvit</b>								
Leveä- osmankäämi ( <i>T.latifolia</i> )	Rikkihappo, Cu(2+) suola (1:1), Pentahydrate	Makea- vesi/LAB		7 d	kasvu	NOEC	180	Huggett ym. (2001)
Leveä- osmankäämi ( <i>T.latifolia</i> )	Rikkihappo, Cu(2+) suola (1:1), Pentahydrate	Makea- vesi/LAB		7 d	lisään- tyminen	NOEC	402	Muller ym. (2001)
Pikkulimaska ( <i>L.minor</i> )	Rikkihappo, Cu(2+) suola (1:1)	Makea- vesi/LAB		7	populaa- tio	NOEC	79	Buckley (1994)
<b>Äyriäiset</b>								
<b>Nikkeli</b>								

Vesikirppu ( <i>D.magna</i> )	NiCl <sub>2</sub>	Vesi	6,85	21 d	lisään- tyminen	EC10	8,8	Deleebeeck ym. (2005)
Vesikirppu ( <i>D.magna</i> )	NiCl <sub>2</sub>	vesi	6,81	21 d	kuollei- suus	EC10	25	Deleebeeck ym. (2005)
Vesikirppu ( <i>D.magna</i> )	NiCl <sub>2</sub>	suodatettu järvivesi	7,45	70 d	kasvu	NOEC	80	Munzinger (1994)
<b>Kala</b>								
Kirjolohi ( <i>O.mykiss</i> )	NiCl <sub>2</sub>	Makea- vesi/LAB		85 d	kasvu	NOEC	466	Brix ym. (2004)
Kirjolohi ( <i>O.mykiss</i> )	NiCl <sub>2</sub>	Makea- vesi/LAB		44 d	kuollei- suus	NOEC	466	Brix ym. (2004)
Kirjolohi ( <i>O.mykiss</i> )	NiCl <sub>2</sub>	vesi	7,52	17 days	kuollei- suus	LC10	164	Deleebeeck ym. (2005)
<b>Levät</b>								
Viherlevä ( <i>P.subcapitata</i> )	NiCl <sub>2</sub>		7,48	3 d	kasvu	EC10	25,3	Deleebeeck ym. (2005)
Viherlevä ( <i>P.subcapitata</i> )	NiCl <sub>2</sub>	Makea- vesi/LAB		4 d	populaa- tio	NOEC	10	Chao ym. (2000)
<b>Vesikasvit</b>								
Kupulimaska ( <i>L.gibba</i> )	NiSO <sub>4</sub>			7 d	kasvu	EC10	50	Klaine ja Knuteson (2003)

**Taulukko 25.6** Kuparin ja nikkelin annos-vasteet (mg/kg/d) nisäkkäille ja linnuille.

Laji	Yhdiste	Toksisuus	Päiväannos (mg/kg/d)	Vaste	Lähde
	<b>Kupari</b>				
Jänis ( <i>O.cuniculus</i> )	Cu sulfate pentahydrate	NOAEL	4.25	kasvu, eloonjääminen	Bassuny (1991)
Päästäinen ( <i>S.araneus</i> )	Copper chloride	NOAEL	229	eloonjääminen	Dodds-Smith ym. (1992)
Hiiri ( <i>M.musculus</i> )	Cu (II) sulfate pentahydrate	NOAEL	5.53	kasvu, eloonjääminen	Hebert (1993)
Päästäinen ( <i>S.araneus</i> )	Copper sulfate	NOAEL	33.4	testilaji minkki: kasvu, lisääntyminen	Sample ym. (1996)
Hiiri ( <i>P.leucopus</i> )	Copper sulfate	NOAEL	30.4	testilaji minkki: lisääntyminen	Sample ym. (1996)
Copper sulfate	Jänis ( <i>S.floridanus</i> )	NOAEL	11.2/14.7	testilaji minkki: lisääntyminen	Sample ym. (1996)
Kettu ( <i>V.vulpes</i> )	Copper sulfate	NOAEL	8.0	testilaji minkki: kasvu, lisääntyminen	Sample ym. (1996)
Ankka ( <i>A.platyrrhynchos</i> )	Cu sulfate pentahydrate	NOAEL	4.15	kasvu	King (1975)
Ankka ( <i>A.platyrrhynchos</i> )	Cu sulfate	NOAEL	6.69	eloonjääminen	Wood ja Worden (1973) / Van Vleet ym. (1981)
	<b>Nikkeli</b>				
Koira ( <i>C.familiaris</i> )	Ni sulfate hexahydrate	NOAEL	45	kasvu	Ambrose ym. (1976)
Hiiri ( <i>M.musculus</i> )	NiSO <sub>4</sub>	NOAEL	1.35	lisääntyminen	Pandey ym. (1999)
Hiiri ( <i>M.musculus</i> )	NiCl <sub>2</sub>	NOAEL	45.3	kasvu	Chernoff ja Kavlock (1982)/Berman ja Rehnberg (1983)
Päästäinen ( <i>S.araneus</i> )	Ni sulfate hexahydrate	NOAEL	87.91	testilaji(rotta, lisääntyminen)	Sample ym. (1996)
Jänis ( <i>S.floridanus</i> )	Ni sulfate hexahydrate	NOAEL	29.40	testilaji(rotta, lisääntyminen)	Sample ym. (1996)
Kettu ( <i>V.vulpes</i> )	Ni sulfate hexahydrate	NOAEL	21.12	testilaji(rotta, lisääntyminen)	Sample ym. (1996)
Ankka ( <i>A.platyrrhynchos</i> )	NiSO <sub>4</sub>	NOAEL	10.7	kasvu, eloonjääminen	Cain ja Pafford (1981)

## Tulokset

### Altistuminen

Maaperäeläimet ovat suorassa kosketuksessa maaperän metalleihin ja siksi altistumisen arviointi keskittyi maaperän pitoisuuksiin. Myös vesieliöt ovat suorassa kosketuksessa veden tai sedimentin metalleihin. Piennisäkkäät altistuivat metalleille pääasiassa maan syönnin tai ravinnon kautta (taulukot 25.7 ja 25.8). Altistuminen vaihtelee eri lajeilla niiden ruokavalion mukaan. Esimerkiksi päästäisen metallien saanti ravinnosta oli suurempaa kuin metsähiirellä (25.7). Tämä johtuu siitä, että lihansyöjänä päästäisen ruokavalio koostuu pääasiassa maaperäeläimistä (lierot) ja metsähiirellä myös kasveista (lierot ja kasvit).

Eliöiden metallialtistuminen kasvaa ravintoketjussa alaspäin ja maaperän pitoisuusgradientin mukaisesti. Esimerkiksi vyöhykkeellä 1 päästäisen keskimääräinen altistuminen kuparille oli suurinta (66.44 mg/kg/d) ja ketulla puolestaan pienintä (3.30 mg/kg/d) (Taulukko 25.7). Vastaavasti nikkelille altistuminen oli 6.21 mg/kg/d päästäiselle ja 0.28 mg/kg/d ketulle (Taulukko 25.8). Päästäisen keskimääräinen altistuminen kuparille vaihteli vyöhykkeittäin 9.18 - 66.44 mg/kg/d välillä (Taulukko 25.7) nikkelillä vastaavasti 1.08 - 6.21 mg/kg/d (Taulukko 25.8).

Altistumisen tuloksia tulkitessa tulee ottaa huomioon, että suurin osa malleissa käytetyistä tiedoista ovat arvioita mitattujen pitoisuuksien puuttuessa. Ilman ja veden osuus eläinten kokonaisaltistumisessa jäi vähäiseksi. Taulukoissa 25.7 ja 25.8 on esitetty nisäkkäiden ja lintujen keskimääräinen kupari- ja nikkeli-päiväannos (mg/kg/d) Harjavallan vyöhykkeillä.

**Taulukko 25.7** Nisäkkäiden ja lintujen päivittäinen kuparin saannin keskiarvot ja maksimit (mg/kg/d) eri altistumlähteistä Harjavallan tutkimusvyöhykkeillä

	<b>Vyöhyke 1</b>		<b>Vyöhyke 2</b>		<b>Vyöhyke 3</b>		<b>Vyöhyke 4</b>	
	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi
<b>Kettu</b>	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d
Ilma	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Vesi	0.0003	0.0006	0.0003	0.0006	0.0003	0.0006	0.0003	0.0006
Maaperä	1.65	3.28	0.37	0.77	0.16	0.32	0.06	0.13
Kasvi	0.28	0.52	0.06	0.12	0.03	0.06	0.02	0.03
Saalis- piennisäkäs	1.37	1.69	0.92	1.14	0.73	0.91	0.56	0.71
Yhteensä	3.30	5.49	1.35	2.03	0.93	1.29	0.64	0.88
<b>Metsäjänis</b>								
Ilma	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Vesi	0.0003	0.0006	0.0003	0.0006	0.0003	0.0006	0.0003	0.0006
Maaperä	34.43	68.40	7.73	15.96	3.34	6.73	1.28	2.75
Kasvi	0.99	1.86	0.23	0.44	0.12	0.21	0.07	0.11
Yhteensä	35.42	70.27	7.96	16.40	3.47	6.94	1.35	2.86
<b>Päästäinen</b>								
Ilma	0.0002	0.0003	0.0002	0.0003	0.0002	0.0003	0.0002	0.0003
Vesi	0.0005	0.0011	0.0005	0.0011	0.0005	0.0011	0.0005	0.0011
Maaperä	45.95	91.29	10.31	21.30	4.46	8.98	1.71	3.67
Saalis- piennisäkäs	20.48	25.88	12.96	16.63	10.07	12.79	7.47	9.75
Yhteensä	66.44	117.18	23.27	37.93	14.53	21.77	9.18	13.42
<b>Metsähiiri</b>								
Ilma	0.0002	0.0003	0.0002	0.0003	0.0002	0.0003	0.0002	0.0003
Vesi	0.0005	0.0010	0.0005	0.0010	0.0005	0.0010	0.0005	0.0010
Maaperä	4.19	8.32	0.94	1.94	0.41	0.82	0.16	0.33
Kasvi	1.20	2.26	0.28	0.54	0.15	0.26	0.08	0.13
Liero	5.73	7.25	3.63	4.66	2.82	3.58	2.09	2.73
Yhteensä	11.13	17.84	4.85	7.14	3.38	4.66	2.33	3.20
<b>Talitiainen</b>								
Ilma	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Vesi	0.0007	0.0015	0.0007	0.0015	0.0007	0.0015	0.0007	0.0015
Maaperä	21.87	43.45	4.91	10.14	2.12	4.28	0.81	1.75
Yhteensä	21.88	43.46	4.91	10.14	2.13	4.28	0.81	1.75

**Taulukko 25.8** Nisäkkäiden ja lintujen päivittäinen nikkelin saannin keskiarvot ja maksimit (mg/kg/d) eri altistumlähteistä Harjavallan tutkimusvyöhykkeillä

	<b>Vyöhyke 1</b>		<b>Vyöhyke 2</b>		<b>Vyöhyke 3</b>		<b>Vyöhyke 4</b>	
	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi
<b>Kettu</b>	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d
Ilma	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Vesi	0.0002	0.0004	0.0002	0.0004	0.0002	0.0004	0.0002	0.0004
Maaperä	0.19	0.36	0.08	0.14	0.04	0.07	0.02	0.03
Kasvi	0.03	0.06	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01
Saalis- piennisäkäs	0.05	0.07	0.03	0.05	0.02	0.03	0.02	0.02
Yhteensä	0.28	0.49	0.12	0.22	0.07	0.13	0.04	0.07
<b>Metsäjänis</b>								
Ilma	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Vesi	0.0002	0.0005	0.0002	0.0005	0.0002	0.0005	0.0002	0.0005
Maaperä	3.99	7.43	1.59	2.98	0.81	1.56	0.35	0.65
Kasvi	0.12	0.22	0.05	0.10	0.04	0.07	0.02	0.05
Yhteensä	4.11	7.64	1.64	3.08	0.85	1.64	0.38	0.70
<b>Päästäinen</b>								
Ilma	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Vesi	0.0004	0.0008	0.0004	0.0008	0.0004	0.0008	0.0004	0.0008
Maaperä	5.32	9.91	2.12	3.98	1.08	2.09	0.47	0.87
Saalis- piennisäkäs	0.88	0.97	0.78	0.86	0.70	0.79	0.61	0.69
Yhteensä	6.21	10.88	2.90	4.84	1.78	2.87	1.08	1.55
<b>Metsähiiri</b>								
Ilma	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Vesi	0.0004	0.0008	0.0004	0.0008	0.0004	0.0008	0.0004	0.0008
Maaperä	0.49	0.90	0.19	0.36	0.10	0.19	0.04	0.08
Kasvi	0.15	0.27	0.06	0.12	0.05	0.09	0.03	0.06
Liero	0.25	0.27	0.22	0.24	0.20	0.22	0.17	0.19
Yhteensä	0.88	1.44	0.47	0.73	0.34	0.50	0.24	0.34
<b>Talitiainen</b>								
Ilma	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Vesi	0.0006	0.0011	0.0006	0.0011	0.0006	0.0011	0.0006	0.0011
Maaperä	2.53	4.72	1.01	1.89	0.52	0.99	0.22	0.41
Yhteensä	2.54	4.72	1.01	1.89	0.52	0.99	0.23	0.41



## Maaperän riskien luonnehdinta

Harjavallan kohteessa maaperän kokonaiskupari- ja nikkelpitoisuus suhteutettiin maan metallipitoisuuden alempaan ja ylempään ohjearvoon (Reinikainen 2007), mistä saatiin eräs vaaraosamäärä arvio, HQ (Taulukko 25.9). Maaperäeliöiden vaaraosamäärä laskettiin altistumislähteen metallipitoisuuden ja annos-vasteen avulla (Taulukot 25.10-25.14). Riskien luonnehdinnan menetelmät on kuvattu tarkemmin Menettelytapa-osiossa Ekologisten riskien luonnehdinta sivulla.

Maaperän metallipitoisuuksien ja ohjearvojen suhde pieneni etäännyttäessä tehdasalueelta. Humuksen keskimääräiset kokonaiskupari- ja nikkelpitoisuudet ylittivät maaperän ylimmän ohjearvon (200 mg Cu/kg ja 150 mg Ni/kg) tutkimusvyöhykkeillä I ja II. Vyöhykkeellä 3 maan ylempi ohjearvo ylittyi metallien maksimipitoisuuksilla ja kuparin osalta myös vyöhykkeellä 4. Mineraalimaassa kupari ja nikkelpitoisuudet eivät ylittäneet maan ylintä ohjearvoa Harjavallan tutkimusvyöhykkeillä. Ainoastaan kuparin maksimipitoisuus vyöhykkeellä I ylitti alimman ohjearvon (Taulukko 25.9).

**Taulukko 25.9** Pintamaan kupari- ja nikkelpitoisuus (keskiarvo ja maksimiarvo) suhteutettuna maaperän ohjearvoihin (HQ). Pitoisuus maaperässä ylittää ohjearvon, kun suhdeluku > 1.

		Alempi ohjearvo				Ylempi ohjearvo			
		Vyöhyke 1	Vyöhyke 2	Vyöhyke 3	Vyöhyke 4	Vyöhyke 1	Vyöhyke 2	Vyöhyke 3	Vyöhyke 4
<b>Humus</b>	Keskiarvo	23.07	6.41	2.70	1.02	17.31	4.80	0.22	0.76
	Maksimi	39.60	15.00	5.24	2.48	29.70	11.72	3.93	1.86
<b>Nikkeli</b>	Keskiarvo	3.95	1.82	0.93	0.39	2.63	1.21	0.62	0.26
	Maksimi	6.26	4.31	1.91	0.76	4.17	2.87	1.27	0.50
<b>Mineraali- maa</b>									
<b>Kupari</b>	Keskiarvo	0.79	0.03	0.10	0.06	0.59	0.02	0.07	0.04
	Maksimi	2.40	0.07	0.27	0.19	1.50	0.04	0.16	0.11
<b>Nikkeli</b>	Keskiarvo	0.16	0.03	0.14	0.10	0.13	0.02	0.09	0.06
	Maksimi	0.54	0.06	0.42	0.34	0.23	0.02	0.18	0.14

- Alempi/ylempi (teollisuusalue) ohjearvo mg/kg
- Cu 150/200
- Ni 100/150

## Mikrobit

Humuksen kokonaiskupari- ja nikkelpitoisuudet ylittivät mikrobiprosessien haitattoman pitoisuuden kaikilla tutkimusvyöhykkeillä (Taulukot 25.10 ja 25.11). Mineraalimaassa ainoastaan vyöhykkeellä I sekä yhden vasteen osalta myös vyöhykkeellä 3 kuparipitoisuus ylitti haitattoman pitoisuuden (Taulukko 25.10). Mineraalimaan nikkelpitoisuus ei ylittänyt haitatonta pitoisuutta (Taulukko 25.11).

**Taulukko 25.10** Humuksen ja mineraalimaan kokonaiskuparipitoisuus (keskiarvo ja maksimi) suhteutettuna mikrobiprosessien haitattomaan pitoisuuteen (HQ) Harjavallan tutkimusvyöhykkeillä I-IV

	<b>Humus</b>		<b>Mineraalimaa</b>	
<b>Vyöhyke 1</b>	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi
Hiilen mineralisaatio	288,4	495,0	10,0	25,0
Typen mineralisaatio	34,6	59,4	1,2	3,0
Nitrifikaatio	138,4	237,6	4,8	12,0
Ammonifikaatio	3,5	5,9	0,1	0,3
<b>Vyöhyke 2</b>				
Hiilen mineralisaatio	80,2	187,5	0,4	0,7
Typen mineralisaatio	9,6	22,5	0,0	0,1
Nitrifikaatio	38,5	90,0	0,2	0,3
Ammonifikaatio	1,0	2,3	0,0	0,0
<b>Vyöhyke 3</b>				
Hiilen mineralisaatio	33,8	65,5	1,3	2,8
Typen mineralisaatio	4,1	7,9	0,2	0,3
Nitrifikaatio	16,2	31,4	0,6	1,3
Ammonifikaatio	0,4	0,8	0,0	0,0
<b>Vyöhyke 4</b>				
Hiilen mineralisaatio	12,8	31,1	0,8	1,9
Typen mineralisaatio	1,5	3,4	0,1	0,2
Nitrifikaatio	6,1	14,9	0,4	0,9
Ammonifikaatio	0,2	0,4	0,0	0,0

- NOEC Cu (mg/kg)
- N-mineralisaatio (100); nitrifikaatio (25); maahengitys (12); ammonifikaatio (1000)

**Taulukko 25.11** Humuksen ja mineraalimaan kokonaisnikkelipitoisuus (keskiarvo ja maksimi) suhteutettuna mikrobiprosessien haitattomaan pitoisuuteen (HQ) Harjavallan tutkimusvyöhykkeillä I-IV

	<b>Humus</b>		<b>Mineraalimaa</b>	
<b>Vyöhyke 1</b>	<b>Keskiarvo</b>	<b>Maksimi</b>	<b>Keskiarvo</b>	<b>Maksimi</b>
Hiilen mineralisaatio	18,0	28,5	0,7	1,6
Typen mineralisaatio	19,8	31,3	0,8	1,8
Nitrifikaatio	3,6	5,6	0,1	0,3
<b>Vyöhyke 2</b>				
Hiilen mineralisaatio	8,3	19,6	0,1	0,2
Typen mineralisaatio	9,1	21,6	0,1	0,2
Nitrifikaatio	1,6	3,9	0,0	0,0
<b>Vyöhyke 3</b>				
Hiilen mineralisaatio	4,3	8,7	0,7	1,3
Typen mineralisaatio	4,7	9,6	0,7	1,4
Nitrifikaatio	0,8	1,7	0,1	0,2
<b>Vyöhyke 4</b>				
Hiilen mineralisaatio	1,8	3,5	0,5	1,0
Typen mineralisaatio	2,0	3,8	0,5	1,1
Nitrifikaatio	0,4	0,7	0,1	0,2

- NOEC Ni (mg/kg)
- N-mineralisaatio (28); nirtifikaatio (114); maahengitys (38)

## Maaperäeläimet

Humuksen kokonaiskupari- ja nikkelpitoisuudet ylittivät lieroille haitattoman pitoisuuden kaikilla vyöhykkeillä. Mineraalimaassa kuparipitoisuus ylitti haitattoman pitoisuuden ainoastaan vyöhykkeellä yksi. Mineraalimaan nikkelpitoisuus jäi alle haitattoman pitoisuuden kaikilla vyöhykkeillä (Taulukko 25.12).

**Taulukko 25.12** Humuksen ja mineraalimaan kokonaiskupari- ja nikkelpitoisuus (keskiarvo ja maksimi) suhteutettuna lierojen haitattomaan pitoisuuteen (HQ) Harjavallan tutkimusvyöhykkeillä I-IV. NOEC 53.8 mg Cu/kg, NOEC 47.6 mg Ni/kg.

	Humus		Mineraalimaa	
	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi
<b>Kupari</b>				
Vyöhyke 1	71,8	123,2	2,5	6,2
Vyöhyke 2	20,0	46,7	0,1	0,2
Vyöhyke 3	8,4	16,3	0,3	0,7
Vyöhyke 4	3,2	7,7	0,2	0,5
<b>Nikkeli</b>				
Vyöhyke 1	8,3	13,2	0,3	0,7
Vyöhyke 2	3,8	9,1	0,1	0,1
Vyöhyke 3	2,0	4,0	0,3	0,6
Vyöhyke 4	0,8	1,6	0,2	0,5

## Kasvit

Humuksen kokonaiskupari- ja nikkelpitoisuus ylitti kasvien haitattoman pitoisuuden kaikilla vyöhykkeillä (HQ > 1). Mineraalimaan kuparipitoisuus ylitti haitattoman pitoisuuden ainoastaan vyöhykkeellä yksi. Nikkelpitoisuus mineraalimaassa jäi alle haitattoman pitoisuuden kaikilla vyöhykkeillä.

**Taulukko 25.13** Humuksen ja mineraalimaan kokonaiskupari- ja nikkelpitoisuus (keskiarvo ja maksimi) suhteutettuna kasvien haitattomaan pitoisuuteen (HQ) Harjavallan tutkimusvyöhykkeillä I-IV. NOEC 30 mg Cu/kg, NOEC 160 mg Ni/kg.

	Humus		Mineraalimaa	
	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi
<b>Kupari</b>				
Vyöhyke 1	88.20	198.00	3.99	10.00
Vyöhyke 2	32.06	75.00	0.15	0.29
Vyöhyke 3	13.52	26.20	0.50	1.12
Vyöhyke 4	5.11	12.43	0.30	0.78
<b>Nikkeli</b>				
Vyöhyke 1	4.89	9.94	0.25	0.56
Vyöhyke 2	2.89	6.84	0.04	0.06
Vyöhyke 3	1.49	3.03	0.23	0.44
Vyöhyke 4	0.63	1.21	0.16	0.35

## Lajit

Taulukoissa 25.14-25.17 on esitetty lajijakauman (SSD) mukaan tehty alustava riskinarvioinnin tulos humuksen kuparille ja nikkelimille ekotoksisuusriskin laskentaohjelmalla (Euras). Laskentaohjelma huomioi kuparin ja nikkelin biosaatavuuteen vaikuttavat maaperän ominaisuudet. Metallien biosaatavuuden arvioinnissa käytettiin lähtötietona metallipitoisuuden lisäksi jollain maaperän kationinvaihtokapasiteettia (CEC) (taulukot 25.14 ja 25.15) tai pH:ta, orgaanisen aineksen (%) ja saveksen määrää (%) (taulukot 25.16 ja 25.17).

Maaperän kationinvaihtokapasiteetilla laskettuna metallit esiintyvät Harjavallassa biosaatavammissa muodossa kuin, jos huomioidaan pH, OM% ja saveksen määrä ilman maaperän CEC-tietoja. Humuksen kuparipitoisuus ylitti lajien haitattoman pitoisuuden kaikilla Harjavallan tutkimusvyöhykkeillä lukuunottamatta tausta-aluetta (vyöhyke V) kummallakin laskentatavalla tarkasteltuna (taulukot 25.14-25.15). Myös humuksen Ni -pitoisuus ylitti lajien haitattoman pitoisuuden kaikilla vyöhykkeillä, kun laskennassa käytettiin maaperän kationinvaihtokapasiteettia (taulukko 25.16). Maaperän pH:lla, OM%:lla ja saveksen määrällä laskettuna haitaton pitoisuus ylittyi tehtaan lähivyöhykkeillä I ja II (taulukko 25.17).

**Taulukko 25.14** Humuksen keskimääräiselle kokonais- ja taustapitoisuudella (21.1 mg/kg) korjatulle Cu-pitoisuudelle arvioitu lajien haitaton pitoisuus (PNEC<sub>tot</sub> ja PNEC<sub>add</sub>) ja vaaraosamäärä (HQ<sub>tot</sub> ja HQ<sub>add</sub>). Maaperän ekotoksisuuden laskentaohjelmassa (Euras) tulosten laskennassa on käytetty humuksen kationinvaihtokapasiteettia (CEC).

	CEC (cmolc/kg)	PNEC tot (mg/kg)	PNEC add (mg/kg)	HQ tot	HQ add
Vyöhyke 1	11.10	64.4	46.2	66.00	91.60
Vyöhyke 2	11.90	66.4	47.5	12.42	16.89
Vyöhyke 3	17.00	76.4	54.1	4.49	5.95
Vyöhyke 4	14.50	67.9	48.1	1.94	2.31
Vyöhyke 5	23.20	86.7	61.3	0.24	0.00

**Taulukko 25.15** Humuksen keskimääräiselle kokonais- ja taustapitoisuudella (21.1 mg/kg) korjatulle Cu-pitoisuudelle arvioitu lajien haitaton pitoisuus (PNEC<sub>tot</sub> ja PNEC<sub>add</sub>) ja vaaraosamäärä (HQ<sub>tot</sub> ja HQ<sub>add</sub>). Maaperän ekotoksisuuden laskentaohjelmassa (Euras) tulosten laskennassa on käytetty humuksen pH:ta, orgaanisen aineksen määrää (OM%) ja saveksen määrää (%)

	pH	OM %	Savi %	PNEC tot (mg/kg)	PNEC add (mg/kg)	HQ tot	HQ add
Vyöhyke 1	3.80	56.40	0.5	121.6	87.1	34.96	48.56
Vyöhyke 2	3.75	56.40	0.5	120.0	85.9	6.87	9.35
Vyöhyke 3	3.13	76.90	0.5	121.2	85.8	2.83	3.75
Vyöhyke 4	2.98	74.82	0.5	112.5	79.5	1.17	1.40
Vyöhyke 5	3.07	68.62	0.5	109.9	77.8	0.19	0.00

**Taulukko 25.16** Humuksen keskimääräiselle kokonais- ja taustapitoisuudella (12.5 mg/kg) korjatulle Ni-pitoisuudelle arvioitu lajien haitaton pitoisuus (PNEC<sub>tot</sub> ja PNEC<sub>add</sub>) ja vaaraosamäärä (HQ<sub>tot</sub> ja HQ<sub>add</sub>). Maaperän ekotoksisuuden laskentaohjelmassa tulosten laskennassa on käytetty humuksen kationivaihtokapasiteettia (CEC)

	CEC (cmolc/kg)	PNEC tot (mg/kg)	PNEC add (mg/kg)	HQ <sub>tot</sub>	HQ <sub>add</sub>
Vyöhyke 1	11.1	26.5	18.2	18.66	26.55
Vyöhyke 2	11.9	28.7	19.7	6.04	8.19
Vyöhyke 3	17	43.1	29.4	2.04	2.57
Vyöhyke 4	14.5	36	24.6	1.08	1.07
Vyöhyke 5	23.2	61.2	41.6	0.2	0

**Taulukko 25.17** Humuksen keskimääräiselle kokonais- ja taustapitoisuudella (12.5 mg/kg) korjatulle Ni-pitoisuudelle arvioitu lajien haitaton pitoisuus (PNEC<sub>tot</sub> ja PNEC<sub>add</sub>) ja vaaraosamäärä (HQ<sub>tot</sub> ja HQ<sub>add</sub>). Maaperän ekotoksisuuden laskentaohjelmassa tulosten laskennassa on käytetty humuksen pH:ta, orgaanisen aineksen määrää (OM%) ja saveksen määrää (%)

	pH	OM %	Savi %	PNEC tot (mg/kg)	PNEC add (mg/kg)	HQ <sub>tot</sub>	HQ <sub>add</sub>
Vyöhyke 1	3.8	56.4	0.5	126.6	85.3	3.91	5.65
Vyöhyke 2	3.75	56.4	0.5	123.9	83.6	1.4	1.93
Vyöhyke 3	3.13	76.9	0.5	128.9	86.9	0.68	0.87
Vyöhyke 4	2.98	74.82	0.5	114.5	77.2	0.34	0.34
Vyöhyke 5	3.07	68.62	0.5	109.8	74.1	0.11	0

## Vesiympäristön riskien luonnehdinta

### Sedimentin pohjaeläimet

Harjavallan alueen sedimentin keskimääräiset kokonaiskupari- ja nikkelpitoisuudet ylittävät ylimmän ruoppaus- ja läjitysohjearvon eli pilaantuneen ruoppausmassan pitoisuuden (90 mg Cu/kg ja 60 mg Ni/kg) (YM, 2004) patoaltaassa ja padon alapuolella (taulukko 25.18).

Kuparin pitkäaikaisvaikutuksista pohjaeläimiin on hyvin vähän tutkittua tietoa. Romana ym. (2007) ovat testanneet sedimentin kuparin pitkäaikaisvaikutusta viidellä pohjaeläimellä. Testin mukaan kuparin ennustettu haitaton pitoisuus (PNEC) on 9.4 - 47.1 (tilastollisesti ekstrapoloitu PNEC saadaan jakamalla HC5 arviointikertoimilla 1 ja 5). Tätä haitatonta pitoisuutta käytettiin kertoimella 1 Kokemäenjoen sedimentin kuparipitoisuuden haitallisuuden arvioinnissa. Sedimentin nikkelpitoisuudelle ei ollut saatavilla pohjaeläinten haitatonta pitoisuutta.

Keskimääräisellä kokonaiskuparipitoisuudella pohjaeläinten haitaton pitoisuus ylittyi (taulukko 25.19). Tosin Harjavallassa SEM/AVS -suhde pohjasedimentissä oli <1 ja [SEM]-[AVS] <0, joiden mukaan sedimentin metallit eivät todennäköisesti ole haitallisessa muodossa pohjaeläimille (ks. myös Pintaveden ja sedimentin kuormitus Harjavallassa). Orgaanisen hiilen määrä ja sedimentin

koostumus vaikuttavat myös metallien saatavuuteen ja vaihtelevat kohdekohtaisesti, joten SEM/AVS ei välttämättä yksin kuvaa eliöiden metallialtistumista.

**Taulukko 25.18** Sedimentin keskimääräinen kokonaiskupari- ja nikkelpitoisuus (keskiarvo ja maksimi) suhteutettuna sedimentin metallien ruoppaus- ja läjitysohjearvoihin. Pitoisuus sedimentissä ylittää ohjearvon, kun suhdeluku > 1.

	<b>Patoallas</b>	<b>Padon alaosa</b>
<b>Cu</b>		
Keskiarvo	4.5	1.5
Maksimi	13.0	3.2
<b>Ni</b>		
Keskiarvo	3.7	3.7
Maksimi	10.7	10.7

- Ruoppaus- ja läjitysohjearvot, alempi/ylempi
- Cu 50/90 mg Cu/kg
- Ni 45/60 mg Ni/kg

**Taulukko 25.19** Sedimentin keskimääräinen kokonaiskuparipitoisuus suhteessa pohjaeläinten haitattomaan pitoisuuteen, vaaraosamäärä HQ

	<b>Patoallas</b>	<b>Padon alaosa</b>
Keskiarvo	8.6	2.9
Maksimi	24.8	6.2

- PNEC 47.1 mg Cu/kg

## Vesieliöt

Kokemäenjoen keskimääräinen pintaveden kokonaiskupari- ja nikkelpitoisuus ei keskimäärin ylittänyt vesieliöiden haitatonta pitoisuutta (taulukko 25.20). Kaloilla veden maksimikuparipitoisuuksilla haitaton pitoisuus mahdollisesti ylittyy. Veden metallien liukoista pitoisuutta ei ollut saatavilla vaan näytteet olivat suodattamattomia. Todellisen altistumisen arviointi vaatii biosaatavuuden testaamista.

**Taulukko 25.20** Pintaveden keskimääräinen kupari- ja nikkelpitoisuus suhteessa kalan, vesikirpun ja levien haittamaan pitoisuuteen, vaaraosamäärä HQ

<b>Cu</b>	<b>Kala</b>	<b>Vesikirppu</b>	<b>Levät</b>
Keskiarvo	0.55	nr	0.02
Maksimi	1.16	nr	0.04
<b>Ni</b>			
Keskiarvo	0.01	0.06	0.10
Maksimi	0.01	0.12	0.21

- NOEC Cu ( $\mu\text{g/L}$ ): kala (6.2), levät (180)
- NOEC Ni ( $\mu\text{g/L}$ ): kala (466), vesikirppu (41.7), levät (25.3)
- nr, ei raportoitu

## **Nisäkkäiden ja lintujen riskien luonnehdinta**

Nisäkkäillä kuparin haitaton pitoisuus ylittyi keskimäärin ainoastaan vyöhykkeellä I (taulukko 25.21). Altistumiselle alttiimpia olivat kuormittuneella alueella maaperäeläimiä syövät piennisäkkäät tai kasvinsyöjät. Linnut ovat mahdollisesti nisäkkäitä alttiimpia kuparille. Keskimäärin linnuilla haitaton pitoisuus ylittyi vyöhykkeelle II asti ja kuparin maksimipitoisuudella vyöhykkeelle III. Nisäkkäiden ja lintujen keskimääräinen päivittäinen nikkelin saanti Harjavallan tutkimusvyöhykkeillä ei ylittänyt eläimille haitatonta pitoisuutta.



**Taulukko 25.21** Nisäkkäiden ja lintujen päivittäisen kuparin ja nikkelin saannin (mg/kg/d) suhde metallien haitattomaan pitoisuuteen (HQ)

	Kupari, HQ		Nikkeli, HQ	
	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi
<b>Vyöhyke I</b>				
Kettu	0.41	0.69	0.01	0.02
Metsäjänis	3.16	6.27	0.14	0.26
Päästäinen	1.99	3.51	0.07	0.12
Metsähiiri	0.37	0.59	0.65	1.07
Talitiainen	5.27	10.47	0.24	0.44
<b>Vyöhyke II</b>				
Kettu	0.17	0.25	0.01	0.01
Metsäjänis	0.71	1.46	0.06	0.10
Päästäinen	0.70	1.14	0.03	0.06
Metsähiiri	0.16	0.23	0.35	0.54
Talitiainen	1.18	2.44	0.09	0.18
<b>Vyöhyke III</b>				
Kettu	0.12	0.16	0.00	0.01
Metsäjänis	0.31	0.62	0.03	0.06
Päästäinen	0.44	0.65	0.02	0.03
Metsähiiri	0.11	0.15	0.25	0.37
Talitiainen	0.51	1.03	0.05	0.09
<b>Vyöhyke IV</b>				
Kettu	0.08	0.11	0.00	0.00
Metsäjänis	0.12	0.26	0.01	0.02
Päästäinen	0.27	0.40	0.01	0.02
Metsähiiri	0.08	0.11	0.18	0.25
Talitiainen	0.20	0.42	0.02	0.04

## Yhteenveto

Alustavassa ekologisessa vaaran arvioinnissa tutkittiin eliöstön ympäristöperäistä metallialtistumista ja vaikutuksia Harjavallan tehdasalueen ulkopuolella tutkimusvyöhykkeillä, jotka perustuivat maaperän pitoisuusgradientteihin (vyöhykkeet I-IV). Kullekin vyöhykkeelle arvioitiin eliöiden altistuminen ja verrattiin maaperän pitoisuuksia maan ohjearvoihin. Maaperä- sekä vesieliöille metallialtistuminen arvioitiin olevan suoraan maaperän, veden ja sedimentin kokonaismetallipitoisuus. Ravintoketjun ylemmissä osissa, piennisäkkäillä ja linnuilla, altistuminen mallinnettiin kirjallisuudesta saatujen mallien ja pitoisuustietojen avulla. Eliöiden vaaraosamäärä laskettiin kirjallisuuden haitattomista pitoisuustiedoista.

Humuksen kokonaiskupari- ja nikkelpitoisuudet ylittivät maan ohjearvot kaikilla vyöhykkeillä. Mineraalimaan metallipitoisuudet jäivät alle ohjearvojen. Humuksen metallipitoisuudet ylittivät

myös maaperäaltistujien kuten mikrobien, maaperäeliöiden ja kasvien, haitattoman pitoisuuden rajan. Mineraalimaan osalta kuparipitoisuudet ja vaaraosamäärä ylittivät haitattoman rajan ainoastaan tehdasaluetta lähimmällä vyöhykkeellä yksi.

Eliöstön vaaraosamäärä tuloksia tukevat alueella tehdyt havainnot muutoksista kasvipopulaatioissa ja näkyvissä oireissa. Kasvillisuus on niukkaa ja herkimvät lajit puuttuvat kokonaan ensimmäiseltä vyöhykkeeltä. Kasvillisuuden monimuotoisuus kasvaa etäisyyden kasvaessa tehdasalueelta.

Kuparipitoisuuksien mahdollinen haitallisuus piennisäkkäisiin ja lintuhin rajoittui ensimmäiselle vyöhykkeelle ja osin toiselle vyöhykkeelle. Piennisäkkäiden ja lintujen nikkelin saanti tutkimusvyöhykkeillä ei ylittänyt lajeille haitatonta pitoisuutta. Piennisäkkäiden vaaran arviointi sisältää epävarmuuksia etenkin altistumisen arvioinnissa, jossa saaliseläinten ja ravintokasvien metallipitoisuudet eivät aina perustu mitattuun tietoon vaan laskennallisiin arvioihin. Myös altistumisen vertailuun soveltuvia piennisäkkäiden haitattoman pitoisuuden annos-vasteita on vähän saatavilla.

Kuparin ja nikkelin vaaraosamäärä sedimentissä ylittyi sekä Kokemäenjoen patoaltaassa että padon alaosassa. Sedimentin metallivaikutuksia eliöstöihin on tutkittu hyvin vähän. Sedimentin liukoisten metallien määrittystä ja sedimenttieliöiden annos-vaste pitoisuuksien testausta tulisi edelleen kehittää luotettavan riskinarvioinnin kehittämiseksi. SEM-AVS menetelmän soveltuvuutta Suomen oloihin tulisi myös tutkia enemmän. Pintaveden keskimääräiset kokonaismetallipitoisuudet eivät ylittäneet kalojen, vesikirppujen tai levien haitatonta pitoisuutta. Vedessä metallipitoisuus laimenee nopeasti ja siten vaikutukset jäävät pieniksi.

## **Kirjallisuus**

Ambrose, A. M., P. S. Larson, J. F. Borzelleca, and G. R. Hennigar, Jr. 1976. Long-term toxicologic assessment of nickel in rats and dogs. *J. Food Sci. Tech.* 13: 181-187.

Bassuny, S. M. 1991. the effect of copper sulfate supplement on rabbit performance under egyptian conditions. *Journal of Applied Rabbit Research.* 14(2): 93-97. Ref ID: 2020

Beck T. 1981. Untersuchungen über die toxische Wirkung der in Siedlungsabfällen häufigen Schwermetalle auf die Bodenmikroflora. *Z Pflanzenernaehr Bodenkd* 144:613-627

Berman, E. and Rehnberg, B. 1983. Fetotoxic Effects of Nickel in Drinking Water in Mice. EPA-600/1-83-007. Ref ID: 19064

Besser, J.M., F.J. Dwyer, C.G. Ingersoll, and N. Wang. 2001. Early Life-Stage Toxicity of Copper to Endangered and Surrogate Fish Species. EPA/600/R-01/051, U.S.EPA, Washington, DC :22 p.

Brix, K.V., J. Keithly, D.K. DeForest, and J. Laughlin. 2004. Acute and Chronic Toxicity of Nickel to Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ.Toxicol.Chem.* 23(9):2221-2228.

Brun L., Corff J., Maillet J. 2003. Effects of elevated soil copper on phenology, growth and reproduction of five ruderal plant species. *Environmental Pollution* 122(3):361-368.

Buckley, J.A. 1994. The Bioavailability of Copper in Wastewater to Lemna minor with Biological and Electrochemical Measures of Complexation. *Water Res.* 28(12):2457-2467.

Cain, B. W. and E. A. Pafford. 1981. Effects of dietary nickel on survival and growth of Mallard ducklings. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* 10: 737-745.

Chao, M.R., and C.Y. Chen. 2000. No-Observed-Effect Concentrations in Batch and Continuous Algal Toxicity Tests. *Environ.Toxicol.Chem.* 19(6):1589-1596.

Chernoff, N., and R. J. Kavlock. 1982. An in vivo teratology screen utilizing pregnant mice. *J. Toxicol. Environ. Health* 10: 541-550.

De Haan, S. et al. 1985. Acceptable Levels of Heavy Metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in Soils, Depending on Their Clay and Humus Content and Cation-Exchange Capacity Rapport nr. 9-85, Instituut voor Bodemvruchtbaarheid (Institute for Soil Fertility), Haren, The Netherlands

Deleebeck 2005 Ni RAR

Dodds-Smith, M. E., Johnson, M. S., and Thompson, D. J. 1992. trace metal accumulation by the shrew *Sorex araneus*. i. total body burden, growth, and mortality. *Ecotoxicol Environ Saf.* 24(1): 102-117. Ref ID: 440.

Eeva, T. & Lehtikoinen, E. 1998. Local survival rates of the pied flycatchers (*Ficedula hypoleuca*) and the great tits (*Parus major*) in an air pollution gradient. *Ecoscience* 5: 46-50.

Eeva T, Lehtikoinen E, Sunell C. 1998. The quality of pied flycatcher (*Ficedula hypoleuca*) and great tit (*Parus major*) females in an air pollution gradient. *Ann. Zool. Fenn.* 1997;34:61-71.

Haimi, J. & Mätäsniemi, L. 2002. Soil decomposer animal community in heavy-metal contaminated coniferous forest. - *European Journal of Soil Biology* 38: 131-136.

Hakila R. 2000. Satakunnan luonnonsuojeluselvytys 1995-1998. Osaraportti II: Luontokartoitusaineisto. Satakuntaliitto. sarja A:249. [3] (<http://www.pori.fi/kirjasto/satakuntaliitto/a249.htm>)

Halstead, R. L., Finn, B. J. and MacLean, A. J. 1969. Extractability of nickel added to soils and its concentration in plants. *Canadian Journal of Soil Science*, 49, 335-342.

Hebert, C. D. 1993. NTP Technical Report on Toxicity Studies of Cupric Sulfate (Cas No. 7758-99-8) Administered in Drinking Water and Feed to F344/n Rats and B6C3F1 Mice. Ref ID: 2126

Hugget D., Schlenk D., Griffin B. 2001. Toxicity of copper in an oxic stream sediment receiving aquaculture effluent. *Chemosphere* 44 (3):361-367.

Kiikkilä O. 2003. Heavy-metal pollution and remediation of forest soil around the Harjavalta Cu-Ni smelter, in SW Finland. *Silva Fennica* 37(3): 399-415.

King, J. O. 1975. the feeding of copper sulphate to ducklings. *Br Poult Sci.* 16(4): 409-11. Ref ID: 2177

Klaine & Knuteson 2003 Ni RAR

Ma, W.-C. 1982. The influence of soil properties and worm-related factors on the concentration of heavy metal in earthworms, *Pedobiologia* 24: 109-119.

Ma, W.-C. 1984. Sublethal toxic effects of copper on growth, reproduction and litter breakdown activity in the earthworm *Lumbricus rubellus*, with observations on the influence of temperature and soil pH, *Environmental Pollution Series a-Ecological and Biological* 33: 207-219.

Muller S. Huggett D., Rodgers J. 2001. Effects of copper sulfate on *Typha latifolia* seed germination and early seedling growth in aqueous and sediment exposures. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 40(2): 192-197

Munzinger 1994 Ni RAR

Pandey Ratna and Singh, S. P(A). 1999. studies on testicular enzymes with abnormal sperm in nickel exposed mice. *Biological Memoirs* 25(1): 9-11. Ref ID: 19522

Premi, P.R. and Cornfield, A.H. 1969. Effects of addition of copper, manganese, zinc and chromium compounds on ammonification and nitrification during incubation of soil, *Plant and Soil* 345-352.

Quraishi, M.S.I. and Cornfield, A.H. 1973. Incubation study of nitrogen mineralisation and nitrification in relation to soil pH and level of copper(II) addition, *Environmental Pollution* 159-163. EU RAR

Rothamsted research 2004. - ICA/ECI research project on the 'development of a predictive model of bioavailability and toxicity of copper in soils'.

Rothamsted Research, 2005. NiPERA research project on the 'development of a predictive model of bioavailability and toxicity of Nickel in soils:Plant toxicity'.

Lukkari T., Taavitsainen M., Väisänen A., Haimi J. 2004. Effects of heavy metals on earthworms along contamination gradients in organic rich soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 59: 340-348.

Munzinger, A. 1994 The influence of nickel on population dynamics and on some demographic parameters of *Daphnia magna*. *Hydrobiologia*, 277: 107-120.

Reinikainen J. 2007 Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittäminen. Suomen ympäristökeskus s. 164.

Romana YE, De Schampelaere KAC, Nguyena LTH, Janssen CR. 2007. Chronic toxicity of copper to five benthic invertebrates in laboratory-formulated sediment: Sensitivity comparison and preliminary risk assessment. *Science of The Total Environment* 387, 128-140

Salemaa, M. & Vanha-Majamaa, I. 1998. Metsäkasvillisuus raskasmetallien saastuttamassa ympäristössä. Julkaisussa: Mätkönen, E. (toim.). Ympäristömuutos ja metsien kunto. Metsien terveydentilan tutkimusohjelman loppuraportti. Metsätutkimuslaitoksen tiedonantoja 691: 192-202.

Salemaa, M., Monni, S., Reinikainen, A., Uhlig, C. & Vanha-Majamaa, I. 1998. Metsäkasvillisuuden herkkyys raskasmetalleille. Sensivity of forest vegetation to heavy metals. *Ilmansuojelu* 2: 13-18.

Sample B., Suter II G. 1996. Toxicological Benchmarks for Wildlife: 1996 Revision ES/ER/MT-86/R3. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

Smolders, E. 2000. The effect of NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, elemental Ni and green NiO on nitrogen transformation in soil. Leuven, Belgium: KUL.

Svendsen, C. and Weeks, J.M. 1997b. Relevance and applicability of a simple earthworm biomarker of copper exposure .2. Validation and applicability under field conditions in a mesocosm experiment with *Lumbricus rubellus*, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 36: 80-88.

Tammiranta A. 2000. Selvitys Harjavallan maaperän saastuneisuudesta ja toimenpidetarpeiden arviointi. Suomen ympäristö 418, ympäristönsuojelu 87 s. ISBN 952-11-0740-5.

University of Ghent 2004. ICA/ECI research project on the ‘development of a predictive model of bioavailability and toxicity of copper in soils’.

University of Ghent/Euras 2005. NiPERA research project on the ‘Bioavailability and ageing of Nickel in soils: invertebrate toxicity testing’.

University of Leuven 2004. ICA/ECI research project on the ‘development of a predictive model of bioavailability and toxicity of copper in soils’. EU RAR

University of Leuven 2005. NiPERA research project on the ‘development of a predictive model of bioavailability and toxicity of Nickel in soils: microbial toxicity’.

Van Vleet, J. F., Boon, G. D., and Ferrans, V. J. 1981. induction of lesions of selenium-vitamin e efficiency in ducklings fed silver, copper, cobalt, tellurium, cadmium, or zinc: protection by selenium or vitamin e supplements. *Am J Vet Res.* 42(7): 1206-1217. Ref ID: 80

Wood, E. C. and Worden A. N. 1973. the influence of dietary copper concentration on hepatic copper in the duckling and the chick. *J. Sci. Food Agric.* 24: 167-174. Ref ID: 36216

Ympäristö.fi. Lounais-suomen ympäristökeskus. Päivitetty 12.12.2007. Luettu 23.6.2008. Saatavilla: [4] (<http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=12787&>)

Ympäristöministeriö 2004. Sedimentin ruoppaus- ja läjitysohje. Ympäristöopas 117. s. 121 [5] (<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=27093&lan=FI>)

## 26. Terveysperusteinen riskinarviointi

*Virpi Kollanus, Hannu Komulainen & Jouni T. Tuomisto, Kansanterveyslaitos*

### Johdanto

Harjavallan tapaustutkimuksen tavoittena oli selvittää ympäristön kupari-, nikkeli-, arseeni- ja kadmiumkuormituksesta koituvia terveysvaikutuksia teollisuuspuiston ulkopuolella. Nikkeli ja kupari olivat arvioinnin kohteena, koska Harjavallan teollisuuspuiston toiminnasta aiheutuvat päästöt ovat näiden osalta merkittäviä. Nikkeli on lisäksi mielenkiintoinen metalli potentiaalisen haitallisuutensa vuoksi. Arseenin ja kadmiumin päästöt tehtailta ovat vähäisempiä. Haitallisuutensa vuoksi näiden metallien huomioiminen terveysriskejä arvioitaessa on kuitenkin perusteltua.

Terveysvaikutusten arvioimiseksi mallinnettiin metallien keskimääräinen päivittäinen saanti sekä aikuisten että lasten osalta. Lasten altistuminen laskettiin noin kolmen vuoden iässä, jolloin altistuminen elinympäristön haitta-aineille on usein käyttäytymisestä johtuen suhteellisesti suurta. Aikuisten ja lasten altistumistason perusteella arvioitiin edelleen metallien keskimääräinen päivittäinen saanti koko eliniän aikana. Altistumista mallinnettiin neljällä etäisyysvyöhykkeellä teollisuuspuistosta. Vyöhykejako on kuvattu kuvassa 24.1. Ensimmäiselle, suurimman altistumistason vyöhykkeelle sijoittuvat mm. Kalevan, Valtalan, Siltalan ja Merstolan asuinalueet. Altistumiselle vyöhykkeiden välillä saatiin laskennallisia eroja kuitenkin ainoastaan maaperän liittyvän suoran kontaktin osalta. Muille altistumisväliaineille (ilma, juomavesi, ravinto) ei voitu aineiston pohjalta määrittää vyöhykekohtaisia pitoisuuksia.

Suurteollisuuspuisto sijaitsee aivan Harjavallan keskustan tuntumassa, ja lähimmät asutusalueet sijoittuvat heti tehdasalueen viereen. Rakennuskanta Harjavallassa on pääasiallisesti pientaloja ja keskusta-alueella lisäksi pienkerrostaloja. Altistumisen arvioinnin lähtökohdaksi valittiin siten skenaario, jossa ihmiset asuvat pientaloissa, viljelevät kasviksia ja juureksia omassa puutarhassaan, kuluttavat paikallisia metsämarjoja sekä uivat Kokemäenjoessa. Asukkaiden oletettiin viettävän alueella koko elinikänsä. Elinympäristöstä aiheutuvan altistumisen lisäksi huomiottiin metallien taustasaanti ravinnosta. Arviointiin sisällytettyjä altistumisreittejä olivat siten:

- Ulko- ja sisäilman hengitys
- Juomaveden kulutus
- Paikallisten ravintokasvien kulutus (kasvikset, juurekset ja marjat)
- Maan tahaton nieleminen
- Pintaveden tahaton nieleminen
- Ihokontakti maan kanssa
- Ihokontakti talousveden kanssa
- Ihokontakti pintaveden kanssa
- Tausta-altistuminen ravinnon kautta

## Menetelmät

Altistumisen arvioinnissa ja terveystarkkailujen karakterisoinnissa käytetyt menetelmät on kuvattu yleisraportin luvussa 19. Tässä kappaleessa esitetään laskennassa käytetyt parametriarvot sekä keskeiset oletukset. Altistuminen mallinnettiin probabilistisesti Monte-Carlo simulaatiota käyttäen. Lähtöparametrien jakaumat kuvattiin mittausaineistojen, kirjallisuuden sekä asiantuntija-arvioiden pohjalta.

### Altistumlaskennassa käytetyt parametriarvot

Arvioinnissa sovelletut altistumisväliaineiden metallipitoisuudet sekä muut laskentaparametrit on esitetty taulukoissa 26.1 ja 26.2.

### *Altistuminen hengitysteiden kautta*

Ulkoilman metallipitoisuus perustuu Imatieteenlaitoksen ILSE-tietokannasta saatuihin Harjavallan mittaustietoihin vuosilta 2004–2006 (ks. kappale 24.5). Ilman metallipitoisuuksia on mitattu yhdessä pisteessä Torttilassa aivan teollisuusalueen tuntumassa. Mittaukset on tehty ainoastaan alkuainemetallien osalta, eikä ilmassa esiintyvien yhdisteiden koostumuksesta ole tutkittua tietoa. Metalleja on mitattu sekä PM10-hiukkasfraktiosta että kokonaisleijumasta (TSP). PM10 kokoluokkaa suurempien hengitettävien hiukkasten metallipitoisuus laskettiin näiden tietojen perusteella. Hiukkasten alueellista leviämistä ei mallinnettu, vaan Torttilan pitoisuuksien oletettiin kuvastavan ilmanlaatua koko tutkimusalueella. Todellisuudessa arvio edustanee kuitenkin parhaiten vyöhykkeellä 1 esiintyviä pitoisuuksia ja todennäköisesti jonkin verran yliarvioi pitoisuutta vyöhykkeillä 2-4.

Sisäilman metallipitoisuuksien oletettiin vastaavan ulkoilman laatua. Todellisuudessa ympäristöstä aiheutuviin sisäilmapitoisuuksiin vaikuttavat kuitenkin hiukkasten kulkeutuminen ja pidäytyminen sisätiloihin, joita puolestaan säätelevät monet erilaiset tekijät. Ulkoilman pitoisuuksien edustavuus sisäilman osalta on siten epävarmaa.

### *Altistuminen ruuansulatuskanavan kautta*

Juomaveden metallipitoisuus perustuu vesijohtovedestä ja yksityiskaivoista tehtyihin mittauksiin sekä oletuksiin vesilaitoksen ja kaivovettä käyttävien asukkaiden suhteellisista osuuksista. Kunnallisen vesijohtoveden pitoisuus määriteltiin Keski-Satakunnan terveydenhuollon kuntayhtymän Harjavallan hanavedestä vuosina 2006-2007 tekemien analyysien pohjalta. Kaivoveden metallipitoisuus perustuu vyöhykkeiden 1-3 osalta Outokummun vuosina 1984-1992 suorittamaan seurantatutkimukseen (ks. kappale 24.3). Kaikki seurannassa olleet kaivot sijoittuvat tutkimusalueen vyöhykkeille 1 tai 2. Vyöhykkeen 4 osalta pitoisuusarvio perustuu puolestaan Tuhat kaivoa – tutkimuksessa raportoituun rengaskaivoista määritettyihin pitoisuuksiin. Vyöhykkeillä 1-3 kunnallista vesijohtovettä käyttävien talouksien osuudeksi arvioitiin 97 % ja kaivovettä käyttävien 3 %. Arvio perustuu Harjavallassa vesilaitokseen liittyneiden asukkaiden määrään vuonna 1999 (Lapinlampi & Raassina (toim.) 2002). Vyöhykkeellä 4 eri vesilähteiden käyttäjäosuus oletettiin jakaantuvan tasaisesti (50% ja 50%). Juomaveden kulutus pohjautuu aikuisten osalta Finravinto 2002 –tutkimukseen ja lasten osalta Yhdysvaltain EPA:n (2002) esittämiin arvioihin.

Arvio paikallisten ravintokasvien metallipitoisuudesta perustuu vihannesten osalta lehtisalaatista ja juuresten osalta porkkanasta Harjavallan alueella vuonna 1983-84 tehtyihin määrittelyihin. Näytteet oli kerätty 0.5-7 km etäisyydeltä teollisuusalueesta, ja näistä pääosa alle 2 km etäisyydeltä. Marjojen metallipitoisuus on arvioitu Keski-Satakunnan terveydenhuollon kuntayhtymän vuosina 1994-2006 Harjavallassa tekemien herukatutkimusten sekä vuosina 1989 herukoista, karviaismarjoista ja mansikoista tehtyjen määrittelyjen perusteella. Ravintokasvien metallipitoisuutta ei voitu arvioida vyöhykekohtaisesti.

Vihannesten ja juuresten metallipitoisuuden arviointiin liittyy monia epävarmuustekijöitä. Ensinnäkin 80-luvulla tehtyjen tutkimusten edustavuus nykypäivän suhteen on epävarmaa. Maan pinnan yläpuolella kasvaviin vihanneksiin metallit kulkeutuvat sekä maaperästä imeytymällä että ilmalaskeuman mukana. Metallien ilmapäästöt tehtailta ovat 90-luvun alusta lähtien laskeneet huomattavasti, joten 80-luvun tutkimukset todennäköisesti tältä osin yliarvioivat vihanneksissa nykyisin esiintyviä pitoisuuksia, erityisesti kun huomioidaan, että lehtisalaatti kerää tehokkaasti ilmalaskeumaa. Juuresten metallipitoisuuteen vaikuttaa kasvin ominaisuuksien lisäksi ensisijaisesti maan metallipitoisuus. Pitoisuudet maaperässä muuttuvat hitaasti, joten arvion edustavuus on tältä kannalta katsottuna todennäköisesti varsin hyvä, erityisesti 90-luvulla radikaalisti vähentyneen laskeuman valossa. Toisaalta tulee huomioida, että koska näytteet oli kerätty 0.5-7 km etäisyydeltä teollisuuspuistosta, saattaa näistä laskettu keskiarvo jonkin verran aliarvioida kuormitusta aivan tehtaan läheisyydessä ja yliarvioida kaukaisemmilla alueilla havaittavia pitoisuuksia. Tutkimuksen raakadataa ei ollut saatavilla, joten vihannesten metallipitoisuuden vaihtelun kuvaamisessa sovellettu jakauma jouduttiin määrittämään aineistosta raportoitujen tunnuslukujen pohjalta. Arvioinnissa sovelletut jakaumat saattavat jonkin verran yliarvioida todellisia pitoisuuksia sekä keskimääräisen että worst case -tarkastelun osalta.

Paikallisten ravintokasvien kulutusarvio perustuu vihannesten ja juuresten osalta Finravinto 2002 -tutkimuksen aineistoon sekä oletukseen, että vuoden ajalle laskettuna keskimäärin 5 % päivittäisestä kulutuksesta tulee paikallisista lähteistä. Marjojen kulutus pohjautuu Finravinto 2002 – tutkimuksen arvioon hedelmien kokonaiskulutuksesta sekä oletukseen, että 16 % hedelmien kokonaiskulutuksesta on marjoja. Kulutusosuus perustuu Kasvitase 2005 –raportissa esitettyihin lukuihin. Marjojen päivittäisestä kulutuksesta paikallisten lähteiden osuuden oletettiin vaihtelevan tasaisesti välillä 0-100 %.

Pintamaan kokonaismetallipitoisuus perustuu kuparin, nikkelin ja kadmiumin osalta metsämaan humuskerroksesta 2000 -luvulla tehtyihin tutkimuksiin (Jussila 2003) sekä muutamiin kaupunkialueen orgaanisesta pintamaasta otettuihin näytteisiin (Karjalainen 2001) (ks. kappale 24.2). Metsämaan metallipitoisuuden edustavuus Harjavallan asuinalueiden maaperän suhteen on epävarmaa. Pitoisuuden soveltaminen johtaa kuitenkin todennäköisemmin asuinalueilla esiintyvän pitoisuuden yli- kuin aliarvioon, kun huomioidaan metsämaan humuksen suuri orgaanisen aineksen määrä sekä puuston metallilaskeumaa lisäävä vaikutus. Arseenipitoisuus voitiin arvioida ainoastaan vyöhykkeen 1 osalta. Arvio perustuu Torttilan teollisuusalueella vuonna 2001 tehtyihin tutkimuksiin. Myös arseenin kohdalla arvion edustavuus asuinalueiden osalta on siten epävarmaa. Teollisuusalueen maaperästä 0-0,5 metrin syvyydeltä tehdyt mittaukset kuitenkin todennäköisemmin yli- kuin aliarvioivat asuinalueilla esiintyviä pitoisuuksia. Päivittäin tahattomasti niellyn maa-aineksen määrä pohjautuu sekä aikuisten että lasten osalta USEPA:n dokumentteihin (USEPA 2002, USEPA 1997). Vuotuisten altistuspäivien määrä perustuu Ilmatieteenlaitoksen arvioon lumipeitteisen ajan pituudesta Harjavallan alueella.

Pintaveden metallipitoisuus arvioitiin ainoastaan kuparin ja nikkelin osalta (ks. kappale 24.4). Arvio perustuu Kokemäenjoesta Kuparinkylän kohdalla vuosina 2003-2007 tehtyihin mittauksiin. Vuotuisten uintipäivien ja uinnin yhteydessä tahattomasti niellyn veden määrä ovat oletusarvoja.



### *Altistuminen ihon kautta*

Pintamaan metallipitoisuuden osalta käytettiin samaa arviota kuin maaperän tahattoman nielemisen yhteydessä. Maaperän kiinnittymistä iholle kuvattiin Finley ym. (1994) esittämällä jakaumalla. Arvio maaperälle altistuvasta ihopinta-alasta perustuu oletukseen, että aikuisilla maaperän kanssa kosketuksiin tulee päivittäin keskimäärin 5 % (kädet) ja lapsilla 20 % (kädet sekä osa käsivarsista ja jaloista) ihon kokonaispinta-alasta. Metallien imeytyminen iholta perustuu HERAG –dokumenttiin (HERAG 2006) sekä EU:n riskinarviointeihin.

Talous- ja pintavesien metallipitoisuuden osalta käytettiin samoja pitoisuuksia kuin juomaveden kulutuksen ja uimaveden tahattoman nielemisen yhteydessä. Keskimääräinen päivittäinen peseytymisen ja uimisen kesto ovat oletusarvoja. Arvio altistuvasta ihopinta-alasta perustuu konservatiiviseen olettamukseen, että peseytyessä ja uudessa koko kehon on kosketuksissa veden kanssa. Ihon läpäisevyysvakiot eri metalleille ovat EPA:n suosittelemia arvoja (USEPA 2004).

**Taulukko 26.1** Metallipitoisuus eri altistumisväliaineissa

<b>Ulko/sisäilma, <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math> (C<sub>air</sub>)</b>	<b>Metalli</b>	<b>0.5 fraktiili</b>	<b>0.95 fraktiili</b>
PM10	Cu	0.118	0.128
	Ni	0.024	0.045
	As	0.018	0.025
	Cd	0.003	0.005
>PM10	Cu	0.028	0.107
	Ni	0.025	0.056
	As	0.002	0.005
	Cd	0.00005	0.0003
<b>Juomavesi, mg/l (C<sub>dw</sub>)</b>			
<b>Verkostovesi</b>			
	Cu	0.06	0.23
	Ni	0.001	0.001
	As	0.001	0.001
	Cd	0.00025	0.00025
<b>Kaivovesi</b>			
Vyöhyke 1-3	Cu	0.022	0.134
	Ni	0.013	0.061
	As	0.005	0.005
	Cd	0.001	0.004
Vyöhyke 4	Cu	0.005	0.05
	Ni	0.0007	0.02
	As	0.0001	0.001
	Cd	0.00002	0.0002

<b>Ravintokasvit, mg/kg mp (C_fp_loc)</b>			
Vihannekset	Cu	2.5	17.7
	Ni	0.7	4.2
	As	0.1	0.4
	Cd	0.2	0.5
Juurekset	Cu	0.9	1.5
	Ni	0.8	2.2
	As	0.0	0.1
	Cd	0.1	0.2
Marjat	Cu	1.9	8.0
	Ni	0.8	6.4
	As	0.005	0.02
	Cd	0.005	0.03
<b>Maaperä, mg/kg kp (C_soil_tot)</b>			
Vyöhyke 1	Cu	2645	7713
	Ni	345	869
	As	1.7	6.1
	Cd	2.6	5.5
Vyöhyke 2	Cu	813	1926
	Ni	174	360
	As	n/a	n/a
	Cd	1.4	3.5
Vyöhyke 3	Cu	356	812
	Ni	88	189
	As	n/a	n/a
	Cd	1.0	1.6
Vyöhyke 4	Cu	132	332
	Ni	39	78
	As	n/a	n/a
	Cd	0.7	1.1
<b>Pintavesi, mg/l (C_sw)</b>			
	Cu	0.003	0.007
	Ni	0.002	0.005
	As	n/a	n/a
	Cd	n/a	n/a

**Taulukko 26.2** Muut altistumisen laskennassa käytetyt parametriarvot

Altistumisreitti	Muuttuja	Yksikkö	Aikuinen		Lapsi	
			0.5 fraktiili	0.95 fraktiili	0.5 fraktiili	0.95 fraktiili
	Altistumisperiodin pituus (AT)	d	365	365	365	365
	Kehon paino (BW)	kg	77.3	105.4	15.1	18.3
<b>Hengitystiet</b>						
Ulko- ja sisäilma	Hengitystilavuus (Ir_air)	m <sup>3</sup> /h	0.55	0.55	0.35	0.35
	Altistumisen kesto (Ed_air)	h/d	24	24	24	24
	Altistumispäivät (EF)	d	356	356	356	356
	Hengitysteistä imeytyvä osuus (Abs_lung)					
	<i>PM10 (Cu, Ni, As, Cd)</i>		1	1	1	1
	<i>&gt;PM10 (Cu, Ni, As, Cd)</i>		0	0	0	0
<b>Ruansulatuskanava</b>						
	Imeytyvä osuus (Abs_gi)					
	<i>Cu (Vyöhyke I)</i>		0.52	0.57	0.69	0.72
	<i>Ni</i>		0.3	0.3	0.3	0.3
	<i>As</i>					
	<i>Cd</i>					
Juomavesi	Juomaveden kulutus (Ir_dw)	l/d	0.7	1.7	0.2	1.2
	Altistumispäivät (EF)	d	356	356	356	356
Ravintokasvit	Ravintokasvien kulutus (Ir_fp)	kg/d				
	<i>Vihannekset</i>		0.110	0.298	0.044	0.111
	<i>Juurekset</i>		0.095	0.229	0.062	0.134
	<i>Marjat</i>		0.044	0.132	0.035	0.075
	Paikallinen osuus (F_fp_loc)					
	<i>Vihannekset</i>		0.04	0.15	0.04	0.15
	<i>Juurekset</i>		0.04	0.15	0.04	0.15
	<i>Marjat</i>		0.50	0.95	0.50	0.95
	Altistumispäivät (EF)	d	365	365	365	365
Maaperä	Nielty maaperä (Ir_soil)	mg/d	25	42	45	211
	Altistumispäivät (EF)	d	265	265	265	265
Pintavesi	Nielty pintavesi (Ir_sw)	l/d	0.05	0.05	0.05	0.05
	Altistumispäivät (EF)	d	30	30	30	30

<i>Iho</i>						
	Ihon kokonaispinta-ala (Skin_sa)	cm <sup>2</sup>	18903	21936	6429	7402
Maakontakti	Altistuvan ihon osuus (F_skin)		0.05	0.05	0.2	0.2
	Maan kiinnittyminen iholle (Soil_ad_skin)	mg/cm <sup>2</sup>	0.25	1.72	0.25	1.72
	Altistumispäivät (EF)	d	265	265	265	265
	Imeytyvä osuus (Abs_skin)					
	<i>Cu</i>		3E-03	3E-03	3E-03	3E-03
	<i>Ni</i>		0.01	0.01	0.01	0.01
	<i>As</i>		0.01	0.01	0.01	0.01
	<i>Cd</i>		0.01	0.01	0.01	0.01
Talousvesi/pintavesi	Peseytymisen kesto (Ed_shower)	h/d	0.25	0.25	0.25	0.25
	Uimisen kesto (Ed_swimming)	h/d	0.25	0.25	0.25	0.25
	Altistumispäivät, peseytyminen (EF)	d	365	365	365	365
	Altistumispäivät, uinti (EF)	d	30	30	30	30
	Altistuvan ihon osuus (F_skin)		1	1	1	1
	Läpäisevyyskerroin, iho (Kp_skin)	cm/h				
	<i>Cu</i>		0.001	0.001	0.001	0.001
	<i>Ni</i>		0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
	<i>As</i>		0.001	0.001	0.001	0.001
	<i>Cd</i>		0.001	0.001	0.001	0.001

### Tausta-altistuminen ravinnosta

Arvio metallien päivittäisestä taustasaannista ravinnon kautta on esitetty taulukossa 26.3. Altistuminen painokiloa kohden saatiin suhteuttamalla kokonaissaanti aikuisen kehonpainoon. Näin saatua painokilo kohtaista taustasaantia sovellettiin sekä aikuisten että lasten altistumislaskennassa. Arviota voidaan siten pitää lasten osalta ainoastaan suuntaa antavana.

**Taulukko 26.3** Päivittäinen tausta-altistuminen metalleille ravinnon kautta (mg/kg/d)

Fraktiili:	0.5	0.95	Lähde
<b>Cu</b>	0.026	0.039	WHO 2004
<b>Ni</b>	2.6E-03	3.9E-03	WHO 2005
<b>As</b>	1.4E-04	2.2E-04	Sorvari ym. 2007
<b>Cd</b>	1.0E-04	1.5E-04	Kumpulainen 2001

### Terveysriskien karakterisoinnissa käytetyt toksisuuskriteerit

- TCA = Tolerable concentration in air (RIVM)
- TDI = Tolerable daily intake (RIVM)
- RfD = Reference dose (USEPA)
- NOAEC = No observed adverse effect concentration
- NOAEL = No observed adverse effect level

**Taulukko 26.4** Kuparin toksisuuskriteerit

Terveysperusteiset ohjearvot		Lähde
Ulkoilma	n/a	
Juomavesi	2 mg/l	STM asetus 763/1994
Maaperä (asuinalue)	>10000 mg/kg	Reinikainen 2007
<b>Viitearvot</b>		
Turvallinen pitoisuus ilmassa (TCA)	1 µg/m <sup>3</sup>	Baars ym. 2001
Turvallinen saanti (TDI)	0.14 mg/kg/d	Baars ym. 2001
<b>Annos-vasteet</b>		
NOAEC (ilma)	600 µg/m <sup>3</sup>	Baars ym. 2001
NOAEL (rs-kanava)	16.3 mg/kg/d	Hérbert et al. 1993

**Taulukko 26.5** Nikkelin toksisuuskriteerit

<b>Terveysperusteiset ohjearvot</b>		<b>Lähde</b>
Ulkoilma (PM10)	0.02 µg/m <sup>3</sup>	EU Directive 2004/107/EC
Juomavesi	0.02 mg/l	STM asetus 763/1994
Maaperä (asuinalue)	1190 mg/kg	Reinikainen 2007
<b>Viitearvot</b>		
Turvallinen pitoisuus ilmassa (TCA)	0.05 µg/m <sup>3</sup>	Baars ym. 2001
Turvallinen saanti (TDI)	0.05 mg/kg/d	Baars ym. 2001
<b>Annos-vasteet</b>		
LOAEC (ilma)	56 µg/m <sup>3</sup>	ECB 2005
NOAEL (rs-kanava, herkistymätön väestö)	2.2 mg/kg/d	ECB 2005
NOAEL (rs-kanava, herkistynyt väestö)	0.012 mg/kg/d	ECB 2005
Syövän yksikköriski (hengitystiealtistus)	3.8E-4 per µg/m <sup>3</sup>	WHO 2000

**Taulukko 26.6** Arseenin toksisuuskriteerit

<b>Terveysperusteiset ohjearvot</b>		<b>Lähde</b>
Ulkoilma (PM10)	0.006 µg/m <sup>3</sup>	EU Directive 2004/107/EC
Juomavesi	0.01 mg/l	STM asetus 763/1994
Maaperä (asuinalue)	424 mg/kg	Reinikainen 2007
<b>Viitearvot</b>		
Turvallinen pitoisuus ilmassa (TCA)	1 µg/m <sup>3</sup>	Baars ym. 2001
Turvallinen saanti (RfD)	0.3 µg/kg/d	USEPA, IRIS database
<b>Annos-vasteet</b>		
LOAEC (ilma)	50 µg/m <sup>3</sup>	Hassauer ym. 1993
NOAEL (rs-kanava)	0.8 µg/kg/d	Baars ym. 2001
Syövän yksikköriski		
<i>Hengitystiealtistus</i>	1.5E-3 per µg/m <sup>3</sup>	WHO 2000
<i>Altistuminen ruuansulatuskanavan kautta</i>	1.5 per mg/kg/d	USEPA, IRIS database

**Taulukko 26.7** Kadmiumin toksisuuskriteerit

<b>Terveysperusteiset ohjearvot</b>		<b>Lähde</b>
Ulkoilma (PM10)	0.005 µg/m <sup>3</sup>	EU Directive 2004/107/EC
Juomavesi	0.005 mg/l	STM asetus 763/1994
Maaperä (asuinalue)	25 mg/kg	Reinikainen 2007
<b>Viitearvot</b>		
Turvallinen pitoisuus ilmassa	n/a	
Turvallinen saanti (TDI)	0.5 µg/kg/d	Baars ym. 2001
<b>Annos-vasteet</b>		
NOAEC (ilma)	10 µg/m <sup>3</sup>	EU RA
NOAEL (rs-kanava)	10 µg/kg/d	USEPA
Syövän yksikköriski (hengitystiealtistus)	1.8E-3 per µg/m <sup>3</sup>	USEPA

**Tulokset****Altistuminen metalleille**

Altistumlaskennan tulokset kokonaisaltistumisen ja eri altistumisreittien osalta on esitetty vyöhykkeen 1 osalta, joka edustaa tehtaan välittömässä läheisyydessä asuvien ihmisten ja siten suurinta laskennallista altistumistasoa Harjavallassa.

## Kupari

Altistumlaskennan tuloksia kuparin osalta on esitetty taulukossa 26.8. Lasten kuparin saanti paikallisista ympäristölähteistä on noin 5 kertaa suurempaa kuin aikuisten. Valtaosa (yli 96 %) sekä aikuisten että lasten altistumisesta tulee ruuansulatuskanavan kautta. Merkittävimpiä altistumisväliaineita ovat ravintokasvit, maaperä ja juomavesi. Paikallisten lähteiden osuus kokonaisaltistumisesta (paikalliset lähteet ja tausta-altistuminen ravinnosta) on suurempi lapsilla kuin aikuisilla.

**Taulukko 26.8** Keskimääräinen päivittäinen altistuminen kuparille (mg/kg/d) vyöhykkeellä 1. Eri altistumisreittien osuus kokonaissaannista on esitetty paikallisista lähteistä tulevan altistumisen suhteen

		Aikuinen		Lapsi		Elinikäinen	
		Keski-arvo	0.95 frakt	Keski-arvo	0.95 frakt	Keski-arvo	0.95 frakt
<b>Saanti (intake)</b>	<b>Kokonaissaanti paik. lähteistä</b>	3.3E-03	8.2E-03	0.017	0.048	4.5E-03	0.011
<b>Eri altistumisreittien osuus</b>							
Hengitystiet	Ulko- ja sisäilma	1%		1%			
RS-kanava	Juomavesi	28%		15%			
	Ravintokasvit	40%		33%			
	Maaperä	29%		48%			
	Pintavesi	0.01%		0.01%			
Iho	Maaperä	2%		3%			
	Talousvesi	0.2%		0.1%			
	Pintavesi	0.001%		0.0004%			
	<b>Kokonaissaanti (paik. lähteet +tausta)</b>	0.030	0.045	0.044	0.078	0.032	0.047
	<b>Paik. lähteiden osuus kokonais- saannista</b>	14 %	23 %	45 %	69 %		
<b>Elimistöön imeytyvä annos (uptake)</b>	<b>Kokonaisannos paik. lähteistä</b>	1.9E-03	4.5E-03	0.012	0.031	2.7E-03	6.2E-03
	<b>Kokonaisannos (paik. lähteet +tausta)</b>	0.016	0.024	0.030	0.049	0.018	0.025



## Nikkeli

Altistumlaskennan tuloksia nikkelin osalta on esitetty taulukossa 26.9. Lasten nikkelin saanti paikallisista ympäristölähteistä on noin 5 kertaa suurempaa kuin aikuisten. Valtaosa (yli 93 %) sekä aikuisten että lasten paikallisesta ympäristöaltistumisesta tulee ruuansulatuskanavan kautta. Merkittävimpiä altistumisväliaineita ovat ravintokasvit ja maaperä. Paikallisten lähteiden osuus kokonaisaltistumisesta (paikalliset lähteet ja tausta-altistuminen ravinnosta) on suurempi lapsilla kuin aikuisilla.

**Taulukko 26.9** Keskimääräinen päivittäinen altistuminen nikkelille (mg/kg/d) vyöhykkeellä 1. Eri altistumisreittien osuus kokonaissaannista on esitetty paikallisista lähteistä tulevan altistumisen suhteen

		Aikuinen		Lapsi		Elinikäinen	
		Keskiarvo	0.95 frakt	Keskiarvo	0.95 frakt	Keskiarvo	0.95 frakt
<b>Saanti (intake)</b>	<b>Kokonaissaanti paik. lähteistä</b>	1.0E-03	3.1E-03	4.2E-03	0.012	1.3E-03	3.8E-03
<b>Eri altistumisreittien osuus</b>							
Hengitystiet	Ulko- ja sisäilma	2%		2%			
RS -kanava	Juomavesi	3%		2%			
	Ravintokasvit	69%		57%			
	Maaperä	21%		35%			
	Pintavesi	0.04%		0.04%			
Iho	Maaperä	4%		6%			
	Talousvesi	0.004%		0.002%			
	Pintavesi	0.001%		0.0003%			
	<b>Kokonaissaanti (paik. lähteet +tausta)</b>	3.7E-03	6.4E-03	6.9E-03	1.4E-02	4.0E-03	6.9E-03
	<b>Paik. lähteiden osuus kokonaissaannista</b>	27 %	48 %	61 %	86 %		
<b>Elimistöön imeytyvä annos (uptake)</b>	<b>Kokonaisannos paik. lähteistä</b>	3.2E-04	9.4E-04	1.3E-03	3.7E-03	4.1E-04	1.2E-03
	<b>Kokonaisannos (paik. lähteet +tausta)</b>	1.1E-03	1.9E-03	2.2E-03	4.6E-03	1.2E-03	2.2E-03

## Arseeni

Altistumislaskennan tuloksia arseenin osalta on esitetty taulukossa 26.10. Lasten arseenin saanti paikallisista ympäristölähteistä on noin 3 kertaa suurempaa kuin aikuisten. Valtaosa (yli 81 %) sekä aikuisten että lasten altistumisesta tulee ruuansulatuskanavan kautta. Merkittävimpiä altistumisväliaineita ovat ravintokasvit ja juomavesi. Paikallisten lähteiden osuus kokonaisaltistumisesta (paikalliset lähteet ja tausta-altistuminen ravinnosta) on suurempi lapsilla kuin aikuisilla.

**Taulukko 26.10** Keskimääräinen päivittäinen altistuminen arseenille (mg/kg/d) vyöhykkeellä 1. Eri altistumisreittien osuus kokonaissaannista on esitetty paikallisista lähteistä tulevan altistumisen suhteen

		Aikuinen		Lapsi		Elinikäinen	
		Keskiarvo	0.95 frakt	Keskiarvo	0.95 frakt	Keskiarvo	0.95 frakt
<b>Saanti (intake)</b>	<b>Kokonaissaanti paik. lähteistä</b>	3.3E-05	7.8E-05	8.6E-05	1.8E-04	3.7E-05	8.5E-05
<b>Eri altistumisreittien osuus</b>							
Hengitystiet	Ulko- ja sisäilma	15%		18%			
RS-kanava	Juomavesi	39%		29%			
	Ravintokasvit	42%		43%			
	Maaperä	2%		9%			
	Pintavesi	n/a		n/a			
Iho	Maaperä	0.4%		1%			
	Talousvesi	0.3%		0.2%			
	Pintavesi	n/a		n/a			
	<b>Kokonaissaanti (paik. lähteet +tausta)</b>	1.8E-04	2.8E-04	2.3E-04	3.6E-04	1.9E-04	2.8E-04
	<b>Paikallisten lähteiden osuus kokonais- saannista</b>	18 %	28 %	37 %	50 %		
<b>Elimistöön imeytyvä annos</b>	<b>Kokonaisannos paik. lähteistä</b>	3.1E-05	7.5E-05	8.2E-05	1.7E-04	3.6E-05	8.1E-05
	<b>Kokonaisannos (paik. lähteet +tausta)</b>	1.7E-04	2.6E-04	2.2E-04	3.4E-04	1.8E-04	2.7E-04

## Kadmium

Altistumlaskennan tuloksia kadmiumin osalta on esitetty taulukossa 26.11. Lasten kadmiumin saanti paikallisista ympäristölähteistä on noin 3 kertaa suurempaa kuin aikuisten. Valtaosa (yli 95 %) sekä aikuisten että lasten altistumisesta tulee ruuansulatuskanavan kautta. Merkittävin altistumisväliaine on ravintokasvit. Paikallisten lähteiden osuus kokonaisaltistumisesta (paikalliset lähteet ja tausta-altistuminen ravinnosta) on suurempi lapsilla kuin aikuisilla.

**Taulukko 26.11** Keskimääräinen päivittäinen altistuminen kadmiumille (mg/kg/d) vyöhykkeellä 1. Eri altistumisreittien osuus kokonaissaannista on esitetty paikallisista lähteistä tulevan altistumisen suhteen

		Aikuinen		Lapsi		Elinikäinen	
		Keskiarvo	0.95 frakt	Keskiarvo	0.95 frakt	Keskiarvo	0.95 frakt
<b>Saanti (intake)</b>	<b>Kokonaissaanti paik. lähteistä</b>	3.4E-05	9.7E-05	8.9E-05	2.3E-04	3.8E-05	1.1E-04
<b>Eri altistumisreittien osuus</b>							
Hengitystiet	Ulko- ja sisäilma	3%		3%			
RS-kanava	Juomavesi	15%		10%			
	Ravintokasvit	78%		72%			
	Maaperä	4%		13%			
	Pintavesi	n/a		n/a			
Iho	Maaperä	1%		2%			
	Talousvesi	0.1%		0.1%			
	Pintavesi	n/a		n/a			
	<b>Kokonaissaanti (paik. lähteet +tausta)</b>	1.4E-04	2.3E-04	2.0E-04	3.4E-04	1.5E-04	2.3E-04
	<b>Paikallisten lähteiden osuus kokonais- saannista</b>	24 %	42 %	45 %	68 %		
<b>Elimistöön imeytyvä annos</b>	<b>Kokonaisannos paik. lähteistä</b>	2.3E-06	5.6E-06	6.9E-06	1.4E-05	2.7E-06	7.0E-06
	<b>Kokonaisannos (paik. lähteet +tausta)</b>	7.7E-06	1.2E-05	1.2E-05	2.0E-05	8.1E-06	1.3E-05

## **Terveysriskien luonnehdinta**

Kunkin metallin osalta terveysriski on arvioitu erikseen yleisen toksisuuden ja syöpäriskin osalta. Koska arseenilla, kuparilla, nikkellillä ja kadmiumilla on omat vaikutuskohteensa ja -mekanisminsa, niillä todennäköisesti ei ole merkittävää yhteisvaikutusta. Kunkin metallin terveysvaikutuksia on siten perusteltua arvioida erikseen.

Yleisen toksisuuden karakterisoinnissa on käytetty, osittain tutkimusmielessä, kahta eri lähestymistapaa. Todettua altistumista on verrattu viranomaistyössä usein käytettyyn sallittuun terveysperusteiseen enimmäispitoisuuteen tai -saantiin (HQ-arvon laskeminen). Lisäksi metallialtistumisen haitallisuutta on arvioitu MOS (Margin of safety)-menetelmän avulla.

Vaaraosamäärä (HQ) tarkoittaa paikallisen ja turvalliseksi arvioidun altistumistason välistä suhdetta. Kun  $HQ \leq 1$ , on paikallinen altistumistaso pienempi tai saman suuruinen kuin turvalliseksi arvioitu altistumistaso ja haitallisten vaikutusten ilmeneminen on epätodennäköistä. Kun  $HQ > 1$ , ylittää paikallinen altistuminen turvalliseksi arvioidun tason. Haittavaikutusten ilmenemisen todennäköisyys riippuu siitä, kuinka paljon turvalliseksi arvioitu taso ylittyy. Terveysperusteiset altistumisen ohjearvot sisältävät aina turvakertoimen, joka on annettu ohjearvon yhteydessä. Usein käytetty turvakerroin on 100, vähintään kuitenkin 10. Siten pieni HQ:n ylitys ei vielä merkitse varmaa terveysriskiä.

Turvamarginaali (MOS) tarkoittaa todetun altistumistason sekä suurimman toksisuustutkimuksessa haitattomaksi todetun altistustason välistä marginaalia. Haitattomaksi tiedetty taso on siis otettu vertailukohdaksi suoraan tieteellisistä alkuperäistutkimuksista. Mitä suurempi turvamarginaali on, sitä pienempi on terveysriski. Hyväksyttävänä pidettävä turvamarginaalin suuruus tulee arvioida tapauskohtaisesti. Hyväksyttäväksi katsottavan marginaalin suuruus riippuu riskinarvioinnissa käytettävissä olleen tiedon laadusta ja luonteesta. MOS-arvo 100 katsotaan hyvin yleisesti riittäväksi turvamarginaaliksi. Jos terveyshaitoista on saatavilla arvioitavaan tilanteeseen suoraan sovellettavissa olevaa tietoa (toksisuuden arviointi perustuu esimerkiksi todettuihin vaikutuksiin ihmisissä), saattaa pienempikin marginaali olla riittävä.

Syöpäriski on laskettu kullekin metallille spesifisen syövän annosvasteesta määritetyn yksikköriskin tai kulmakertoimen perusteella.

### **Metallien pitoisuus ympäristössä**

Harjavallasta ympäristöstä todettujen metallipitoisuuksien vertailu terveysperusteisiin ohjearvoihin on esitetty taulukossa 26.12. Torttilasta mitatut ulkoilman nikkelin ja arseenin keskiarvopitoisuudet (PM10 – hiukkasfraktio) ylittävät EU:n asettaman ohjearvon. Lisäksi suurimmat kaivovesistä mitatut nikkeli-, arseeni- ja kadmiumpitoisuudet ylittävät Sosiaali- ja terveysministeriön juomavedelle asettamat laatuvaatimukset. Koholla olevat pitoisuudet kaivoissa rajoittuvat kuitenkin muutamiin tehtaan läheisyydessä sijaitseviin kaivoihin. Maan osalta Harjavallan alueelta mitatut kokonaispitoisuudet jäävät asuinalueille PIMA-asetuksessa esitettyjen viitearvojen alapuolelle. Tässä yhteydessä on syytä korostaa, että vertailussa käytetyt pitoisuudet edustavat kuormitusta metsämaan humuksessa. Asuinalueilla maan metallipitoisuus on todennäköisesti tätä matalampi.

**Taulukko 26.12** Altistumisväliaineista mitatut metallipitoisuudet (keskiarvo ja maksimiarvo) suhteutettuna terveysterveysteisiin ohjearvoihin. Pitoisuus altistumisväliaineessa ylittää ohjearvon kun suhdeluku > 1

	Cu		Ni		As		Cd	
	ka	max	ka	max	ka	max	ka	max
<b>Ulkoilma</b>			1.3	1.8	3.0	4.2	0.60	0.74
<b>Kaivosvesi</b>	0.02	0.17	1.0	9.0	0.50	4.0	0.32	1.6
<b>Maaperä</b>								
Vyöhyke 1	0.26	0.59	0.26	0.53	0.01	0.02	0.08	0.14
Vyöhyke 2	0.10	0.23	0.15	0.36	n/a	n/a	0.06	0.20
Vyöhyke 3	0.04	0.08	0.08	0.16	n/a	n/a	0.04	0.07
Vyöhyke 4	0.02	0.04	0.03	0.06	n/a	n/a	0.02	0.04

### **Ulkoilman metallipitoisuus ja altistuminen hengitysteiden kautta**

Ulkoilman hengitystiealtistumisen yleisen toksisuuden (muut kuin syöpävaikutukset) sekä syöpärisikin metallikohtainen riskitarkastelu on esitetty taulukoissa 26.13 ja 26.14. Riskitarkastelu on tehty ulkoilman PM10 -hiukkasfraktion metallipitoisuuksien suhteen. Riski on arvioitu "worst case"- skenaariossa (yläpään altistumis- ja pitoisuuksilla). Syöpärisikki viittaa nykypäivän päästötasoista koituvaa riskiin, eikä huomioi menneiden vuosien vaikutusta. Toisin sanoen mikäli väestön altistuminen jatkuisi kuvattuna tasoisena läpi koko eliniän, aiheutuisi siitä tässä todettavan suuruisen riski.

#### ***Kupari***

Kuparia ei ole luokiteltu karsinogeeniseksi metalliksi, joten terveysterveysteitä arvioitiin ainoastaan muiden vaikutusten osalta. Ei-karsinogeenisten terveysterveysteiden suhteen (paikallinen vaikutus hengitysteissä) kuparin pitoisuus ulkoilmassa on worst case -tarkastelussa 12 % turvallisesti arvioitua pitoisuustasosta. Turvamarginaali NOAEC -arvoon on erittäin suuri. Näiden tulosten perusteella hengitysteitse saatuun kupariin ei siten liity terveysterveysteitä.

#### ***Nikkeli***

Ei-karsinogeenisten terveysterveysteiden suhteen (paikallinen vaikutus hengitysteissä) nikkelin pitoisuus ulkoilmassa on worst case -tarkastelussa 72 % turvallisesti arvioitua pitoisuustasosta. Turvamarginaali NOAEC -arvoon on erittäin suuri. Ulkoilman nikkelin elinikäiseen hengitystiealtistumiseen liittyvä syöpärisikki on worst case -tarkastelussa 1.7 syöpätapausta 100 000 altistunutta henkilöä kohden. Näiden tulosten perusteella nikkeli ei siten aiheuta hengitysteitse ei-karsinogeenisiä haittavaikutuksia. Myös laskennallinen syöpärisikki voidaan katsoa pieneksi.

## Arseeni

Ei-karsinogeenisten terveysvaikutusten osalta (neurotoksisuus, ihoon kohdistuvat vaikutukset) arseenin pitoisuus ulkoilmassa on worst case -tarkastelussa 3 % turvalliseksi arvioidusta pitoisuustasosta. Turvamarginaali NOAEC -arvoon on erittäin suuri. Ulkoilman arseenin elinikäiseen hengitystiealtistumiseen liittyvä syöpäriski on worst case -tarkastelussa luokkaa 3.8 syöpätapausta 100 000 altistunutta henkilöä kohden. Hengitysteitse saatu arseeni ei siten aiheuta tällä altistumistasolla yleistä terveysriskiä. Myös hengitysteitse saadun arseenin aiheuttama syöpäriski voidaan katsoa pieneksi.

## Kadmium

Kadmiumille ei ole määritetty yleisesti hyväksyttyä turvallisena pidettyä pitoisuustasoa ilmassa. Turvamarginaali NOAEC -arvoon on kuitenkin erittäin suuri. Ulkoilman kadmiumin elinikäiseen hengitystiealtistumiseen liittyvä syöpäriski on worst case -tarkastelussa luokkaa 8.4 syöpätapausta 1 000 000 altistunutta henkilöä kohden. Hengitysteitse saatu kadmium ei siten aiheuta terveysriskiä.

**Taulukko 26.13** Hengitystiealtistumisen ei-karsinogeenisten vaikutusten suhteen määritetyt vaaraosamäärät (HQ) ja turvamarginaalit (MOS)

	HQ		MOS	
	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi
<b>Cu</b>	0.12	0.12	5085	4918
<b>Ni</b>	0.52	0.72	2154	1556
<b>As</b>	0.02	0.03	2778	2000
<b>Cd</b>			3333	2703

**Taulukko 26.14** Ulkoilman metallipitoisuuksien (PM10) elinikäiseen hengitystiealtistumiseen liittyvä syöpäriski sekä odotettujen syöpätapausten määrä Harjavallan väestömäärään suhteutettuna

	Ni		As		Cd	
	0.5	0.95	0.5	0.95	0.5	0.95
<b>Fraktiili:</b>						
<b>Syöpäriski</b>	9.2E-06	1.7E-05	2.6E-05	3.8E-05	5.2E-06	8.4E-06
<b>Odotettujen syöpätapausten määrä</b>	0.07	0.14	0.21	0.30	0.04	0.07

## **Kokonaisaltistuminen**

Tässä yhteydessä arvioidaan kokonaisaltistumiseen (paikallinen altistuminen + taustasaanti ravinnosta) liittyvää terveysriskiä. Tulosten mukaan valtaosa metallien päivittäisestä saannista (yli 90 %) tulee ruoansulatuskanavan kautta. Nikkelin ja kadmiumin ei ole todettu aiheuttavan syöpää ruoansulatuskanavan kautta altistuttaessa. Sen sijaan arseeni on myös suun kautta saatuna syöpävaarallinen metalli (erityisesti juomaveden arseeni). Metallien keskimääräisestä saannista aiheutuville ei-karsinogeenisille terveysvaikutuksille lasketut vaaraosamäärät (HQ) ja turvamarginaalit (MOS) on esitetty taulukoissa 26.15 ja 26.16 sekä arseenin saantiin liittyvä syöpäriski taulukossa 26.17.

### ***Kupari***

Kuparin keskimääräinen päivittäinen kokonaissaanti on worst case -tarkastelussa aikuisilla 25 % ja lapsilla 49 % turvalliseksi arvioidusta ohjearvosaannista. Turvamarginaali NOAEL -arvoon on erittäin suuri. Todettulla kuparin kokonaisaltistumistasolla ei siten aiheudu väestölle terveysriskiä.

### ***Nikkeli***

Nikkelin keskimääräinen päivittäinen kokonaissaanti on worst case -tarkastelussa aikuisilla 13 % ja lapsilla 29 % turvalliseksi arvioidusta ohjearvosaannista. Nikkelille herkistymättömän väestön osalta turvamarginaali NOAEL -arvoon on erittäin suuri, eikä todetusta nikkeli-altistumisen tasosta siten aiheudu terveysriskiä herkistymättömille ihmisille. Nikkelille herkistyneen väestön osalta turvamarginaali NOAEL-arvoon jää kuitenkin pieneksi. Lasten worst case -tarkastelussa turvamarginaalia ei ole lainkaan. Suun kautta saatu nikkeli ei aiheuta herkistymistä, mutta saattaa laukaista allergian oireet herkimmillä nikkeli-allergikoilla. Riski on todennäköinen ainoastaan (pienelle) osalle allergikkoja. Koska riskin suuruudesta yksilötasolla ei ole kuitenkaan tietoa, on arviointi tehtävä herkimpien yksilöiden mukaan.

### ***Arseeni***

Arseenin keskimääräinen päivittäinen kokonaissaanti on worst case -tarkastelussa aikuisilla 91 % turvalliseksi arvioidusta ohjearvosaannista, ja lasten kohdalla ylittää turvallisen saannin. Turvamarginaali NOAEL -arvoon jää kapeaksi, kun arvioidaan arseenin saantia paikallisista lähteistä. Arseenin kokonaissaannin (paikalliset lähteet + tausta-altistuminen ravinnosta) mukaan laskettuna turvamarginaalia ei ole lainkaan. Tulos merkitsee, että mikäli arseenin saanti tästä merkittävästi lisääntyisi, alkaisi myös ei-karsinogeenisten haittavaikutusten riski kasvaa. Arseenin saannille laskettu syöpäriski on worst-case tarkastelussa 1-5 syöpätapausta 10 000 altistuvaa kohden (Taulukko 26.17). Riskiin vaikuttaa eniten arseenin taustasaanti ravinnon kautta. Riskitarkastelussa on huomioitava, että laskelmassa käytetty syövän yksikköriski perustuu juomavedestä saatuun arseeniin. Ravinnosta saadulle arseenille ei ole saatavilla yksikköriskiä. On epävarmaa, kuinka hyvin juomavedelle laskettu yksikköriski soveltuu ravinnosta saatavan altistumisen aiheuttaman syöpäriskin arviointiin. Käytetty yksikköriski saattaa johtaa syöpäriskin yliarvioimiseen.

## Kadmium

Kadmiumin keskimääräinen päivittäinen kokonaissaanti on worst case -tarkastelussa aikuisilla 46 % ja lapsilla 68 % turvalliseksi arvioidusta ohjearvosaannista. MOS-lähestymistavalla arvioituna turvamarginaali paikallisesta ympäristöstä aiheutuvalle kadmiumin saannille on pääasiallisesti vähintään 100-kertainen. Kun otetaan huomioon ravinnon kautta saatava tausta-altistuminen, jää turvamarginaali kuitenkin peinemmäksi. Kadmiumin NOAEL-arvo perustuu munuaistoksisuuteen, jonka osalta on olemassa suhteellisen tarkkaa tietoa ihmisille haitallisesta altistumistasosta. Tämän perusteella voidaan todeta, että kadmiumin saannista ei aiheudu Harjavallassa merkittävää terveysriskiä.

**Taulukko 26.15** Metallien keskimääräiselle päivittäiselle saannille määritetyt vaaraosamäärät (HQ) vyöhykkeellä 1

Altistumistaso:	Aikuinen		Lapsi		Elinikäinen	
	0.5	0.95	0.5	0.95	0.5	0.95
<b>Fraktiili:</b>	<b>0.5</b>	<b>0.95</b>	<b>0.5</b>	<b>0.95</b>	<b>0.5</b>	<b>0.95</b>
<b>Cu</b>						
Paikalliset altistumislähteet	0.02	0.06	0.08	0.34	0.03	0.07
Paikalliset altistumislähteet + ravinto	0.21	0.32	0.28	0.55	0.21	0.33
<b>Ni</b>						
Paikalliset altistumislähteet	0.01	0.06	0.05	0.23	0.01	0.07
Paikalliset altistumislähteet + ravinto	0.06	0.13	0.10	0.29	0.07	0.14
<b>As</b>						
Paikalliset altistumislähteet	0.07	0.25	0.20	0.57	0.09	0.26
Paikalliset altistumislähteet + ravinto	0.56	0.91	0.70	1.14	0.57	0.92
<b>Cd</b>						
Paikalliset altistumislähteet	0.04	0.19	0.13	0.45	0.05	0.21
Paikalliset altistumislähteet + ravinto	0.26	0.46	0.35	0.68	0.27	0.47



**Taulukko 26.16** Metallien keskimääräiselle päivittäiselle saannille määritetyt turvamarginaalit (MOS) vyöhykkeellä 1

<b>Altistumistaso:</b>	<b>Aikuinen</b>		<b>Lapsi</b>		<b>Elinikäinen</b>	
<b>Fraktiili:</b>	<b>0.5</b>	<b>0.05</b>	<b>0.5</b>	<b>0.05</b>	<b>0.5</b>	<b>0.05</b>
<b>Cu</b>						
Paikalliset altistumislähteet	6660	2024	1374	346	4633	1588
Paikalliset altistumislähteet + ravinto	566	363	411	213	544	353
<b>Ni</b>						
<i>Herkistymätön väestö</i>						
Paikalliset altistumislähteet	4782	711	893	191	3233	598
Paikalliset altistumislähteet + ravinto	691	353	421	154	647	326
<i>Herkistynyt väestö</i>						
Paikalliset altistumislähteet	26	4	5	1	18	3
Paikalliset altistumislähteet + ravinto	4	2	2	1	4	2
<b>As</b>						
Paikalliset altistumislähteet	36	11	14	5	31	10
Paikalliset altistumislähteet + ravinto	5	3	4	2	5	3
<b>Cd</b>						
Paikalliset altistumislähteet	451	105	156	45	375	97
Paikalliset altistumislähteet + ravinto	78	44	58	30	75	43

**Taulukko 26.17** Arseenin saantiin liittyvä elinikäinen syöpäriski sekä odotettujen syöpätapausten määrä Harjavallan väestömäärään suhteutettuna vyöhykkeellä 1

<b>Fraktiili</b>	<b>0.5</b>	<b>0.95</b>
<b>Syöpäriski</b>		
Paikallinen altistuminen	3.9E-05	1.2E-04
Paikallinen altistuminen + ravinto	2.6E-04	4.1E-04
<b>Odotettujen syöpätapausten määrä</b>		
Paikallinen altistuminen	0.3	1
Paikallinen altistuminen + ravinto	2.1	3.3

### Tärkeysanalyysi

Tärkeysanalyysin avulla selvitettiin altistuslaskennan tuloksiin eniten vaikuttavat parametrit. Paikallisten ravintokasvien osuus kokonaiskulutuksesta sekä kasvien metallipitoisuus olivat tärkeitä muuttujia kaikkien metallien osalta. Kupari- ja nikkeli-altistuksessa merkittävin ravintokasvilähde oli marjat ja arseeni- ja kadmiumaltistuksessa vihannekset. Kuparin ja nikkelin pitoisuus maaperässä ja tahattomasti niellyn maan määrä olivat tärkeitä muuttujia, säädellen erityisesti lasten altistustasoa. Kuparin ja arseenin pitoisuus juomavedessä ja veden kulutus vaikuttivat olennaisesti altistumiseen sekä aikuisilla että lapsilla.

## Pohdinta ja päätelmät

Riskinarvioinnissa on tarkasteltu ympäristöperäisestä metallialtistumisesta tehdasalueen ulkopuolella asuvalle väestölle koituvia terveysriskejä. Koska altistumislaskelmat kuvastavat tehdasalueen läheisiä alueita, edustaa arvio terveysriskien kannalta pahinta mahdollista tilannetta Harjavallan alueella. Tehdasalueesta etäämpänä asuvan väestön osalta altistuminen on vähäisempää ja kokonaisterveysriski siten vastaavasti pienempi.

Riskinarviointi on tehty saatavilla olleiden, melko hajanaisten tietojen perusteella. Mitään uusia näytteitä ei kerätty tai analysoitu tätä työtä varten. Käytettyjen tietojen laatu ja edustavuus on pyritty osoittamaan riskinarvioinnin yhteydessä (ks. menetelmät). Käytetty aineisto ei ollut optimaalista, ja oli osittain varsin niukkaa. Aineisto kuitenkin mahdollistaa Harjavallan terveysriskien yleisen tason tarkastelun.

Riskinarviointityön yksi päätavoite oli testata ERAC:n puitteissa kehitettyä menetelmää metallien terveysriskien arvioimiseksi todellisella olemassa olevalla aineistolla. Tältä osin työn tavoite täyttyi. Työn puitteissa on syntynyt hyvä tietokanta kuparin, nikkelin, arseenin ja kadmiumin ympäristöperäiseen altistumiseen liittyvien terveysriskien arviointiin tarvittavasta aineistosta, jota voidaan tulevaisuudessa hyödyntää muissa kohteissa.

## Ulkoilman metallipitoisuus ja altistuminen hengitysteiden kautta

Vuosien 2004-2006 keskimääräinen ulkoilman metallipitoisuus Torttilassa ylittää nikkelin ja arseenin osalta EU:n suosittaman ohjearvon. On kuitenkin epätodennäköistä, että ulkoilman kupari-, nikkeli-, arseeni- tai kadmiumpitoisuuksista aiheutuisi Harjavallassa hengitystiealtistumisen seurauksena ei-karsinogeenisia terveysvaikutuksia. Kaikkien tarkasteltujen metallien kohdalla turvamarginaali haitattomaan tai pienimpään haitalliseksi todettuun pitoisuuteen on erittäin suuri, worst case -tarkastelussakin luokkaa 1500-5000.

Syöpäriskiä arvioitaessa on riskinarvioinnin lähtökohtana yleensä olettamus, että genotoksisille karsinogeenisille aineille ei voida määritellä turvallisenä pidettävää altistumistasoa, koska pienikin altistuminen voi periaatteessa johtaa haittavaikutusten syntymiseen. Syöpäriskin oletetaan lisääntyvän lineaarisesti altistumisen kasvaessa (alhaiset altistumistasot). Arvioinnissa tarkastelluista metalleista nikkeli, arseeni ja kadmium on todettu syöpävaarallisiksi hengitystiealtistumisen yhteydessä (pääasiallinen vaikutus keuhkosityöpä), joskin näiden metallien vaikutusmekanismeihin ja eri yhdisteiden karsinogeeniseen potentiaaliin liittyy edelleen epäselvyyttä. Harjavallan nykyisiin ulkoilman metallipitoisuuksiin liittyvä, elinikäisestä altistumisesta aiheutuva laskennallinen lisäsyöpäriski on kuitenkin kaikkien metallien osalta pieni. Suurin riski havaitaan arseenille, worst case – tarkastelussa 3.8 syöpätapausta 100 000 altistunutta henkilöä kohden. Yleisesti hyväksytty syöpäriskin taustataso on 1 tapaus 1 000 000 altistuvaa kohden koko elinaikana. Karsinogeenisten aineiden aiheuttama laskennallinen syöpäriski ympäristöperäisenä altisteena on usein tasolla muutama syöpätapaus 100 000 altistunutta kohden, enimmillään muutama tapaus 10 000 altistunutta kohden. Harjavallassa laskennallinen syöpäriskitaso asettuu kaikkien metallien osalta tälle välille. Yhteenvetona voidaan siten todeta, etteivät ulkoilman nikkeli-, arseeni-, ja kadmiumpitoisuudet aiheuta hengitettynä huolestuttavaa (keuhko)syöpäriskiä.

Riskinarvio perustuu metallien pitoisuuteen ulkoilmassa, myös sisäilman osalta. Valtaosa ajasta

vietetään kuitenkin yleensä sisätiloissa, jossa ilman pitoisuus saattaa olla pienempi kuin ulkoilmassa. Suurimmalle osalle väestöä riski on siten todennäköisesti nyt esitettyä pienempi.

## **Metallien saanti**

### **Altistumisen arviointiin liittyvät epävarmuudet**

Valtaosa (keskimäärin yli 90 %) paikallisesta ympäristöstä aiheutuvasta metallialtistumisesta saadaan suun kautta ravintokasveissa, maata tahattomasti nieltäessä sekä juomavedessä. Näiden altistumisreittien laskentaparametreihin liittyvät epävarmuudet vaikuttavat siten myös olennaisesti saantiarvion luotettavuuteen.

Pääosa kuparin ja nikkelin paikallisten ravintokasvien kautta tulevasta altistumisesta muodostuu marjojen kulutuksesta. Suurin altistumisarvion epävarmuuteen vaikuttava tekijä on paikallisten marjojen osuus marjojen kokonaiskulutuksesta. Kulutusarvion tarkentaminen on kuitenkin hankalaa, koska paikallisten marjojen kulutus vaihtelee väestön keskuudessa osan kerätessä valtaosan vuosittain kuluttamistaan marjoista itse, kun taas osa ei kerää marjoja lainkaan. Kulutusarvion tarkentamiseen tarvittaisiin siten talous/henkilökohtaista tietoa paikallisesti viljetyjen ja kerättyjen marjojen käytöstä. Arvio marjoista aiheutuvasta metallien saannista on kuitenkin todennäköisesti koko väestön tasolla yliarvio. Marjojen osalta sovellettu metallipitoisuusarvio pohjautuu pääasiallisesti vuosina 1994-2006 tehtyihin herukatutkimuksiin, jotka edustanevat kohtuullisen hyvin nykypäivän kuormitustasoa. Herukkanäytteet oli kerätty ykkösvyöhykkeen alueelta, ja ne kuvastavat siten pitoisuuksia suurimman metallikuormituksen alueella.

Arsenin ja kadmiumin osalta ravintokasveista aiheutuvaan saantiin vaikutti eniten sekä aikuisilla että lapsilla vihannesten metallipitoisuus. Vihannesten metallipitoisuuden arviointiin liittyy paljon epävarmuutta. On kuitenkin todennäköistä, että tehty pitoisuusarvio jonkin verran yliarvioi nykypäivän kuormitustasoa ja siten edelleen väestön altistumista.

Maaperän tahaton nieleminen on arvioinnin mukaan olennainen altistumislähde kuparille ja nikkelille. Reitin merkitys korostuu erityisesti lapsilla. Arvioinnissa sovellettujen, metsämaan humusmittauksiin pohjautuvien maaperän metallipitoisuuksien edustavuus väestön todellisen altistumistason suhteen on varsin epävarmaa. On kuitenkin todennäköistä, että sovelletut pitoisuudet johtavat enemmän altistumisen yli- kuin aliarviointiin. Tätä olettamusta tukee Harjavallassa tehty tutkimus (Karjalainen 2001), jonka perusteella maaperän metallipitoisuus kaupunkialueella on pienempi kuin metsämaan humuksesta mitatut pitoisuudet. Vaikka lapset joutuvat käyttäytymisensä seurauksena enemmän kontaktiin maa-aineksen kanssa, on epäselvää, missä määrin altistumista todellisuudessa tapahtuu. Myös tästä yhteydessä altistumisen yliarviointi on kuitenkin todennäköisempää kuin aliarviointi.

Juomavesi osottautui merkittäväksi altistumisreitiksi erityisesti kuparille ja arseenille, jossakin määrin myös kadmiumille. Juomavesi on kuitenkin pääasiallisesti kunnallisen vesilaitoksen vettä, jonka metallipitoisuuteen teollisella toiminnalla ei liene yhteyttä. Vesi sinänsä on ollut hyvälaatuista näiden metallien osalta, ja pitoisuudet ovat suomalaisittain tavanomaista keskitasoa. Koska kunnallisesta vedestä tehdyt arseeni- ja kadmiummääritykset olivat alle määritysrajan ja laskennassa käytetty pitoisuus oli puolet määritysrajasta, on juomaveden altistumislaskelma todennäköisesti yliarvio todellisesta altistumisesta.

## Metallien saannista aiheutuvat terveysriskit

Käytettävissä olleen aineiston perusteella on epätodennäköistä, että ympäristöperäinen kupari- ja kadmiumaltistuminen aiheuttaisi Harjavallassa haitallisia terveysvaikutuksia. Kuparin ja kadmiumin saanti on worst case –tarkastelussa sekä aikuisilla että lapsilla pienempi kuin turvalliseksi katsottu altistuminen. Turvamarginaali haitattomaksi todettuun altistumistasoon on kuparin osalta suuri (worst case –tarkastelussa yli 200) ja voidaan myös kadmiumin osalta katsoa riittäväksi (worst case tarkastelussa yli 30). Johtopäätöstä tukevat edellä esitetyt huomiot altistumisen arviointiin liittyvistä epävarmuuksista, koska sekä kuparin että kadmiumin osalta arvioitu saanti todennäköisesti jonkin verran yliarvioi Harjavaltalaisten todellista altistumistasoa.

Nikkelin osalta haittavaikutusten ilmeneminen on valtaväestön kohdalla epätodennäköistä. Turvamarginaali nikkelille herkistymättömälle väestölle määritettyyn haitattomaksi todettuun altistumistasoon (NOAEL) on suuri, worst case –tarkastelussakin yli 150. Nikkelille herkistyneen väestön kohdalla turvamarginaali NOAEL-arvoon jää kuitenkin pieneksi, ja on lasten worst case –tarkastelussa käytännössä olematon. Nikkeli on erittäin yleinen allergeeni, jolle herkistyneiden osuus väestöstä on arviolta 10 – 20 %. Nikkeliherkistymistä ei ilmene ruuansulatuskanavan kautta tapahtuvan altistumisen yhteydessä, mutta suun kautta saatu nikkeli saattaa laukaista allergisen reaktion jo nikkelille herkistyneillä henkilöillä. Kyseessä on kuitenkin erityisherkkä ryhmä nikkeli-allergikkojen keskuudessa, joten myös Harjavallassa riski kohdistuu yksittäisiin ihmisiin. Paikallisten ravintokasvien kulutus todettiin nikkelin osalta merkittäväksi altistumisen lähteeksi. Haittavaikutusten ilmeneminen ympäristöperäisen altistumisen seurauksena on siten todennäköistä ainoastaan henkilöillä, jotka kuluttavat paljon teollisuuspuiston lähialueilla kasvaneita ravintokasveja. Nikkeli ei suun kautta saatuna ole syöpävaarallinen, joten altistumisesta ravintokasveissa ei aiheudu syöpäriskiä.

Arvioinnissa tarkastelluista metalleista arseenin ympäristöpitoisuudet ja saanti ovat lähimpänä altistumistasoa, jota terveysperusteisesti voidaan pitää turvallisen saannin ylärajana. Suurin laskennallinen arseenin saanti ylittää lasten osalta jonkin verran turvalliseksi arvioidun altistumistasoon. Tältä osin tulee kuitenkin huomioida, että sovellettu viitearvo on määritetty elinikäisen altistumisen suhteen, joten vertailu lyhyemmän periodin altistumiseen yliarvioi riskiä. Myös elinikäinen worst case –altistumistaso on kuitenkin lähellä turvallisen saannin rajaa. Turvamarginaali arseenin NOAEL-arvoon jää varsin pieneksi. Lisäksi arseenin saannista aiheutuva laskennallinen syöpäriski ylittää yleisesti hyväksyttävänä pidetyn tason. Saantiarvion luotettavuus muodostuu siten erityisen tärkeäksi tekijäksi arvioitaessa riskin todellista tasoa. Arseenin saantiarvioon liittyy kuitenkin paljon epävarmuutta, joten altistumisen arviointia tulisi tarkentaa, jotta terveysriskiä voitaisiin arvioida realistisesti. Todennäköisesti saatu arvio kuitenkin jonkin verran yliarvioi väestön todellista altistumistasoa. Pääosa laskennallisesta arseenialtistumisesta muodostuu ravinnosta (taustasaanti) ja juomavedestä. Arseeniarvion luotettavuuden parantaminen edellyttäisi erityisesti paikallisesti tuotettujen ravintokasvien, erityisesti vihannesten, arseenikuormituksen ja käytön sekä juomaveden arseenipitoisuuden tarkempaa määrittämistä. Syöpäriskiä tarkasteltaessa tulee huomioida, että juomaveden arseeniin perustuvan syövän yksikköriskin käyttö todennäköisesti jonkin verran yliarvioi syöpäriskiä ravintoperäisen altistumisen osalta.

## Kirjallisuus

Baars, A.J., Theelen, R.M.C., Janssen, P.J.C.M., Hesse, J.M., van Apeldoorn, M.E., Meijerink, M.C.M., Verdam, L. & Zeilmaker, M.J. 2001. Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM report 711701 025.

ECB 2005. EU risk assessment on Nickel and Nickel compounds, Draft reports.

Finley, B., Proctor, D., Scott, P., Harrington, N., Paustenbach, D., Price, P. 1994. Recommended distributions for exposure factors frequently used in health risk assessment. *Risk Analysis* 14(4), 533-553.

Hérbert C.D., Elwell, M.R., Travlos, G.S., Fitz, C.J. & Bucher, J.R. 1993. Subchronic toxicity of cuprix sulfate administrated in drinking water and feed to rats and mice. *Fundam. Appl. Toxicol.* 21: 461-475.

Hassauer, M., Kalberlah, F., Oltmans, J. & Schneider, K. 1993. Basisdate Toxicologie für umweltrelevante Stoffe zur gefahrenbeurteilung bei Altlasten. Umweltbundesamt, Berichte 4/93, Erich Schmidt Verlag, Berlin, Germany. Siteerattu julkaisussa Baars et al. 2001.

HERAG 2006. Assessment of occupational dermal exposure and dermal absorption for metals and inorganic metal compounds. HERAG project fact sheet. Science Consolidation Workshop Draft, 21 August 2006.

Jussila, I. 2003. Porin-Harjavallan alueen ilman laadun seuranta bioindikaattorien avulla vuosina 2001-2002. Erikseen saatu numeerinen aineisto.

Karjalainen, J. 2001. Altistuminen maaperän raskasmetalleille rakennetussa ympäristössä - Harjavallan keskusta-alueen pihojen ja puistojen maaperän raskasmetallien riskikartoitus. Pro Gardu, Jyväskylän yliopisto. s. 54.

Kumpulainen, J.T. Suomalaisten keskimääräinen ravinto- ja vierasaineiden saanti. Raportissa Kumpulainen, J.T. (toim.)Suomalaisten elintarvikkeiden ravitsemuksellinen laatu ja kemiallinen turvallisuus. s. 37-42. Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus (MTT), Jokiainen.

Lahermo, P., Tarvainen, T., Hatakka, T., Backman, B., Juntunen, R., Kortelainen, N., Lakomaa, T., Nikkarinen, M., Vesterbacka, P., Väisänen, U. & Suomela, P. 2002. Tuhat kaivoa - Suomen kaivovesien fysikaalis-kemiallinen laatu vuonna 1999. Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti 155, 92 s.

Lapinlampi, T. & Raassina, S. (toim.) 2002. Vesihuoltolaitokset 1998-2000 - Vesilaitokset. Suomen ympäristö 541, Suomen ympäristökeskus. 480 s.

OMG Harjavalta Nickel Oy 2001, Nikkelisuolatehtaan maaperähygieeniset tutkimukset, Insinööritoimisto P. Ristola Oy

Paustenbach, D.J. 2000. The practice of exposure assessment: a state-of-the-art review. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 3, 179-291.

Reinikainen, J. 2007. Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittäysperusteet. Suomen ympäristö 23, Suomen ympäristökeskus. 164 s.

Sorvari, J., Schultz, E., Rossi, E., Lehtinen, H., Joutti, A., Vaajasaari, K. & Kauppila, T. 2007. Risk Assessment of Natural and Anthropogenic Arsenic in the Pirkanmaa Region, Finland. Risk Assessment and Risk Management Procedure for Arsenic in the Tampere Region (RAMAS). Geological Survey of Finland, Espoo. 126 s.

USEPA 1997. Exposure Factors Handbook (Update to the May 1989 edition). EPA /600/P-95/002Fa. (<http://www.epa.gov/ncea/efh/>) , U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.

USEPA 2002. Child-specific exposure factors handbook. EPA-600-P-00-002B. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC (<http://permanent.access.gpo.gov/lps35390/cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm-deid=55145.ht>)

USEPA 2004. Risk assessment guidance for Superfund (RAGS), Vol 1: Human health evaluation manual, Part E, supplemental guidance for dermal risk assessment, Final. EPA/540/R/99/005. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.

WHO 2000. WHO air quality guidelines for Europe, 2nd edition. World Health Organization, Geneva. ([http://www.euro.who.int/air/activities/20050223\\_4](http://www.euro.who.int/air/activities/20050223_4))

WHO 2004. Copper in Drinking-water - Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/88. World Health Organization, Geneva. ([http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/copper.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/copper.pdf))

WHO 2005. Nickel in Drinking-water - Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/05.08/55. World Health Organization, Geneva. ([http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/gdwqrevision/nickel2005.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/gdwqrevision/nickel2005.pdf))

## 27. Yhteenvedo ekologisen ja terveysriskinarvioinnin tuloksista

Yhteenvedona Harjavallan osalta voidaan todeta seuraavaa.

Harjavallan Suurteollisuuspuiston ympäristössä tehdyn ekologisen- ja terveysriskinarvioinnin perustana olivat eri lähteistä kerätyt tiedot kuparin ja nikkelin päästöistä ja ympäristöpitoisuuksista. Näiden tietojen perusteella laskettiin ihmisten ja eliöiden altistuminen metalleille, ja saatuja annoksia/altistumistasoa verrattiin edelleen metallikohtaisiin viitearvoihin ja annosvasteisiin. Terveysvaikutuksia arvioitiin kuparin ja nikkelin lisäksi myös arseenin ja kadmiumin osalta.

Kuparin vuosipitoisuudelle ei ole EU-tavoitearvoja, joihin mittaustuloksia voisi verrata. Nikkelin vuosikeskiarvo on 2000-luvulla pysynyt vuonna 2007 voimaan tulleen EU-tavoitearvon (20 ng/m<sup>3</sup>) tasolla. Arseenin vuosikeskiarvopitoisuus on jatkuvasti ylittänyt nykyisen EU-tavoitearvon (6 ng/m<sup>3</sup>), kun taas kadmiumin vuosikeskiarvopitoisuus on alittanut EU-tavoitearvon (5 ng/m<sup>3</sup>). Metallien pitoisuudet maaperässä olivat taustapitoisuuksia korkeampia erityisesti Suurteollisuuspuiston läheisyydessä pienentyen etäisyyden myötä. Maaperän humuskerroksesta mitattuja metallien kokonaispitoisuuksia käytettiin jakamaan alue sisäkkäisiin kuormitusvyöhykkeisiin, joita käytettiin riskinarviointeja laadittaessa. Ekologisessa ja terveysriskien arvioinneissa hyödynnettiin tarpeen mukaan sekä humuskerroksen että mineraalimaan yläosan pitoisuusjakaumia kullakin vyöhykkeellä. Pitoisuushavaintoja oli kuitenkin rajoitetusti kahdelta sisimmältä vyöhykkeeltä, erityisesti vyöhykkeeltä I, mikä hankaloitti pitoisuusjakaumien määrittämistä. Sisimmällä vyöhykkeellä on myös laajasti taajama-asustusta, jonka maaperässä on usein paikoin täyttömaata.

Maaperän helppoliukoisia metallipitoisuuksia olisi tarvittu erityisesti ekologisessa riskinarvioinnissa, mutta mittaustietoja ei ollut juurikaan saatavissa. Käytetyt heikkouuttotulokset perustuivat Metsäntutkimuslaitoksen neljältä koealalta tehtyihin määrityksiin. Varsinkin kauempana Suurteollisuuspuistosta suuri osa humuskerroksen metalleista oli helppoliukoisessa muodossa. Koska heikkouuttotuloksia sisältäviä havaintoaloja oli vain yksi kuormitusvyöhykettä kohden, kyseisen vyöhykkeen kokonaispitoisuuden keskiarvo oli joissakin tapauksissa alempi kuin koeloilta mitattu helppoliukoinen pitoisuus.

Kokemäenjoen veden metallipitoisuudet olivat alhaiset ja Suurteollisuuspuiston purkuvesien aiheuttama pitoisuuslisäys on varsin vähäinen. Jokisedimenteissä metalleja oli enemmän, mutta SEM-AVS tulosten perusteella metallien pitäisi pidäytyä suurelta osin sulfideihin ja olla näin haitattomassa muodossa.

Ekologisen riskinarvioinnin alustava tarkastelu perustui nikkelin ja kuparin pitoisuuksien vertailemiseen maaperän ohjearvoihin, jotka on asetettu molemmille metalleille ekologisin perustein. Ohjearvot ylittyivät molempien metallien humuskerroksen keskimääräisillä pitoisuuksilla vyöhykkeillä I ja II, maksimipitoisuuksilla vyöhykkeellä III ja kuparin osalta vyöhykkeelle IV asti. Sen sijaan mineraalimaan yläosassa ohjearvot ylittyivät vain kuparilla vyöhykkeellä I. Harjavallan alueelta on tehty aiempia tutkimuksia, joissa on havaittu mm. metsäkasvillisuuden, maaperäeliöiden ja lintujen osalta ekologisia vaikutuksia. Havaintoja muutoksista on ainakin tämän riskinarvioinnin kuormitusvyöhykkeelle III asti.

Maaperäpitoisuuksia verrattiin myös kerättyyn ekotoksisuusaineistoon, jonka valinnassa pyrittiin ottamaan huomioon ympäristöolot. Maaperäeliöistä tarkasteltiin erilaisia mikrobiprosesseja, lieroja

ja kasveja. Näillä kaikilla haitattomat pitoisuudet ylittyivät humuksessa kaikilla vyöhykkeillä, mutta mineraalimaassa vain kuparin osalta vyöhykkeellä I.

Maaperän metallipitoisuuksien haitallisuutta tarkasteltiin myös lajien herkkyysjakaumaan perustuvien haittomiksi katsottavien pitoisuuksien avulla (PNEC). Näiden arvojen laskennassa otettiin huomioon myös maaperän metalleja pidättävät ominaisuudet joko mitatun kationinvaihtokapasiteetin tai pH:n, eloperäisen aineksen ja savesaineuksen määrän avulla. Myös tällä laskentatavalla sekä kuparin että nikkelin haitaton pitoisuus ylittyi kaikilla vyöhykkeillä.

Nisäkkäillä ja linnuilla altistuminen laskettiin keskimääräisenä päivänäannoksena. Tärkeimmäksi altistumisreitiksi todettiin metallipitoinen ravinto ja maan syönti. Kuparin haitaton pitoisuus ylittyi vyöhykkeellä I erityisesti maaperäeliöitä syöville nisäkkäillä ja kasvinsyöjillä. Linnuilla kuparin haitaton pitoisuus ylittyi hieman myös vyöhykkeellä II. Vesieliöillä haitattomat pitoisuudet eivät ylittyneet käyttäen Kokemäenjoesta mitattuja kokonaispitoisuuksia. Kaloilla kuparin maksimipitoisuudella vaarasuhde tosin oli noin yksi. Jokisedimenteissä kuparin pitkäaikainen haitaton pitoisuus ylittyi, mutta SEM-AVS –tulosten perusteella sedimentin metallit eivät aiheuta haittaa.

Tärkeimmät ihmisen kokonaismetallialtistumista lisäävät lähteet ovat ravinto (erityisesti tehdasalueen vieressä kasvatettujen marjojen ja vihannesten syönti) ja muu suora altistuminen maaperälle (mm. maan tahallinen ja tahaton syönti). Lapset (alle 3-vuotiaat) altistuvat laskennallisesti keskimäärin 3-5 kertaa enemmän metalleille kuin aikuiset, mutta he eivät ole erityisen herkkiä näille metalleille. Toisaalta hengitysteitse tapahtuva altistuminen kohdistuu suoraan herkkään elinjärjestelmään, joka on erityisen haavoittuva pienillekin määrille hiukkasmaisessa olomuodossa tulevia saasteita. Pienten hiukkasten otto soluihin aktivoi tulehdusta, solukuolemaa ja soluperimämuutoksia. Nämä vaikutukset voivat hengitysteiden kautta ulottua myös sydämeen ja verenkiertoelimistöön.

Terveysriskinarvioinnin tulosten perusteella suurteollisuuspuiston nykyiset nikkeli- ja kuparipäästöt eivät aiheuta merkittävää terveysriskiä teollisuuspuiston välittömässä läheisyydessä tai etäämpänä asuvalle väestölle. Nikkelialtistumisen suhteen turvamarginaali on kuitenkin pieni nikkelille herkistyneiden henkilöiden osalta. On siten mahdollista, että aivan herkimät nikkeliallergikot reagoivat suun kautta saadulle nikkelille. Normaaliväestön osalta arseeniin turvamarginaali haitalliseen altistumiseen todettiin pienimmäksi. Arseenialtistumisen laskentaan liittyi kuitenkin huomattavia epävarmuuksia, joten arviointia olisi tarpeen tarkentaa täydentävien ympäristömittausten avulla. Tämän selvityksen mukaan ympäristöperäinen kadmiumaltistuminen ei aiheuta merkittävää terveysriskiä Harjavallassa.

Tulosten perusteella voidaan todeta, että Harjavallan Suurteollisuuspuiston nikkeli- ja kuparipäästöistä kohdistuu ympäristöön edelleen selvä vaikutus, koska metallit ovat pysyvinä alkuaeineina kertyneet vuosia maaperään ja niiden kokonaiskuorma ylittää haitallisen pitoisuuden rajan. Väestön altistuminen seuraa kiinteämmin muutoksia päästöissä ja ilmanlaadussa, minkä vuoksi terveysriskien voidaan katsoa hyvin merkittävästi pienentyneen 1990- ja 2000-luvuilla.



## Harjavalta: Syventävät tutkimukset

## 28. Pienalue-epidemiologinen syöpä- ja kuolleisuusriskien analyysi Harjavallan ympäristössä

*Kari Pasanen, Toni Patama, Raimo O. Salonen, & Piia K. Verkasalo, Kansanterveyslaitos; Eero Pukkala, Syöpärekisteri; Ilkka Jussila; Sari Makkonen, Kuopion yliopisto*

### Yhteenveto

Harjavallan nikkeli- ja kuparisulattojen ympäristöön on levinnyt vuosikymmenten ajan monia syöpävaarallisia ja muulla tavoin toksisia metalleja, ja ulkoilmassa on rikkidioksidin ohella ollut kohonneita pitoisuuksia eri kokoluokan hiukkasia. Päästöjen vähentämisen myötä paikallisen väestön altistuminen ilmansaasteille ja hiukkasten metalleille on nykyisin merkittävästi pienempää kuin esimerkiksi 1970-luvulla. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää pienalueittaisten syöpä- ja kuolemansyyrekisteritietojen avulla, esiintyykö lähellä sulattoja asuneella väestöllä lisääntyneitä syöpätapauksia tai lisääntynyttä kuolleisuutta erityisesti hengityselin- ja verisuonisairauksiin. Kysymys oli siis historiallisen ympäristöperäisen altistumisen mahdollisesti aiheuttamien terveysvaikutusten mallinnuksesta todellisten terveystietojen avulla, kun taas Finmerac -hankkeessa PYRKILÖ-menetelmällä tehdyssä riskinarvioinnissa on tarkasteltu nykyisen altistumistason mahdollisia terveysvaikutuksia. Alueen väestö jaettiin altistumisvyöhykkeisiin humuksen nikkeli- ja kuparisulattojen pitoisuusmittauksista interpoloidun metallien leviämistä kuvaavan kartan avulla. Pienalue-epidemiologiset riskianalyysit antoivat viitteitä siitä, että ympäristöperäinen altistuminen metalleille Harjavallan sulattojen läheisyydessä voisi lisätä keuhkosyöpäriskiä ja kuolleisuusriskiä verisuonisairauksiin. Lähimpänä Harjavallan sulattoja vuonna 1980 asuneilla naisilla havaittiin tilastollisesti merkitsevä noin 2,5-kertainen suhteellinen hengityselinsyöpien riski vuosina 1981-2000 verrattuna vähiten altistuneeseen vertailuväestöön. Naisten keuhkosyövän ja hengityselinten syöpien suhteelliset riskit suurensivat altistumistason kohotessa, mutta riskin suurentuminen ei aina ollut tilastollisesti merkitsevää pienen tapausmäärän vuoksi. Miehillä ei havaittu vastaavaa yhteyttä altistumisen ja syöpäriskien välillä. Kuolleisuusriskit verisuonitauteihin, erityisesti iskeemisiin sydäntauteihin, olivat selvästi ja useimmiten tilastollisesti merkitsevästi kohonneita kahdella sulattoja lähinnä olevalla altistumisvyöhykkeellä. Iskeemisten sydänkuolemien suhteellinen riski vuosina 1981-2005 oli eniten altistuneilla miehillä 25 % ja naisilla 13 % suurempi kuin vertailuväestössä. Vastaavasti riski kuolla verisuonitauteihin oli kohonnut miehillä 17 % ja naisilla 14 %. Tässä epidemiologisessa tarkastelussa esitetyt syöpä- ja kuolemansyöpien riskit kuvaavat menneiden vuosikymmenten aikaisen metallialtistumisen mahdollisia terveysvaikutuksia eikä niitä voi tulkita nykyhetken tai tulevaisuuden terveysriskeiksi. Pienalueittaisiin rekisteritietoihin perustuvat kohonneet syöpä- ja kuolleisuusriskit ovat monen tekijän yhteisvaikutuksen tulosta eikä niitä voida varmuudella tulkita pelkästään metallialtistumisen aiheuttamiksi. Menneinä vuosikymmeninä erikokoisten hiukkasten ja rikkidioksidin päästöt sekä niiden tuottama väestön altistuminen ovat olleet nykyistä suurempia. Epidemiologisten tutkimustulosten rooli onkin lähinnä taustainformaation tuottaminen osaksi kokonaisvaltaista nykyhetken terveysriskien arviointia. Työperäisen altistumisen vaikutuksia nyt esitettyihin tuloksiin pyritään jatkossa minimoimaan analysoimalla tulokset myös aineistolla, josta Harjavallan suurteollisuuspuistossa työskenneet henkilöt on poistettu.

## Johdanto

Spatiaalisen epidemiologian keinoin voidaan tutkia väestön sairastuvuuden ja kuolleisuuden alueellisten erojen syitä. Ympäristöperäiset terveystriskit ovat usein pieniä lisäriskejä muiden syytekijöiden ohella ja vaikuttavat usein pitkällä aikavälillä. Niinpä ympäristöepidemiologian seuranta tutkimuksiin tarvitaan yleensä paikkaan sidottua rekisteripohjaista tietoa kohdeväestöstä ja sen terveydestä sekä mahdollisimman luotettavaa tietoa altistumisen paikallisesta ja ajallisesta vaihtelusta. Pienalue-epidemiologiassa kohteena on usein yksittäinen teollisuuslaitos, jonka päästöistä mahdollisesti aiheutuvien terveysvaikutusten luotettava selvittäminen on haastavaa. Näin on etenkin silloin, kun altistunutta väestöä on kohteen lähellä vähän ja seuranta-aika on lyhyt. Rekisteripohjaisia tuloksia ei usein voida soveltaa kohteen ympäristön nykyisten tai tulevien terveystriskien arviointiin, koska teollisuuden päästöt ovat seuranta-aikana vähentyneet hyvin merkittävästi. Spatiaalisen epidemiologian tutkimukset ovat silti tarpeellisia paikallisen väestön informoinnin kannalta ja osana kokonaisvaltaista riskinarviointia. Samalla voidaan saada arvokasta tietoa päästöjen ja väestön altistumisen vähentämiseksi vastaavanlaisissa teollisuusympäristöissä muualla.

Kaupunkiympäristön ilmansaasteiden on todettu lisäävän sekä sydänkuolleisuuden (Pope & Dockery 2006) että keuhkosityövän riskiä (Cohen 2000, Jerrett ym. 2005a, Edwards ym. 2006, Brugge ym. 2007). Huomiota on kiinnitetty erityisesti pienhiukkasten vaikutuksiin (Beeson ym. 1998, Pope ym. 2002, Nafstad ym. 2003, Jerrett ym. 2005b). Pienhiukkasten ja niihin sitoutuneiden metallien terveysvaikutusten mekanismeja ei kuitenkaan täysin tunneta. Tosin Lippmann ym. (2006) ovat raportoineet ulkoilman nikkelpitoisuuden yhteydestä sydänkuolleisuuteen.

Teollisuusympäristöjen terveystriskien tutkimus on monella tavoin haastavaa. Lähiyhdyskuntien ilmanlaatuun vaikuttavat merkittävästi myös liikenteen ja energiantuotannon päästöt. Suurten teollisuuslaitosten ympäristössä asuu tilastollisen tutkimuksen kannalta usein vähän väestöä. Harjavallan suurteollisuuspuiston ympäristössä asuva väestö on altistunut vuosikymmenten ajan lähinnä nikkeli- ja kuparisulattojen päästöille, jotka ovat sisältäneet monia syöpävaarallisia metalleja ja rikkidioksidia (Kiikkilä 2003, Saari & Pesonen 2003, Tammiranta 2000). Toksisten metallien laskeuma on saastuttanut varsin laaja-alaisesti myös Harjavallan maaperää. Intensiivinen paikallisen ilmanlaadun ja ympäristön tarkkailu on kuitenkin alkanut vasta 1990-luvun alussa, mistä lähtien päästöt ja ilmansaasteiden pitoisuudet ovat laskeneet yli 90%. Näin ollen mm. ilmanlaadusta ja väestön altistumisesta sitä edeltävillä vuosikymmenillä on saatavissa niukasti tietoja, mutta ympäristöperäisen altistumisen voidaan olettaa olleen selvästi nykyistä suurempaa.

Pahimman metallislaskeuman alue ulottuu n. 1 km päähän sulatoista sisältäen siten myös Harjavallan keskustan taajaman. 1980-luvun alussa rikkidioksidin vuosipitoisuus useimmiten ylitti tavoitetason ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ja korkeita lyhytaikaispitoisuuksia (jopa  $4500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) mitattiin (Kuokkanen 1986). Myös kokonaisleijumasta 1980-luvulla mitatut metallipitoisuuksien lyhytaikaiset arvot olivat varsin korkeita (Kuokkanen 1986). Huomattavasti kohonneita raskasmetallipitoisuuksia on mitattu myös humusnäytteistä aina 6 km:n päähän sulatoista (Jussila 2003b). 1990-luvun aikana rajusti pudonneet metallipäästöt heijastuivat myös hiukkasista (Saari & Pesonen 2003) ja sammalpalloista (Jussila 2003a) mitattuihin metallipitoisuuksiin, mutta toisaalta maaperän, vesistön ja pohjavesien kautta välittyvät metallien ympäristö- ja terveystriskit eivät kovin nopeasti häviä. Hengitettävien hiukkasten pitoisuus (PM10) Harjavallan keskustassa on ollut 1990-luvun alusta asti varsin matala ( $12\text{-}15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mutta hiukkasista mitatut korkeimmat metallipitoisuudet ovat olleet suhteellisen korkeita (As 10-20, Cd 6-10 and Ni 25-50  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) vielä 2000-luvullakin (Saari & Pesonen 2003).

Hengityselinten syöpäriskin yhteys työympäristön korkeisiin hengitysilman nikkeli-, arseeni- ja kadmiumpitoisuuksiin on todettu monissa tutkimuksissa (Grimsrud ym. 2002, Tapio & Grosche 2006, Navarro Silvera & Rohan 2007, Järup ym. 1998). Suuresta nikkeli-altistumisesta todennäköisesti aiheutuneita syöpätapauksia on havaittu myös yli 1000 työntekijän aineistossa Harjavallassa (Anttila ym. 1998). Sulattojen lähiympäristössä asuvan väestön syöpäsairastuvuutta ei ole tutkittu Harjavallassa ja kansainvälistä tutkimustietoa keuhkosityövän yhteydestä metallisulattojen tai muun raskaan teollisuuden aiheuttamiin paikallisiin ilmansaasteongelmiin on varsin vähän. Muutamissa tutkimuksissa on havaittu ilmansaasteiden lisäävän paikallisen väestön keuhkosityöpäriskiä (Brown ym. 1984, Frost ym. 1987, Pless-Mulloli ym. 1998, Bessö ym. 2003, Parodi ym. 2004, Jerrett ym. 2005a, Nawrot ym. 2006, Edwards ym. 2006), mutta kaikissa tutkimuksissa tätä yhteyttä ei ole havaittu (Marsh ym. 1997, Fano ym. 2004).

Harjavallassa ympäristöön on kertynyt useita toksisia metalleja, joille ainakin osa paikallisesta väestöstä on taajama-alueella ja sen ulkopuolella mahdollisesti altistunut juomaveden tai kotipuutarha- ja maataloustuotteiden välityksellä. Niinpä hengityselinten syöpien lisäksi on syytä tutkia myös virtsarakon, eturauhasen, ihon, maksan, munuaisten ja mahalaukun syöpäriskejä. Kroonisen altistumisen pienhiukkasille, metalleille ja rikkidioksidille voidaan nykytietämyksen perusteella olettaa vaikuttavan myös sydän- ja verisuonitautikuolleisuuteen Harjavallan ympäristössä (Pope & Dockery 2006).

Tässä osatutkimuksessa tarkasteltiin paikalliseen metallialtistumiseen liittyviä terveysriskejä käyttäen hyväksi historiallisia paikkatietoaineistoja ja tietoja metallien leviämisestä ympäristöön sekä rekisteritietoja alueella asuneen väestön kuolleisuudesta ja syöpäsairastuvuudesta. Tavoitteena oli selvittää pienalueittaisen tarkastelun avulla, esiintyykö lähellä sulattoja asuneessa väestössä lisääntyneitä syöpätapauksia tai lisääntynyttä kuolleisuutta erityisesti hengityselin- ja verisuonisairauksiin. Mallinnuksessa hyödynnettiin ympäristömittauksia metallien leviämisestä Harjavallassa ja tarkasteltiin terveysriskien mahdollista riippuvuutta historiallisen altistumisen tasosta. Analyyseissä pyrittiin minimoimaan erilaisten sekoittavien tekijöiden vaikutukset (ikä, sosioekonominen asema, työperäinen altistuminen).

## **Menetelmät**

Tutkimuksessa sovellettiin Kansanterveyslaitoksen Ympäristöepidemiologian yksikössä käytössä olevia pienalueittaisia kohorttitutkimusaineistoja syöpäesiintyvyydestä ja kuolemansyistä sekä Harjavallan ympäristön metallilaskemaa kuvaavia aineistoja. Näin tehtiin siksi, että Harjavallan ilmanlaadun systemaattinen seuranta oli alkanut vasta 1990-luvun alussa eikä sen jälkeenkään saatuja hiukkasten metallipitoisuustietoja voitu pitää kaikilta osin luotettavina (ks. luku 24.5). Aineistojen käsittelyssä sovellettiin ArcGIS paikkatieto-ohjelmistoa ja epidemiologisissa riskianalyyseissä käytettiin ArcGIS –ohjelmiston päällä toimivaa RIF-ohjelmaa (The Rapid Inquiry Facility), joka on spatiaalisen epidemiologian tarpeisiin Lontoon Imperial College:ssa (Small Area Health Statistic Unit, SAHSU) kehitetty työkalu.

## **Väestö- ja terveystiedot**

Tutkimusasetelmana oli taannehtiva kohorttitutkimus, jossa seurattavan väestökohortin ikä-, sukupuoli- ja sosiaaliluokittaiset väestö- ja terveystiedot oli koostettu maantieteellisesti hierarkkisille alueille (esim. 250 x 250 m, 2 x 2 km, koko Suomi) seuranta-ajan lähtöhetken asuinpaikan mukaan. Pääosa analyyseistä tehtiin soveltaen vuoden 1980 lopussa poimittua väestökohorttia, jonka syöpätietoja voitiin seurata vuoteen 2000 ja kuolemansyytietoja vuoteen

2005 saakka. Lisäksi osa mallinuksista tehtiin kohortilla, joka oli poimittu vuoden 1990 lopussa. RIF-järjestelmässä eri kohorttien syöpä- ja kuolemansyyriskien analyyseissä sovellettiin samaa vektorimuotoista paikkatietoaineistoa hierarkkisista alueista, mutta syöpätiedot ja kuolemansyytiedot oli tallennettu eri tietokantoihin (Microsoft Access). Syöpätietojen sosiaaliluokkatiedot oli hankittu eri aikaan kuin kuolemansyytiedot ja niissä oli hieman erilainen ammattiasemaan ja koulutukseen perustuva sosioekonominen luokittelu (maanviljelijät, ylemmät toimihenkilöt ja yrittäjät, alemmat toimihenkilöt, koulutetut työntekijät, kouluttamattomat työntekijät, muut) kuin kuolemansyytiedoissa, joissa sovellettiin virallista Tilastokeskuksen sosioekonomisen aseman luokittelua (yrittäjät, ylemmät toimihenkilöt, alemmat toimihenkilöt, työntekijät, opiskelijat, eläkeläiset, muut). Sosiaaliluokkatiedot oli kuitenkin molemmissa aineistoissa haettu takautuvasti siten, että eläkeläiset oli luokiteltu ammattihistorian mukaan ja ilman ammattia olevat (esim. lapset) perheen viitehenkilön mukaan.

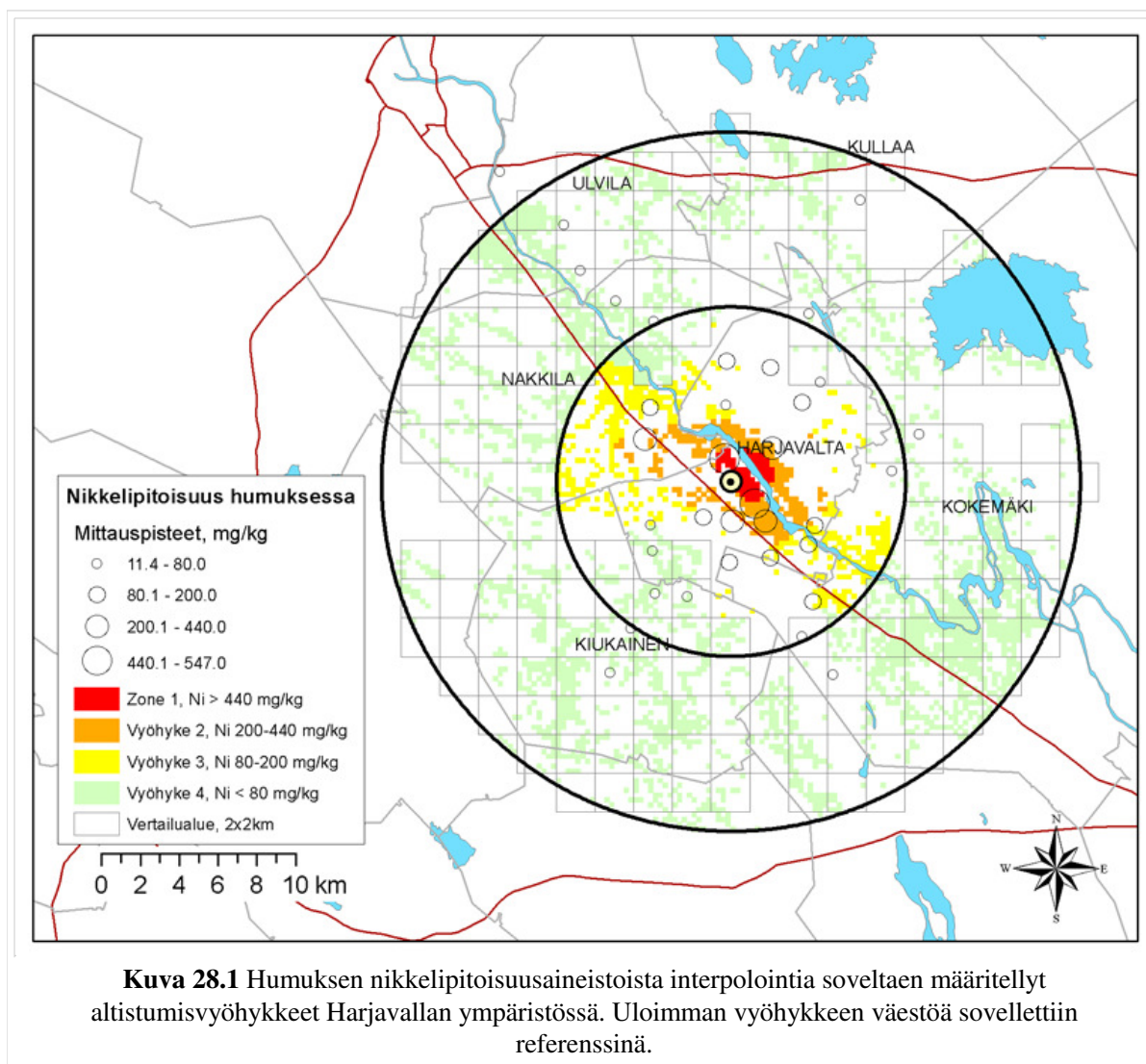
### **Altistumisen arviointi**

Kun tutkimuksessa seurattiin taannehtivasti maantieteellisesti paikannetussa kohortissa pitkäaikaiseen metallialtistumiseen mahdollisesti liittyviä terveysvaikutuksia vuoden 1980 jälkeen, oli altistumisen arvioinnissa pyrittävä soveltamaan aineistoa, joka kuvaisi mahdollisimman hyvin historiallista altistumista ennen 1980-lukua. Tuolloin Harjavallan metallipäästöt olivat nykyistä paljon suuremmat ja etenkin metallisulattojen lähiympäristön ilmassa oli todennäköisesti monimutkainen hiukkasseos, jossa oli runsaasti syöpävaarallisia ja muulla tavoin toksisia metalleja. Myös rikkidioksidin ja hiukkasten massapitoisuudet olivat tuohon aikaan selvästi nykyistä korkeampia. Koska historiallisista (1960-1980) hiukkasten metallipitoisuuksista ja metallilaskemasta ei ollut käytettävissä paikkatietoa, päädyttiin tässä tutkimuksessa soveltamaan vuosina 1996 ja 2000 kerättyä aineistoa humuksen metallipitoisuuksista (Jussila 2003c). Kaikkiaan 35 havaintopisteen aineistosta interpoloitiin kriging-menetelmällä nikkelin humuspitoisuuskartta soveltaen vuonna 1996 mitattuja pitoisuuksia sillä erotuksella, että kaksi poikkeuksellisen pientä arvoa lähellä sulattoja tulkittiin virheellisiksi ja niiden sijaan käytettiin vuonna 2000 mitattuja pitoisuuksia. Havaintopisteiden sijainti ei ollut paras mahdollinen interpolointia varten (kuva 28.1), mutta interpoloinnin tuloksena saadun humuksen nikkelpitoisuuskartan arvioitiin kuvaavan nikkelin lisäksi myös muiden suurteollisuuspuiston laitosten päästöistä peräisin olevien toksisten metallien pitkäaikaisissa ilmapitoisuuksissa esiintynyttä paikallista vaihtelua. Nikkelpitoisuuskarttaa sovellettiin teollisuuslaitosten lähiympäristön väestön metallialtistumisen luokitteluun siten, että muodostettiin kolme nikkelpitoisuusvyöhykettä, joilla oli väestöä suurin piirtein sama määrä. Kolmas vyöhyke ulotettiin kuitenkin vain 9 km:n päähän sulatoista. Neljäs vyöhyke, jolla asunutta väestöä käytettiin vertailuväestönä, muodostui kolmen korkeimman nikkelpitoisuusvyöhykkeen ulkopuolelle aina 18 km:n etäisyyteen saakka. Taulukossa 28.1 on esitetty väestön sosiaaliluokkarakenne ja joitakin vuoden 1980 sosioekonomisia tilastotietoja kolmella korkeimman tason altistumisvyöhykkeellä ja vertailualueella. Käytetty sosio-ekonominen luokitus on seuraava:

1. Maanviljelijät, metsätyöntekijät, kalastajat
2. Muut yrittäjät ja ylemmät toimihenkilöt
3. Alemmat toimihenkilöt
4. Koulutetut työntekijät
5. Kouluttamattomat työntekijät
6. Muut

**Taulukko 28.1** Väestön sosioekonominen jakauma kolmella altistumisvyöhykkeellä ja niiden ulkopuolisella vertailualueella.

Altistumisvyöhyke (Humuksen nikkelpitoisuus)	Sosio-ekonominen luokka												Yhteensä	
	1		2		3		4		5		6		n	%
Vyöhyke 4, vertailualue	2852	13	2579	12	3390	16	1705	8	6549	31	4271	20	21346	64
Vyöhyke 3 (Ni 80 - 200 mg/kg)	428	11	519	14	666	18	316	8	1123	30	725	19	3777	11
Vyöhyke 2 (Ni 200 - 440 mg/kg)	158	3	617	13	1091	23	448	9	1602	34	848	18	4764	14
Vyöhyke 1 (Ni > 440 mg/kg)	45	1	426	13	820	25	277	8	1046	32	662	20	3276	10
Yhteensä	3483	11	4141	12	5967	18	2746	8	10320	31	6506	20	33163	



## **Terveysriskien mallinnus**

Suhteellinen riski (RR) lasketaan jakamalla kohdealueella tarkastelujaksolla havaittujen syöpä- tai kuolemantapausten määrä (OBS) vertailualueen väestö- ja sairastuvuustietojen avulla lasketulla odotettujen tapausten (EXP) määrällä. Riskisuhteille lasketaan 95 prosentin luottamusvälit havaittujen tapausmäärien avulla.

Pienalueittaisiin kohorttiaineistoihin perustuvia epidemiologisia riskianalyysejä tehtiin aluksi kuntatason laskelmina siten, että Harjavallan kunnan ja naapurikuntien väestöjen syöpä- ja kuolleisuusriskit laskettiin käyttämällä vertailuväestönä koko Suomen väestöä.

Sukupuoli-, ikä- ja sosiaaliluokkavakioidut suhteelliset riskit (RR, Relative Risk) eri syöpien esiintyvyydelle ja kuolleisuudelle laskettiin RIF-järjestelmässä kolmelle nikkelin humuspitoisuuskarttojen perusteella määritellylle altistumisvyöhykkeelle. Vertailualueena käytettiin neljättä vyöhykettä, joka ulottui 18 km:n päähän metallisulatoista.

Syöpäriskianalyyseissä vuoden 1980 asuinpaikan perusteella pienalueille kohdistetun väestön syöpiä tarkasteltiin vuodesta 1981 vuoteen 2000. Hengityselinten syöpien lisäksi tarkasteltiin virtsarakon, eturauhasen, ihon, maksan, munuaisten ja mahalaukun syöpäriskejä. Kuolemansyistä tarkastelun kohteena olivat kokonaiskuolleisuus (pois lukien tapaturmat ja väkivalta) hengityselinten sairaudet (influenssa, keuhkokuume, keuhkoputkentulehdus, keuhkolaajentuma, astma ja muut hengityselinsairaudet), verenkierroelinten sairaudet (erikseen myös iskeemiset sydäntaudit). Kuolleisuusriskit laskettiin koko tarkastelujakson (1981-2005) lisäksi erikseen vuosille 1981-1990 ja 1991-2005.

## **Tulokset**

### **Syöpäriskit**

Harjavallan kaupungissa vuoden 1980 lopussa asuneen väestön kokonaissyöpäriski vuosina 1981-2000 oli hieman pienempi kuin koko Suomessa asuvassa väestössä (taulukko 28.2). Hengityselinten syöpäriskit olivat hieman koholla, mikä selittyy pääosin miesten korkealla ylähengitysteiden syöpäilmaantuvuudella (nenä ja poskiontelot). Keuhkosityöpäriski oli vain hieman koholla sekä miehillä että naisilla. Muiden syöpien osalta hieman kohonneita riskejä havaittiin naisten munuaissyövässä ja virtsarakkosyövässä sekä miesten ihosyövissä. Yksikään kohonneeseen riskiin viittaavista suhteellisista riskeistä ei ollut tilastollisesti merkitsevä ja nämä tulokset esitetäänkin vain alueellisena taustatietona.

Kun kohdeväestöksi otettiin myös Harjavallan ympäristökuntien asukkaat, miesten ja naisten kokonaissyöpäriski ja miesten keuhkosityöpäriski olivat koko maan tasoa. Miesten poskiontelosyövän riski oli edelleen kohonnut, minkä tulkittiin johtuvan työperäisestä nikkelialtistumisesta (ks. Anttila ym., 1998). Naisilla keuhkosityövän riski oli matala, mutta virtsarakkosyövän riski koholla. Muita kohonneita syöpäriskejä havaittiin mahasyövässä, iho- (ei melanooma) ja munuaissyövässä. Näistäkin tuloksista vain miesten mahasyövän riski oli tilastollisesti merkitsevästi kohonnut.

Harjavallan lähiympäristössä vuoden 1980 lopussa asuneen väestön iän, sukupuolen ja sosioekonomisen luokan mukaan vakioidut kokonaissyöpäriskit olivat hieman pienempiä kaikilla kolmella sulattoja lähimpänä olevalla altistumisvyöhykkeellä, kun vertailuväestönä oli neljännen

vyöhykkeen väestö (taulukko 28.3). Miesten kaikkien hengityselinten syöpäriski ei poikennut merkittävästi vertailuväestöstä millään altistumisvyöhykkeellä. Sen sijaan naisten kaikkien hengityselinten syöpäriski näytti kohoavan altistumistason mukaan ja oli tilastollisesti merkittävä korkeimman altistumisen vyöhykkeellä (RR 2,44 95%LV 1,12-4,64). Naisten keuhkosityövän riski kohosi samaan tapaan altistumisen lisääntyessä, mutta tapausmäärien vähyyden vuoksi luvut eivät ole tilastollisesti merkittäviä. Kun tarkasteltiin vyöhykkeitä I ja II yhdessä, naisten kaikkien hengityselinten syövän ohella myös keuhkosityöpäriski oli lähes merkittävästi koholla (RR 1,76 95%LV 0.99-2.90).

Harvinaisempien syöpien osalta mitkään riskit eivät olleet tilastollisesti merkittävästi kohonneita, mikä saattoi johtua ainakin osittain vähäisistä tapausmääristä. Munuaissyövän riski oli koholla miehillä vain 3. vyöhykkeellä, mutta naisilla riski näytti kasvavan altistumisen myötä. Maksasyövän ja erityisesti virtsarakkosityövän suhteelliset riskit olivat miehillä varsin pieniä, mutta naisilla rakkosityöpäriski oli koholla vyöhykkeillä II ja III. Miehillä ihomelanooman ja ihon ei-melanooma syöpäriskit olivat hieman koholla vyöhykkeillä I ja II.



**Taulukko 28.2** Vakioidut (ikä, sukupuoli, sosiaaliluokka) suhteelliset syöpäriskit (RR) 1981-2000 Harjavallan seudulla, kun vertailualueena on koko Suomi.

Syöpätyyppi		Harjavallan kunta				Harjavalta ja naapurikunnat			
		n	RR	95%LV		n	RR	95%LV	
<b>Kaikki syövät</b>	miehet	270	0.91	0.81	1.03	1408	0.98	0.93	1.04
	naiset	311	0.92	0.83	1.03	1578	0.97	0.92	1.02
	kaikki	581	0.92	0.85	1.00	2986	0.98	0.94	1.01
<b>Hengityselimet</b>	miehet	72	1.13	0.89	1.43	308	1.01	0.90	1.13
	naiset	19	1.18	0.71	1.84	56	0.73	0.55	0.94
	kaikki	91	1.14	0.92	1.40	364	0.95	0.86	1.05
<b>Ylähengitystiet</b>	miehet	8	1.82	0.79	3.59	21	1.01	0.62	1.54
	naiset	2	1.98	0.24	7.16	3	0.61	0.12	1.77
	kaikki	10	1.85	0.89	3.41	24	0.93	0.60	1.39
<b>Keuhkot</b>	miehet	64	1.08	0.84	1.39	287	1.01	0.90	1.14
	naiset	17	1.13	0.66	1.81	53	0.74	0.55	0.96
	kaikki	81	1.09	0.87	1.36	340	0.96	0.86	1.06
<b>Nenä ja poskiontelot</b>	miehet	3	4.69	0.97	13.72	5	1.63	0.53	3.80
	naiset	1	1.82	0.05	10.13	2	0.73	0.09	2.65
	kaikki	4	3.36	0.92	8.61	7	1.21	0.49	2.49
<b>Maha</b>	miehet	17	0.92	0.54	1.48	111	1.23	1.02	1.48
	naiset	16	0.94	0.54	1.52	101	1.16	0.95	1.41
	kaikki	33	0.93	0.64	1.31	212	1.19	1.04	1.37
<b>Munuaiset</b>	miehet	10	0.83	0.40	1.52	60	1.05	0.80	1.36
	naiset	12	1.18	0.61	2.07	52	1.05	0.78	1.38
	kaikki	22	0.99	0.62	1.50	112	1.05	0.87	1.27
<b>Maksa</b>	miehet	5	1.18	0.38	2.76	13	0.65	0.35	1.11
	naiset	3	0.85	0.18	2.49	9	0.51	0.23	0.97
	kaikki	8	1.03	0.45	2.04	22	0.58	0.37	0.89
<b>Virtsarakko</b>	miehet	9	0.51	0.23	0.98	82	0.98	0.78	1.22
	naiset	9	1.49	0.68	2.83	40	1.33	0.95	1.81
	kaikki	18	0.76	0.45	1.21	122	1.07	0.90	1.28
<b>Eturauhanen</b>	miehet	38	0.62	0.44	0.85	211	0.70	0.61	0.80
<b>Ihomelanooma</b>	miehet	9	1.07	0.49	2.03	31	0.78	0.53	1.10
	naiset	9	0.99	0.45	1.88	38	0.89	0.63	1.22
	kaikki	18	1.03	0.61	1.63	69	0.83	0.65	1.06
<b>Iho, ei melanoma</b>	miehet	12	1.30	0.67	2.26	54	1.18	0.89	1.54
	naiset	12	1.07	0.55	1.86	65	1.12	0.87	1.43
	kaikki	24	1.17	0.75	1.74	119	1.15	0.96	1.37

n= havaitut syöpätapaukset, RR= suhteellinen riski, 95%LV= 95 %:n tilastolliset luottamusvälit

**Taulukko 28.3** Vakioidut (ikä, sukupuoli, sosiaaliluokka) suhteelliset syöpäriskit (RR) 1981-2000 eri altistumisvyöhykkeillä Harjavallan suurteollisuuspuiston ympärillä. Vertailualue on 3. vyöhykkeen ympärillä 18 km:n päähän sulatoista ulottuva alue.

		Altistumisvyöhyke, nikkelpitoisuus humuksessa																				
		REF		Vyöhyke III, Ni < 200 mg/kg				Vyöhyke II, Ni 200-440 mg/kg				Vyöhyke I, Ni > 440 mg/kg				Vyöhykkeet I,II ja III			Vyöhykkeet I ja II			
Syöpä- tyyppi		n	n	RR	95%LV	n	RR	95%LV	n	RR	95%LV	n	RR	95%LV	n	RR	95%LV	n	RR	95%LV		
Kaikki syövät	miehet	777	133	0.94	0.79	1.11	122	0.74	0.62	0.88	117	0.91	0.76	1.10	372	0.86	0.77	0.95	239	0.82	0.72	0.93
	naiset	841	137	0.87	0.73	1.03	166	0.92	0.79	1.07	125	0.88	0.74	1.04	428	0.89	0.81	0.98	291	0.90	0.80	1.01
	kaikki	1618	270	0.90	0.80	1.01	288	0.83	0.74	0.94	242	0.89	0.79	1.01	800	0.87	0.81	0.94	530	0.86	0.79	0.94
Hengitys- elimet	miehet	156	30	1.01	0.68	1.45	33	0.94	0.65	1.32	29	1.06	0.71	1.53	92	1.00	0.81	1.23	62	0.99	0.76	1.27
	naiset	21	6	1.42	0.52	3.10	8	1.65	0.71	3.26	9	2.44	1.12	4.64	23	1.81	1.15	2.71	17	2.00	1.16	3.19
	kaikki	177	36	1.06	0.75	1.47	41	1.03	0.74	1.39	38	1.23	0.87	1.68	115	1.10	0.78	1.16	79	1.11	0.88	1.39
Ylähengitys- tiet	miehet	13	2	0.72	0.09	2.60	2	0.64	0.08	2.31	4	1.90	0.52	4.85	7	0.37	0.15	0.76	6	1.15	0.42	2.50
	naiset *	0	1				0				2				3				2			
	kaikki	13	3	1.08	0.22	3.16	2	0.64	0.08	2.31	6	2.84	1.04	6.19	10	0.64	0.31	1.18	8	1.53	0.66	3.01
Keuhkot	miehet	143	29	1.08	0.72	1.54	31	0.97	0.66	1.38	25	0.99	0.64	1.46	85	1.01	0.81	1.25	56	0.98	0.74	1.27
	naiset	21	5	1.19	0.39	2.77	8	1.65	0.71	3.26	7	1.90	0.76	3.91	20	1.57	0.96	2.43	15	1.76	0.99	2.90
	kaikki	164	34	1.09	0.75	1.52	39	1.06	0.75	1.45	32	1.11	0.76	1.56	105	1.08	0.84	1.26	71	1.08	0.84	1.36
Nenä ja poskiontelot	miehet	3	1	1.88	0.05	10.47	1	1.61	0.04	8.97	0	0.00	0.00	9.27	2	1.29	0.16	4.66	1	0.98	0.02	5.47
	naiset *	0	1				0				1				2				1			
	kaikki	3	2	3.76	0.45	13.57	1	1.61	0.04	8.97	1	2.51	0.06	14.00	4	2.58	0.70	6.60	2	1.96	0.24	7.09
Maha	miehet	71	9	0.72	0.33	1.37	7	0.52	0.21	1.06	8	0.74	0.32	1.45	24	0.65	0.42	0.97	15	0.61	0.34	1.01
	naiset	55	10	0.95	0.45	1.74	7	0.62	0.25	1.27	7	0.78	0.32	1.62	24	0.78	0.50	1.16	14	0.69	0.38	1.16
	kaikki	126	19	0.83	0.50	1.29	14	0.56	0.31	0.94	15	0.76	0.42	1.25	48	0.71	0.52	0.94	29	0.65	0.44	0.93
Munuaiset	miehet	35	11	1.79	0.89	3.21	3	0.40	0.08	1.18	4	0.79	0.21	2.01	18	0.96	0.57	1.52	7	0.56	0.22	1.15
	naiset	21	5	1.18	0.38	2.76	7	1.30	0.52	2.68	5	1.48	0.48	3.46	16	1.27	0.72	2.06	12	1.37	0.71	2.39
	kaikki	56	15	0.74	0.41	1.22	10	0.78	0.37	1.44	9	1.06	0.49	2.02	34	1.09	0.75	1.52	19	0.89	0.54	1.39
Maksa	miehet	8	1	0.71	0.02	3.95	4	2.16	0.59	5.52	1	0.69	0.02	3.87	6	0.51	0.19	1.11	5	0.50	0.16	1.17
	naiset	6	0	0.00	0.00	3.09	2	1.58	0.19	5.70	1	1.03	0.03	5.76	3	0.88	0.18	2.56	3	1.34	0.28	3.92
	kaikki	14	1	0.38	0.01	2.14	6	1.92	0.70	4.18	2	0.83	0.10	3.00	9	0.71	0.32	1.34	8	1.02	0.44	2.02
Virts- rakko	miehet	52	5	0.50	0.16	1.18	2	0.16	0.02	0.57	6	0.62	0.23	1.36	13	0.40	0.22	0.69	8	0.36	0.16	0.71
	naiset	19	6	1.64	0.60	3.57	6	1.62	0.59	3.52	3	0.98	0.20	2.87	15	1.44	0.81	2.37	9	1.33	0.61	2.52
	kaikki	71	11	0.81	0.40	1.45	8	0.49	0.21	0.97	9	0.71	0.32	1.35	28	0.66	0.44	0.95	17	0.59	0.34	0.94
Etu- rauhanen	miehet	120	21	0.96	0.60	1.47	22	0.88	0.55	1.33	15	0.77	0.43	1.26	58	0.87	0.66	1.13	37	0.83	0.58	1.14
Iho- melanooma	miehet	12	1	0.38	0.01	2.14	6	2.13	0.78	4.63	3	1.31	0.27	3.83	10	1.30	0.62	2.38	9	1.76	0.81	3.34
	naiset	20	4	1.07	0.29	2.75	4	0.80	0.22	2.04	5	1.23	0.40	2.87	13	1.02	0.54	1.74	9	0.99	0.45	1.88
	kaikki	32	5	0.79	0.26	1.84	10	1.28	0.61	2.35	8	1.26	0.54	2.48	23	1.12	0.71	1.68	18	1.27	0.75	2.00
Iho, ei melanoma	miehet	27	5	1.11	0.36	2.60	5	1.05	0.34	2.44	5	1.26	0.41	2.93	15	1.13	0.63	1.87	10	1.14	0.55	2.10
	naiset	38	5	0.70	0.23	1.62	6	0.75	0.28	1.64	6	0.91	0.33	1.97	17	0.78	0.46	1.25	12	0.82	0.43	1.44
	kaikki	65	10	0.86	0.41	1.58	11	0.86	0.43	1.55	11	1.04	0.52	1.86	32	0.91	0.63	1.29	22	0.94	0.59	1.43

REF= vertailualue, n= havaitut syöpätapaukset, RR= suhteellinen riski, 95%LV= 95 %:n tilastolliset luottamusvälit

\* = suhteellisia riskejä ei voitu laskea, koska vertailualueella ei yhtään tapausta

## Kuolleisuusriskit

Harjavallan kaupungissa vuoden 1980 lopussa asuneilla naisilla oli hieman kohonnut suhteelliset kuolleisuusriskit vuosina 1991-2005 sekä kokonaiskuolleisuudessa (RR 1,07 95% LV 0,99-1,16) että verisuonitaudeissa (RR 1,12 95% LV 1,00-1,25), kun vertailualueena oli koko Suomi (taulukko 28.4). 1980-luvulla naisten kuolleisuusriskit eivät olleet koholla. Miehillä lievästi koholla olevia (ei tilastollisesti merkitseviä) kuolleisuusriskejä ilmeni vain 1980-luvulla. Kun kohdeväestöksi otettiin myös Harjavallan naapurikunnat, kuolleisuusriskit olivat hengityselinten sairauksia lukuun ottamatta noin 5-15 % muuta Suomea alemmalla tasolla.

Vyöhykekohtaisessa tarkastelussa kokonaiskuolleisuus, verisuonitautikuolleisuus ja kuolleisuusriski iskeemisiin sydäntauteihin olivat yleensä pienimpiä matalimman altistumisen vyöhykkeellä III, mutta korkeamman altistumisen vyöhykkeillä I ja II nämä riskit olivat usein 10-20 % korkeampia kuin vertailuväestössä (Taulukko 28.5). Naisten kuolleisuus hengityselinsairauksiin 1980-luvulla oli poikkeuksellisen korkealla tasolla vain vyöhykkeellä II (RR 2,31 95%LV 1,29 – 3,81) ja vuosina 1991-2005 sekä naisten että miesten kuolleisuus hengityselinsairauksiin oli koholla vain vyöhykkeellä III.

Miesten ja naisten verisuonitautikuolleisuus vyöhykkeillä I ja II oli useimmiten noin 15-20 % korkeampaa kuin vertailuväestössä. Iskeemisten sydänkuolemien osuus oli noin puolet kaikista verisuonitautikuolemista ja niiden korkeahkot riskit näyttivät selittävän paljolti myös verisuonitautikuolleisuuden riskejä etenkin miehillä. Miesten kuolleisuusriski iskeemisiin sydäntauteihin oli 1980-luvulla korkein vyöhykkeellä I (RR 1,33 95% LV 1,01-1,73) ja vuosina 1991-2005 vyöhykkeellä II (RR 1,32 95% LV 1,06-1,63), mutta riskit eivät olleet lainkaan koholla vyöhykkeellä 3. 1980-luvulla naisten kuolleisuusriski iskeemisiin sydäntauteihin kohosi altistumisen mukaan, mutta korkeintaan riski vyöhykkeellä I ei ollut tilastollisesti merkitsevä (RR 1,23 95% LV 0,86-1,71). Vuosina 1991-2005 naisten iskeemiset sydänkuolemat olivat koholla myös vyöhykkeellä III.

Kun kahta korkeimman altistumisen vyöhykettä I ja II tarkasteltiin yhdessä, lähes kaikki koholla olevat riskit olivat myös tilastollisesti merkitseviä. Miesten kokonaiskuolleisuuden riski laski 1980-luvun jälkeen, mutta miesten verisuonitautien (RR 1,16-1,20) ja iskeemisten sydäntautien (RR 1,22-1,28) kuolleisuusriskit pysyivät samalla korkeahkolla tasolla. Vyöhykkeiden I ja II yhteistarkastelussa naisten kokonaiskuolleisuusriski puolestaan kohosi 1980-luvun jälkeen (1991-2005: RR 1,08) ja myös riski kuolla verisuonitauteihin suureni (1981-1990: RR 1,10 95 % LV 0,94-1,29 ; 1991-2005: RR 1,19 95% LV 1,06-1,34). Iskeemisten sydänkuolemien riski pysyi naisilla samalla tasolla koko tarkastelujakson ajan (1981-2005: RR 1,13 95% LV 0,99-1,29).

**Taulukko 28.4** Vakioidut (ikä, sukupuoli,sosiaaliluokka) suhteelliset kuolleisuusriskit (RR) 1981-2005 Harjavallan seudulla, kun vertailualueena on koko Suomi.

Kuolemansyyluokka		Harjavallan kunta			Harjavalta ja naapurikunnat				
		n	RR	95%LV	n	RR	95%LV		
<b>Kaikki (1),1981-1990</b>	miehet	346	1.05	0.95	1.17	1694	0.92	0.87	0.96
	naiset	279	0.93	0.83	1.05	1654	0.93	0.88	0.97
	kaikki	625	1.00	0.92	1.08	3348	0.92	0.89	0.95
<b>Kaikki (1),1991-2005</b>	miehet	517	0.98	0.90	1.07	2682	0.94	0.91	0.98
	naiset	594	1.07	0.99	1.16	3048	0.98	0.95	1.02
	kaikki	1111	1.02	0.97	1.09	5730	0.96	0.94	0.99
<b>Kaikki (1),1981-2005</b>	miehet	863	1.00	0.94	1.07	4376	0.93	0.90	0.96
	naiset	873	1.02	0.96	1.09	4702	0.96	0.94	0.99
	kaikki	1736	1.01	0.97	1.06	9078	0.95	0.93	0.97
<b>Hengityselinten sairaudet (2),1981-1990</b>	miehet	26	1.02	0.66	1.49	159	1.04	0.89	1.21
	naiset	20	1.20	0.73	1.86	101	0.93	0.77	1.13
	kaikki	46	1.09	0.80	1.45	260	0.99	0.88	1.12
<b>Hengityselinten sairaudet (2),1991-2005</b>	miehet	42	0.89	0.64	1.21	267	1.01	0.89	1.13
	naiset	32	0.82	0.56	1.16	233	1.00	0.88	1.14
	kaikki	74	0.86	0.68	1.08	500	1.00	0.92	1.09
<b>Hengityselinten sairaudet (2),1981-2005</b>	miehet	68	0.94	0.73	1.19	426	1.02	0.93	1.13
	naiset	52	0.92	0.68	1.20	334	0.98	0.88	1.09
	kaikki	120	0.93	0.78	1.11	760	1.00	0.93	1.08
<b>Verisuonisairaudet (3),1981-1990</b>	miehet	189	1.03	0.90	1.19	918	0.89	0.83	0.95
	naiset	162	0.97	0.84	1.14	914	0.89	0.83	0.95
	kaikki	351	1.01	0.91	1.12	1832	0.89	0.85	0.93
<b>Iskeemiset sydäntaudit,1981-1990</b>	miehet	131	1.06	0.90	1.26	587	0.85	0.79	0.92
	naiset	81	0.94	0.74	1.16	443	0.85	0.77	0.93
	kaikki	212	1.01	0.88	1.16	1030	0.85	0.80	0.90
<b>Verisuonisairaudet,1991-2005</b>	miehet	248	0.99	0.87	1.12	1208	0.88	0.83	0.93
	naiset	299	1.12	1.00	1.25	1457	0.94	0.89	0.99
	kaikki	547	1.06	0.97	1.15	2665	0.91	0.88	0.95
<b>Iskeemiset sydäntaudit,1991-2005</b>	miehet	158	0.95	0.82	1.11	757	0.84	0.78	0.90
	naiset	156	1.06	0.90	1.24	773	0.91	0.85	0.97
	kaikki	314	1.00	0.90	1.12	1530	0.87	0.83	0.92
<b>Verisuonisairaudet,1981-2005</b>	miehet	437	1.00	0.91	1.10	2126	0.89	0.85	0.93
	naiset	461	1.05	0.96	1.15	2371	0.92	0.89	0.96
	kaikki	898	1.03	0.96	1.10	4497	0.91	0.88	0.93
<b>Iskeemiset sydäntaudit,1981-2005</b>	miehet	289	1.00	0.89	1.12	1344	0.85	0.80	0.90
	naiset	237	1.00	0.88	1.14	1216	0.89	0.84	0.94
	kaikki	526	1.00	0.92	1.09	2560	0.87	0.83	0.90

n= havaitut syöpätapaukset, RR = suhteellinen riski, 95%LV = 95%:n tilastolliset luottamusvälit

(1) ei tapaturmia ja väkivaltakuolemia

(2) influenssa, keuhkokuume, keuhkoputkentulehdus, keuhkolaajentuma, astma, muut hengityselinten sairaudet

(3) iskeemiset sydäntaudit, muut paitsi reumaattiset ja alkoholiperäiset sydäntaudit, aivoverisuonien sairaudet, muut verenkiertoelinten sairaudet

**Taulukko 28.5** Vakioidut (ikä, sukupuoli, sosiaaliluokka) suhteelliset kuolleisuusriskit (RR) 1981-2005 eri altistumisvyöhykkeillä Harjavallan suurteollisuuspuiston ympärillä. Vertailualue on III vyöhykkeen ympärillä 18 km:n päähän sulatoista ulottuva alue.

Kuolemansyyluokka	REF	Altistumisvyöhyke, nikkelipitoisuus humuksessa																				
		Vyöhyke III, Ni < 200 mg/kg				Vyöhyke II, Ni 200-440 mg/kg				Vyöhyke I, Ni > 440 mg/kg			Vyöhykkeet I,II ja III			Vyöhykkeet I ja II						
		n	n	RR	95%LV	n	RR	95%LV	n	RR	95%LV	n	RR	95%LV	n	RR	95%LV					
<b>Kaikki (1), 1981-1990</b>	miehet	905	157	1.01	0.87	1.19	168	1.14	0.98	1.33	143	<b>1.27</b>	1.08	1.50	468	<b>1.13</b>	1.03	1.24	311	<b>1.20</b>	1.07	1.34
	naiset	913	157	0.93	0.79	1.08	153	1.09	0.93	1.28	101	0.89	0.74	1.09	411	0.98	0.89	1.08	254	1.00	0.89	1.13
	kaikki	1818	314	0.97	0.87	1.08	321	<b>1.12</b>	1.00	1.25	244	1.08	0.96	1.23	879	1.05	0.99	1.13	565	<b>1.10</b>	1.01	1.20
<b>Kaikki (1), 1991-2005</b>	miehet	1406	239	0.99	0.87	1.12	271	1.09	0.97	1.23	205	1.05	0.92	1.21	715	1.05	0.98	1.13	476	1.08	0.99	1.19
	naiset	1647	302	1.01	0.90	1.13	302	1.08	0.96	1.21	245	1.09	0.96	1.23	849	1.05	0.99	1.13	547	<b>1.08</b>	1.00	1.18
	kaikki	3053	541	1.00	0.92	1.09	573	<b>1.09</b>	1.00	1.18	450	1.07	0.98	1.17	1564	<b>1.05</b>	1.00	1.11	1023	<b>1.08</b>	1.02	1.15
<b>Kaikki (1), 1981-2005</b>	miehet	2311	414	1.01	0.91	1.11	439	<b>1.11</b>	1.01	1.22	348	<b>1.13</b>	1.02	1.26	1183	<b>1.08</b>	1.02	1.14	787	<b>1.13</b>	1.05	1.21
	naiset	2560	508	1.00	0.92	1.09	455	1.08	0.99	1.19	346	1.02	0.92	1.14	1259	1.03	0.97	1.09	801	1.05	0.98	1.13
	kaikki	4871	922	1.00	0.94	1.07	894	<b>1.10</b>	1.03	1.17	694	<b>1.08</b>	1.00	1.16	2442	<b>1.05</b>	1.01	1.10	1588	<b>1.09</b>	1.04	1.15
<b>Hengityselinten sairaudet (2), 1981-1990</b>	miehet	79	13	1.03	0.55	1.76	16	1.22	0.70	1.98	9	1.02	0.47	1.93	38	1.10	0.78	1.51	25	1.14	0.74	1.68
	naiset	47	11	1.13	0.57	2.03	15	2.31	1.29	3.81	7	1.15	0.46	2.38	33	1.48	1.02	2.08	22	<b>1.75</b>	1.10	2.65
	kaikki	126	24	1.07	0.69	1.60	31	1.58	1.07	2.24	16	1.07	0.61	1.74	71	1.25	0.98	1.58	47	<b>1.36</b>	1.00	1.81
<b>Hengityselinten sairaudet (2), 1991-2005</b>	miehet	140	33	1.32	0.91	1.85	24	1.15	0.74	1.71	12	0.68	0.35	1.19	69	1.09	0.84	1.37	36	0.93	0.65	1.29
	naiset	125	32	1.35	0.92	1.90	18	0.97	0.58	1.53	16	1.15	0.66	1.86	66	1.17	0.91	1.49	34	1.05	0.72	1.46
	kaikki	265	65	<b>1.33</b>	1.03	1.70	43	1.06	0.77	1.44	28	0.89	0.59	1.28	135	1.13	0.95	1.33	70	0.99	0.77	1.24
<b>Hengityselinten sairaudet (2), 1981-2005</b>	miehet	219	46	1.25	0.92	1.67	40	1.14	0.82	1.56	21	0.78	0.48	1.20	107	1.09	0.90	1.31	61	0.99	0.75	1.27
	naiset	172	43	1.31	0.95	1.76	33	1.25	0.86	1.76	23	1.08	0.68	1.61	99	1.23	1.00	1.49	56	1.17	0.89	1.52
	kaikki	391	89	<b>1.28</b>	1.03	1.57	73	1.19	0.93	1.50	44	0.91	0.66	1.23	206	1.15	1.00	1.32	117	1.07	0.89	1.28
<b>Verisuonisairaudet (3), 1981-1990</b>	miehet	486	85	1.02	0.82	1.26	94	1.21	0.98	1.48	76	1.19	0.94	1.49	255	1.13	1.00	1.28	170	<b>1.20</b>	1.03	1.40
	naiset	497	93	1.04	0.84	1.28	87	1.18	0.95	1.46	59	1.00	0.76	1.28	239	1.08	0.95	1.22	146	1.10	0.94	1.29
	kaikki	983	178	1.03	0.89	1.20	181	1.20	1.04	1.39	135	1.10	0.93	1.30	494	1.11	1.01	1.21	316	<b>1.15</b>	1.03	1.29
<b>Iskeemiset sydäntaudit, 1981-1990</b>	miehet	298	52	1.04	0.78	1.36	63	1.24	0.95	1.59	56	<b>1.33</b>	1.01	1.73	171	1.20	1.03	1.39	119	<b>1.28</b>	1.07	1.54
	naiset	231	43	1.02	0.74	1.38	41	1.11	0.80	1.50	35	1.23	0.86	1.71	119	1.11	0.92	1.32	76	1.16	0.91	1.45
	kaikki	529	95	1.03	0.83	1.26	104	1.18	0.98	1.44	91	<b>1.29</b>	1.04	1.59	290	1.16	1.03	1.30	195	<b>1.23</b>	1.07	1.42
<b>Verisuonisairaudet (3), 1991-2005</b>	miehet	629	94	0.87	0.70	1.07	130	<b>1.21</b>	1.02	1.44	97	1.10	0.89	1.34	321	1.06	0.95	1.18	227	<b>1.16</b>	1.02	1.32
	naiset	771	142	1.01	0.86	1.19	148	<b>1.19</b>	0.01	1.40	124	<b>1.19</b>	1.00	1.42	414	<b>1.12</b>	1.02	1.24	272	<b>1.19</b>	1.06	1.34
	kaikki	1400	236	0.95	0.84	1.08	278	<b>1.20</b>	1.07	1.35	221	<b>1.15</b>	1.01	1.31	735	<b>1.09</b>	1.02	1.17	499	<b>1.18</b>	1.08	1.28
<b>Iskeemiset sydäntaudit, 1991-2005</b>	miehet	386	57	0.86	0.65	1.11	88	<b>1.32</b>	1.06	1.63	62	1.11	0.85	1.42	207	1.10	0.96	1.26	150	<b>1.22</b>	1.04	1.44
	naiset	397	84	1.16	0.92	1.43	79	1.19	0.94	1.48	61	1.08	0.82	1.38	224	<b>1.15</b>	1.00	1.31	140	1.14	0.96	1.34
	kaikki	783	141	1.01	0.86	1.20	167	<b>1.26</b>	1.08	1.46	123	1.09	0.92	1.30	431	<b>1.12</b>	1.02	1.23	290	<b>1.18</b>	1.05	1.33
<b>Verisuonisairaudet (3), 1981-2005</b>	miehet	1115	179	0.94	0.81	1.09	224	<b>1.20</b>	1.05	1.37	173	<b>1.14</b>	0.99	1.33	576	<b>1.09</b>	1.00	1.18	397	<b>1.17</b>	1.06	1.30
	naiset	1268	235	1.02	0.90	1.16	235	<b>1.16</b>	1.02	1.32	183	1.10	0.95	1.28	653	<b>1.09</b>	1.01	1.18	418	<b>1.14</b>	1.03	1.25
	kaikki	2383	414	0.98	0.89	1.08	459	<b>1.18</b>	1.08	1.29	356	<b>1.12</b>	1.01	1.25	1229	<b>1.09</b>	1.03	1.15	815	<b>1.15</b>	1.08	1.24
<b>Iskeemiset sydäntaudit, 1981-2005</b>	miehet	684	109	0.94	0.78	1.13	151	<b>1.28</b>	1.09	1.50	118	<b>1.22</b>	1.02	1.46	378	<b>1.14</b>	1.03	1.26	269	<b>1.25</b>	1.11	1.41
	naiset	628	127	1.11	0.93	1.32	120	1.14	0.95	1.36	96	1.12	0.90	1.36	343	<b>1.12</b>	1.01	1.24	216	1.13	0.99	1.29
	kaikki	1312	236	1.02	0.90	1.16	271	<b>1.21</b>	1.07	1.36	214	<b>1.17</b>	1.02	1.34	721	<b>1.13</b>	1.05	1.22	485	<b>1.19</b>	1.09	1.30

REF= vertailualue, n= havaitut syöpätapaukset, RR= suhteellinen riski, 95%LV= 95 %:n tilastolliset luottamusvälit

(1) ei tapaturmia ja väkivaltakuolemia

(2) influenssa, keuhkokuume, keuhkoputkentulehdus, keuhkolaajentuma, astma, muut hengityselinten sairaudet

(3) iskeemiset sydäntaudit, muut paitsi reumaattiset ja alkoholiperäiset sydäntaudit, aivoverisuonien sairaudet, muut verenkiertoelinten sairaudet

## Tulosten tarkastelu ja päätelmät

Pienalue-epidemiologisten riskianalyyysien tarkoituksena oli selvittää historiallisen, pitkäaikaiseen metallialtistumiseen mahdollisesti liittyviä terveysvaikutuksia Harjavallan suurteollisuuspuiston ympäristössä asuneessa väestössä. Tuloksia tarkasteltaessa on muistettava, että ne eivät kuvaa nykyisen metallialtistumisen terveysriskejä vaan analyysi perustui teollisuuslaitosten ympäristössä vuoden 1980 luvun lopussa asuneesta väestöstä vuosina 1981-2000 rekisteröityihin syöpätietoihin ja vuosina 1981-2005 rekisteröityihin kuolemansyöttietoihin.

Seurattu väestö oli kohdistettu vuoden 1980 asuinpaikan mukaan kartalle pienalueittain (250 m x 250 m ruudut) ja väestön metallialtistumisen luokittelussa hyödynnettiin tietoja alueen metallilasteumasta. Ennen päästöjen merkittävää vähentämistä 1990-luvulla, Harjavallan ulkoilmassa on rikkidioksidin lisäksi ollut monimutkainen seos syöpävaarallisia ja muulla tavoin toksisia metalleja sitoutuneena eri kokoluokan hiukkasiin. Hiukkasten kokonaispitoisuuden tai niiden metallipitoisuuden /-laskeuman paikallisesta vaihtelusta eri aikoina ei kuitenkaan ollut käytettävissä mittaustietoja tai leviämismallinnuksia. Tässä tutkimuksessa altistumisvyöhykkeet laadittiin humuksen nikkelpitoisuusmittauksista interpoloidun kartan avulla. Sen arvioitiin kuvaavan kohtuullisen hyvin pitkällä aikavälillä esiintynyttä ulkoilman metallipitoisuuden ja -laskeuman paikallista vaihtelua.

Altistumisen arviointiin liittyvien epävarmuuksien lisäksi tuloksiin voi vaikuttaa elintapojen ja työperäisen metallialtistumisen erot eri vyöhykkeillä. Elintapojen vaikutuksia minimoitiin analysoimalla tulokset sosiaaliluokittain vakioituina. Työperäistä altistumista metalleille on ollut lähes yksinomaan miehillä, joten naisten osalta saatuja tuloksia voidaan pitää ympäristöaltistumisen riskeinä. Tulokset analysoidaan jatkossa myös aineistolla, josta on poistettu vuosina 1960-1985 Harjavallan suurteollisuuspuistossa lyhyenkin ajan työskennelleet henkilöt.

Keskeisin syöpäriskianalyyysien tulos oli korkeimmassa altistumislukossa (vyöhyke 1) lähellä sulattoja havaittu naisten hengityselinsyöpien tilastollisesti merkitsevä, lähes 2,5-kertainen suhteellinen riski verrattuna vähiten altistuneeseen väestöön (vyöhyke 4). Naisten keuhkosyövän ja kaikkien hengityselinten syöpien suhteelliset riskit myös kohosivat altistumistason noustessa, vaikkakaan riskit eivät olleet aina tilastollisesti merkitseviä pienen tapausmäärän vuoksi. Miehillä ei vastaavaa yhteyttä näkynyt lainkaan. Miesten hengityselinten syöpien osalta tupakoinnin ja mahdollisesti myös työperäisen nikkelialtistumisen merkitys lienee niin suuri, ettei tehdasalueen ulkopuolisen ympäristön ilmansaasteisiin liittyvää lisäriskiä ole helppoa havaita etenkin pienessä tutkimusaineistossa. Muiden syöpien osalta tapausmäärät jäivät päätelmien teon kannalta liian pieniksi. Tulokset kuitenkin lievästi viittaavat naisten munuaissyövän riskin olevan suurinta lähellä sulattoja. Jostain syystä miesten munuaissyöpäriski oli koholla vain kauempana teollisuuslaitoksista vyöhykkeellä 3. Myös naisten rakkosyövän riski oli koholla vain vyöhykkeillä 2 ja 3. Munuaissyövän riskissä kysymys voi olla maatalous- tai kotipuutarhatuotteiden kautta tulevan kadmiumaltistumisen vaikutuksista ja rakkosyövässä taas mahdollisesti juomaveden kohonneista metallipitoisuuksista alueilla, joissa etenkin naiset ovat käyttäneet oman kaivon vettä.

Kuolleisuusriskit verisuonitauteihin ja erityisesti iskeemisiin sydäntauteihin olivat varsin selvästi ja useimmiten tilastollisesti merkitsevästi kohonneita kahdella sulattoja lähinnä olevalla altistumisvyöhykkeellä. Iskeemisten sydänkuolemien suhteellinen riski vuosina 1981-2005 eniten altistuneilla (vyöhykkeet 1 ja 2) miehillä oli 25 % ja naisilla 13 % vertailuväestöä suurem Vastaavan verisuonitautikuolleisuuden riski oli miehillä 17 % ja naisilla 14 %.

Pienalue-epidemiologiset riskianalyysit antoivat viitteitä siitä, että ympäristöperäinen altistuminen metalleille Harjavallan suurteollisuuspuiston lähellä asuneessa väestössä olisi voinut lisätä keuhkosityöpä- ja kuolemansyyriskiä ja kuolleisuusriskiä verisuonisairauksiin. Tässä epidemiologisessa tarkastelussa esitetyt syöpä- ja kuolemansyyriskit kuvaavat menneiden vuosikymmenten aikaisen metallialtistumisen mahdollisia terveysvaikutuksia eikä niitä voi tulkita nykyhetken tai tulevaisuuden altistumisiin liittyviksi terveysriskeiksi. Pienalueittaisiin rekisteritietoihin perustuvat kohonneet syöpä- ja kuolleisuusriskit ovat monen tekijän yhteisvaikutuksen tulosta eikä niitä voida varmuudella tulkita pelkästään metallialtistumisen aiheuttamiksi. Menneinä vuosikymmeninä erikokoisten hiukkasten ja rikkidioksidin päästöt sekä niiden tuottama väestön altistuminen ovat olleet nykyistä suurempia. Epidemiologisten tutkimustulosten rooli onkin lähinnä taustainformaation tuottaminen osaksi kokonaisvaltaista nykyhetken terveysriskien arviointia.

Pienalue-epidemiologisen riskianalyysin vahvuutena on se, että tulokset perustuvat todellisiin syöpä- ja kuolemansyytietoihin. Silti päätelmien tekoa etenkin harvinaisempien tautien osalta vaikeuttaa kohdeväestön pienuus, altistumisen arvioinnin lähtötietojen epävarmuus sekä erilaisten sekoittavien tekijöiden mahdolliset vaikutukset. Naisilla havaittujen kohonneiden terveysriskien osalta on mahdollista, että ne johtuvat ainakin osittain tupakoinnin yleisyyden paikallisesta vaihtelusta. Miesten tulosten osalta taas tässä esitettyjä tuloksia ei voida pitää lopullisina, koska aineistossa on mukana suuri määrä työperäisesti metalleille altistuneita. Jatkoanalyysissä tullaankin käyttämään aineistoa, josta metalleille työperäisesti vuosina 1960-1985 lyhytaikaisesti altistuneet työntekijät on poistettu. Naisilla havaittujen terveysriskien mahdollisten syiden selvittämiseksi olisi mahdollista laatia kyselytutkimus naisten tupakointihistorian paikallisesta vaihtelusta Harjavallan seudulla. Jatkotutkimuksissa altistumisen arviointia olisi syytä tarkentaa keräämällä lisää ympäristötietoa metallipitoisuuksista (esim. puista tehtävät analyysit) ja laatimalla historiallisten päästö- ja säätietojen avulla leviämiskarttoja eri hiukkaskokoluokan metalleista). Pienalueittaisen epidemiologisen riskianalyysin jatkona olisi mahdollista kerätä henkilötason aineisto ja pyrkiä tarkemmin analysoimaan historiallisen metallialtistumisen terveysvaikutuksia tapaus-verrokki tutkimusasetelmassa.

## **Kirjallisuus**

Anttila A., Pukkala E., Aitio A., Rantanen, T. & Karjalainen S. 1998. Update of cancer incidence among workers at a copper/nickel smelter and nickel refinery. *Int Arch Occup Environ Health* 1998;71:245-250.

Beeson WL, Abbey DE, Knutsen SF. 1998. Long-term concentrations of ambient air pollutants and incident lung cancer in California adults: results from the AHSMOG study. *Adventist Health Study on Smog. Environ Health Perspect.* 1998 Dec;106(12):813-23.

Bessö, A., Nyberg, F. & Pershagen, G. 2003. Air pollution and lung cancer mortality in the vicinity of the nonferrous metal smelter in Sweden. *Int. J. Cancer:* 107, 448–452.

Brown LM, Pottern LM, Blot WJ. 1984. Lung cancer in relation to environmental pollutants emitted from industrial sources. *Environ Res.* 1984 Aug;34(2):250- 61.

Brugge, D., Durant, J.L, & Rioux, C. 2007. Near-highway pollutants in motor vehicle exhaust: A review of epidemiologic evidence of cardiac and pulmonary health risks. *Environmental Health* 2007, 6:23.

- Cohen AJ. 2000. Outdoor air pollution and lung cancer. *Environ Health Perspect.* 2000 Aug;108 Suppl 4:743-50.
- Edwards R, Pless-Mulloli T, Howel D, Chadwick T, Bhopal R, Harrison R, Gribbin H.. 2006. Does living near heavy industry cause lung cancer in women? A case- control study using life grid interviews. *Thorax.* 2006 Dec;61(12):1076-82. Epub 2006 Oct 13.
- Fano V, Michelozzi P, Ancona C, Capon A, Forastiere F, Perucci CA.. 2004. Occupational and environmental exposures and lung cancer in an industrialised area in Italy. *Occup Environ Med.* 2004 Sep;61(9):757-63.
- Frost, F., Harter, L., Milham, S., Royce, R., Smith, A.H., Hartley, J., Enterline, P. 1987. Lung cancer among women residing close to an arsenic emitting copper smelter. *Arch Environ Health* 1987;42:148 –52.
- Grimsrud, T.K., Berge, S.R., Haldorsen, T. & Andersen, A. 2002. Exposure to Different Forms of Nickel and Risk of Lung Cancer. *Am J Epidemiol* 2002;156:1123- 1132.
- Jerrett, M, Buzzelli, M., Burnett, R. T. & DeLuca, P. F. 2005a. Particulate air pollution, social confounders, and mortality in small areas of an industrial city. *Social Science & Medicine* 60 (2005) 2845-2863.
- Jerett, M. , Burnett,R. T., Ma,R., Pope, C.A., Krewski,D.,Newbold,K. B., Thurston, G., Shi, S., Finkelstein,N., Calle,E.E., & Thun, M.J. 2005b. Spatial Analysis of Air Pollution and Mortality in Los Angeles. *Epidemiology.* 2005 Nov;16(6):727-36.
- Jussila, I. 2003a: Porin-Harjavallan alueen sammalpallo tutkimukset vuosina 2001- 2002. Turun yliopisto, Satakunnan ympäristötutkimuskeskus, Tutkimusraportti 1/2003.
- Jussila, I. 2003b. Bioindikaattorinäytealoilta vuosina 1996 ja 2001 otettujen humusnäytteiden analysointi, tulokset ja tulosten tulkinta. Turun yliopisto, Satakunnan ympäristötutkimuskeskus, Tutkimusraportti 1/2003.
- Järup, L., Bellander, T., Hogstedt, C. & Spang, G. 1998. Mortality and cancer incidence in Swedish battery workers exposed to cadmium and nickel. *Occup. Environ. Med.* 1998;55;755-759.
- Kerttula, R. & Arstila, A. 1986. Harjavallan tehtaiden vaikutuspiirissä kauan asuneiden henkilöiden raskasmetallikuormitus. *Ympäristö ja Terveys* 5/1986.
- Kiikkilä, O. 2003. Heavy-metal pollution and remediation of forest soil around the Harjavalta Cu-Ni smelter, in SW Finland. *Silva Fennica* 37(3): 399-415.
- Kuokkanen, E. 1986. Harjavallan yhdyskuntailman mittaustulokset 1.6.1978- 31.12.1985. *Ympäristö ja terveys* 5/1986.
- Lippmann, M., Ito, K., Hwang, J-S., Maciejczyk, P. & Chen, L.-C. 2006. Cardiovascular Effects of Nickel in Ambient Air. *Environ Health Perspect* 114:1662-1669.
- Marsh, G.M., Stone, R.A., Esmen, N. A., Gula, M.J., Gause, C.K., Petersen, N. J., Meaney, F. J., Rodney, S. & Prybylski, D. 1997. A Case-Control Study of Lung Cancer Mortality in Six Gila Basin, Arizona Smelter Towns. *Environ Res.* 1997 Oct;75(1):56-72.
- Navarro Silvera, S.A. & Rohan, T.E. 2007. Trace elements and cancer risk: a review of the



epidemiologic evidence. *Cancer Causes Control* (2007) 18:7-27.

Nawrot et al 2006. Environmental exposure to cadmium and risk of cancer: a prospective population-based study. *The lancet oncology* vol:7 issue:2 pages:119- 26.

Nafstad, P., Håheim, L.L, Oftedal, B., Gram, F., Holme, I., Hjermmann, I., & Leren, P. 2003. Lung cancer and air pollution: a 27 year follow up of 16 209 Norwegian men. *Thorax* 2003;58:1071-1076.

Pless-Mullooli T, Phillimore P, Moffatt S, Bhopal R, Foy C, Dunn C, Tate J. 1998. Lung cancer, proximity to industry, and poverty in northeast England. *Environ Health Perspect.* 1998 Apr;106(4):189-96.

Pope, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D. Ito, K.& Thurston, G.D. 2002. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *JAMA.* 2002;287(9):1132- 1141.

Pope, C.A. & Dockery, D.W. 2006. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 56:709- 742.

Rimpelä, M., Vuori, H. & Alanko, K. 1975. Seurantatutkimus tupakointitapojen muutoksesta Harjavallassa vuosina 1966 ja 1971. *Duodecim* 1975: 91:521-529.

Saari, H., & Pesonen, R. 2003. Ilmanlaatumittaukset Harjavallassa huhti- syyskuussa 2002. Ilmatieteen laitos - Ilmanlaadun tutkimus. 2003.

Tammiranta, A. 2000. Selvitys Harjavallan maaperän saastuneisuudesta ja toimenpidetarpeiden arviointi. *Suomen ympäristö* 418.

Tapio, S. & Grosche, B. 2006. Arsenic in the aetiology of cancer. *Mutation Research* 612 (2006) 215-246.

## 29. Ilmaperäisten hiukkasten tutkimukset

*Ari Markkanen, Pasi Hakulinen, Arto Pennanen, Mikko Hoppo, Maija-Riitta Hirvonen, Jorma Mäki-Paakkanen & Raimo O. Salonen, Kansanterveyslaitos*

### Yhteenveto

Harjavallan arkistoiduista ilmanlaadun seurannan PM10-suodattimista valittiin toksikologisiin tutkimuksiin 28 suodatinnäytettä vuosilta 1992-2005. Toksikologisia kokeita varten uutetuista suodatinnäytteistä voitiin hyödyntää vain metanolilla saatu vesi- ja rasvaliukoinen hiukkasfraktio, sillä uutosto oli suodatettava uutossa irronneiden lasikuitukappaleiden poistamiseksi. Toksisuuskokeissa käytettyjen hiukkasnäytteiden vesiliukoiset metalliosuudet olivat matalampia, mutta korreloivat hyvin PM10-suodattimista aiemmin mitattujen kokonaispitoisuuksien kanssa. Hiukkasilla altistetuista hiiren makrofagisolusta määritettiin solujen elävyys ja aktiivisuus, solusykli muutokset, apoptoottisten sekä nekroottisten solujen osuudet ja tulehdusvälittäjäaineiden tuotanto. Lisäksi analysoitiin DNA-vaurioita hiiren makrofagi- ja ihmisen keuhkoepiteelisoluissa. Tutkitut hiukkasnäytteet eivät aiheuttaneet systemaattisesti solukuolemaa. Jotkut yksittäiset näytteet aiheuttivat lievää nousua lähinnä TNF- $\alpha$  tulehdusvasteissa. Yksikään tutkituista 28 näytteestä ei aiheuttanut DNA-vaurioita (komeattesti) hiiren makrofagisolussa. Ihmisen hengitysteiden epiteelisoluissa neljä näytettä kymmenestä testatusta oli genotoksisia. Hiukkasnäytteistä mitatut vesiliukoiset metalliosuudet eivät selittäneet toksikologisissa tutkimuksissa havaittuja vähäisiä vasteita.

### Johdanto

Yhdyskuntailman hiukkasmaiset saasteet aiheuttavat länsimaissa eniten ympäristöperäisiä terveyshaittoja. Jatkuva pienikin altistuminen pienhiukkasille (PM<sub>2.5</sub>) näyttää pahentavan, ja mahdollisesti lisäävänkin, hengityselinten, sydämen ja verenkiertoelimistön sairauksia. Puhdasta ilmaa Euroopalle -ohjelma (CAFE) on arvioinut, että ulkoilman pienhiukkaset pahensivat vuonna 2000 EU-maissa lähes 350 000 sydän- ja hengityssairaana tilaa siinä määrin, että seurauksena oli ennenaikaisia kuolemantapauksia. Pitkään jatkuneen pienhiukkasille altistumisen arvioitiin lyhentäneen näiden ihmisten elinikää jopa kymmenellä vuodella. Suomessa pienhiukkaset aiheuttivat vuonna 2000 arviolta lähes 1 300 ennenaikaista kuolemaa ja yli 600 uutta pysyvää keuhkoputkentulehdusta.

Vähintään puolet Suomen kaupunkiseutujen PM<sub>2.5</sub> -pitoisuudesta koostuu alueellisen ja kaukokulkeuman mukana tulleista epäorgaanisista ja orgaanisista hiukkasista. Niistä suuri osa koostuu vesiliukoisista epäorgaanisista yhdisteistä, jotka ovat muodostuneet kulkeutumisen aikana kaasusta. Muita merkittäviä lähteitä ovat paikallisen liikenteen pakokaasut, jarru- ja rengaspöly ja katupöly sekä puun pienpoltto, energian tuotanto ja teollisuuden prosessit.

Epätäydellisestä palamisesta syntyvää nokea ja orgaanisia yhdisteitä (mm. polysykliset aromaattiset hiilivedyt) pidetään yleisesti kaikkein haitallisimpina hiukkaskoostumuksina. Toinen keskeinen hypoteesi hiukkasten haitallisuudesta koskee transitiometalleja (kuten esim. Cu, Fe, Ni, V). Pienhiukkasissa olevat metallit ja oksidoituneet orgaaniset yhdisteet ovat toksikologisissa solu- ja

eläintutkimuksissa voimistaneet tulehdusreaktioita, joita pidetään keskeisinä mekanismeina pienhiukkasten haitallisissa vaikutuksissa keuhkoihin, sydämeen ja verenkiertoelimistöön.

Suuren, huonosti kontrolloidun terästehtaan sulkeminen lakon aikana vuosina 1986-1987 Utah Valleyssa toi esiin suuren muutoksen lähialueen väestön terveydessä. Seisokki alensi alueen keskimääräistä PM<sub>10</sub> pitoisuutta 15 µg/m<sup>3</sup> ja kuolleisuutta 3,2% (Pope ja Dockery 2006). Tämän tapauksen yhteydessä tehdyissä toksikologisissa tutkimuksissa käytettiin hyväksi arkistoituja PM<sub>10</sub> näytteitä, jotka oli kerätty jopa yli kymmenen vuotta ennen kokeellisia solu-, eläin- ja ihmisaltistuksia. Tehtaan toiminta-aikana kerättyjen hiukkasnäytteiden korkeammat metallipitoisuudet olivat yhteydessä solutason tulehdusvasteisiin ja oksidatiiviseen stressiin sekä tulehdukseen koehenkilöiden keuhkoissa (Ghio 2004).

Toksisuustutkimuksissa mitattavien hiukkasten tulehdusaktiivisuuden ja suoran solutoksisuuden arvioidaan nykytietämyksen perusteella olevan yhteydessä ennen kaikkea kroonisten hengitys- ja sydänsairauksien pahenemiseen. Kohdesoluina toimivat keuhkorakkuloiden makrofagit ja muut tulehdussolut sekä jossain määrin myös keuhkoepiteelin solut. Toisaalta keuhkoepiteelisolujen DNA-vaurioiden arvioidaan kuvastavan lisääntyntä keuhkosyöpäriskiä.

## Näytteiden valinta ja menetelmät

### Arkistoidut näytteet

Harjavallassa Torttilan mittausasemalla on kerätty ilmanlaadun tarkkailua varten 24 tunnin PM<sub>10</sub> näytteitä vuoden 1990 elokuusta alkaen. Näytteet on kerätty suurtehokeräimellä kvartsi- tai lasikuitusuodattimelle kahtena vuorokautena viikossa (keskiviikko ja sunnuntai), ja niistä on analysoitu metallipitoisuudet fluorivetyhappouutolla ja atomiabsorptiospektrometrillä. Näistä arkistoiduista näytteistä valittiin toksikologisiin tutkimuksiin 28 näytettä ja kaksi nollanäytettä vuosilta 1992-2005. Näytteet pyrittiin valitsemaan mahdollisimman tasaisesti kaikkien vuosien talvikuukausilta (joulukuuhelmikuu), jotta esimerkiksi kevään katupölyn ja siitepölyjen vaikutus tuloksiin olisi mahdollisimman pieni. Lisäehtoina olivat riittävä hiukkasmassa toksikologisiin kokeisiin, mahdollisimman suuri vaihteluväli metallipitoisuuksissa (Cu, Ni, As) ja määrittämissä ylittävä metallien pitoisuustulos näytteessä (taulukko 29.1).

Näytteistä saatiin Kansanterveyslaitokselle puolikkaat suodattimet, koska toinen puolikas oli jo käytetty metallianalyysissä. Nämä puolikkaat punnittiin ja näyte uutettiin metanoliin ultraäänihauteessa 2x30 min ajan. Saatu hiukkas-metanolisuspensio suodatettiin suodattimesta irronneiden kuitujen poistamiseksi, jaettiin koeputkiin ja metanoli haihdutettiin typpivirrassa. Toksikologisiin tutkimuksiin oli siten käytettävissä kuivanäyte, joka vastasi tietyn hiukkasmassan vesiliukoista osuutta. Näistä kuivista hiukkasnäytteistä tehtiin myös uudet metallianalyysit Ilmatieteen laitoksella käyttäen typpihappouuttoa ja massaspektrometriä (ICP-MS).

**Taulukko 29.1** Toksikologiseen tutkimukseen valittujen 28 näytteen PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>) ja metallien (ng/m<sup>3</sup>) pitoisuuden keskiarvo ja vaihteluväli (alkuperäiset tulokset). Lukumäärä (n) tarkoittaa määritysrajan ylittävien tulosten määrää.

	PM <sub>10</sub>	Cu	Ni	Pb	Cd	As	Zn	Fe
n	28	26	9	9	22	27	14	23
Mean	20.3	284	181	115	11	69	184	803
Min	6.1	23	17	28	1	2	44	80
Max	61.5	900	479	214	61	278	600	10200

### Solutoksisuus ja tulehdusvasteet

Solualtistuskokeissa määritettiin solujen elävyys MTT-testillä, joka on hyvä menetelmä yleisen solutoksisuuden ja solujen proliferaation määrittämiseen (Mosmann, 1983). Nitriittioksidin määrittämisessä näytteistä käytettiin spektrofotometrimittauksia, ns. Griessin menetelmää (Green et al, 1982).

Propidiumjodidi-tuorevärjäyksen avulla soluista pyrittiin määrittämään makrofagisolujen aktiivisuus sekä ns. nekroottisten (eli kuolleiden) solujen osuus. Makrofagisolut pyrkivät altistuksessa fagosytoimaan hiukkasaltistetta sisäänsä, jolloin niiden solukoko muuttuu ja tämä voidaan havaita virtausytometrissä solukoon suurenemisena. Nekroottisten solujen (kuolleiden solujen) solukalvo taas on hajonnut, jolloin näytteeseen lisätty propidiumjodidi pääsee suoraan sitoutumaan solun DNA:han. Tämäkin voidaan havaita virtausytometrianalyyseissä.

Solusykli on tarkoin säädelty solumateriaalin kahdentumista ja jakautumista ohjaava solun perusmekanismi, joka koostuu välivaiheesta ja jakautumisvaiheesta. Solusykli on herkkä erilaisille solun ulkopuolisille ja soluvälitteisille signaaleille. Solujakautumisen lisäksi solumäärää voidaan kontrolloida solukuoleman mekanismeilla. Solu voi kuolla kahdella eri tavalla: apoptoottisesti tai nekroosin kautta. Apoptoosilla, josta käytetään myös termiä ohjelmoitu solukuolema, tarkoitetaan solun geneettisesti säädeltyä kuolemaa. Apoptoosi kuuluu luonnollisena osana elimistön normaalin toiminnan säätelyyn. Nekroosissa sitä vastoin solu kuolee hallitsemattomasti ja ilman säätelyä. Nekroosi koskee usein suurta solujoukkoa kun taas apoptoosi on yksittäisen solun tapahtumasarja. Apoptoosin ja nekroosin merkittävänä erona on myös se, että nekroosi aiheuttaa tulehdusreaktion kun taas apoptoosissa tulehdusreaktiota ei synny. Alkoholifiksatuista näytteistä pystyttiin propidiumjodidi-värjäyksen avulla määrittämään altistettujen solujen solusykli vaiheet sekä apoptoottisten solujen osuus.

Luonnollisen immuunipuolustuksen tärkein tehtävä on erottaa nopeasti, mikä on elimistölle vierasta, ja reagoida heti tämän vieraan rakenteen vaikutuksesta. Luonnollinen immuunivaste myös aktivoi ja ohjaa spesifisen, hitaammin kehittyvän vasta-aine- tai soluvälitteisen immuunivasteen kehittymistä. Vierasaineen aktivoimat monosyytit ja makrofagit tuottavat sytokiineja, joilla on tärkeä tehtävä immuunijärjestelmän toiminnan säätelyssä. Nämä liukoiset välittäjäaineet muodostavat monimutkaisen toiminnallisen verkoston: yhdellä sytokiinilla voi olla useita vaikutuksia kohdesolun mukaan, ja sytokiinit voivat vaikuttaa paitsi niitä tuottaneisiin soluihin myös muihin solutyyppeihin. Lisäksi sytokiinit voivat tehostaa tai ehkäistä toinen toistensa toimintaa. Yhden sytokiinin vaikutusten määrittäminen onkin vaikeaa. Laajasta sytokiinijoukosta

voidaan tehtäviensä perusteella erottaa proinflammatoriset ja anti-inflammatoriset ryhmät. Proinflammatoriset sytokiinit (esim. tuumorinekroositekijä alfa (TNF- $\alpha$ )), joita tuotetaan nopeasti, saavat aikaan tulehdusvasteen syntymisen. Proinflammatorista vastetta seuraa anti-inflammatoristen sytokiinien tuotto. Anti-inflammatoriset sytokiinit tasapainottavat tulehdusvastetta ja ehkäisevät sen liiallista aktivaatiota.

### **Altistukset ja analyysit solukokeissa**

Solukokeita varten kuivat hiukkasnäytteet suspensoitiin Sigma-veteen (W1503). Solukokeet tehtiin hiiren makrofagisolulinjalla RAW 264.7 (ATTC, Rockville, MD, USA). Ennen varsinaisia kokeita tehtiin annosvastekoe, jossa soluja altistettiin kolmelle eri annokselle hiukkasnäytettä (50, 150 ja 300  $\mu\text{g/ml}$ ) 24 tunnin ajan  $+37^\circ\text{C}$  lämpötilassa ja 5%  $\text{CO}_2$ -pitoisuudessa. Esikokeen perusteella varsinaisiin altistuksiin valittiin annokseksi 150  $\mu\text{g/ml}$ .

Solualtistukset tehtiin 6-kuoppalevyillä, joista solut irrotettiin 24 tunnin altistuksen jälkeen. Altistetuista näytteistä analysoitiin elävyys MTT-määrityksen avulla solususpensiosta sekä solujen nitriitin tuotanto mediumnäytteestä. Jäljelle jäänyt solususpensio sentrifugoitiin ja puolet solunäytteistä fiksoitiin myöhempää solusyklimääritystä varten 70% v/v etanoliin ja toisesta puolesta soluista tehtiin propidiumjodidi-tuorevärjäys, jolla määriteltiin makrofagisolujen aktiivisuus/elävyys (live gate analysis) sekä nekroottisten/late apoptoottisten solujen osuus (Penttinen ym. 2007). Fuugauksessa eroteltu soluviljelymedium pakastettiin  $-80^\circ\text{C}$  sytokiinimäärityksiä varten (Jalava ym. 2006).

Sytokiinimääritykset (TNF $\alpha$ , IL-6, MIP-2) tehtiin ELISA-menetelmällä 96-kuoppalevyllä valmistajan ohjeiden mukaan (R&D-systems, Minneapolis, USA) (Jalava ym. 2005) ja tulokset mitattiin kuoppalevy –spektrofotometrillä (Victor3, PerkinElmer, USA). Fiksoiduista solunäytteistä tehtiin solusyklianalyysi virtaussytometrillä (CyanADP, Beckman Coulter, USA) propidiumjodidi-värjäyksen avulla ja tulokset analysoitiin Summit 4.3 -ohjelmalla (Beckman Coulter, USA) (Penttinen ym. 2005). Solusyklianalyysissä subG1-vaiheen tapahtumat luokiteltiin apoptoottisiksi soluiksi.

### **Genotoksisuustutkimukset**

Suodattimilta uutettujen näytteiden genotoksisuuden testaamiseen käytettiin viljellyillä soluilla tehtävää komeettatestiä (In vitro Comet assay eli SCG = single cell gel assay). Positiivinen tulos kertoo, että näytteellä on potentiaalinen kyky aiheuttaa mutaatioita ja että sillä on mahdollisesti syöpää aiheuttavia ominaisuuksia. Tutkimuksissa käytettiin komeettatestin ns. alkalista versiota. Menetelmällä havaittavat DNA-vauriot ovat juostekatkoksia tai niihin johtavia DNA-vaurioita (alkalilabiileja, emäksettömät kohdat DNA:ssa sekä DNA-DNA tai DNA-proteiini -ristisidoksia) (Tice et al., 2000).

RAW264.7 makrofagisolulinjan solujen altistus hiukkasnäytteillä tapahtui samalla tavalla ja samaan aikaan kuin solutoksisuustutkimuksissa (näytteiden pitoisuus: 150  $\mu\text{g/ml}$ , altistusaika: 24 h). Negatiivisena kontrollina testissä oli uute puhtaasta hiukkassuodattimesta. Menetelmän positiivisena kontrollina käytettiin metyyylimetaanisulfonaattia (MMS). Testi suoritettiin, kuten Penttinen et al. (2007) pienin muutoksin. Tietty määrä soluja pipetoitiin agarosiin sekoitettuna preparaattilaseille. Agarosin jähmetyttyä solut käsiteltiin hajotuspuskurilla. Tämän jälkeen preparaattilasit asetettiin ajopuskuriin (pH>13) 40 minuutiksi (DNA:n aukikiertyminen), jota seurasi elektroforeesi (20 min, 24 V, 300 mM). Jos altistus aikaansaa DNA-katkoksia, negatiivisesti varautuneet DNA-pätkät liikkuvat elektroforeesissa kohti anodia muodostaen komeetta muistuttavan kuvion. Komeetat analysoitiin fluoresenssimikroskoopilla käyttäen Comet Assay IV

kuvankäsittelyohjelmistoa (Perceptive Instruments Ltd., UK). Ohjelma laskee erilaisia parametreja komeetasta, mm. pään ja pyrstön pituutta ja DNA:n määrää päässä ja pyrstössä sekä näiden parametrien suhteita. OTM (Olive Tail Moment) arvoa käytettiin matemaattisena parametrina DNA-vaurion mittaamisessa. Kuvankäsittelyohjelma laskee OTM:n komeetan pituuden ja komeetan pyrstössä olevan DNA:n perusteella.

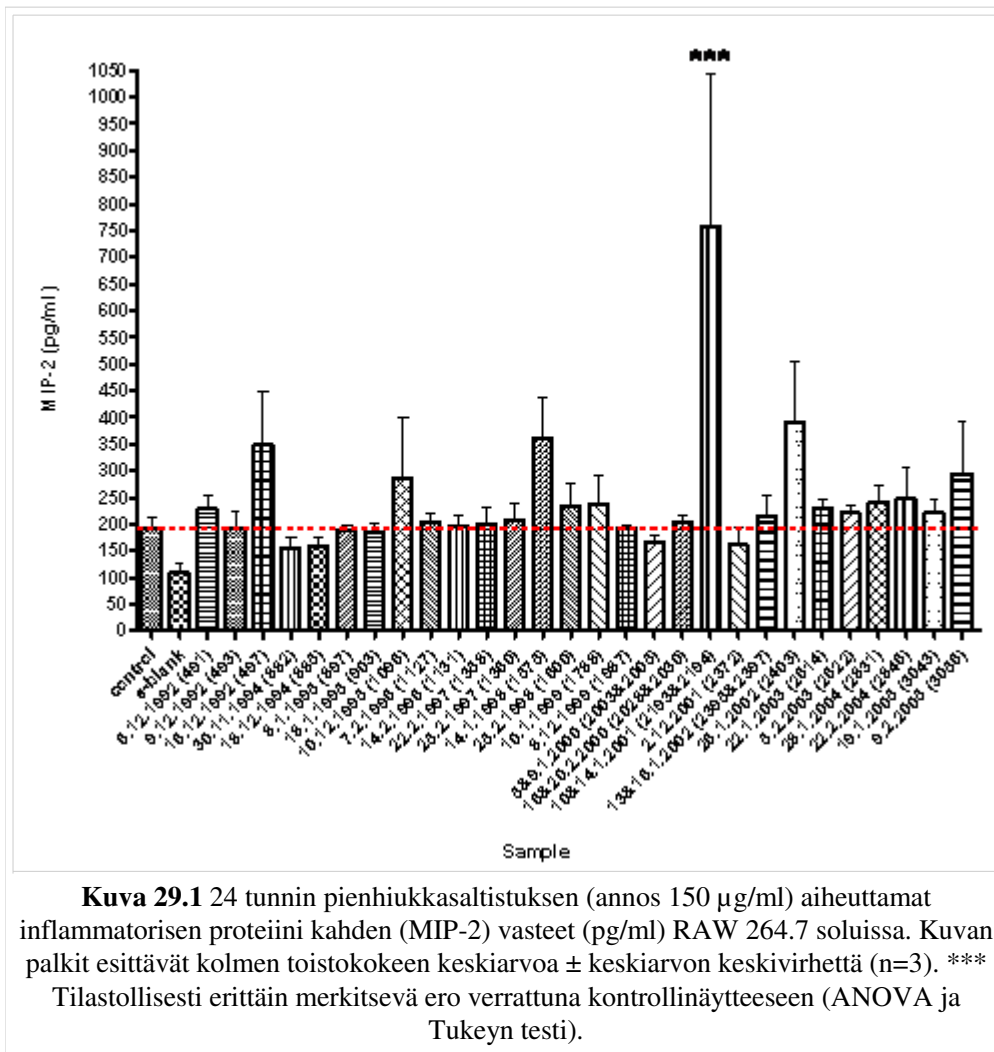
Osa näytteistä (10 kpl) testattiin komeettatestissä käyttäen myös ihmisen soluja, eli BEAS-2B keuhkoepiteelisolulinjan soluja. Näytteet valittiin RAW264.7-soluilla saatujen solutoksisuus- ja tulehdusvastetulosten perusteella - tosin vain yksi näyte oli selvästi solutoksinen ja aiheutti tulehdusvasteita hiiren makrofageissa. BEAS-2B solujen altistus ja komeettatesti tehtiin kuten RAW264.7-soluilla. Sekä makrofagit että keuhkoepiteelisolut ovat hengitysilman hiukkasten "kohdesoluja" ja niissä voi syntyä hiukkasten terveysvaikutuksiin (akuutit hengitysteiden oireet, astma, syöpä) liittyviä vasteita. Molemmat solut sopivat hyvin ulko- ja sisäilman hiukkasten genotoksisuuden tutkimiseen. BEAS-2B sekä RAW264.7 solut ovat ainakin jossain määrin metabolisesti kompetentteja (ekspressoivat vierasaineen metaboliaan liittyviä entsyymejä).

## Tulokset

### In vitro tulehdusvasteet ja solutoksisuus

Jokaisella näytteellä tehtiin kolme toistokoetta. Tilastollisessa tulosten laskennassa käytettiin yksisuuntaista varianssianalyysiä (ANOVA) ja Tukeyn testiä (GraphPad Prism 4.03, GraphPad Software, San Diego, USA). NO-määrittelyssä mitatut nitriittioksiditasot olivat negatiivisten kontrollialtistusten tasolla (nitriittiä alle 2  $\mu\text{M}$ ). MTT-testin elävyysmäärittelyssä kahden näytteen osalta elävyys laski tilastollisesti merkitsevästi verrattuna suodatin blank-näytteen elävyysvasteeseen. Propidiumjodidi-tuorevärjäyksessä havaittiin makrofagisolujen fagosytoineen lähes kaikkia tutkittuja hiukkasnäytteitä, ts. solujen koko oli muuttunut verrattuna altistamattomiin soluihin. Jotkut hiukkasnäytteet lisäsivät hieman nekroottisten solujen määrää, mutta ero ei ollut tilastollisesti merkitsevä suodatin blank-näytteeseen verrattuna. Solusyklimäärityksessä yksi hiukkasnäyte aiheutti apoptoottisia soluja (subG1 -vaiheen tapahtumia) hieman enemmän kuin vastaava suodatin blank-näyte ja sama hiukkasnäyte vastaavasti vähensi S-G2/M -vaiheen soluja verrattuna suodatin blank-näytteeseen. Tulehdusvasteissa tuumorinekroositekijä alfan (TNF- $\alpha$ ) tasot olivat hieman koholla kaikilla hiukkasnäytteillä tehtyjen altistusten jälkeen, ja lisäksi viiden näytteen osalta löytyi tilastollisesti merkitsevä ero verrattaessa pelkkään suodatinnäytteeseen. Yksi hiukkasnäyte tuotti tilastollisesti erittäin merkitsevän nousun makrofagin inflammatorisen proteiinin -2 (MIP-2) pitoisuudessa verrattuna suodatinnäytteeseen (kuva 29.1). Sen sijaan millään tutkituista hiukkasnäytteistä ei havaittu vaikutusta interleukiini 6 (IL-6) sytokiinitasoihin.

Tutkittujen hiukkasnäytteiden joukosta erottui yksi näyte, joka aiheutti tilastollisesti poikkeavan tuloksen (elävyys, apoptoottisten solujen määrä, solusyklimuutos synteesi/mitoosivaiheessa, inflammatorinen tulehdusvaste) neljässä biokemiallisessa vastemäärityksessä suodatin blank-näytteeseen verrattuna. Kyseisen hiukkasnäytteen kemiallisessa analyysissä (näytteen vesiliukoinen osuus) mitattiin kuparia lähes 5  $\mu\text{g}/\text{mg}$  hiukkasmassaa, joka oli korkein kaikista tutkituista näytteistä (12-kertainen pienimpään Cu-pitoisuuteen verrattuna).



## Genotoksisuustutkimukset

Jokaisella hiukkasnäytteellä tehtiin kolme koetta RAW264.7 soluilla ja jokaisesta kokeesta analysoitiin 100 solua per näyte. Yksikään hiukkasnäyte ei aiheuttanut RAW264.7-soluissa DNA-vaurioita merkitsevästi enempää kuin suodatin blank-näyte. Ihmisen soluilla tehtiin tutkimuksiin valituista näytteistä neljä oli genotoksisia komeattestissä BEAS-2B soluilla. Näistä kahdessa mitattiin korkeimpia kuparipitoisuuksia (lähes 4 µg/mg hiukkasmassaa) kaikista tutkituista näytteistä. Metallipitoisuudet eivät kuitenkaan näytä selittävän havaittuja komeattavasteita. Hiiren makrofagisoluihin selvän solutoksisuus- ja tulehdusvasteen tuottanut hiukkasnäyte ei ollut genotoksinen BEAS-2B solujen komeattestissä. Kyseinen näyte voitiin kuitenkin testata vain kerran genotoksisuuden suhteen näytemassan riittämättömyyden takia.

## Tulosten tarkastelu

Käytettyjen valintakriteerien takia tutkimukseen valittujen 28 näytteen keskimääräinen hiukkaspitoisuus ja metallien pitoisuudet olivat korkeampia kuin Torttilassa keskimäärin. PM<sub>10</sub> vuosipitoisuus vaihteli vuosina 1992-2005 välillä 7 ja 19 µg/m<sup>3</sup> (keskiarvo 12 µg/m<sup>3</sup>), kun 28 näytteen keskiarvo oli 20 µg/m<sup>3</sup>. Vastaavasti 28 näytteen (ei alle määrittämissä) metallianalyysituloksia kuparin (264 vs. 111 ng/m<sup>3</sup>) ja nikkelin (58 vs. 38 ng/m<sup>3</sup>) pitoisuudet olivat myös noin kaksinkertaisia keskimääräiseen tasoon verrattuna. Nämä alkuperäiset metallien

määrittystulokset olivat systemaattisesti korkeampia kuin uudet, toksikologiassa käytettyjen näytteiden tulokset. Tämä johtuu erilaisista uutto- ja määrittymenetelmistä, joista uudet tulokset kuvaavat lähinnä metallien vesiliukoista osuutta. Mittaustulosten yhteys toisiinsa nähden oli kuitenkin selvä, mitä osoittivat korkeat korrelaatiokertoimet useimmille metalleille (Pearson; Cu: 0.72, Ni: 0.89, As: 0.80).

Harjavallan hiukkasnäytteiden uusia metallipitoisuustuloksia verrattiin myös aiemmissa KTL:n ja IL:n tutkimuksissa vastaavalla menetelmällä saatuihin tuloksiin kuudesta Euroopan kaupungista (Helsinki, Duisburg, Praha, Amsterdam, Barcelona, Ateena). Useimpien metallien massaosuudet ( $\mu\text{g}/\text{mg}$  hiukkasmassaa) olivat Harjavallan näytteissä samalla tasolla tai hieman matalampia (esim. Fe, Pb, V) kuin näissä kuudessa kaupungissa. Sen sijaan kupari- ja nikkelpitoisuudet olivat Harjavallan näytteissä keskimäärin noin 10-kertaisella ja arseenipitoisuus 10-100 kertaisella tasolla.

Tutkitut hiukkasnäytteet eivät aiheuttaneet systemaattisia sytotoksisia soluvaikutuksia. Jotkut yksittäiset näytteet aiheuttivat lähinnä TNF- $\alpha$  tulehdusvasteissa maksimissaan kaksinkertaisen nousun verrattuna vastaavaan suodatinnäytteen vasteeseen. Tutkituista hiukkasnäytteistä vain yksi tuotti vasteita useassa mitatussa biokemiallisessa parametrissa. Kyseisen näytteen vesiliukoisesta osuudesta löydettiin kemiallisessa määrittäyksessä korkein kuparipitoisuus kaikista tutkituista hiukkasnäytteistä. Kuitenkin tämä pitoisuus oli vain 1.2-kertainen verrattuna seuraavaksi suurimpaan pitoisuuteen näytteessä, joka ei puolestaan tuottanut vastetta missään sytotoksisuustutkimuksessa käytetyssä parametrissa. Näiden tulosten perusteella ei mitään yksittäistä monimutkaisen hiukkasseoksen metallia tai muuta kemiallista komponenttia voida nimetä vasteiden aiheuttajaksi.

Mikään tutkituista 28:sta hiukkasnäytteestä ei tuottanut vasteita hiiren makrofagisolujen komeattestissä. Sen sijaan ihmisen hengitysteiden epiteelisoluihin neljä näytettä kymmenestä testatusta oli genotoksisia ko. testissä. Hiukkasnäytteistä tehdyt metallianalyysit eivät selitä havaittuja komeattavasteita.

Keskeinen syy pääasiassa puuttuviin ja joihinkin havaittuihin pieniin vasteisiin hiiren makrofageissa ja ihmisen hengitysteiden epiteelisoluihin lienee menetelmällinen. Hiukkassuodattimista irronneiden lasikuitukappaleiden vuoksi metanolilla uutetut hiukkasnäytteet oli suodatettava, mikä suurelta osin poisti kiinteät hiukkaset solukokeissa käytetyistä näytteistä ja solualtistuksiin jäi vain vesi- ja rasvaliukoisten aineiden muodostama suodos. Jalava ym. (2008) ovatkin äskettäin osoittaneet kuuden Euroopan kaupungin hiukkasnäytteillä tehdyssä tutkimuksessa, että sekä pienhiukkasten ( $\text{PM}_{2.5-0.2}$ ) että karkeiden hengitettävien hiukkasten ( $\text{PM}_{10-2.5}$ ) tulehdus- ja solutoksisuusvaikutukset aiheutuvat lähes kokonaan niiden veteen ja orgaaniseen liuottimeen liukenemattomasta kiinteästä hiukkasfraktiosta. Kiinteään hiukkasytimeen kiinnittyneet orgaaniset ja epäorgaaniset aineet voivat kuitenkin solujen sisällä vapautuessaan vaikuttaa hiukkasvasteisiin.

Nyt saadut toksisuustutkimustulokset ovat jossain määrin ristiriidassa Utah Valleyn metalliteollisuusympäristön  $\text{PM}_{10}$  näytteistä saatujen tulosten kanssa, joissa tulehdus- ja solutoksisuusvaikutukset on yhdistetty nimenomaan vesiliukoisiin metalleihin (Ghio 2004). Mahdollinen selitys on, että näiden hiukkasnäytteiden vesiuutossa saatiin myös osa suodattimille kerätyistä kiinteistä hiukkasista mukaan solu-, eläin- ja ihmistutkimuksiin ja mitatut vesiliukoisten metallien pitoisuudet kuvastivatkin epäsuorasti samojen metallien pitoisuuksia veteen liukenemattomassa hiukkasfraktiossa. Itse asiassa Harjavallan  $\text{PM}_{10}$  näytteissä todettiin tässä tutkimuksessa korkeat korrelaatiot vesiliukoisen metallipitoisuusosuuden ja hiukkasnäytteiden sisältämän kokonaispitoisuuden välillä.



## Päätelmät

Hiukkasnäytteistä mitatut vesiliukoiset metalliosuudet eivät selittäneet toksikologisissa tutkimuksissa havaittuja vähäisiä vasteita. Hiiren makrofagi- ja ihmisen epiteelisoluisissa havaituissa toksisissa vaikutuksissa oli eroja, joten molempia keskeisiä keuhkojen kohdesoluja tulisi käyttää tulevilla hiukkasnäytteiden toksisuustutkimuksissa. Arkistoitujen PM10-hiukkasnäytteiden käytön keskeinen rajoite on lasikuidusta valmistettu suodatinmateriaali, joka hajotessaan uutossa irrottaa lasikuitukappaleita hiukkasnäytteeseen. Tämän vuoksi toksisuustutkimuksissa voidaan käyttää vain suodatettua liukoista hiukkasosuuutta, mikä rajoittaa suuresti arkistoitujen hiukkasnäytteiden haitallisuudesta saatavaa tietoa.

## Kirjallisuus

Ghio AJ. Biological effects of Utah Valley ambient air particles in humans: a review. *J Aerosol Med* 2004;17(2):157-64.

Green LC, Wagner DA, Glogowski J, Skipper PL, Wishnok JS, Tannenbaum SR. Analysis of nitrate, nitrite, and [15N]nitrate in biological fluids. *Anal Biochem* 1982; 126(1):131-138.

Jalava P, Salonen RO, Hälinen AI, Sillanpää M, Sandell E, Hirvonen MR. Effects of sample preparation on chemistry, cytotoxicity, and inflammatory responses induced by air particulate matter. *Inhal Toxicol* 2005; 17(2): 107-117.

Jalava PI, Salonen RO, Hälinen AI, Penttinen P, Pennanen AS, Sillanpää M, Sandell E, Hillamo R, Hirvonen MR. In vitro inflammatory and cytotoxic effects of size-segregated particulate samples collected during long-range transport of wildfire smoke to Helsinki. *Toxicol Appl Pharmacol* 2006; 215(3): 341-353.

Jalava PI, Salonen RO, Pennanen AS, Happonen M, Penttinen P, Hälinen A, Sillanpää M, Hillamo R, Hirvonen M-R. Effects of solubility of urban air fine and coarse particulate samples on cytotoxic and inflammatory responses in RAW 264.7 macrophage cell line. *Toxicol Appl Pharmacol* 2008; 229:146-160.

Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. *J. Immunol. Methods* 1983; 65(1-2):55-63.

Penttinen P, Pelkonen J, Huttunen K, Toivola M, Hirvonen M-R. Interactions between *Streptomyces californicus* and *Stachybotrys chartarum* can induce apoptosis and cell cycle arrest in mouse RAW264.7 macrophages. *Toxicol Appl Pharmacol* 2005; 202: 278-288.

Penttinen P, Tampio M, Mäki-Paakkanen J, Vähäkangas K, Pelkonen J, Hirvonen M-R. DNA damage and p53 in RAW264.7 cells induced by the spores of co-cultivated *Streptomyces californicus* and *Stachybotrys chartarum*. *Toxicology* 2007; 235: 92-102.

Pope CA, Dockery DW. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. *J Air Waste Manage Assoc* 2006; 56:709-742.

Tice RR, Agurell E, Anderson D, Burlinson B, Hartmann A, Kobayashi H, Miyamae Y, Rojas E, Ryu J-C, Sasaki YF. Single cell gel/Comet assay: Guidelines for in vitro and in vivo genetic toxicology testing. *Environ Mol Mutagen* 2000; 35: 206-221.

## 30. Riskiviestintä ja riskien kokeminen

*Maria Rusanen & Jouni Tuomisto, Kansanterveyslaitos; Timo Rusanen, Joensuun yliopisto*

### Johdanto

Tämä tutkimus liittyy Finmerac-projektin Harjavallan tapaustutkimukseen. Tutkimus painottuu kuvaamaan riskin kokemista ja riskinhallintaa useiden Harjavallan Suurteollisuuspuistoon liittyvien sidosryhmien piirissä. Tarkastelussa lähdetään sidosryhmien riskimääritelmästä: kuinka subjektiiviset riskit koetaan, ja kuinka ne vaikuttavat päivittäiseen elämään Harjavallassa. Riskikommunikaatiota tarkastellaan tästä viitekehystä.

Tutkimusta varten haastateltiin kuutta asiantuntijaa, jotka vastasivat ympäristö- tai terveysasioista Harjavallan kunnassa tai Suurteollisuuspuistossa. Lisäksi haastateltiin kuutta Harjavallassa asuvaa kansalaista. Henkilöiden nimettömyyden takaamiseksi asiantuntijoista käytetään merkintöjä EX1, EX2, EX3, EX4, EX5 ja EX6, ja kansalaisista F1, F2, F3 (naisia), M1, M2 ja M3 (miehiä). Tutkimus tehtiin Harjavallassa joulukuussa 2006. Haastattelut suoritti Timo Rusanen.

### Tulokset

#### Yleistä

Harjavallan päästöt ovat hyvin näkyvästi kaupunkikuvassa korkeiden savupiippujen takia. Tehdasalue ja savupiiput ovatkin kaupunkikuvaa hallitseva piirre jo ensi silmäyksellä (EX4).

Nykyiset riskit eivät juuri tulleet esille haastatteluissa. Ympäristöhaitat ovat parantuneet hyvin paljon vuosien aikana. Pöly ja hiukkaset olivat iso ongelma ennen vuotta 1994 (EX3), mutta ovat sen jälkeen pudonneet jyrkästi (EX4). Nykyisten päästöjen ympäristövaikutukset ovat pienet. Pääasiallinen reitti on ilman kautta maaperään ja veteen, ja sieltä ravintoketjuun (EX4). Raskasmetallipitoisuus maaperässä on yksi korkeimmista ellei korkein Suomessa (EX2).

Harjavallan ympäristö on kuivaa hiekkakangasta, ja luonto on haavoittuvaista. Viime vuosikymmeninä puustossa nähtiin vakavia vaurioita, koska luonto oli tavallista herkempi (EX1). Menneinä vuosina puista vain poppeli selviytyi hengissä tehtaan lähiympäristössä. Tämän takia Harjavallalla on sitkeä imago vakavien ympäristöongelmien paikkakuntana. Nykyään alueella kasvaa jo monenlaisia puita (EX4).

#### Ympäristöimago

Haastateltavilla oli pääasiassa positiivisia näkemyksiä ympäristön ja ympäristöterveyden tilasta Harjavallassa. Vieläkin teollisuusalueelta leviää hajuja ja melua, mutta paljon vähemmän kuin aiemmin. Toisaalta ihmisten odotukset ovat myös tiukentuneet, joskin asukkaiden asenne-erot ovat suuret (EX3). Rennompia asenteita selittää, että toisaalta Harjavaltalaiset ovat osittain tottuneet nykyisiin päästöihin, ja toisaalta päästöt ovat huomattavasti pienentyneet (M2, F3).

Imagokysymykset ovat tärkeitä. Tehtaat ovat pyrkineet ja pyrkivät edelleen vähentämään päästöjään, koska "saastuttaja saa huonon maineen" (EX1). Myös teollisuusalueen onnettomuuksissa imago on tärkeä, ja ne saattavat vaikuttaa koko paikkakunnan maineeseen (EX4).

Ennen vuotta 1990 tehtaalta pääsi ajoittain harmaita rikkidioksidipilviä, ja ne selvästi pahensivat paikkakunnan mainetta ulkopuolisten silmissä. Mutta harjavaltaiset olivat sitä mieltä, että "kyllä Porissa ja Raumallakin haisee" (EX1).

Nykyään ympäristöongelmat eivät rajoita harjavaltaisten elämää: he asuvat ja työskentelevät siellä, ja elämän päällimmäiset ongelmat ovat aivan muita (EX3). Erityisesti tehtaalla työskentelevät ajattelevat hyötyjä ja haittoja rinnakkain, ja tiukemmissa ympäristönormeissa on enemmän menetettävää kuin voitettavaa (EX2). Silti rikkidioksidin mittaamiseen on kansalaisten paine, koska se haisee, mikä vaikuttaa asenteisiin (M1, F2, F3). Hajuttomiin ja näkymättömiin pienhiukkasiin suhtaudutaan välinpitämättömämmin.

Harjavalta oli negatiivisen mediahuomion kohteena 1980- ja 1990-luvuilla. Ulkopuoliset pitivät Harjavallassa asumista mahdottomana (EX3). Nykyäänkin alueen ulkopuolella Harjavaltaa pidetään saastuneena paikkana ja kuvitellaan tilanne sellaiseksi kuin se oli 15 vuotta sitten (EX6). Sen sijaan paikkakunnalla ja naapurikunnissa nykyinen imago on hyvä (EX6). Imagon muuttaminen ei onnistukaan hetkessä, ja sen on perustuttava todellisiin faktoihin tai ihmiset huomaavat harhautuksen (EX1).

Nykyään yritykset satsaavat ympäristöasioihin paljon enemmän kuin ennen. Osaltaan se johtuu lainsäädännöstä ja parantuneesta tekniikasta, mutta osaltaan siitä, että yritykset ovat ymmärtäneet ympäristöimagonsa tärkeäksi. (EX3)

### **Asenteiden muuttuminen**

Harjavaltaisten riskin kokeminen on lieventynyt päästöjen vähenemisen myötä. Asukkaiden mielestä Suurteollisuuspuisto on vakavissaan vähentänyt päästöjä (M1, F3). Myös ulkopaikkakuntalaisten asenteet ovat muuttuneet. Nykyään rakennusmaa käy kaupaksi. Aiemmin oli yleinen asenne, että vaikka Harjavaltaan tultiin töihin, asunto haluttiin naapurikunnasta (EX1). Nykyään on harvinaista tavata ihminen, joka ei halua ympäristö- tai ympäristöterveysyiden takia asettua Harjavaltaan (EX3, EX6). Vaikka monet Harjavallassa työskentelevät asuvatkin muualla, syynä on moderni elämäntapa (M2, F3).

Vaikka päästöt olivat suuremman aikaisempina vuosikymmeninä, ei ollut tapana valittaa. Useimpien työpaikat olivat teollisuudessa, ja sen hyödyt nähtiin hyvin (EX1). Nykyään eniten valittavat ne, joilla ei ole historiallisia ja taloudellisia kytköksiä teollisuuteen (EX1).

Myös Kokemäenjoen arvo on muuttunut. Se on selvästi puhdistunut parin vuosikymmenen aikana (EX6), ja joen rannoista on tullut haluttuja tontinpaikkoja (EX6). Joen tulvimisen riskeistä on erilaisia näkemyksiä (EX6, EX1).

### **Koetut riskit**

Suurteollisuuspuisto on Harjavallan suurin työnantaja, ja se on osoittautunut hyväksi vaurauden tuottajaksi (EX3). Tehtaista hyötyvillä on yleensä myönteisimmät asenteet (M3). Hyödyn lisäksi asiaan vaikuttanee se, että tuttuja riskejä pidetään hyväksyttävämpinä (M1, F3). Pienhiukkas- ja metallipäästöt eivät ole päivittäisten puheenaiheiden listalla (EX3), koska niiden koetaan olevan hallinnassa. Suurten päästöjen ajan katsotaan olevan lopullisesti ohi, ja pienten päästöjen kanssa pärjätään (F3).

Tärkeimmät koetut riskit Harjavallassa ovat ihmisen aikaansaannosta. Ikävät asiat johtuvat yleensä erehdyksistä tai huonosta seurannasta (EX3). Tärkeimmät koetut riskit liittyvät vaarallisten kemikaalien kuljetukseen ja tehtaan toimintahäiriöihin, ei normaalipäästöihin (EX3).

Suurteollisuuspuistosta löytyvän "jättekulttuurin" mukaan todellisina ammattilaisina pidetään niitä, jotka uskaltavat työskennellä vaarallisimmissa paikoissa ilman suojaimia. Enemmän pelätään potkuja kuin päästöjen terveyshaittoja. (EX3)

### **Riskiviestintä**

Riskiviestinnän pitäisi olla helposti ymmärrettävää ja saatavilla (EX2). Eräs ongelma viestinnässä on ympäristöasioista viestivien henkilöiden tausta ja osaaminen tilastollisen aineiston tulkinnassa (EX3). Usein viestintä on myös liian insinöörimäistä. Ihmiset pitäisi osallistaa tasavertaisina keskustelijoina (EX3). Nykyisen kansallisen viestinnän ongelma on, että kaikki negatiivinen Harjavallasta kytketään vanhentuneeseen mielikuvaan saastuneesta kaupungista (EX1).

Sen sijaan paikallinen tiedonvälitys keskittyy nykyään yleensä saavutuksiin, toisin kuin ennen (EX6). Uutiskynnyksen ylittävät myönnetyt ympäristöluvut, omistusjärjestelyt ja irtisanomiset tai värväykset. Myös onnettomuudet uutisoidaan yksityiskohtaisesti (EX6). Harjavallassa ei ole intressiryhmiä, jotka tarkoituksellisesti antaisivat harhaista tietoa Suurteollisuuspuistosta (EX2).

Tämänhetkisiä riskiviestintäsuunnitelmia onnettomuuksien varalta pidetään hyvinä (EX1). Viestintää Suurteollisuuspuiston suunnasta pidetään yleensä avoimena ja rehellisenä, joskin myös hitaana ja jäykkänä (EX6).

### **Yhteistyö**

Suurteollisuuspuistoon liittyy vilkas ja hyvin toimiva yhteistyöverkosto, jossa ovat eri yritysten lisäksi Lounais-Suomen Ympäristökeskus ja muita viranomaisia (EX4). Yhteistoiminta on monimutkaisempaa kuin ennen, koska yritykset ovat pilkkoutuneet ja omistajat vaihtuneet (EX5). Sen sijaan sellaisia paikallistason ympäristöjärjestöjä ei Harjavallassa ole, jotka ottaisivat poliittisesti kantaa kaupungin asioihin (EX1). Yksittäisiä aktiivisia kansalaisia on, ja he toimivat usein erilaisissa puolivirallisissa työryhmissä (EX1). Ympäristövaikutusten arvioinnit ovat yksi keino vaikuttaa ympäristöasioihin, mutta yksittäiset kansalaiset ovat osallistuneet näihin prosesseihin laiskasti (EX2).

## 31. Harjavallan tapaustutkimuksen yhteenveto

Harjavallan Suurteollisuuspuistoa koskevan kohteellisen riskinarviointihankkeen tavoitteena (kerätä Finmerac-menetelmähankkeen tueksi kokemuksia integroidun riskinarvioinnin laatimisesta teollisuuskohteessa. Lisäksi tarkoituksena oli tehdä syventäviä tutkimuksia koskien spatiaalista epidemiologiaa, pienhiukkasten toksisuutta ja riskiviestintää. Harjavalta oli Finmerac-tapaustutkimuksista ainoa, jossa tehtiin myös terveystriskinarviointi.

Integroidun ympäristöriskinarvioinnin laatimisessa lopullinen riskinarviointimalli on integroitu syy-seurausketjun alkupäästä, jolloin mahdollisia ympäristöhaittoja aiheuttavan toiminnan, päästöjen ja ympäristöpitoisuuksien kuvaus on yhteinen sekä ekologiselle että terveystriskinarvioinnille. Malli on mahdollista integroida myös loppupäästä, jolloin ekologisia ja terveystriskejä pyritään vertaamaan toisiinsa, mutta Finmerac-hankkeessa ei erityisesti painotettu tätä näkökulmaa.

Suurteollisuuspuiston päätoimijoiden prosesseista ja päästöistä oli saatavissa tietoja mm. ympäristölupahakemuksista ja –päätöksistä sekä ympäristöraporteista. Vaikeimmin arvioitavia kohteita olivat päästöjen tarkka koostumus, erottelu päästölähteittäin sekä hajapäästöt. Päästöistä ja ympäristömittauksista oli saatavissa systemaattisesti kerättyä tietoa vasta 1990-luvun alusta lähtien, joten aiempien vuosikymmenten tilanteesta ei juurikaan ollut tietoja käytettävissä.

Vuosikymmeniä jatkunut teollinen toiminta on aiheuttanut metallien kertymistä maaperään Suurteollisuuspuiston ympäristössä. Pitoisuudet ovat edelleen korkeita varsinkin teollisuusalueen lähellä, vaikka kuormitus on huomattavasti pienentynyt. Tällä hetkellä suuri osa nikkelin ja kuparin maaperän kautta aiheuttamista riskeistä onkin peräisin aiemmasta kuormituksesta. Voimakkaan pitoisuusgradientin vuoksi tutkimusalue jaettiin kuormitusvyöhykkeisiin maan humuskerroksen kokonaismetallipitoisuuksien perusteella ja riskejä tarkasteltiin vyöhykkeittäin. Kaikilla vyöhykkeillä (I-IV) humuskerroksen metallipitoisuudet olivat tausta-aluetta korkeampia, mutta mineraalimaan yläosassa lähinnä vain sisimmällä kuormitusvyöhykkeellä.

Kokemäenjoen pintavedessä Suurteollisuuspuiston metallikuormitus ei aiheuta merkittävää pitoisuuksien kohoamista, kun purkuvedet sekoittuvat jokiveteen. Jokisedimentistä otetuissa näytteissä on ollut laajaa vaihtelua eri näytteenottokerroilla, mutta pitoisuudet ovat korkeammat purkuputkesta alavirtaan kuin ylävirtaan. Ns. happovolatilisoituvan sulfidin pitoisuuden perusteella Harjavallan patoaltaan syvänteen sedimentin metallit todennäköisesti sitoutuvat sulfideihin, eivätkä siten aiheuta ekologistia vaikutuksia. Suurteollisuuspuiston toiminnot ovat aikojen kuluessa aiheuttaneet metallipitoisuuksien kohoamisen alueen orsi- ja pohjavesissä. Koska Harjavallan asukkaat ovat kunnallisen vedenjakelun piirissä, Suurteollisuuspuiston vaikutusalueella olevat yksityiskaivot eivät ole merkittävä altistuslähde. Kerättyjen aineistojen mukaan yksityiskaivot eivät ole pilaantuneet kuparilla, mutta joissakin on ollut nikkelin suhteen talousvesiohjearvojen ylityksiä.

Harjavallan kohteen ympäristöstä on tehty havaintoja ekologisista vaikutuksista ainakin kuormitusvyöhykkeelle III asti. Tällä alueella kupari- ja nikkelpitoisuuksien maksimiarvot humuksessa myös ylittävät maaperän ohjearvot. Tarkemmissa tarkasteluissa humuksen haitattomat pitoisuudet ylittyivät kaikilla kuormitusvyöhykkeillä niin mikrobiprosessien, lierojen, kasvien kuin lajiherkkyyssjakaumienkin kohdalla. Sen sijaan mineraalimaassa oletettavia vaikutuksia oli vain kuparilla vyöhykkeellä I. Nisäkkäillä ja linnuilla haitalliseksi arvioitavat annokset ylittyivät vain runsaasti maaperäeliöitä tai kasveja syöville lajeilla ja ainoastaan vyöhykkeellä I. Linnuilla tosin mahdollisia vaikutuksia oli myös vyöhykkeellä II. Kokemäenjoen veden kokonaismetallipitoisuudet eivät puolestaan olleet tasolla, joka aiheuttaisi vesieliöille haittaa. Jokisedimenttien pitoisuudet sen

sijaan ylittivät haitallisen tason, mutta metallit ovat todennäköisesti sitoutuneet sulfideihin.

Terveysvaikutuksien arvioimiseksi toteutettiin kolme osahanketta, joista kaksi arvioi terveysriskejä: 1) Harjavallan ympäristöperäiseen kupari-, nikkeli-, arseeni- ja kadmiumaltistukseen liittyvä syöpä- ja muu terveysriski ihmisten nykyisellä altistumistasolla (2000-luku) ja 2) ihmisten syöpäriski ja riski kuolla sydän- ja verisuonisairauksiin Harjavallassa 1980- ja 1990-luvuilla (historiallisen altistumisen vaikutukset). Terveysriskien arviointiin oli käytettävissä vaihtelevanlaatuista ja –ikäistä tietoa metallien pitoisuuksista Harjavallan ympäristössä. Tietoa oli käytettävissä kaikkiin osioihin siinä määrin, että oheinen yleisarvio riskistä voitiin tehdä. Terveysriskinarvio pitää sisällään päästöt kaikista lähteistä suurteollisuusalueen tuntumassa (koko teollisuus, liikenne, kaukokulkeuma).

Nykypäivän (2000-luvun) altistumistason aiheuttaman terveysriskin arviointia varten laskettiin ihmisten altistuminen metalleille hengitysilman, juoma- ja talousveden, ravinnon, maaperän ja uimaveden välityksellä. Hiukkasten ja metallien päästöt pienenevät voimakkaasti 1990-luvun puoliväliin mennessä tehtyjen päästövähennystoimien ansiosta. Samalla pienenevät metallien vuosikeskiarvopitoisuudet. Kuparin ja nikkelin vuosipitoisuuksissa on sen jälkeen ollut melko suurta vaihtelua, mutta nikkelin vuosikeskiarvo on pysynyt vuonna 2007 voimaan tulleen EU-tavoitearvon (20 ng/m<sup>3</sup>) tasolla. Arseenin vuosikeskiarvopitoisuus on jatkuvasti ylittänyt nykyisen EU-tavoitearvon (6 ng/m<sup>3</sup>).

Suurteollisuuspuiston läheisillä alueilla ulkoilman nykyiset nikkeli-, kupari-, arseeni ja kadmiumpitoisuudet eivät aiheuta merkittävää syöpäriskiä väestölle. Syöpäriski kauempana asuville ihmiselle on todennäköisesti vielä pienempi, koska he altistunevat pienemmille ilman metallipitoisuuksille. Nikkelin, kuparin, arseenin ja kadmiumin kokonaissaanti jää tasolle, josta ei todennäköisesti ole odotettavissa haittavaikutuksia suurimmalle osalle väestöstä. Yksittäisille henkilöille, joilla on ennestään paha nikkeliallergia (äärimmäisen herkistyneet), suun kautta saatu nikkeli voi ajoittain pahentaa oireita. Normaali väestön osalta turvamarginaali haitalliseen altistumistasoon on pieni arseenin kohdalla.

Tärkeimmät metalleille tapahtuvaa kokonaisaltistumista lisäävät lähteet ovat ravinto (erityisesti tehdasalueen vieressä kasvatettujen marjojen ja vihannesten syönti) sekä suora altistuminen maaperälle (maa-aineksen tahaton nieleminen). Lapset (alle 3-vuotiaat) altistuvat laskennallisesti keskimäärin 3-5 kertaa enemmän metalleille kuin aikuiset, mutta he eivät ole erityisen herkkiä näille metalleille.

Takautuvaan ympäristöperäiseen altistumiseen liittyviä terveysvaikutuksia tutkittiin pienalue-epidemiologisin menetelmin. Menetelmällä selvitettiin, onko ihmisillä, jotka ovat asuneet suurteollisuuspuiston läheisyydessä 1980- ja 1990-luvuilla, enemmän syöpää tai sydän- ja verisuonitautikuolemia kuin vertailuväestössä. Menetelmä mittaa kuolleisuutta kaikkiin mahdollisiin kyseisiin sairauksiin aiheuttaviin syihin, myös metallialtistumisen vaikutuksen jo ennen 1980-lukua (edellyttäen, että ihminen on asunut samalla paikalla koko ajan, historiallinen altistuminen). Myös työperäinen metallialtistuminen on analyysissä mukana. Lähimpänä Harjavallan sulattoja vuonna 1980 asuneilla naisilla havaittiin tilastollisesti merkitsevä noin 2,5-kertainen suhteellinen hengityselinsyöpien riski vuosina 1981-2000 verrattuna vähiten altistuneeseen vertailuväestöön. Naisten keuhkosyövän ja hengityselinten syöpien suhteelliset riskit kohosivat altistumistason kasvaessa. Miehillä ei vastaavaa yhteyttä havaittu. Sekä miesten että naisten kuolleisuusriskit verisuonitauteihin ja erityisesti iskeemisiin sydäntauteihin olivat kohonneita sulattoja lähinnä olevalla altistumisvyöhykkeellä. Iskeemisten sydänkuolemien suhteellinen riski vuosina 1981-2005 eniten altistuneilla miehillä oli 25 % ja naisilla 13 % vertailuväestöstä suurempi. Vastaavasti verisuonitautikuolleisuuden riski oli miehillä 17 % ja naisilla

14 %.

Terveysvaikutuksia siis arvioitiin kahdella eri tavalla, kahta eri aikajaksoa koskien. Tulokset tukevat toisiaan. Teollisuusalueen metallipäästöt (ja muutkin päästöt) ilmaan ja ympäristöön ovat olleet huomattavasti nykyistä tasoa suurempia aina 1990-luvun alkuun saakka. Tätä edeltävänä ajanjaksona tapahtuneeseen altistumiseen näyttäisi liittyvän terveysriskejä. Tuloksista ei voi päätellä pelkästään metallialtistumisen osuutta lisäkuolemien syynä, sillä samanaikaisesti erikokoisten hiukkasten päästöt ja rikkidioksidin päästöt sekä niiden tuottama väestön altistuminen ovat olleet nykyistä suurempia. Joka tapauksessa metalleille altistuminen on ollut suurinta tehdasalueen vieressä asuvilla. Metallipäästöt suurteollisuusalueelta ovat nykyisin pieni osa edellisten vuosikymmenten tasosta. Laskennallisesti niihin ei liity merkittävää terveysriskiä.

Hankkeen yhtenä tavoitteena oli arvioida ja verrata samanaikaisesti päästöjen aiheuttamaa terveysriskiä ja ympäristöön kohdistuvaa riskiä (integroitu riskinarvio). Tulokset osoittavat, että nikkeli- ja kuparipitoisuuksista kohdistuu ympäristöön edelleen selvä vaikutus, koska metallit ovat pysyvinä alkuaineina kertyneet vuosia maaperään ja niiden kokonaiskuorma ylittää haitallisen pitoisuuden rajan. Väestön altistuminen seuraa kiinteämmin muutoksia päästöissä ja ilmanlaadussa, minkä vuoksi terveysriskien voidaan katsoa hyvin merkittävästi pienentyneen 1990- ja 2000-luvuilla.

Harjavallan tapaustutkimuksessa havaittiin kehittämiskohteita, jotka liittyvät syy-seurausketjun rajapintoihin. Ilmapäästöjen aiheuttamien maaperäpitoisuuksien ennustamiseksi riskinarviointikohteissa tarvitaan yksinkertaisia leviämismalleja sekä malleja laskeuman vaikutuksista maaperän yläosassa. Harjavallan tapauksessa, jossa päästöt ovat koko ajan vähentyneet, tarvittaisiin lisäksi kykyä arvioida ympäristöpitoisuuksien alenemista tulevaisuudessa. Myös tilastollisten tai mekanististen mallien soveltaminen ympäristön helppoliukoisten metallipitoisuuksien arvioimiseen Suomen oloissa voidaan tunnistaa kehityskohteeksi.

## Osa 3: Kokkolan osaraportti



*Sari Makkonen & Pauliina Ahtoniemi, Kuopion yliopisto, Soile Aatos & Marja-Liisa Räisänen & Soile Saastamoinen, Geologian tutkimuskeskus, Eija Schultz, Suomen ympäristökeskus*

## 32. Johdanto

*Sari Makkonen, Kuopion yliopisto*

Kokkola osahankkeen tarkoituksena oli sinkin ja kobolttin kohdekohtaisen ekologisen riskinarvioinnin toteuttaminen Pyrkilö -menettelyllä ja samalla kehittää yleistä metallien riskinarvioinnin menettelytapaa. Riskinarviointi toteutettiin alustavan riskinarvioinnin periaatteen mukaan, jossa käytettiin Kokkolan edustan merialueella aikaisemmin tehtyjä ympäristöpitoisuus ja -vaikutusselvityksiä sekä paikallisia havaintoja. Sinkin ja kobolttin riskinarviointi kohdistui Kokkolan suurteollisuusalueella sinkkiä tuottavan Boliden Kokkola Oy:n ja kobolttia valmistavan OMG Kokkola Chemicals Oy:n yrityksiin. Ekologinen riskinarviointi rajattiin Kokkolan seudun maaperän ja suurteollisuusalueella keskeisen merialueen pintaveden ja sedimentin riskeihin.

Raportissa käytetyt maa- ja pintavesien koboltti- ja sinkkipitoisuusjakaumat perustuvat alueen ympäristönseuranta- sekä bioindikaattori- ja kenttätutkimusten aineistoihin vuosilta 2002-2007 (Boliden Kokkola Oy 2005; 2007, Kalliolinna 2005, Kalliolinna ja Aaltonen 2003, Niskanen ym. 2003, Lukkari ym. 2004, Schulz (2008)). Ekologisessa riskinarvioinnissa ympäristön pitoisuuksia verrattiin kirjallisuustietoihin sinkin ja kobolttin haittavaikutuksista. Alustavan ekologisen riskinarvioinnin lisäksi osahankkeessa toteutettiin alueelta vuosina 2006 ja 2007 kerätyillä pintamaanäytteillä lierotestejä maaperän metallien biosaatavuuden ja haitallisuuden arvioimiseksi.

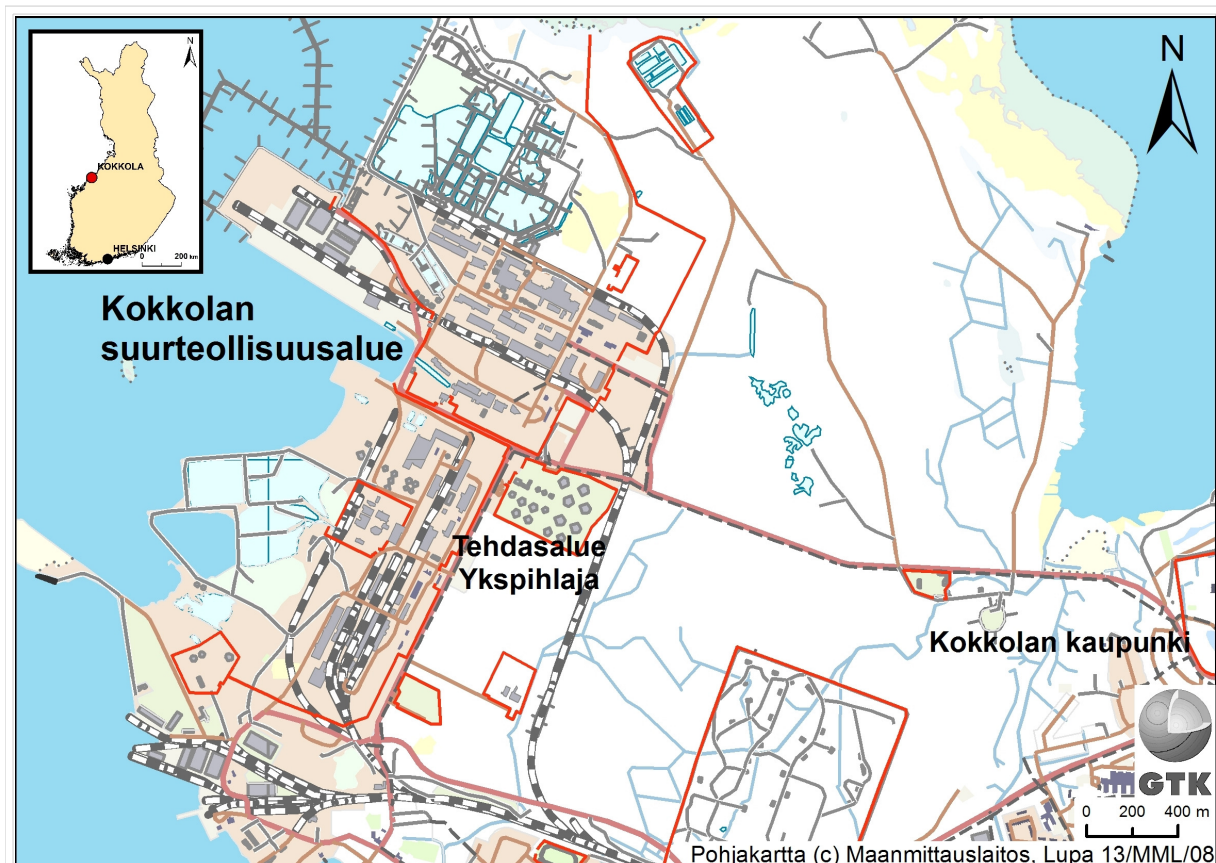
Osahankkeen toinen tavoite oli pohjavesien pilaantumisriskin arviointi. Tutkimussuunnitelman mukaisesti pohjaveden tilasta koostettiin lähtötieto tehdasalueen tarkkailukaivojen sijainnista ja veden laadusta. Työn kuluessa ilmeni, etteivät Finmerac -projektin resurssit ole riittävät tutkimaan, miten veden ja aineiden kulkeutumisen mallinnusta voidaan hyödyntää teollisuusympäristön riskinarvioinnissa. Mallinnusohjelmistojen aineistovaatimuksien ja toimivuuden tarkastelu siirtyi toteutettavaksi Erac -menetelmäkehityshankkeessa. Kokkolan teollisuusalue toimi mallinnustestauksen kohteena, koska Finmerac -projektissa oli jo koostettu aineistoja pohjaveden pinnankorkeuksista, laadusta ja geologiasta. Kokkolan Erac -mallinnusprojektin tulokset on raportoitu erikseen ja tässä osaprojektin raportissa on esitetty lyhyesti projektin tulokset pohjaveden virtaussuuntien mallinnuksesta.

## 33. Kokkolan kohteen kuvaus

*Soile Aatos, Geologian tutkimuskeskus, Sari Makkonen, Kuopion yliopisto*

### 33.1. Yleistä suurteollisuusalueesta

Perämeren rannalla Kokkolan Ykspihlajassa sijaitseva suurteollisuusalue on Pohjoismaiden suurimpia epäorgaanisen kemianteollisuuden keskittymiä. Suurteollisuusalueella toimii nykyisin 12 teollisuusyritystä. Riskinarvioinnin kohteiden Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n sijainti suurteollisuusalueella on esitetty kuvassa 33.2. Alueelle on sijoittunut myös logistiikka- ja energia-alan sekä muita teollisuuden kumppanuusyrityksiä. Teollisuusalueella on mm. suursataman satama-alueita, tiestöä ja useita tehdaskompleksikohtaisia rautatien pistoraiteita (Kokkolan Suurteollisuusalueen yritykset 2005; Kuva 33.1.).



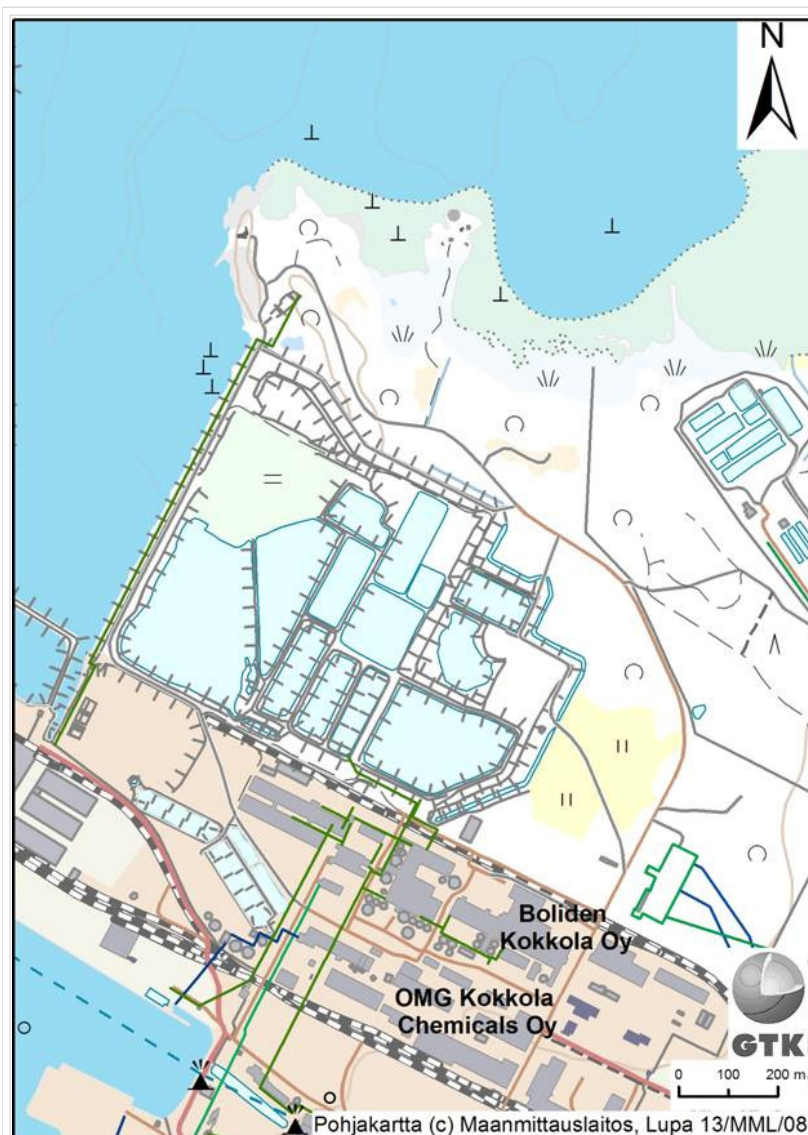
**Kuva 33.1.** Kokkolan suurteollisuusalueen sijainti Ykspihlajassa Itämeren rannalla.

## Historia

### Sinkin tuotanto

Outokumpu Oy:n Kokkolan tehtaiden rikinjalostuksen prosessitoiminnot sijoitettiin tehtaiden perustamis- ja rakentamisvaiheessa (v. 1959-1962) logistisista syistä meren välittömään läheisyyteen. Outokumpu Oy:n teollisuusalueen eteläpuolella sijaitsi aiemmin toimintansa aloittanut rikkihappotehdas, joka hyödynsi uuden toiminnan SO<sub>2</sub>-kaasut. Outokumpu Oy:n pyriittisulatto eli pasutto käynnistettiin v. 1963. Metallitehtaiden satamissa käsiteltiin mm. liikkuvalla hihnakuljetuksella tuontirautamalmia, muualta, kuten Outokumpu Oy:n Vihannin ja Pyhäsalmen kaivoksilta tulevia vientirikasteita, sekä tehtaiden omaa vientirikkiä ja pasutetuotteita kuten rautamalmia (Tanner 1964). Rikin ja pasutteiden raaka-aineena käytetty pyriitti tuotiin Pyhäsalmen kaivokselta junalla suoraan Outokumpu Oy:n Pyhäsalmen kaivokselta (Kurppa 1964). Nykyisin sinkin tuotantoprosessin sivutuotteena muodostuva rikkidioksidi käytetään raaka-aineena Ykspihlajan rikkihappotehtaalla (Kemira Oyj) (Boliden Kokkola Oy 2007).

Outokumpu Oy aloitti sinkkirikasteen jalostuksen metallisen sinkin harkoiksi v. 1969 (Särkikoski 1999). Boliden -konserniin vuodesta 2004 kuulunut Kokkolan sinkkitehdas tuottaa SHG-sinkkiä sekä sinkitysseoksia. Toukokuuhun 2006 mennessä Kokkolassa oli tuotettu sinkkiä 6 Mt (Boliden Kokkola Oy 2007). Boliden -konserni on nykyisin sinkin raaka-aineen osalta lähes omavarainen (Humaloja 2007). Euroopan toiseksi ja maailman viidenneksi suurimman sinkkitehtaan omat raaka-aineena käytettävät sinkkisulfidirikasteet tuodaan mm. Ruotsista Bolidenin alueen ja Garpenbergin sinkkikaivoksista sekä Irlannista Taran kaivoksesta. Muut sinkkirikasteet tulevat Pyhäsalmosta, Euroopasta, Pohjois-Amerikasta ja Perusta. Rikasteet kuljetetaan Kokkolaan ulkomailta laivalla ja Pyhäsalmosta junalla. Valmiit tuotteet viedään Suomesta laivalla ja suomalaisille sekä osin ruotsalaisille asiakkaille maanteitse (Boliden Kokkola Oy 2007).



**Kuva 33 .2.** Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n metallinjalostustoimintojen sijainti suurteollisuusalueella. Molemmat yritykset toimivat Boliden Kokkola Oy:n omistamalla 337 ha:n laajuisella teollisuusalueella (Boliden Kokkola Oy 2007). Yritysten yhteinen läjitysalue rajoittuu länsireunaltaan Itämereen.

## Koboltin tuotanto

Koboltin valmistus liekkisulatusmenetelmällä alkoi Outokumpu Oy:n Kokkolan tehtailla v. 1967. Koboltin valmistuksen raaka-aineina olivat aluksi Outokumpu Oy:n Keretin kaivoksen rikkikiisu ja selluloosatehtaiden pasutusjäte. Kobolttirikasteen valmistuksen sivutuotteena syntyi nikkeliä, joka vietiin jatkojalostettavaksi Outokumpu Oy:n Harjavallan tehtaille (Särkikoski 1999). Nykyisin Outokummulta OMG Kokkola Chemicals Oy:lle siirtynyt kobolttitehdas tuottaa hydrometallurgisin, metallien erotusteknologisin ja rikastusteknisin keinoin mm. kobolttihydroksidia  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , -oksidia  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , -karbonaattia  $\text{CoCO}_3$ , ja -sulfaattia  $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , -asetaattia  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  ja pulverikobolttia Co. Kobolttitehtaan muita metallituotteita ovat germaniumoksidi  $\text{GeO}_2$  ja kuparikatodit (OMG Kokkola Chemicals Oy 2008).

## Jätealue

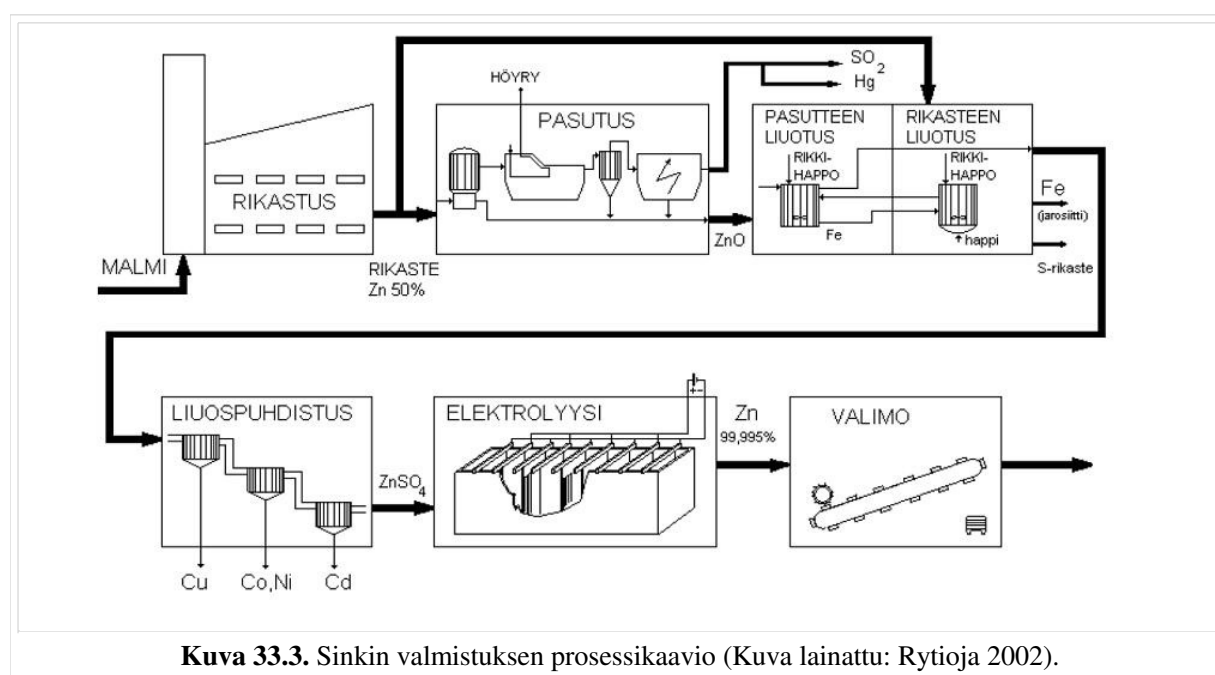
Outokumpu Oy:n Kokkolan tehtaiden jätealue otettiin käyttöön v. 1969. Jätettä on läjitetty maa-alueelle, joka on rajattu maasta tehdyillä penkereillä. Vuosina 1973–1974 rakennettiin moreenipadot merta vasten ja jätealuetta laajennettiin vesialueelle. Jarosiittia läjitettiin tuolloin alueelle vesilietteenä. Vuonna 1996 tuotantoprosessi muuttui ja uutena loppusijoitettavana jätejakeena syntyi rikkirikastetta. (Geobotnia Oy 2007.) Vuosien 1999–2000 aikana jätealueen ympärille rakennettiin suotovedenkeräilyjärjestelmä ja pystyeristys 2,0 mm paksun muovikalvon sekä bentoniittisaven ja sementin yhdistelmänä. Hyvin vettäjohtavilla hiekkakerrosalueilla pystyeristys ulotettiin 11 m syvyyteen ja muilla alueilla, joilla hiekkakerros on ohuempi, moreeniin ja/tai kallion pintaan. Pystyeristeen sisäpuolelle sijoitettiin pumppaamo, joka pitää jätealueen sisäpuolisen vedenpinnan ympäristön pohjavedenpintaa ja merivedenpintaa alempana (noin 0,5 m) sekä kerää suotovedet pystyeristeen sisältä. Pumpatut suotovedet ohjataan vesienkäsittelyyn (Geobotnia Oy 2007).

Nykyisin jätealueen kiinteän jätteen sijoitusalue on osastoitu erillisiksi altaiksi, joihin on loppusijoitettu erityyppisiä prosessijätteitä metallitehtaiden eri osaprosesseista. Ongelmajätteiksi luokiteltavat prosessijätteet on sijoitettu omaan altaaseen. Vanhojen altaiden täyttö on lopetettu ja osa niistä on maisemoitu (Nykänen 2002). Jätealueen sisä- ja ulkopuolelle on asennettu 11 tarkkailukaivoa, joista voidaan seurata jätealueen suotoveden pintaa ja ulkopuolista pohjavedenpintaa sekä veden laatua. (Geobotnia Oy 2007). Vuodesta 1997 lähtien Boliden Kokkola Oy:n omistuksessa olevalle jätealueelle on läjitetty myös OMG Kokkola Chemicals Oy:n kobolttitehtaan jätteitä ympäristöluvan mukaisesti (Geobotnia Oy 2003). Jätealue on reunapenkereineen kooltaan noin 60 ha, josta jätetäyttöä on noin 45 ha (Pöyry Environment Oy 2007). Jätealueen täytön on suunniteltu kestävän vuoteen 2040 asti (Nykänen 2002).

## Teolliset prosessit ja niistä aiheutuvat päästöt

### Boliden Kokkola Oy

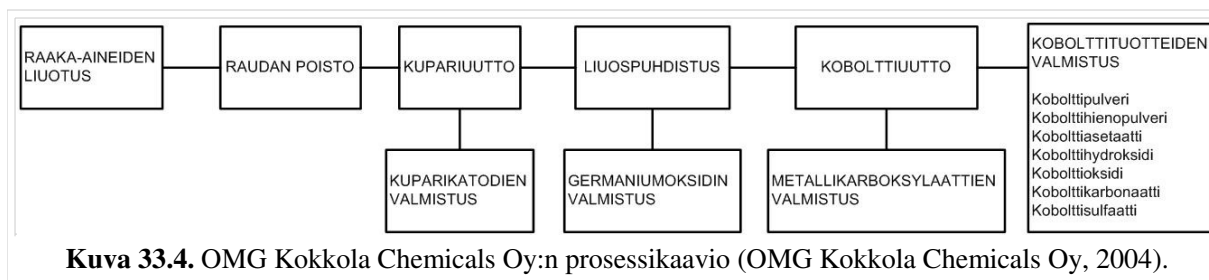
Nykyinen sinkin valmistusprosessi alkaa sinkkisulfidirikasteen ( $Zn > 50\%$ ) pasutuksella (Kuva 33.3.). Pasute ja suoraliuotusrikaste liuotetaan sinkkisulfaattiksi. Liuoksen epäpuhtaudet (Cu, Co, Ni ja Cd) erotetaan liuospuhdistamalla saostamalla. Metallinen sinkki erotetaan elektrolyyttisesti sinkkisulfaattiliuoksesta. Valimolla, prosessin viimeisessä vaiheessa sinkki valetaan sinkki- ja seosharkoiksi. Boliden Kokkola Oy:n sinkkisulfidirikasteen pasutusprosessin metallinen sivutuote, elohopea, jalostetaan myyntituotteeksi ja liuospuhdistusvaiheessa erotettu kuparisakka jalostetaan edelleen Bolidenin Harjavallan kuparisulatossa. Prosessikaasut puhdistetaan metallipitoisesta pölystä ja kaasumaisesta rikkidioksidista. (Boliden Kokkola Oy 2007)



### OMG Kokkola Chemicals Oy

OMG Kokkola Chemicals Oy valmistaa kaivosteollisuuden tuotteista korkean jalostusasteen kobolttikemikaaleja ja -pulvereita. Tuotantoprosessin raaka-aineina käytetään kobolttirikasteiden lisäksi Afrikassa sähkösulatossa tuotettua metalligranulia sekä erilaisia kobolttipitoisia välituotteita. Prosessin ensimmäinen vaihe on liuotus, jossa raaka-aine liuotetaan ja koboltti erotetaan muista metalleista (Kuva 33.4.). Raaka-aineen sisältämä kupari otetaan talteen elektrolyysiprosessilla puhtaana kuparikatodina. Myös muut arvometallit, kuten esimerkiksi nikkeli ja germanium, erotetaan koboltista ja myydään joko välituotteina tai metallisuoloina. Kobolttiliuos puhdistetaan uuttoprosessilla, joka poistaa pienimmätkin epäpuhtaudet liuoksesta ennen lopputuotteiden valmistusta. Lopputuotteet, kobolttikemikaalit ja -pulverit, valmistetaan puhtaasta kobolttiliuoksesta. Kobolttisuolojen tuotantoon käytetään erilaisia kiteytys- ja saostusprosesseja sekä kalsinointia. Kobolttipulverit valmistetaan pelkistämällä koboltti metallipulveriksi vetykaasun avulla. Kemikaalitehtaan tuotevalikoimaan kuuluvat myös metallikarboksylaattit, joiden valmistukseen käytetään koboltin lisäksi muun muassa kalsiumia, mangaania, sinkkiä, zirkoniumia ja bariumia.

Suurteollisuusalueen metallienjalostajista OMG Kokkola Chemicals Oy käsittelee ammoniakkaa, klooria, kloorivetyä (suolahappo), rikkidioksidia, nestekaasua, palavia nesteitä ja Boliden Kokkola Oy puolestaan rikkidioksidia ja nestekaasua. Ympäristövaarallisiksi näistä on merkitty ainakin ammoniakki ja kloori. Muita suurteollisuusalueella käsiteltäviä vaarallisia aineita ovat oleum (savuava rikkihappo), palavat nesteet (benssiinit, dieselöljyt, raskaat polttoöljyt ja orgaaniset hiilivety-yhdisteet), bromi ja tionyylikloridi (Kokkolan Suurteollisuusalueen yritykset 2005).

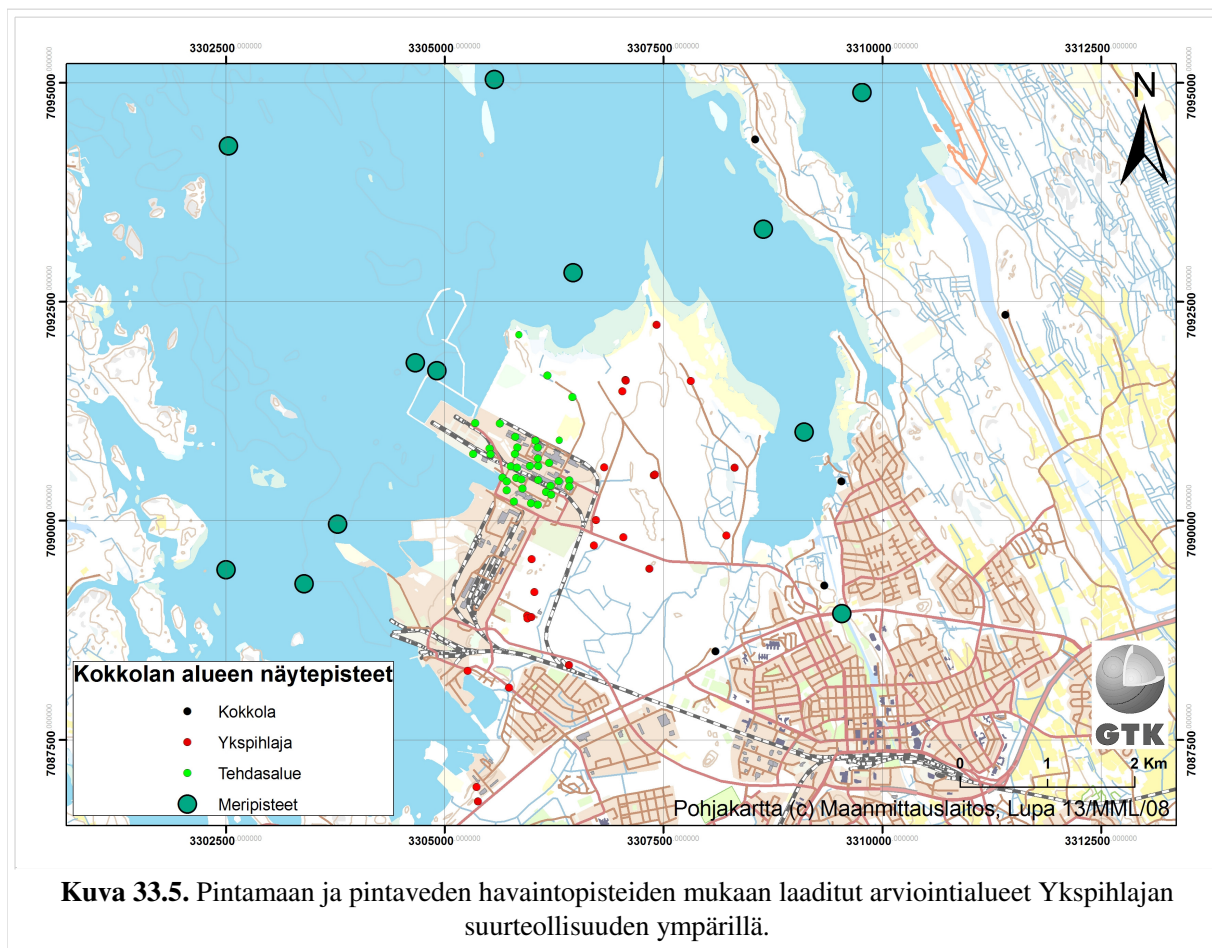


## Aineistot ja alueet

Kokkolan kohteen ekologinen riskinarviointi kohdistui pelkästään maaperän ja Kokkolan edustan meriveden ja sedimentin pitoisuuksiin. Metall- ja muut hiukkaspäästöt ilmaan ovat selvästi vähentyneet Kokkolan suurteollisuusalueella viimeisen kymmenen vuoden aikana (Niskanen ym. 2003). Hiukkaspäästöillä on mahdollisesti edelleen vaikutusta eliöiden ja kasvien metallialistumiseen, mutta ne jätettiin tästä tarkastelusta pois.

Kokkolan aluerajauksessa päädyttiin gradientti- ja vyöhykejaottelun sijaan aluejakoon, koska tarkastelu kohdistui sekä meri- että maaekosysteemeihin. Kohdealueita valittiin viisi, joista yksi oli Kokkolan edustan merialue ja neljä muuta maaperän tarkasteluun valittuja kohteita: Ykspihlajan tehdasalue, Ykspihlajan alue, Kokkolan alue ja vertailualue (Kuva 33.5.). Maaperän pitoisuuksien aluejako perustui Kokkolan seudun humusnäytepisteisiin (Niskanen ym. 2003), joita on käytetty Kokkolan ilmanlaaduntarkkailussa. Vertailualueena käytettiin Niskasen ym. (2003) ilmanlaaduntarkkailussa mukana ollutta kahta vertailualaa (60;80).

Tarkasteluun otettiin mukaan myös metalliyritysten tehdasalueen pintamaiden metallipitoisuudet, koska ne olivat tähän tutkimukseen saatavilla. Teollisuusalueen jätetäyttöaineiksi sisältäviä pintamaita on paikoitellen vaihdettu ja koko tehdasalue asvaltoitu (Boliden Kokkola Oy, 2007). Tehdasalueella ei riskinarviointia tehty.



Kuva 33.5. Pintamaan ja pintaveden havaintopisteiden mukaan laaditut arviointialueet Ykspihlajan suurteollisuuden ympärillä.

## 33.2. Maaperän kuormitus

Maa- ja vesiympäristölle on aiheutunut sinkki- ja kobolttikuormitusta tehdasalueelle varastoiduista raaka-aineista (mm. sinkki-, koboltti- ja rikkirikasteet). Metallinjalostuksen kiinteiden jätteiden varastointi (prosessisakat ja tuotannon kemikaalit) ja niiden käyttö alueen täyttömaina, sekä ilmaperäiset sulaton poistokaasujen päästöt ovat osaltaan kuormittaneet ympäristöä. Maan pintaosiin ja pintavesiin on päässyt myös happamia rikkiyhdisteitä Ykspihlajan alueen metalli- ja rikkihappotuotannosta (Boliden Kokkola Oy 2005 ; Tammivuori 2007, Niskanen ym. 2003).

Teollisuusalueen täyttömaat sisältävät sinkin ja koboltin lisäksi muita raskasmetalleja ja haitta-aineita. Täyttömaasta on havaittu ongelmajätteeksi luokiteltavia pitoisuuksia kadmiumia, lyijyä ja arseenia sekä mahdollisesti nikkeliä ja kromia. Myös antimonin, seleenin, elohopean ja kuparin raja-arvopitoisuudet ja tinan ohjearvopitoisuudet ylittyvät paikoitellen (Geobotnia 2003, Tammivuori 2007).

Kokkolan kohteellisessa riskinarvioinnissa maaperän metallipitoisuudet kuvattiin pintamaan humuskerrokselle ja mineraalimaan pintaosalle, jotka ovat eliöiden altistumisen kannalta merkityksellisiä.



## **Kokonaismetallipitoisuudet maaperässä**

Eri lähteistä kerätyt pintamaiden kokonaismetallipitoisuustulokset (Taulukko 33.1.) käsiteltiin kohdealueittain (Ykspihlajan tehdasalue, Ykspihlaja, Kokkola ja vertailualue). Maaperätutkimuksissa oli käytetty eri analyysimenetelmiä. Kunkin maalajin (hiekkainen mineraalimaa, humus, multamaa) aineistot eri tutkimuksista päädyttiin yhdistämään kohdealueiden sisällä uuttomenetelmien eroista huolimatta, koska maaperätulosten havaintomäärät olivat alueilla pieniä. Eri maalajien kokonaismetallipitoisuuksien keskiarvoista (Taulukko 33.1.) tehtiin kohdealueille lognormaalijakaumat (Taulukot 33.2.-33.5). Maaperän pitoisuusjakaumia hyödynnettiin ekologisen riskinarvioinnin laskelmissa.

Ykspihlajassa humuksen ja multamaan pitoisuusjakaumassa kokonaissinkkipitoisuus ylittää pilaantuneiden maiden ylimmän ohjearvon (400 mg Zn /kg) (Taulukot 33.3.-33.4.). Kokkolan alueella humuksessa ja multamaassa ohjearvo ei keskimäärin ylity, mutta alueen maksimipitoisuudella mahdollisesti ylittyy. Hiekkaisessa mineraalimaassa kokonaissinkkipitoisuus jäi alle ylimmän PIMA-ohjearvon. Koboltin kokonaispitoisuus eri pintamaalajeissa ei ylitä PIMA ohjearvoa (250 mg Co/kg)tehdasaluetta lukuunottamatta (Taulukot 33.2.-33.3.).

**Taulukko 33.1.** Kokkolan ja Ykspihlajan alueiden humuksen, multa- ja mineraalimaan sinkkipitoisuuksia (Niskanen ym. 2003, Lukkari ym. 2004, Schultz 2008). Mineraalimaan happoliukoiset pitoisuudet eivät ole totaalipitoisuuksia, mutta ovat humuksen osalta lähes totaalipitoisuuksia.

Sijainti	Näytetyyppi	Näyte- määrä [kpl]	Syvyys [m]	Zn [mg/kg] (ka)	Co [mg/kg] (ka)	pH (ka)	Referenssi	Analyysi- menetelmä
Ykspihlaja (tehdasalue)	Hiekka	20	nr	47-36355* (3918)	39-33620**	nr	New Boliden (2007)	Raekoko < 4mm
Ykspihlaja	Humus	3	0-0,05	322-1900* (1114*)	52-104 (85)	4,4	Schultz (2007)	Raekoko < 4 mm, aq.reg., ICP-AES
Ykspihlaja	Hiekka	9	0,05-0,3	16-151 (38)	1-13 (4)	5,3	Schultz (2007)	Raekoko < 4 mm, aq.reg., ICP-AES
Ykspihlaja	Humus	8	nr	170-2900* (1140*)	14-200 (104)	3,9	Niskanen ym. (2003)	Raekoko < 2 mm, HNO <sub>3</sub> (märkäpoltto), ICP-OES
Ykspihlaja	Mineraalimaa	8	0,2-0,3	5,0-16,0 (12,1)	nr	4,6	Niskanen ym. (2003)	Ei kuvausta
Ykspihlaja	Karikkeeton multamaa	9	0-0,05	633-2032* (1329*)	nr	nr	Lukkari ym. (2004)	Aq.reg., ultraääni-avusteinen + ICP-AES
Kokkola	Humus	5	nr	84-890* (395)	8-260** (74)	3,7	Niskanen ym. (2003)	Raekoko < 2 mm, HNO <sub>3</sub> (märkäpoltto), ICP-OES
Kokkola	Mineraalimaa	5	0,2-0,3	7,8-11,0 (9,1)	nr	4,7	Niskanen ym. (2003)	Ei kuvausta
Kokkola	Karikkeeton multamaa	3	0-0,05	76-414* (203)	nr	nr	Lukkari ym. (2004)	Aq.reg., ultraääni-avusteinen + ICP-AES
Vertailualue	Humus	2	nr	40-52 (46)	nr	3,9	Niskanen ym. (2003)	Raekoko < 2 mm, HNO <sub>3</sub> (märkäpoltto), ICP-OES
Vertailualue	Mineraalimaa	2	0,2-0,3	13,0-30,0 (21,5)	nr	4,6	Niskanen ym. (2003)	Ei kuvausta
Suomi	Humus	288	0-0,05	40,5 (mediaani)	1,1 (mediaani)	nr	Salminen ym. (2003)	Raekoko < 2 mm, HNO <sub>3</sub> , ICP-AES

<b>Suomi</b>	<b>Moreenin hienoaines</b>	82 062	1,5-2,0	n.a.-2200* (36,8) 3,96 (1 %)-110 (99 %)	n.a.-231 (9,26) 1,58 (1 %)-28,8 (99 %)	nr	Salminen (1995)	Raekoko < 0,06 mm, aq.reg (90 °C), ICP-AES
--------------	----------------------------	--------	---------	---	---	----	--------------------	---

\* PIMA-asetuksen ylempi ohjearvo 400 mg/kg Zn ylittyy

\*\* PIMA-asetuksen ylempi ohjearvo 250 mg/kg Co ylittyy

Alempi ohjearvo 250 mg/kg Zn

Alempi ohjearvo 100 mg/kg Co

**Taulukko 33.2.** Hiekkaisen pintamaan kokonaissinkki- ja kobolttipitoisuus mg/kg (log-jakauma).

	ka	SD	0.01	0.025	0.05	0.25	0.5 (mediaani)	0.75	0.95	0.975	0.99
<b>Zn</b>											
<b>Ykspihlaja (tehdasalue)</b>	4673.6	8137.9	143.5	221.8	322.9	1027	2296	5132.8	16326	23764.7	36746.2
<b>Ykspihlaja</b>	39.3	38.7	4.1	5.6	7.2	16.1	28	48.8	108.7	141	190.6
<b>Co</b>											
<b>Ykspihlaja (tehdasalue)</b>	2667.4	7277.1	26.8	46.4	74.3	317.4	871.4	2392.1	10222.3	16376.2	28300.8
<b>Ykspihlaja</b>	7.4	15.9	0.1	0.2	0.3	1.2	3	7.4	27.2	41.4	67.6

**Taulukko 33.3.** Humuksen kokonaissinkki- ja kobolttipitoisuus mg/kg (log-jakauma).

	ka	SD	0.01	0.025	0.05	0.25	0.5 (mediaani)	0.75	0.95	0.975	0.99
<b>Zn</b>											
<b>Ykspihlaja</b>	1190	767.1	253.7	314.8	379	671.7	1000	1488.7	2638.4	3176.7	3940.9
<b>Kokkola</b>	344.2	324.9	38.9	52.2	67.1	145.8	250	428.8	931.5	1198.2	1604.9
<b>Vertailualue</b>	46.8	8.5	30.3	32.3	34.2	40.7	46	51.9	61.9	65.5	69.9
<b>Co</b>											
<b>Ykspihlaja</b>	108.8	49.6	36	42.2	48.4	73.8	99	132.7	202.3	232	271.9
<b>Kokkola</b>	52	102.7	1.2	1.9	2.8	9.7	23	54.5	188.1	281.3	448.6

**Taulukko 33.4.** Karikkeeton multamaa kokonaissinkki- ja kobolttipitoisuus mg/kg (log-jakauma).

	keskiarvo	SD	0.01	0.025	0.05	0.25	0.5 (mediaani)	0.75	0.95	0.975	0.99
<b>Zn</b>											
<b>Ykspihlaja</b>	1432.8	592.7	525.5	607.6	688.6	1012.6	1324	1731.1	2545.6	2884.9	3335.9
<b>Kokkola</b>	173.4	183.2	15.8	21.7	28.5	66.3	119	213.7	496.1	652	895.4

**Taulukko 33.5.** Mineraalimaan kokonaissinkki- ja kobolttipitoisuus mg/kg (log-jakauma).

	keskiarvo	SD	0.01	0.025	0.05	0.25	0.5 (mediaani)	0.75	0.95	0.975	0.99
<b>Zn</b>											
<b>Ykspihlaja</b>	14.1	4.1	6.9	7.7	8.4	11.1	13.5	16.4	21.6	23.6	26.2
<b>Kokkola</b>	8.8	1.2	6.3	6.6	6.9	7.9	8.7	9.6	10.9	11.4	12
<b>Vertailualue</b>	24	12	7.2	8.5	9.9	15.6	21.5	29.6	46.8	54.2	64.5

## Helppoliukoisten metallien pitoisuudet maaperässä

Kokkolan kohdealueilta oli saatavilla muutamia mittaustuloksia pintamaan liukoisesta sinkki- ja kobolttipitoisuudesta (Lukkari ym. 2004, Schultz 2008). Ykspihlajan alueelta 2006-2007 määritettyjen humusnäytteiden liukoinen sinkkipitoisuus oli n. 80 % kokonaispitoisuudesta ja Co:lla n. 30 %. Hiekkaiselle pintamaalle sekä Zn:n että Co:n liukoisen pitoisuuden osuus oli n. 30 % (Schultz, 2008, julkaisematon). Karikkeettomassa multamaassa liukoisen Zn:n osuus oli n. 40 % Ykspihlajan ja Kokkolan alueella (Lukkari ym. 2004). Koska kaikilta kohdealueilta ei ollut saatavilla mitattua liukoista metallipitoisuutta, pitoisuus laskettiin kaikille alueille kokonaismetallipitoisuudesta edellä mainituilla liukoisuusprosentteilla. Taulukoissa 33.6.-33.8. on esitetty lognormaaliset jakaumat laskennallisista pintamaiden liukoisista sinkkipitoisuuksista. Eri maalajien laskettu liukoinen Zn- ja Co-pitoisuus on vain karkea arvio. Mahdollisesti liukoisuus muuttuu Ykspihlajan alueen ulkopuolella maaperän ominaisuuksien ja muiden liukoisuustekijöiden (pH, CEC) muuttuessa. Laskelmat voivat siten yli tai aliarvioida todellista liukoista pitoisuutta. Tausta-alueen multamaan liukoisista metallipitoisuuksista ei ollut tietoja saatavilla.

Ykspihlajan humuksessa ja multamaassa helppoliukoinen Zn-pitoisuus ylitti ylemmän PIMA-ohjearvon 400mg Zn/kg (Taulukot 33.7.-33.8.). Kokkolan alueen humuksessa helppoliukoinen pitoisuus ei keskimäärin ylity, mutta on mahdollista, että alueen maksimipitoisuudella sinkin ohjearvo ylittyy (Taulukko 33.7.).

**Taulukko 33.6.** Hiekkaisen pintamaan liukoinen sinkki- ja kobolttipitoisuus mg/kg (30% kokonaismetallipitoisuudesta)(log-jakauma).

	keskiarvo	SD	0.01	0.025	0.05	0.25	0.5 (mediaani)	0.75	0.95	0.975	0.99
<b>Zn</b>											
<b>Ykspihlaja (tehdasalue)</b>	1402.1	2441.4	43	66.5	96.9	308.1	688.8	1539.9	4897.8	7129.4	11023.9
<b>Ykspihlaja</b>	11.8	11.6	1.2	1.7	2.2	4.8	8.4	14.7	32.6	42.3	57.2
<b>Co</b>											
<b>Ykspihlaja (tehdasalue)</b>	800.2	2183.1	8	13.9	22.3	95.2	261.4	717.6	3066.7	4912.8	8490.2
<b>Ykspihlaja</b>	2.2	4.8	0	0.1	0.1	0.4	0.9	2.2	8.1	12.4	20.3

**Taulukko 33.7.** Humuksen liukoinen sinkki- (80%) ja kobolttipitoisuus (30% kokonaismetallipitoisuudesta mg/kg) (log-jakauma).

	keskiarvo	SD	0.01	0.025	0.05	0.25	0.5 (mediaani)	0.75	0.95	0.975	0.99
<b>Zn</b>											
<b>Ykspihlaja</b>	952	613.7	203	251.8	303.2	537.4	800	1190.9	2110.7	2541.4	3152.7
<b>Kokkola</b>	275.4	259.9	31.2	41.7	53.7	116.6	200	343	745.2	958.6	1283.9
<b>Vertailualue</b>	37.4	6.8	24.2	25.9	27.4	32.6	36.8	41.6	49.5	52.4	55.9
<b>Co</b>											
<b>Ykspihlaja</b>	32.6	14.9	10.8	12.7	14.5	22.2	29.7	39.8	60.7	69.6	81.6
<b>Kokkola</b>	15.6	30.8	0.4	0.6	0.8	2.9	6.9	16.3	56.4	84.4	134.6

**Taulukko 33.8.** Karikkeettoman multamaan liukoinen sinkkipitoisuus mg/kg (log-jakauma).

	keskiarvo	SD	0.01	0.025	0.05	0.25	0.5 (mediaani)	0.75	0.95	0.975	0.99
<b>Zn</b>											
<b>Ykspihlaja</b>	573.1	237.1	210.2	243.1	275.5	405.1	529.6	692.4	1018.2	1154	1334.3
<b>Kokkola</b>	69.4	73.3	6.3	8.7	11.4	26.5	47.6	85.5	198.5	260.8	358.2

### 33.3. Meriveden ja sedimentin kuormitus

#### Merivesi

Merialuetta ovat kuormittaneet teollisuuden sekä yleisten pistelähteiden kuten kaupungin jätevesikuormituksen lisääntyminen 1960 -luvulta lähtien. Kaupungin jätevedet sisältävät happea kuluttavia orgaanisia aineita ja teollisuuden jätevedet niiden lisäksi metalleja. Pahin kuormitus

Ykspihlajan alueen vesistöihin on tapahtunut 1950 -1970-luvuilla, jonka jälkeen kuormitus on huomattavasti vähentynyt. Osa mereen kohdistuvasta Zn- kuormituksesta on peräisin alunamaiden luontaisista metallipäästöistä. Kokkolan tehdasalueen pintavesivalunta ohjautuu mereen Rummelön-Harrbådan suojelualueen länsipäässä.

Ekologisessa riskinarvioinnissa käytettiin vuoden 2006 meriveden koboltti- ja sinkkipitoisuushavainnot, jotka oli mitattu meren pinnasta (1m) ja pohjasta (1m) (Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, 2006). Kokkolan edustan meriveden metallipitoisuusjakauma (lognormaali) tehtiin talvi- ja kesätilanteen arvioimiseksi vesinäytteiden maaliskuu- ja heinäkuun 2006 havainnoista. Makean veden ekotoksikologisten testausten perusteella sinkin haitaton pitoisuus on 7.8 µg/l, kun vedenkovuus on > 24 mg/l CaCO<sub>3</sub> (EU:n riskinarviointi raportti 2004). Haitaton pitoisuustaso on määritetty ns. lisätyn riskin periaatteella (HC5 = 15.6 µg/l, AF=2) ( ks. Ympäristöministeriö, 2005). Kokkolan merialueella pintaveden sinkkipitoisuus on keskimäärin alle 7.8 µg/l haitattoman pitoisuuden, mutta on mahdollista, että alueen talvimaksimipitoisuudella haitaton pitoisuus ylittyy (Taulukko 33.9.).

Koboltin haitattomasta pitoisuudesta on erittäin vähän tietoa. Makean veden keskimääräiselle kokonaiskobolttipitoisuudelle on suositus alle 4 µg/l, kun halutaan suojella vesieliöitä koboltin pitkäaikaisvaikutuksilta (Nagpal, 2004). Kokkolan merialueella kyseinen veden kobolttipitoisuus ei ylity (Taulukko 33.9.).

**Taulukko 33.9.** Lognormaali jakauma (keskiarvo, SD, fraktiilit) Kokkolan edustan merialueen pintaveden Zn- ja Co -pitoisuuksista (µg/l). Jakaumat on tehty maaliskuun ja heinäkuun mittauksista sekä veden pinnasta (1 m) että pohjasta (1 m) (Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, 2006).

	Metalli	Keskiarvo	SD	0.01	0.025	0.25	0.5 (mediaani)	0.75	0.95	0.975	0.99
<b>Talvi</b>											
<b>Pohja</b>	<b>Zn</b>	8	9.8	0.5	0.8	2.6	5	9.6	24.5	33.2	47.2
	<b>Co</b>	0.4	1.3	0	0	0	0.1	0.3	1.5	2.5	4.6
<b>Pinta</b>	<b>Zn</b>	3.9	6.4	0.1	0.2	0.9	2	4.4	13.3	19.2	29.2
	<b>Co</b>	0.2	0.2	0	0	0.1	0.1	0.2	0.5	0.7	1
<b>Kesä</b>											
<b>Pohja</b>	<b>Zn</b>	2.9	1.6	0.7	0.9	1.7	2.5	3.6	6	7.1	8.6
	<b>Co</b>	0.3	0.3	0	0.1	0.1	0.3	0.4	0.9	1.2	1.6
<b>Pinta</b>	<b>Zn</b>	3.3	1.4	1.2	1.4	2.3	3	3.9	5.9	6.6	7.7
	<b>Co</b>	0.5	0.2	0.2	0.2	0.4	0.5	0.7	1	1.1	1.3

- Näytealat: Tankar itäinen A, Perandö C, Ykspihlajanlahti ulompi D, Ykspihlajanlahti alempi R4, Kemira E, Outokumpu H, Hopeakivenlahti I, Kaustarinlahti ulompi J, Kaustarinlahti alempi P, Trullevin kärki K, Munakari S, Hamnskär U, Trullevinlahti X, Sunti

## Sedimentti

Merialueen avoimuudesta johtuen sedimentti kertyy muun muassa Perandön ja Rummelgrundin syvänteisiin sekä rannikon suojaisiin suvanteisiin Ykspihlajan- ja Kaustarinlahdella. Sedimentti

koostuu rannikolla pääosin liikkuvasta hiekasta. Ulompana ulapalla meriveden syventyessä (Tankarista länteen) hiekkaan on sekoittunut kiviä, mikä lisää levien kasvupinta-alaa. (Pohjolan voima 2001)

Kokkolan edustan syvänteiden merisedimentit ovat kuormittuneet yhä metalliteollisuuden aiemmista jätevesi- ja ilmapäästöistä (Kalliolinna, 2005). Vesistön tilassa on havaittavissa elpymistä, mutta kasvillisuuden muuntuminen ja sedimentteihin kertyneet haitta-aineet vaikuttavat yhä alueen luontoon ja vesistöön (Kalliolinna & Aaltonen 2003).

Sinkille ei ole olemassa varsinaista sedimentin raja-arvosuositusta. Aikaisemmin Kokkolan edustan sedimenttipitoisuuksia on verrattu saastuneen maan tavoitearvoon (44,5 mg Zn /kg), jonka ylitti kaikki riskinarvioinnissa sedimenttiaineistona käytetyt vuoden 2005 havainnot Kokkolan edustan sedimentin kokonaissinkkipitoisuuksista (Kalliolinna 2005). Myös ruoppausmassojen läjityskelpoisuudelle ohjeellinen (Ympäristöopas 117, YM 2004) haitaton sinkkipitoisuus (170 mg Zn/kg dw) ylittyi keskimäärin Kokkolan merialueen sedimentissä (Taulukko 33.10.). Sedimentin sinkkipitoisuus oli keskimäärin alle pilaantuneen ruoppausmassan pitoisuuden (500 mg Zn /kg), mutta mahdollisesti kyseinen pitoisuus ylittyy alueen maksimipitoisuudella (Taulukko 33.10.). Ympäristöoppaan (117, YM 2004) mukaan ruoppausmassojen laatuksiteerit on tarkoitettu ensisijaisesti valvontaviranomaisten käyttöön eivätkä sovellu normiluonteisesti käytettäväksi ilman paikallisten olojen huomioon ottamista.

Sedimentin liukoinen sinkkipitoisuus oli erittäin pieni kokonaispitoisuuteen verrattuna (Taulukko 33.10.) (Kalliolinna 2005). Sinkki muiden metallien tapaan sitoutuu helposti happoliukoisiin sulfidiyhdisteisiin (AVS, acid volatile sulphides). Alueella ei ole tehty varsinaisia sedimentin AVS/SEM -mittauksia, joilla happoon liuenneiden sulfidien (AVS, acid volatile sulphide) ja metallien (SEM, simultaneously extracted metals) määrää suhteuttamalla toisiinsa voidaan mahdollisesti arvioida biosaatavan eli vapaiden metalli-ionien osuutta vedessä. Metallien ennustetaan esiintyvän biosaatavassa muodossa, jos metallipitoisuuksien molaarinen suhde on suurempi kuin AVS:n molaarinen pitoisuus. Kokkolan edustan merisedimentin rikkipitoisuudesta ei ollut saatavilla tietoa.

Koboltille ei löydetty sedimentin pitoisuus raja-arvosuosituksia. Sedimentin kokonaiskobolttipitoisuus oli keskimäärin alle saastuneen maan tavoitearvon (50 mg Co/ kg) (Kalliolinna 2005), mutta mahdollisesti pitoisuus ylittyy merialueella (Taulukko 33.10). Kokonaiskobolttipitoisuus oli keskimäärin viisikymmenkertainen liukoisiin verrattuna (Kalliolinna 2005). Liukoisen koboltin pitoisuus oli sinkin tapaan erittäin pieni (Taulukko 33.10).

**Taulukko 33.10.** Lognormaali jakauma Kokkolan edustan merialueen sedimentin kokonais- ja liukoisista Zn- ja Co-pitoisuuksista vuonna 2005 (Kalliolinna, 2005).

	<b>Keskiarvo</b>	<b>SD</b>	<b>0.01</b>	<b>0.025</b>	<b>0.05</b>	<b>0.25</b>	<b>0.5 (Median)</b>	<b>0.75</b>	<b>0.95</b>	<b>0.975</b>	<b>0.99</b>
<b>Kokonaispitoisuus</b>											
<b>Zn</b>	433	170	167.1	191.9	216.2	312.2	403	520.3	751.2	846.3	971.9
<b>Co</b>	45.6	23.6	13.1	15.6	18.2	29.2	40.5	56.2	90.2	105.1	125.6
<b>Liukoinen pitoisuus</b>											
<b>Zn</b>	3.5	2	0.8	1	1.2	2.1	3	4.3	7.3	8.7	10.6
<b>Co</b>	1	0.4	0.4	0.4	0.5	0.7	0.9	1.2	1.7	1.9	2.2

- Näytealat: Rummelgrund U, Repskär B, Perandö C, Ykspihlajanlahti ulompi D, Kemira E, Outokumpu H, Kaustarinlahti ulompi J, Trullevinlahti X



## 34. Ekologisen vaaran arvioiminen

Sari Makkonen & Pauliina Ahtoniemi, Kuopion yliopisto

### 34.1. Yleistä kohteen ympäristöstä

Seuraavassa kappaleessa kuvataan Kokkolan Ykspihlajan teollisuusalueen ja sen ulkopuolisen ympäristön luontoa ja eliöstöä.

#### Kokkolan edustan merialue

Meri vaikuttaa voimakkaasti alueen ilmastoon. Kasvukauden keskilämpötila on +5 °C ja pituudeltaan 155 päivää. Kevät on viileämpi kuin syksy johtuen merestä. Vuoden keskilämpötila on +2,8 °C ja kylmimmän talvikuukauden tammikuun keskilämpötila on -9,2 °C (Kalliolinna & Aaltonen 2003). Sadanta Kokkolan alueella on 517 mm vuodessa. Sadekausi sijoittuu alkusyksyyn ja kuivin kausi alkukevääseen. Meri on jäässä ja lunta maassa viisi kuukautta vuodesta ja talvikausi kestää joulukuusta toukokuuhun (Kalliolinna & Aaltonen 2003). Veden suolaisuus vaikuttaa lajien esiintymiseen alueella. Kokkolan edustalla meren suolaisuus on 3,0 ‰ luokkaa ulkomerellä vastaavasti 3,5 -4,0 ‰ (Perämeri life).

Teollisuusaluetta ympäröivä vesistö koostuu pääosin avomerestä ja Ykspihlajanlahden länsirannalla maankohoamisen seurauksena muodostuneista fladoista ja kluuvijärvistä, jotka kuuluvat kokonsa puolesta (alle 10 h) vesilain (15a §) nojalla suojeltuihin vesistöihin. Rannikkovesien keskimääräinen vesisyvyys on alle 10 m (matalan veden vyöhyke). Laivaväylän pohjoispuolella oleva Santapankin matalan veden alue ulottuu pisimmälle ulapalle. Vesisyvyys tällä alueella on ainoastaan muutamia metrejä ja matalimmillaan metrin. Ykspihlajan satamaan johtava väylä on syvintä, 10-20 metriä. Syvänmeren alue alkaa 3-10 km rannasta (Pohjolan voima 2001).

Perämeren virtaus kulkee vastapäivään eli Suomen rannikolla pohjoiseen ja Ruotsin puolella etelään (Perämeri life). Perhonjoki ei vaikuta meren virtauksiin suhteellisen pienen virtaamansa vuoksi, keskivirtaama on 18 m<sup>3</sup>/s, keväisin yli 200 m<sup>3</sup>/s (Pohjolan voima 2001), mutta merialueen avoimuuden vuoksi avovesiaikana tuuli sekoittaa tehokkaasti pintavedet koko vesimassaan (Lehtinen ym. 1988). Vettä virtaa vähäisesti myös Suntin eli kaupunginsalmen kautta Kaustarinlahdelle (Pohjolan voima 2001)

#### Merieliöstö

Kokkolan edustan merialueen yleisimmät vesikasvit ovat ahdinparta (*Cladophora glomerata*), merivita (*Potamogeton filiformis*) ja hapsivita (*Potamogeton pectinatus*), joiden esiintyvyys ja runsaus ovat vaihdelleet vuosien aikana. Kaikki kolme lajia ovat rehevöityneen vesistön ilmentäjiä. Muita alueen makrofyyttejä ovat suolilevä (*Enteromorpha spp*), ruskolevät (*Phaeophyceae*), ärviä (*Myriophyllum sp.*), punalevä (*Ceramium tenuicorne*), ahvenvita (*Potamogeton perfoliatus*), punahelmilevä (*Ceramium tenuicorne*) ja vesitähti (*Callitriche sp.*) (Kalliolinna & Aaltonen 2003).

Kasviplanktoneista runsaimmin alueella on kulta- (*Chrysophyceae*), tarttuma- (*Prymnesiophyceae*)

ja piilevää (*Diatomphyceae*). Myös sinileviä (*Cyanophyceae*), viherleviä (*Prasinophyceae*) ja nieluleviä (*Cryptophyceae*) esiintyy vaihtelevasti (Kalliolinna & Aaltonen 2003). Myös Perämeren eläinplanktonyhteisö on suhteellisen vähälajinen.

Kaloista valtalajeina alueella ovat ahven (*Perca fluviatilis*), hauki (*Esox lucius*), made (*Lota lota*), siika (*Coregonus lavaretus*) ja silakka (*Clupea harengus membras*). Myös särki, kiiski, säyne, lahna ja kuore viihtyvät Kokkolan edustan merialueella. Siikakanta on vesistössä heikentynyt 1990-luvun lopulla (Pohjolan voima 2001).

Merialueen pohjaeläimistö on niukkaa ja vähälajista johtuen pohjoisesta sijainnista, veden vähäsuolaisuudesta ja viileydestä sekä merisedimentin luontaisesta niukkaravinteisuudesta. Harvasukasmadot (*Oligochaeta*) ja surviaissääskien (*Chironomidae*) toukat ovat runsaimpia sekä biomassana että yksilötiheydellä mitattuna. Molemmat lajit ovat kuormittuneen ympäristön yleisindikaattoreita. Yksittäisiä kilkkien (*Saduria entomon*) ja liejusimpukoiden (*Macoma baltica*) esiintymiä saatetaan löytää alueelta. Valkokatka (*Monoporeia affinis*), joka on puhtaiden pohjien ilmentäjä, hävisi hetkellisesti 1990 -luvulla, mutta nykyisin sitä esiintyy taas alueella. Valkokatkakannan taantumisen myötä kilpailu ravinnosta on vähentynyt, mikä on edistänyt uuden tulokaslajin *Marenzelleria*-monisukasmatojen leviämistä Merenkurkussa (Kalliolinna & Aaltonen 2003).

## **Kasvillisuus, linnusto ja eläimet**

Kokkolan alue kuuluu kasvimaantieteellisesti keski- ja eteläboreaalisten alueiden vaihettumisvyöhykkeelle. Erikoisuutena alueelle ovat erityyppiset merenrantalehdot sekä maankohoamisrannat. Maan kohoamisen seurauksena rannikon luonto on jatkuvassa muutoksessa ja kasvillisuus on vyöhykkeistä sekä sukkessiivista. Usean rantaniittyvyöhykkeen jälkeen kasvillisuus muuttuu pajukosta lehtomaiseksi metsäksi ja lopulta männiköksi. Alueella muodostuu myös jatkuvasti uusia kluuveja, suolamaalaikkuja sekä dyynejä, jotka vaikuttavat kasvillisuuteen (Taulukko 34.1; Kanckos 2003). Tärkeimpiä rantaniittyalueita ovat Laajalahti, Perhonjokisuu sekä Rummelö, joka sijaitsee aivan Ykspihlajan tehdasalueen kupeessa (Kokkolan kaupunki 2001).

Jokivarsien ranta- ja tulvalehdot ovat tärkeitä Kokkolan alueen metsäluonnon monimuotoisuuden kannalta. Karuja metsätyyppejä edustaa Saarikankaalta Harrbådaan asti ulottuva sora- ja hiekkaharju sekä Laajalahden dyynihietikoiden mäntykankaat (Kokkolan kaupunki 2001). Lahden lounaisrannalla sijaitsee kallioinen Palman alue, jossa on korkeita rantakallioita ja sekametsää. Palman kallioalue kuuluu metsälain mukaisiin erityisen arvokkaisiin kalliometsä elinympäristöihin (Kanckos 2003).

**Taulukko 34.1.** Ykspihlajan kasvillisuus (Kanckos 2003).

Ahvenvita	Ketunleipä	Maitohorsma	Näkinpartaislevät*	Rantanätkelmä*	Tervaleppä
Hapsiluikka	Koiranputki	Merihaura	Oravanmarja	Rantavehänä	Tesma
Hapsivita	Koivu	Merikohokki*	Palsamipoppeli	Riidenlieko	Tuomi
Harmaaleppä	Konnanleinikki*	Merisara*	Pietaryrtti	Ruskolilja	Tupassara
Isokarpalo	Kurjenjalka	Metsäalvejuuri	Pihlaja	Rönsyrölli	Tuppivita*
Isorölli	Kuusi	Mesiangervo	Pihlaja-angervo	Sammalet	Vadelma
Isotalvikki	Käärmeenkieli*	Metsäimarre	Pikkuvita	Saniaiset	Vanamo
Juolukka	Lehtoakileija	Metsälauha	Pullosara	Sinikaisla	Variksenmarja
Jäkälät	Lehtoarho	Metsätähti	Puna-ailakki	Suohorsma	Vihnesara*
Järviruoko	Lehtotähtimö	Mustikka	Punaherukka	Suola-arho*	
Kielo	Leveäosmankäämi	Mutayrtti*	Punanata	Suolavihvilä	
Kiiltopaju	Linnunsilmä	Mänty	Puolukka	Suopursu	
Keltanätkelmä*	Luhtakastikka	Nokkonen	Rantaluikka	Suoputki	

■ Harvinaisia=\*

Rummelö-Harbådan alueella on 236 ha kokoinen valtakunnalliseen lintuvesien suojeluohjelmaan sekä Natura-2000 verkostoon kuuluva alue. Luontodirektiivin luontotyypeistä alueella esiintyy mm. rannikon laguuneja ja liikkuvia rantakauradynejä (2,5 ha) sekä boreaalisia lehtoja. Alueella pesivät uhanalaisiksi luokitellut etelänsuosirri, pikkutikka, pensastasku, kivitasku, ruskosuohaukka, pikkulepinkäinen, suokukko ja ampuhaukka (Kanckos 2003). Tehdasalueen lounaispuolella Ykspihlajan lahdessa on runsaasti saaria ja luotoja, joita linnut käyttävät pesimäpaikkoinaan. Tehdasalueen eteläpuolella on ruopattu lahti, Potti, joka toimii venesatamana. Potin rannoilla on osin arvokasta vanhaa puustoa, mutta ruoppauksen yhteydessä luonnontilainen alue on kaventunut Potin koillisosiin. Alueella sijaitsee usean harvinaisen linnun reviiri (pikkutikka, viitakerttunen, satakieli) (Kanckos 2003).

Ykspihlajan lahden rannat ovat jatkuvan muutoksen kohteena ja lahden pohjukan Lisaborgin lahti ja merestä vastakuroutunut kluuvijärvi ovat merkittäviä vesilintujen ruokailualueita. Ykspihlajan lahden ranta Lisaborgin lahdesta Isokariin asti on säilynyt rakentamattomana ja luonnontilaisena. Alue on arvokasta rantadyynimuodostusaluetta, joka rajoittuu kapeaan lehtometsään ja muuttuen männiköksi mantereella. Lehto on rehevää harmaalepikkaa, jossa kasvaa mm. harvinaista lehtoarhoa ja villiä punaherukkaa (Kanckos 2003). Tehdasalueen länsipuolella, ranta on matalaa hiekka- ja kosteikkoaluetta. Tehdasalueen rantavyöhyke päättyy osin koivumetsään, jossa mm. rauhoitettu pikkutikka pesii. Tehdasalueen täyttöalueella esiintyy myös Suomen uhanalaisluokituksessa silmällä pidettäviin lajeihin kuuluva ruskosuohaukka (Taulukko 34.2; Kanckos 2003).

**Taulukko 34.2.** Ykspihlajanlahden pesimälinnusto (Kanckos 2003; Pohjolan voima 2002; Rassi ym. 2000).

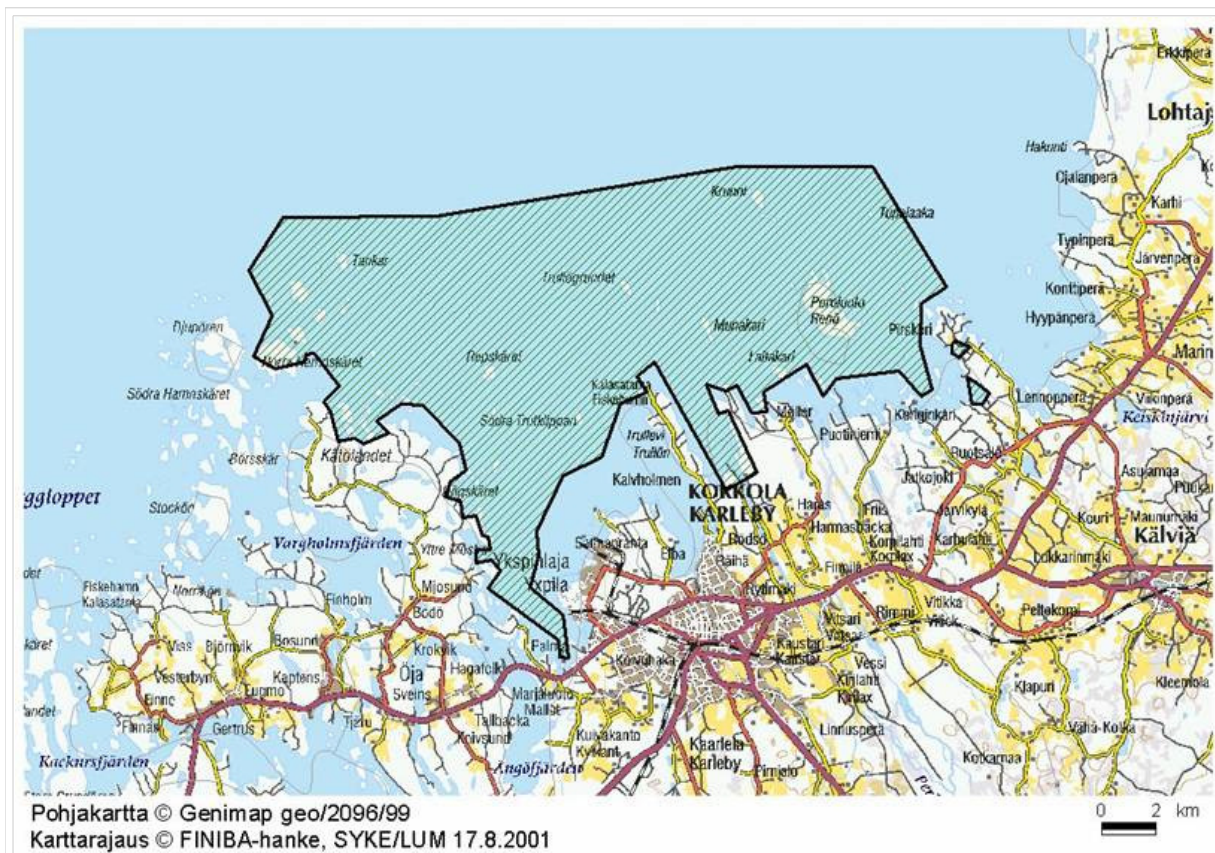
Haahka <i>Soneteria mollissima</i>	Pikkulepinkäinen (LD) <i>Lanius collurio</i>
Haapana <i>Anas penelope</i>	Pikkulokki (LD) <i>Larus minutus</i>
Harmaasorsa <i>Anas strepera</i>	Pikkutikka (VU) <i>Dendrocopos minor</i>
Harmaalokki <i>Larus argentatus</i>	Pikkutylli <i>Charadrius dubius</i>
Heinätavi <i>Anas querquedula</i>	Pilkkasiipi <i>Melanitta fusca</i>
Hernekerttu <i>Sylvia curruca</i>	Punasotka <i>Aythya ferina</i>
Härkälintu <i>Podiceps grisegena</i>	Punajalkaviklo <i>Tringa totanus</i>
Isokoskelo <i>Mergus merganser</i>	Rantasipi <i>Actitis hypoleucos</i>
Kalalokki <i>Larus canus</i>	Riskilä (NT) <i>Cephus grylle</i>
Kalatiira (LD) <i>Sterna hirundo</i>	Ristisorsa (NT) <i>Tadorna tadorna</i>
Karikukko <i>Arenaria interpres</i>	Ruokokerttunen <i>Acrocephalus schoenobaenus</i>
Keltävästäräkki <i>Motacilla flava</i>	Ruskosuohaukka (LD/NT) <i>Circus aeruginosus</i>
Kiuru <i>Alauda arvensis</i>	Räyskä (LD/VU) <i>Sterna caspia</i>
Kivitasku (NT) <i>Oenanthe oenanthe</i>	Satakieli <i>Luscinia luscinia</i>
Kuikka (LD) <i>Alauda arvensis</i>	Selkälokki (VU) <i>Larus fuscus</i>
Kuovi <i>Numenius arquata</i>	Sepelkyyhky <i>Columba palumbus</i>
Kottarainen (NT) <i>Sturnus vulgaris</i>	Silkkiuikku <i>Podiceps cristatus</i>
Lapintiira (LD) <i>Sterna paradisaea</i>	Sinisorsa <i>Anas platyrhynchos</i>
Lapasorsa <i>Anas clypeata</i>	Suokukko (LD/NT) <i>Philomachus pugnax</i>
Liro (LD) <i>Tringa glareola</i>	Taivaanvuohi <i>Gallinago gallinago</i>
Merihanhi <i>Anser anser</i>	Tavi <i>Anas crecca</i>
Meriharakka <i>Haematopus ostralegus</i>	Telkkä <i>Bucephala clangula</i>
Merilokki <i>Larus marinus</i>	Tukkasotka <i>Aythya fuligula</i>
Merikihu <i>Stercorarius parasiticus</i>	Tukkakoskelo <i>Mergus serrator</i>
Mustakurkku-uikku <i>Podiceps auritus</i>	Tylli <i>Charadrius hiaticula</i>
Naurulokki (VU) <i>Larus ridibundus</i>	Töyhtöhyppä <i>Vanellus vanellus</i>
Niittykirvinen <i>Anthus pratensis</i>	Uivelo (LD) <i>Mergus albellus</i>
Nokikana <i>Fulica atra</i>	Varis <i>Corvus corone</i>
Pajusirkku <i>Emberiza choenichus</i>	Viitakerttunen <i>Acrocephalus dumetorum</i>
Pensastasku (NT) <i>Saxicola rubetra</i>	

- NT = Silmälläpidettävät; VU= Vaarantuneet; LD = Lintudirektiivin I- liitteen lintulajit

## Kokkolan suojelualueet ja -kohteet

Kokkolan edustan merialue kuuluu sekä Natura-2000 (Kuva 34.1.) että kansainvälisesti suojeltaviin alueisiin (Special Protection Area, IBA, Birdlife). Alue on 20 3040 ha laaja edustaen koillista

Pohjanlahtea. Alue sisältää arvokkaita metsäisiä saaria, rannikko kaupunki Kokkolan, sekä lukuisia kalliosaaria ja avomerialuetta näiden välissä. Pääasialliset alueen linnustolle vaaraa aiheuttavat ovat metsästyks, veneily sekä muu virkistystoiminta ja liikenne (BirdLife International 2007).



**Kuva 34.1** Kokkolan edustan merialueen suojelualue (IBA). [1]

(<http://www.birdlife.fi/suojelu/paikat/iba/iba-suomen-tarkeat-lintualueet.shtml>)

Luontodirektiivin mukaiset luontotyypit Kokkolassa (Pohjolan voima 2002):

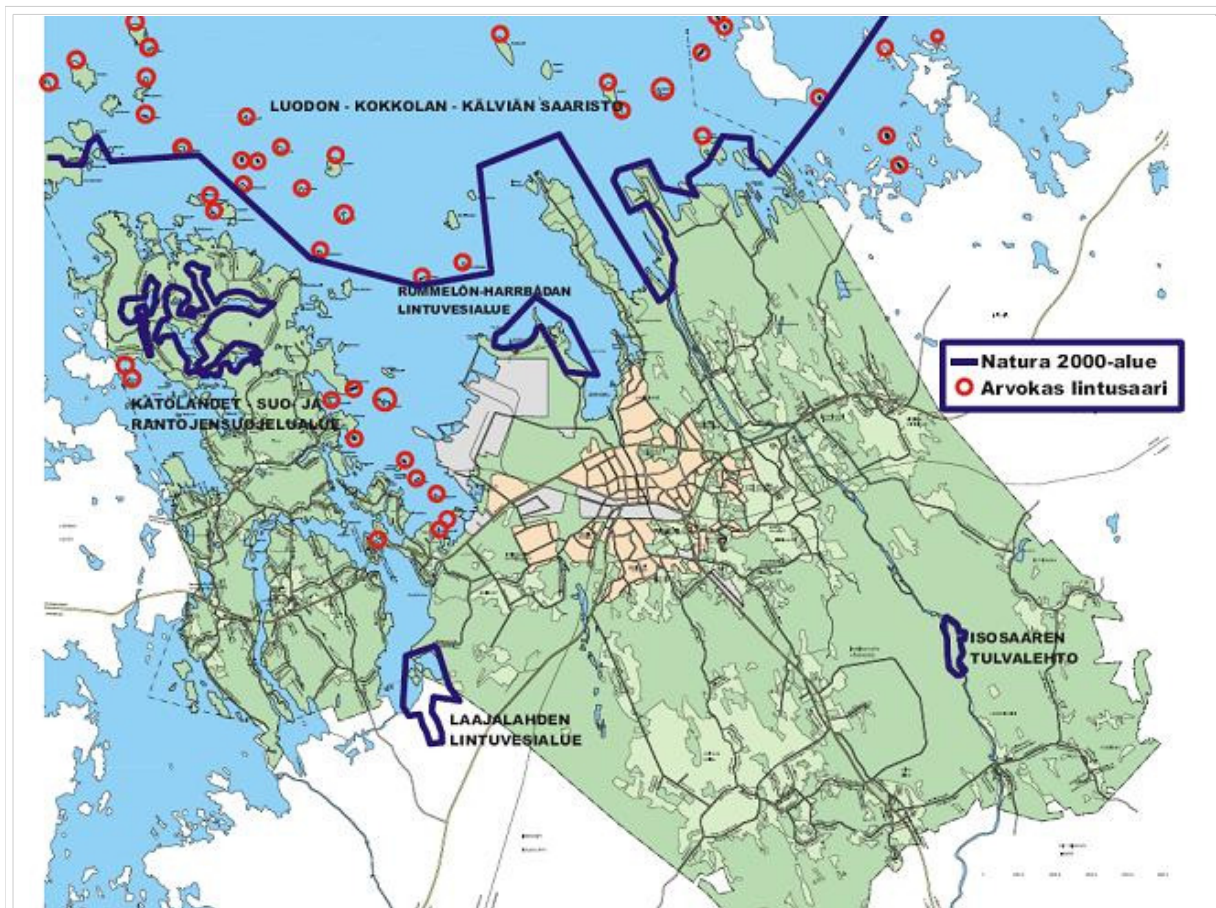
- Vedenalaiset hiekkasärkät (Santapankki 1635 ha, pienialaisia Poroluodon luona)
- Jokisuistot (Perhonjoen suisto)
- Rannikon laguunit (Skörpholmen, Laitakari, Vesikari, Poroluoto, Perhonjoen suisto)
- Kivikkoranta (Munakari, Savipauha, Trullögrund)
- Kasvipeitteiset merenrantakalliot (saariston länsiosa, Trullögrund, Repskär, Poroluoto, Trutklippanit, Munakaari)
- Ulkosaariston saaret ja luodot (koko alue, sisältää myös luotoja ja saaria ympäröivän vedenalaisen pohjan ja näiden kasvillisuuden)
- Merenrantaniityt (Perhonjokisuu, Kackurbåda, Laitakari, Norreivin)
- Itämeren hiekkarannat (Perhonjokisuu, Poroluoto)
- Kuivat nummet (Trullögrund, Äggholmen)
- Pohjoiset, borealiset tulvaniityt (Perhonjokisuu)
- Vaihtumissuot ja rantasuot (Perhonjokisuu, Vesikari, Poroluoto)
- Luonnonmetsät (Poroluoto, muut suuremmat saaret)
- Maankohoamisrannikon primäärisuksessiovaiheiden luonnontilaiset metsät (suurimmat saaret, Perhonjokisuu, Laitakari, Kackurbådan)

Luontodirektiivin mukaiset lajit:

- Liito-orava

## Natura 2000 -kohteet Kokkolassa

Kokkolassa on viisi valtakunnallisesti arvokasta luontokohteita, jotka sisältyvät pääosin valtakunnallisiin suojeluohjelmiin ja Suomen Euroopan laajuiseen Natura 2000 -verkostoon. Kohteet edustavat saaristo- ja rantaluontoa (koko Kokkolan ulkosaaristo ja Perhonjokisuu), lintuvesiä (Laajalahti sekä Rummelö-Harrbåda), lehtoja (Isosaaren turvalehto) sekä maankohoamisrannikon ainutlaatuisia merestä kuroutuvia fladoja ja kluuvijärviä (Öjan Kätölandetin soiden ja rantojen suojelualue) (Kuva 34.2.). Kyseiset alueet on perustettu suojelualueiksi pääasiassa luonnonsuojelulain nojalla ja ne ovat näytteitä Kokkolan arvokkaimmasta alkuperäisluonnosta.



Kuva 34.2. Kokkolan arvokkaat luontokohteet. [2]

([http://www.kokkola.fi/ymparisto\\_ja\\_luonto/luonnonsuojelu/luonnonsuojelu\\_muut\\_alueet/fi\\_FI/natura2000\\_koht](http://www.kokkola.fi/ymparisto_ja_luonto/luonnonsuojelu/luonnonsuojelu_muut_alueet/fi_FI/natura2000_koht))

## Ilman epäpuhtauksien bioindikaattorihavainnot

Kokkolan seudun vuoden 2002 ilmanlaadun selvityksen mukaan Kokkolan seudun ilmapäästöjen erityisesti rikkidioksidikuormituksen väheneminen kymmenen vuoden aikana näkyy jäkälälajiston elpymisenä ja jäkälävauriovyöhykkeiden pienenemisenä. Ilmapäästöjen kasvillisuusvaikutuksia

näkyä kuitenkin edelleen tutkimusalueen pohjoisosissa. Jäkälälajistoltaan köyhimmät alueet ja vaurioituneimmat jäkälät rajoittuvat Ykspihlajaan ja Kokkolan keskustan tuntumaan. Havupuiden näkyvät vauriot ovat alueella vähentyneet kymmenen vuoden aikana (Niskanen ym. 2003). Sammalten sinkkipitoisuudet ovat keskimäärin pienentyneet, mutta suuria pitoisuuksia esiintyy edelleen Ykspihlajan alueella. Sammalten kobolttipitoisuudet ovat Kokkolassa selvästi korkeampia kuin muualla Suomessa, mutta pitoisuudet ovat pysyneet viimeisen kymmenen vuoden aikana samana (Niskanen ym. 2003).

## 34.2. Vaaran hahmottaminen

### Mahdolliset kohde-eliöt ja altistumisreitit metalleille

Koboltille ja sinkille mahdollisesti altistuvat kuormittuneella alueella elävät kasvit ja maaperäeliöt, sekä eläimet, jotka asustavat alueella tai käyttävät osittain aluetta ruokailupaikkanaan alueellisesti tai ajallisesti määritettynä. Mahdollisia altistujia voivat olla linnut ja eläimet, jotka ruokailevat laskeuma- ja vaikutusalueen sisällä ja altistuvat ravinnon sekä satunnaisen maan syönnin kautta. Kasvien ja maaperäeläinten syönti voi olla tärkeä reitti altistua koboltille ja sinkille erityisesti kuormittuneilla alueilla. Kumpikaan metalleista eivät ole voimakkaasti biokertyviä tai ravintoketjussa rikastuvia. Sen vuoksi riskinarvioinnin keskittyminen jo pelkästään primaarikuluttajiin eli kasvinsyöjiin voi tarjota riittävän arvioinnin kaikkien eläimien turvallisuudelle. Tässä arvioitiin myös maaperäeliöitä ravintonaan käyttävien lintujen ja piennisäkkäiden altistumista.

Kokkolassa avomeri on metallikuormittunut, mikä näkyy erityisesti sedimentin kohonneina metallipitoisuuksina. Sedimentissä elävät pohjaeläimet ja pohjassa ruokailevat kalat voivat altistua sedimentin Zn- ja Co-pitoisuuksille suoran kosketuksen kautta tai syömällä Co- ja Zn -pitoista ravintoa ja sedimenttiä. Vedessä vapaat metalli-ionit kertyvät pohjaeläimiin, leviin, kasvi- ja eläinplanktoneihin sekä vesikasveihin ja niiden syönti voi olla tärkeä reitti altistua koboltille ja sinkille.

### Altistumisen seurausten arviointi

Tässä selvityksessä päädyttiin kolmeen altistumisen seurauksien tarkasteluun, mitkä mahdollisesti ilmentäisivät parhaiten alueellisen metallikuormituksen haittavaikutuksia Kokkolan teollisuusalueen ympäristön kasvi- ja eläinyhteisöihin:

1. maaperässä elävien paikallisten eliöiden ja kasvipopulaatioiden sekä -yhteisöjen turvallisuus 2. merisedimentissä ja -vedessä elävien paikallisten pohjaeläin- ja vesieliöpopulaatioiden sekä -yhteisöjen turvallisuus 3. alueella elävien ja ruokailevien paikallisten lintujen ja nisäkkäiden turvallisuus

Arvioinnilla haettiin vastauksia seuraaviin kysymyksiin:

- Aiheuttaako maaperän Zn ja Co pitoisuuksille altistuminen mahdollisia haittavaikutuksia kasvi- ja maaperäeliöyhteisöille?
- Aiheuttaako veden ja sedimentin Zn ja Co pitoisuuksille altistuminen mahdollisia haittavaikutuksia vesikasveille ja -eliöille?
- Aiheuttaako vesistön primäärituottajien (planktonit, levät, kasvit) Zn ja Co pitoisuuksille altistuminen mahdollisia haittavaikutuksia niitä ravintonaan käyttäville vesieliöille?
- Aiheuttaako kasvien ja maaperäeliöiden Zn ja Co

pitoisuuksille altistuminen mahdollisia haittavaikutuksia niitä ravintonaan käyttäville linnuille ja piennisäkkäille?

Mittareiden valinta:

1. Paikallisten mikrobi-, kasvi- ja eläinyhteisöjen riskiä arvioitiin vertailemalla arvioituja tai paikallisia maaperän Co ja Zn pitoisuustietoja herkimpien lajien haitattomaan pitoisuuteen (NOEC) sekä metallien pilaantuneenmaan raja- tai kynnsarvoihin. 2. Paikallisten pohjaeläin-, plankton ja vesikasviyhteisöjen riskiä arvioitiin vertaamalla arvioituja tai paikallisia meriveden ja sedimentin Co ja Zn pitoisuuksia herkimpien lajien haitattomaan pitoisuuteen (NOEC) sekä veden metallipitoisuuden raja- tai kynnsarvoihin. 3. Paikallisten lintu- ja eläinyhteisöjen riskiä arvioitiin vertaamalla ravinnon kautta saatavan Co ja Zn annoksen suuruutta lajien haitattomaan pitoisuuteen (NOAEL).

### Reseptoreiden valinta Kokkolassa

Eliöreseptoreiksi valittiin Kokkolan alueelle soveltuvia lajeja. Lajien valintaan vaikutti myös toksisuustietojen saatavuus. Pohjaeläin reseptoreiksi valittiin surviassääskentoukka (*Chironomidae*), kilkki (*Sadurio endomon*) ja sinisimpukka (*Mytilus edulis*). Pintaveden reseptoreiksi valittiin viherlevät, vesikirppu (*Daphnia spp.*), ja kala (lohi, *Oncorhynchus mykiss*) ja vitakasvit (*Potamogeton spp.*).

Maaperän reseptoreina olivat mikrobiprosessit, lierot ja kasvit.

Selkärankaislajeja edustamaan valittiin päästäinen (*Sorex araneus*), metsähiiri (*Apodemus flavicollis*), metsäjänis (*Lepus timidus*) ja kettu (*Vulpes vulpes*). Lintuja edustivat telkkä (*Bucephala glangula*) ja punakylkirastas (*Turdus iliacus*).

## 34.3. Altistumisen arviointi

Altistumlaskelmissa käytetyt maaperän, sedimentin ja pintaveden muuttuja-arvot on esitetty taulukossa 34.3. Altistumisen arvioinnin periaatteet on esitetty Menettelytapa -osiossa, Ekologinen riskinarviointi: Eliöiden kohdekohtaisen metallialtistumisen arviointi.

**Taulukko 34.3.** Altistumlähteiden metallipitoisuus

Pintamaa, kokonaispitoisuus mg/kg	Metalli	Mediaani	Maksimi
<b>Hiekka</b>			
Ykspihlaja (tehdasalue)	Zn	2296	16326
	Co	871.4	10222.3
Ykspihlaja	Zn	28	108.7
	Co	3	27.2
<b>Humus</b>			
Ykspihlaja	Zn	1000	2638.4
	Co	99	202.3
Kokkola	Zn	250	931.5



	<b>Co</b>	23	188.1
Tausta-alue	<b>Zn</b>	46	61.9
<b>Multamaa</b>			
Ykspihlaja	<b>Zn</b>	1324	2545.6
Kokkola	<b>Zn</b>	119	496.1
<b>Mineraalimaa</b>			
Ykspihlaja	<b>Zn</b>	13.5	21.6
Kokkola	<b>Zn</b>	8.7	10.9
Tausta-alue	<b>Zn</b>	21.5	46.8
<b>Pintamaa, liukoinen pitoisuus mg/kg</b>			
<b>Hiekka</b>			
Ykspihlaja (tehdasalue)	<b>Zn</b>	688.8	4897.8
Ykspihlaja	<b>Zn</b>	8.4	32.6
<b>Humus</b>			
Ykspihlaja	<b>Zn</b>	800	2110.7
Kokkola	<b>Zn</b>	200	745.2
Tausta-alue	<b>Zn</b>	36.8	49.5
<b>Multamaa</b>			
Ykspihlaja	<b>Zn</b>	529.6	1018.2
Kokkola	<b>Zn</b>	47.6	198.5
<b>Pintavesi, kokonaispitoisuus µg/L</b>			
Talvi, pohja	<b>Zn</b>	5	24.5
	<b>Co</b>	0.1	1.5
Kesä, pohja	<b>Zn</b>	2.5	13.3
	<b>Co</b>	0.3	0.5
Talvi, pinta	<b>Zn</b>	2	6
	<b>Co</b>	0.1	0.9
Kesä, pinta	<b>Zn</b>	3	5.9
	<b>Co</b>	0.5	1
<b>Meri sedimentti, mg/kg</b>			
Kokonaispitoisuus	<b>Zn</b>	403	751.2
	<b>Co</b>	40.5	90.2
Liukoinen pitoisuus	<b>Zn</b>	3	7.3
	<b>Co</b>	0.9	1.7

## Vesiympäristön altistujat

### Pintavesi

Levien, vesikasvien, vesikirpun ja kalan altistuminen veden sinkille ja koboltille oletettiin olevan pintaveden kokonaismetallipitoisuus ( $\mu\text{g/L}$ ) (Taulukko 33.9.). Vertailun vuoksi veden biosaatava sinkkipitoisuus laskettiin myös Belgiassa Ghentin yliopistossa kehitetyllä sinkin bioligandilaskentamallilla (BLM, User friendly chronic Zn-BLM-application-tool, Version 4a, Developed 20 february 2007).

Perustuen veden kemiallisiin ominaisuuksiin (veden pH, Ca-pitoisuus ja DOC) BLM -työkalu ennustaa sinkin kroonisen haitattoman pitoisuuden (NOEC  $\mu\text{g Zn /L}$ ) levälle (*Pseudokirchneriella subcapitata*), vesikirpulle (*Daphnia magna*) ja kirjolohelle (*Oncorhynchus mykiss*) ja antaa arvion veden biosaatavan Zn-pitoisuuden osuudesta (Taulukko 34.4.). Mallissa käytettiin vuoden 2006 Kokkolan meriveden Zn-pitoisuuksia ( $\mu\text{g/l}$ ) (Taulukko 36.9.), joista malli laski biosaatavan pitoisuuden. Muut mallin vaatimat veden kemialliset muuttujat olivat DOC (4.5 mg/l), Ca-pitoisuus (51 mg/l) ja kiintoainek (15 mg/l), joista oli saatavilla vain nämä yksittäiset Kokkolan arvot (Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio). Kokkolan edustan meriveden pH:na käytettiin 2006 kesä- ja talvikeskiarvojen geometristakeskiarvoa.

**Taulukko 34.4.** BL-mallin ennuste veden biosaatavasta sinkkipitoisuudesta ja haitattomasta pitoisuudesta (NOEC) levälle, vesikirpulle ja kirjolohelle.

		Liukoinen	pH	DOC	Ca	Kiintoainek	NOEC ( $\mu\text{g Zn/L}$ )			Biosaatava
		Zn $\mu\text{g/L}$		mg/L	mg/L	mg/L	Levä	Vesikirppu	Kala	Zn $\mu\text{g/L}$
<b>Talvi, pohja</b>	<b>Ka</b>	9.1	7.3	4.5	51	15	36.6	209.5	269.1	1.29
	<b>Med.</b>	5.7	7.3	4.5	51	15	36.6	209.5	269.1	0.8
	<b>Maks.</b>	28.1	7.3	4.5	51	15	36.6	209.5	269.1	3.97
<b>Talvi, pinta</b>	<b>Ka</b>	4.5	7.3	4.5	51	15	36.6	209.5	269.1	0.64
	<b>Med.</b>	2.3	7.3	4.5	51	15	36.6	209.5	269.1	0.32
	<b>Maks.</b>	15.3	7.3	4.5	51	15	36.6	209.5	269.1	2.16
<b>Kesä, pohja</b>	<b>Ka</b>	3.3	7.8	4.5	51	15	27.9	262	328.1	0.53
	<b>Med.</b>	2.9	7.8	4.5	51	15	27.9	262	328.1	0.46
	<b>Maks.</b>	6.9	7.8	4.5	51	15	27.9	262	328.1	1.1
<b>Kesä, pinta</b>	<b>Ka</b>	3.7	7.8	4.5	51	15	27.9	262	328.1	0.59
	<b>Med.</b>	3.4	7.8	4.5	51	15	27.9	262	328.1	0.54
	<b>Maks.</b>	6.7	7.8	4.5	51	15	27.9	262	328.1	1.07

### Sinkin ja koboltin biokertyminen vesikasveihin ja kaloihin

Varsinaista laskentamallia metallien biokertyvyydestä kalaan tai vesikasveihin ei lähdetty soveltamaan, koska laskentaan tarvittavia muuttujatietoja ei ollut riittävästi saatavilla. Kokkolan edustan merialueelta ei ollut mittaustietoa vesikasvien tai kalojen sinkki- ja kobolttipitoisuuksista. Kalanlihasta on määritetty vain pieniä kadmium- ja elohopeapitoisuuksia vuonna 2005 (Kallioliina

2005). Sinkki, koboltti ja monet muut metallit kertyvät nisäkkäillä ja kaloilla munuaisiin ja maksaan ja ei juuri ollenkaan lihaan, joten kalanlihaa pelkästään syöville metallien saanti ravinnosta on todennäköisesti vähäistä.

## Sedimentti

### *Pohjaeläimet*

Pohjaeläimet voivat altistua sinkille ja koboltille nielemällä ja olemalla suorassa kosketuksessa sedimentin, sedimentin huokosveden ja mahdollisesti pintaveden kanssa. Altistumista voi tapahtua myös syömällä metallipitoista planktonia ja kuollutta eloperäistä ainesta tai muita alkueläimiä. Kokkolan merialueen sedimentin huokosveden metallipitoisuudesta ei ollut saatavilla tietoa. Pohjaeläinten altistuminen sedimentin sinkille ja koboltille arvioitiin olevan sedimentin kokonaissinkki- ja kobolttipitoisuus tai liukoinen metallipitoisuus (mg/kg) (Taulukko 33.10.).

### *Sinkin ja koboltin biokertyminen pohjaeläimiin*

Metallien kertymisestä sedimentistä pohjaeläimiin ei löydetty sopivaa laskentatapaa. Pohjaeläimiä ravintonaan käyttäville korkeimmille eliöille altistuminen arvioitiin Kokkolan merialueen äyriäisistä mitattujen metallipitoisuuksien (mg/kg) mukaan (Kalliolinna 2005). Kilkkinäytteiden metallipitoisuuksia oli raportoitu kahdelta näytealalta Outokummusta ja Munakarista (Taulukko 34.5.).

**Taulukko 34.5.** Kilkkien (*Saduria entomon*<sup>(a)</sup>) Cu, Co, Ni ja Zn pitoisuuden keskiarvot (mg/kg) vuonna 2005.

Metalli	Outokumpu (n=6)	Munakari (n=56)
<b>Cu</b>	100	75
<b>Co</b>	9.4	6
<b>Ni</b>	2.2	1.6
<b>Zn</b>	100	91

<sup>(a)</sup> [6] ([http://www.fimr.fi/fi/tietoa/sanakirja/fi\\_FI/kilkki/](http://www.fimr.fi/fi/tietoa/sanakirja/fi_FI/kilkki/))

## Maaperän altistujat

### Kasvit

Kasvien altistuminen metalleille oletettiin tapahtuvan pääasiassa juurioton kautta maaperän huokosvedestä. Huokosveden pitoisuutta ei ollut saatavilla Kokkolan alueelta, joten altistuminen arvioitiin maan helppoliukoisien metallipitoisuuden (mg/kg) mukaan (Taulukko 33.6.). Kasvien altistuminen metalleille kuiva- ja märkälasseuman kautta voi olla mahdollista Kokkolan alueella, mutta sen vaikutusta kokonaisaltistumiseen ei ole huomioitu tässä (kts. Menettelytapa: Ekologinen riskinarviointi).

### *Sinkin ja koboltin biokertyminen kasveihin*

Ravintokasvien metallipitoisuus arvioitiin HumanRisk -mallin mukaan lehtimäisille vihanneksille,

mukulakasveille ja marjoille (Reinikainen 2007). Laskennallinen kasvien metallipitoisuus laskettiin maaperän kokonais- ja liukoisiin pitoisuuksiin perustuen maa-aineksen ja kasvien kuivapainoa kohti (mg/kg). Laskenta malli on kuvattu Menettelytapa -osiossa, Ekologinen riskinarviointi. Maanpäällisten kasvinosien metallipitoisuuden laskennassa huomioitiin myös saderoiskeiden mukana tuleva maapölyn kertymä (Menettelytapa -osiossa, Ekologinen riskinarviointi).

**Taulukko 34.6.** Pintamaan kokonaissinkkipitoisuuden mukaan laskettu sinkkipitoisuus ravintokasveissa (juuret, lehdet ja varsi) (mg/kg dw).

	Metalli	Lehtimäiset vihannekset			Mukulakasvit			Marjat		
		Ka	Med	Max	Ka	Med	Max	Ka	Med	Max
<b>Hiekka</b>										
Ykspihlaja (Tehdasalue)	Zn	234.09	115	817.76	395.33	194.22	1381	234.09	115	817.76
	Co	14.67	4.79	56.21	22.95	7.5	87.95	14.67	4.79	56.21
Ykspihlaja	Zn	1.97	1.4	5.45	3.33	2.37	9.2	1.97	1.4	5.45
	Co	0.04	0.02	0.15	0.06	0.03	0.23	0.04	0.02	0.15
<b>Humus</b>										
Ykspihlaja	Zn	59.61	50.09	132.15	100.66	84.59	223.18	59.61	50.09	132.15
	Co	0.6	0.54	1.11	0.94	0.85	1.74	0.6	0.54	1.11
Kokkola	Zn	17.24	12.52	46.66	29.12	21.15	78.8	17.24	12.52	46.66
	Co	0.29	0.13	1.03	0.45	0.2	1.62	0.29	0.13	1.03
Vertailualue	Zn	2.34	2.3	3.1	3.95	3.89	5.23	2.34	2.3	3.1
<b>Multamaa</b>										
Ykspihlaja	Zn	71.77	66.32	127.51	121.2	112	215.33	71.77	66.32	127.51
Kokkola	Zn	8.69	5.96	24.85	14.67	10.07	41.97	8.69	5.96	24.85
<b>Mineraalimaa</b>										
Ykspihlaja	Zn	0.7	0.68	1.08	1.19	1.14	1.83	0.7	0.68	1.08
Kokkola	Zn	0.44	0.44	0.55	0.74	0.74	0.92	0.44	0.44	0.55
Vertailualue	Zn	1.2	1.08	2.34	2.03	1.82	3.95	1.2	1.08	2.34

- BCF Juuri/Verso: Zn 0.1/0.4; Co 0.015/0.03
- ka = keskiarvo
- med = mediaani
- max = maksimi

**Taulukko 34.7.** Kokkolan seudun sammalten ja männyn neulasten sinkki- ja kobolttipitoisuuksia vuonna 2002 mg/kg kuiva-aineessa (Niskanen ym. 2003).

Sammal	Metalli	Keskiarvo	Minimi	Maksimi
Ykspihlaja	<b>Zn</b>	270	240	300
	<b>Co</b>	18	14	20
Kokkola	<b>Zn</b>	185	62	470
	<b>Co</b>	9	2	20
Vertailualue	<b>Zn</b>	35	31	39
	<b>Co</b>			
<b>Neulaset</b>				
Ykspihlaja	<b>Zn</b>	154	64	320
Kokkola	<b>Zn</b>	69	55	86

### **Mikrobit ja maaperähyönteiset**

Mikrobit ja lierot altistuvat maaperän metalleille ravinnon kautta ja olemalla suorassa kosketuksessa maaperään. Maaperäeliöiden altistuminen arvioitiin olevan pintamaan helppoliukoinen metallipitoisuus (mg/kg) (Taulukko 33.6.).

#### *Sinkin biokertyminen lieroihin*

Sinkin biokertyminen lieroihin laskettiin sinkin saantokertoimella UF (uptake factor), joka on kuvattu Menettelytapa -osiossa, Ekologinen riskinarviointi: Eliöiden kohdekohtaisen metallialtistumisen arviointi. Koboltille ei ollut saatavilla vastaavaa laskennallista saantokerrointa.

**Taulukko 34.8.** Lierojen laskennallinen sinkkipitoisuus (mg/kg) pintamaan sinkin kokonais- ja liukoisesta pitoisuudesta laskettuna.

	Kokonaissinkkipitoisuus			Liukoinen sinkkipitoisuus		
	Keskiarvo	Mediaani	Maksimi	Keskiarvo	Mediaani	Maksimi
<b>Hiekka</b>						
Ykspihlaja (Tehdasalue)	1204.50	994.17	1688.41	870.22	718.27	1219.83
Ykspihlaja	331.61	302.51	436.33	239.58	218.55	315.25
<b>Humus</b>						
Ykspihlaja	832.53	794.33	1032.19	783.86	747.88	971.84
Kokkola	595.58	546.32	779.26	560.76	514.37	733.70
Vertailualue	347.41	345.90	374.69	327.10	325.67	352.78
<b>Multamaa</b>						
Ykspihlaja	875.33	856.86	1022.27	683.49	669.06	798.22
Kokkola	494.96	447.09	657.36	386.48	349.10	513.29
<b>Mineraalimaa</b>						
Ykspihlaja	251.17	248.42	282.01			
Kokkola	221.20	220.63	234.60			
Vertailualue	290.30	281.68	347.42			

Lieroille lasketut metallipitoisuudet (Taulukko 34.8.) ovat yhteneväisiä Lukkarin ym. (2004) aikaisemmin raportoimien Kokkolan multamaan onkilierojen (*Lumbricus rubellus*) sinkkipitoisuuksien kanssa. Lukkarin ym (2004) tutkimuksessa onkilierojen sinkkipitoisuus oli 1300 mg/kg 2 km etäisyydellä tehtaasta vastaten Ykspihlajan aluetta ja 400 mg/kg 4 km etäisyydellä Kokkolan kaupungin alueella. Alueelta oli löydetty myös metsälieroja (*Dendrobaena octaedra*), joiden sinkkipitoisuudet oli vastaavilla etäisyyksillä selvästi pienempiä 400 ja 200 mg/kg.

### Nisäkkäät ja linnut

Piennisäkkäät ja linnut voivat altistua metalleille ravinnon, maan syönnin, juomaveden, ihokosketuksen ja hengityksen kautta. Tässä on keskitytty kuvaamaan sinkin altistumlähteenä ainoastaan ravinnon, maan syönnin ja juomaveden sisältämää metallipitoisuutta. Piennisäkkäiden ja lintujen altistumisen laskentatapa on kuvattu Menettelytapa -osiossa, Ekologinen riskinarviointi: Eliöiden kohdekohtaisen metallialtistumisen arviointi. Maan metallipitoisuutena käytettiin Ykspihlajan, Kokkolan ja vertailualueen humuspitoisuuksia ja niillä laskettuja arvioita ravintokasvien (lehtisalaatin) (Taulukko 34.6.), lierojen (Taulukko 34.8.) ja piennisäkkäiden metallipitoisuuksista (Taulukko 34.9.). Vesilintujen altistumisen arvioinnissa käytettiin ravintokasvien metallipitoisuutena vitakasvien laskennallista sinkkipitoisuutta ja pohjaeläimistä saatavan metallimäärän arvioinnissa paikallisia mittauksia kilkkien sinkkipitoisuuksista (Taulukko 34.5.).

**Taulukko 34.9.**Piennisäkkäinen sinkkipitoisuus (mg/kg) humuksen kokonaissinkkipitoisuudella laskettuna

	Päästäinen (mg/kg dw)		Metsähiiri (mg/kg dw)	
	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi
Ykspihlaja	179	199	125	136
Kokkola	152	173	111	122
Vertailualue	173	116	122	90

Saalspiennisäkkäiden kokonaismetallipitoisuutta tarvitaan erityisesti niitä ravintonaan käyttävien petojen altistumisen arvioinnissa. Taulukossa 34.9. on esitetty kahdelle esimerkkipiennisäkkäälle arvioitu metallipitoisuus mg/kg, joka on laskettu humuksen kokonaissinkkipitoisuudesta. Toinen piennisäkkäistä oli hyönteissyöjä eli päästäinen ( $\ln[\text{insektivori mg/kg}] = 4.2479 + 0.1324 \cdot \ln[\text{humus mg Zn/kg}]$ ) ja toinen kaikkiruokainen metsähiiri ( $\ln[\text{omnivori mg/kg}] = 4.1220 + 0.1001 \cdot \ln[\text{humus mg Zn/kg}]$ ) (Sample ym. 1998). Petojen altistumisen laskennassa käytettiin näiden kahden piennisäkkään metallipitoisuuden keskiarvoa.

Nisäkkäiden ja lintujen altistumisen arviointi tehtiin ainoastaan sinkille, koska humuksen kobolttipitoisuuksista oli vain vähän aineistoa ja se rajoittui Ykspihlajan alueelle. Taulukossa 34.10. on esitetty laskennallinen päivittäinen kokonaissinkin saanti eri altistumlähteistä.

**Taulukko 34.10.**Piennisäkkäiden ja lintujen päivittäinen sinkin saanti (mg/kg/d) Kokkolan kohdealueilla

	<b>Ravinto (mg Zn/kg/d)</b>	<b>Maan syönti (mg Zn/kg/d)</b>	<b>Vesi (mg/kg/d)</b>	<b>Kokonaisaltistuminen (mg Zn /kg/d)</b>
<b>Ykspihlaja humus keskiarvo</b>				
Päästäinen	2210.7	12.60	0.0005	2223.3
Metsähiiri	67.8	1.19	0.0004	69.0
Jänis	52.0	0.97	0.0003	52.9
Kettu	6.8	0.47	0.0003	7.2
Telkkä	3.0	0.36	0.0001	3.3
Punakylkirastas	395.3	17.13	0.0004	412.4
<b>Ykspihlaja humus maksimi</b>				
Päästäinen	2742.2	27.93	0.0020	2770.1
Metsähiiri	88.5	2.64	0.0019	91.1
Jänis	64.5	2.15	0.0011	66.6
Kettu	8.3	1.05	0.0011	9.4
Telkkä	3.1	0.79	0.0005	3.9
Punakylkirastas	515.9	37.97	0.0016	553.8
<b>Kokkola humus keskiarvo</b>				
Päästäinen	1583.7	3.64	0.0005	1587.3
Metsähiiri	46.6	0.34	0.0004	46.9
Jänis	37.2	0.28	0.0003	37.5
Kettu	5.4	0.14	0.0003	5.5
Telkkä	3.0	0.10	0.0001	3.1
Punakylkirastas	271.7	4.95	0.0004	276.6
<b>Kokkola humus maksimi</b>				
Päästäinen	2069.9	9.87	0.0020	2079.8
Metsähiiri	62.8	0.93	0.0019	63.7
Jänis	48.7	0.76	0.0011	49.4
Kettu	6.4	0.37	0.0011	6.8
Telkkä	3.1	0.28	0.0005	3.4
Punakylkirastas	366.1	13.42	0.0016	379.5
<b>Vertailualue humus keskiarvo</b>				
Päästäinen	922.0	9.86	0.0005	931.9
Metsähiiri	26.5	0.93	0.0004	27.5
Jänis	21.7	0.76	0.0003	22.4
Kettu	5.9	0.37	0.0003	6.2
Telkkä	3.0	0.28	0.0001	3.3



Punakylkirastas	154.8	13.41	0.0004	168.2
<b>Vertailualue humus maksimi</b>				
Päästäinen	996.4	0.49	0.0007	996.9
Metsähiiri	28.7	0.05	0.0006	28.8
Jänis	23.4	0.04	0.0004	23.5
Kettu	4.1	0.02	0.0004	4.1
Telkkä	3.1	0.01	0.0002	3.1
Punakylkirastas	167.6	0.66	0.0005	168.2

## 34.4. Metallien haitallisuus

### Toksisuusvasteiden valinta

Sinkin ja koboltin haitaton pitoisuus (NOEC) valittiin pitkäaikaisista toksisuustesteistä (vähintään yli 3 päivää kestävä) eri eliöryhmille herkimmän lajin mukaan. Jos haitatonta pitoisuutta ei löydetty, käytettiin pienintä vaikutuspitoisuutta (esim. EC10). Vasteina olivat eliöiden kasvu, lisääntyminen, eloonjääminen ja kuolleisuus.

Toksisuusvasteiden valinnassa huomioitiin Suomessa vallitsevat taustapitoisuudet eli NOEC-pitoisuuden tuli olla suurempi kuin veden tai maaperän taustapitoisuuden. Testitilanteiden veden ja kasvualustan pH huomioitiin, koska se vaikuttaa metallien esiintymismuotoon ja vasteeseen. Testit pyrittiin valitsemaan Kokkolassa vallitsevien ympäristöolojen mukaan (pH vedessä: 6.60-8.30; pH maaperässä: 4.30-5.60). Kokkolan edustan merivedelle käytettiin makealle vedelle saatuja metallien NOEC -pitoisuuksia johtuen meriveden murtovesiominaisuuksista. Pintaveden kokonaisalkaneiteetista, joka vaikuttaa myös metallien esiintymismuotoon ja haitallisuuteen, ei ollut Kokkolasta saatavilla tietoa.

Maaperän metallien haitattoman pitoisuuden valinnassa huomioitiin Kokkolan maaperän ominaisuudet ja yleiset taustapitoisuudet (Taulukko 33.1.):

- pH: 5.0-5.6 (Haimi ym. 2007); 4.3-4.7 (Lukkari ym. 2004)
- CEC: humus 24.4(Niskanen ym. 2003); mineraalimaa 2.20 (Niskanen ym. 2003)
- OM: 70-81% (Haimi07); 55-68% (Lukkari ym. 2004)
- Suhteellinen kosteus: 38-59% (Lukkari ym. 2004)

NOEC-pitoisuuksien lähteenä käytettiin pääasiassa van de Plasschen ym. 1992 (RIVM) Raporttia no 679101002 sekä USEPA:n toksisuustietokantaa

**Taulukko 34.11.** . Kookolan maaperä- ja vesieliöille käytetyt sinkin ja koboltin haitattomat pitoisuudet (NOEC).

Reseptori/ Laji	Metalli/ Yhdiste	Altistumis- lähde	pH	Altistus aika	Vaste	NOEC	Yksikkö	Lähde
<b>Levät</b>								
<i>P. subcapitata</i>	ZnCl <sub>2</sub> ,	MV	7.5	3d	kasvu	4.9	µg/l	De Champhelaere ym. 2003
<i>C. vulgaris</i>	CoCl <sub>2</sub>	MV	nr	nr	populaatio	4.2	µg/l	De Jong 1965
<i>C. pyrenoidosa</i>	CoSO <sub>4</sub>	MV	nr	6d	kasvu	49	µg/l	Wong 1980
<b>Äyriäiset</b>								
<i>D. magna</i>	ZnSO <sub>4</sub>	MV/ lampi	8.3	7w	lisääntyminen	25	µg/l	Paulauski & Winner 1988
<i>D. magna</i>	ZnCl <sub>2</sub> ,	MV/ järvi	8.1	21d	kasvu	37	µg/l	Enserink ym. 1991
<i>D. magna</i>	sulf.happo, Zn-suola (1:1)	MV/ laboratorio	nr	50d	kuolleisuus	87.5	µg/l	Paulauski & Winner 1988
<i>D. magna</i>	CoCl <sub>2</sub>	MV	7.4- 8.2	21d	lisääntyminen	5	µg/l	Biesinger 1972
<i>C. dubia</i>	CoCl <sub>2</sub>	MV	nr	nr	kuolleisuus	50	µg/l	Amiard 1976
<b>Nilviäiset</b>								
<i>P. jenkinsi</i>	ZnCl <sub>2</sub> ,	MV/ järvi	8	16w	kasvu	75	µg/l	Dorlego ym. 1995
<i>D. polymorpha</i>	ZnCl <sub>2</sub> ,	MV/ järvi	7.9	10w	selviytyminen	400	µg/l	Kraak ym. 1994
<b>Sedimentin hyönteiset</b>								
<i>C. tentants</i>	ZnCl <sub>2</sub>	MV	nr	8w	kasvu, selviytyminen, lisääntyminen	137	µg/l	Sibley ym. 1996
<i>C. tentants</i>	Zn	sedimentti	nr	3w	kasvu	850	mg/kg	RIVM, Bodar 2007
<i>C. tentants</i>	Zn	sedimentti	nr	8w	kasvu, kehitys, selviytyminen, lisääntyminen	639	mg/kg	RIVM, Bodar 2007
<i>T. tubifex</i>	Zn	sedimentti	nr	4w	lisääntyminen	1135	mg/kg	RIVM, Bodar 2007
<i>H. azteca</i>	Zn	sedimentti	nr	6w	selviytyminen	510	mg/kg	RIVM, Bodar 2007
<b>Kalat</b>								
<i>O. mykiss</i>	ZnSO <sub>4</sub>	MV	6.8	25d	selviytyminen	25	µg/l	Sibley ym. 1996

<i>D. rerio</i>	CoCl <sub>2</sub>	MV	nr	nr	kuolleisuus	60	µg/l	ECOTOX-tietok.
<b>Vesikasvit</b>								
<i>L. minor</i>	Zinc	MV/ laboratorio	nr	14d	populaatio	160	ug/L	Jenner & Janssen -Mommen 1993
<b>Lierot</b>								
<i>E. fetida</i> , aikuinen	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	viljelymaa (OECD)	5	21d	lisääntyminen	85	mg/kg kp	Spurgeon & Hopkin 1996b
<i>E. fetida</i>	CoCl <sub>2</sub>	lannoite ja maaperä	nr	24w	kasvu, lisääntyminen	92	mg/kg	Neuhauser ym. 1984
<i>E. fetida</i>	Co	kenttä/ laboratorio	nr	56d	kuolleisuus	30000	mg/kg	Hartenstein ym. 1981
<b>Mikrobit</b>								
Mikrobit	ZnCl <sub>2</sub>	hiekkasavimaa	5.1	6w - 1,5yr	ureaasi, glut.happo, glukoosi	30	mg/kg kp	Doelman & Haanstra 1986
	ZnCl <sub>2</sub>	Humuspit. hiekkamaa	5.5	2d	glutamiini happo	100	mg/kg kp	Posthuma ym. 1998
<b>Terrestriset kasvit</b>								
<i>H. vulgare</i>	ZnCl <sub>2</sub>	hiekkasavimaa	5.6	48d	kasvu	33	mg/kg kp	Luo & Rimmer 1995
<i>A. sativa</i>	Zn(Ac) <sub>2</sub>	hiekkasavimaa	5.6	20w	kasvu	100	mg/kg kp	De Haan ym. 1985
<i>H. vulgare</i>	CoCl <sub>2</sub>	viljelymaa/ laboratorio	nr	18d	populaatio	29.8	mg/kg	Ecol. Plann. and Toxic. Inc. 2000

- MV = makeavesi; d = day, päivä; w = week, viikko; yr = year, vuosi; nr = not reported = ei tietoa

**Taulukko 34.12.** Kokkolan nisäkkäille ja linnuille käytetyt sinkin ja koboltin haitattomat pitoisuudet (NOAEL) ja pienimmät pitoisuudet, joilla on vaikutusta (LOAEL).

Metalli	Laji	NOAEL/LOAEL (mg/kg/day)	Vaste	Lähde
<b>Nisäkkäät</b>				
Zn	Kaikki nisäkkäät	160/320		Schlicker & Cox 1968
Zn oksidi	Päästäinen	351.7/703.3	Arviotu testilajilla (rotta)	Sample ym. 1996
Zn oksidi	Metsähiiri	319.5/639.1	Arviotu testilajilla (rotta)	Sample ym. 1996
Zn oksidi	Niittymyyrä	268.7/537.4	Arviotu testilajilla (rotta)	Sample ym. 1996
Zn oksidi	Kani	117.6/235.2	Arviotu testilajilla (rotta)	Sample ym. 1996
Zn oksidi	Kettu	84.5/169.0	Arviotu testilajilla (rotta)	Sample ym. 1996
Co kloridi	Hiiri	81.7/81.7	lisääntyminen, selviytyminen	ECO-SSL 2005
Co kloridi heksahydraatti	Hiiri	19.0/10.0	lisääntyminen, kasvu	ECO-SSL 2005
<b>Linnut</b>				
Zn	Kaikki linnut	14.5/131		Stahl et al 1990
Zn sulfaatti	Punarintarastas	14.5/131.0	Arviotu testilajilla (kana)	Sample et al 1996
Co kloridi heksahydraatti	Ankka	15.0/14.8	kasvu, selviytyminen	ECO-SSL 2005

## 34.5. Vaaranarvioinnin tulokset

### Paikallisten pohjaeläinten ja vesieliöiden turvallisuus

Vesieliöistä levä oli herkin laji, jolla mahdollisesti sinkin haitaton pitoisuus (4.9 µg Zn/l) ylittyy veden pinnassa ja meren pohjassa (Taulukko 34.13.). Erityisesti talvella lähellä pohjaa haitaton pitoisuus ylittyy. Muilla vesieliöillä veden sinkkipitoisuus ei ylittänyt haitatonta pitoisuutta. Meriveden suurin kobolttipitoisuus (Taulukko 33.9.) jäi alle herkimpien lajien koboltin haitattoman pitoisuuden (levät: NOEC = 4.2µg/l; äyriäiset: NOEC = 5 µg/l; kaloilla NOEC = 60µg/l), joten pintaveden merkitys koboltin altistumislähteenä on todennäköisesti vähäinen.

Sedimentin metalliyhdisteiden hättäväikutuksista pohjaeläimiin on erittäin vähän tietoa saatavilla. Sinkille on muutamia haitattoman pitoisuuden arvioita makean veden sedimentin selkärangattomille (Bodar 2007). Kokkolan edusta sedimentin kokonaissinkkipitoisuus ei keskimäärin ylitä sinkin haitatonta pitoisuutta surviaissääsken toukalle (NOEC kokonaissinkkipitoisuudelle, 639 mg/kg) ja äyriäisille (NOEC, 510 mg/kg) , mutta on mahdollista, että sedimentin maksimipitoisuuksilla se ylittyy (Taulukko 34.14.) Koboltille ei löydetty pohjaeläinten NOEC annosvastetietoja.

**Taulukko 34.13.** Kokkolan edustan meriveden sinkki- ja kobolttipitoisuuden ( $\mu\text{g/L}$ ) suhde vesieliöiden haitattomaan pitoisuuteen (NOEC).

<b>LEVÄT HQ</b>			
<b>Talvi</b>	<b>Metalli</b>	<b>Keskiarvo</b>	<b>Maksimi</b>
Pohja	<b>Zn</b>	1.63	5.00
Pinta		0.79	2.72
Pohja	<b>Co</b>	0.09	0.36
Pinta		0.04	0.12
<b>Kesä</b>			
Pohja	<b>Zn</b>	0.59	1.22
Pinta		0.66	1.19
Pohja	<b>Co</b>	0.08	0.22
Pinta		0.11	0.23
<b>VESIKIRPPU HQ</b>			
<b>Talvi</b>			
Pohja	<b>Zn</b>	0.18	0.56
Pinta		0.09	0.30
Pohja	<b>Co</b>	0.14	0.54
Pinta		0.06	0.19
<b>Kesä</b>			
Pohja	<b>Zn</b>	0.12	0.24
Pinta		0.13	0.23
Pohja	<b>Co</b>	0.12	0.33
Pinta		0.16	0.35
<b>SIMPUKKA HQ</b>			
<b>Talvi</b>			
Pohja	<b>Zn</b>	0.11	0.33
Pinta		0.05	0.18
<b>Kesä</b>			
Pohja	<b>Zn</b>	0.04	0.08
Pinta		0.04	0.08
<b>KALA HQ</b>			
<b>Talvi</b>			
Pohja	<b>Zn</b>	0.32	0.98
Pinta		0.16	0.53
Pohja	<b>Co</b>	0.01	0.03
Pinta		0.00	0.01
<b>Kesä</b>			

Pohja	<b>Zn</b>	0.12	0.24
Pinta		0.13	0.23
Pohja	<b>Co</b>	0.01	0.02
Pinta		0.01	0.02
<b>VITAKASVIT HQ</b>			
<b>Talvi</b>			
Pohja	<b>Zn</b>	0.05	0.15
Pinta		0.02	0.08
<b>Kesä</b>			
Pohja	<b>Zn</b>	0.02	0.04
Pinta		0.02	0.04

- NOEC (Zn µg/l) Levät (4.9); Vesikirppu (25); Simpukka (75); Kalat (25); Vitakasvit (160)
- NOEC (Co µg/l) Levät (4.2); Vesikirppu (5); Kalat (60)

**Taulukko 34.14.** Merisedimentin kokonais- ja liukoisien Zn –pitoisuuden suhde surviaissääsken toukan ja äyriäisten haitattomaan pitoisuuteen (NOEC).

	Surviaissääsken toukat HQ		Äyriäiset HQ	
	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi
<b>Kokonaispitoisuus</b>	0.68	1.18	0.85	1.47
<b>Liukoinen pitoisuus</b>	0.01	0.01	0.01	0.02

- NOEC (mg Zn/kg) Surviaissääsken toukat (639); Katkat (510)

## Paikallisten maaperäeliöiden ja kasvipopulaatioiden turvallisuus

Ykspihlajan alueella humuksen ja multamaan helppoliukoinen sinkkipitoisuus ylitti herkimpien mikrobiprosessien, lierojen (kasvu, lisääntyminen) ja kasvien (kasvu) sinkin haitattoman pitoisuuden (Taulukko 34.15.). Hiekkamaassa mikrobiprosessien sinkin haitaton pitoisuus ei kekimäärin ylity, mutta ylittyy mahdollisesti alueen maksimipitoisuudella.

Myös Kokkolan alueen humuksen helppoliukoisilla Zn-pitoisuuksilla maaperäeliöiden ja kasvien Zn:n haitaton pitoisuus ylittyi. Humukselle valittiin korkeampi NOEC –taso kuin mineraalimaalle, koska humuksessa sinkin taustapitoisuus on mineraalimaata korkeampi. Multamaan helppoliukoinen sinkkipitoisuus Kokkolan alueella ylitti mikrobiprosessien haitattoman pitoisuuden. Kasveilla se jäi keskimäärin alle, mutta mahdollisesti alueen maksimipitoisuuksilla haitaton pitoisuus ylittyy (Taulukko 34.15.).Vertailualueella humuksen Zn-pitoisuus oli alle kasvien ja maaperäeliöiden haitattoman pitoisuuden.

Taulukossa 34.16. on esitetty myös metallien maaperän ekotoksisuusriskin laskentaohjelmalla (Euras [7] (<http://www.euras.be/eng/subservice.asp?MainServiceId=3&SubServiceId=8>) ) humuksesta laskettu biosaatava Zn-pitoisuus. Mallista saadaan arvioitu vaikutukseton pitoisuus eliöille (PNEC), jonka laskemisessa on käytetty lajiherkkyysjakaumaa (SSD, Species Specific Distribution) sinkille. PNEC lasketaan maalajin kokonaispitoisuudelle (PNECtot) ja ns. lisätylle pitoisuudelle, jossa huomioidaan luonnollinen taustapitoisuus, (PNECadd). Ohjelma vaatii maan sinkkipitoisuuden lisäksi maan pH:n, CEC:n, orgaanisen aineksen (%) ja saveksen määrän (%). Humukselle sinkin paikallinen taustapitoisuus on 40 mg/kg (Niskanen ym. 2003). Sinkin pilaantuneen maan ylempi ohjearvo on 400 mg/kg. Laskentaohjelma laskee vain alustavan riskiarvion kohdekohtaiselle metallipitoisuudelle. Mallin humukselle laskemat vaaraosamäärät olivat hieman pienempiä kuin humuksen pitoisuusjakaumalla ja valituilla NOEC -arvoilla lasketut taulukossa 33.15. esitetyt HQ:t. Molemmissa laskemissa tulos oli kuitenkin sama eli Ykspihlajassa ja Kokkolassa humuksen Zn-pitoisuus ylitti herkimpien lajien haitattoman pitoisuuden

**Taulukko 34.15.** Pintamaan helppoliukoisen sinkkipitoisuuden suhde mikrobien, lierojen ja kasvien haitattomaan pitoisuuteen (NOEC).

	Mikrobiprosessit HQ		Liero HQ		Kasvit HQ	
	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi
<b>Hiekka</b>						
Ykspihlaja (tehdasalue)	46.7	163	16.5	57.6	42.5	148
Ykspihlaja	0.39	1.1	0.14	0.38	0.36	0.99
<b>Humus*;**</b>						
Ykspihlaja	9.5	21.1	11.2	24.8	9.5	21.1
Kokkola	2.8	7.5	3.2	8.8	2.8	7.5
Vertailualue	0.37	0.49	0.44	0.58	0.37	0.49
<b>Multamaa</b>						
Ykspihlaja	19.1	33.9	6.7	12	17.4	30.9
Kokkola	2.3	6.6	0.82	2.3	2.1	6

- NOEC mg Zn/kg : mikrobit (30/100\*); lierot (85); kasvit (33/100\*\*)

**Taulukko 34.16** Humuksen kokonaissinkkipitoisuuden arvioitu haitaton pitoisuus ja vaaraosamäärä maaperän ekotoksisuusriskin laskentaohjelmalla (Euras<sup>(a)</sup>).

Kohde	Näyttemäärä	Zn [mg/kg]	pH	CEC [meq/100 g kuiva-ainetta]	PNECAdd	PNECTot	HQAdd	HQTot
Ykspihlaja*	8	1140	3,9	24,20	88,3	121,1	12,45	9,41
Ykspihlaja**	3	1114	4,1	17,1	80,5	98,7	13,34	11,29
Kokkola*	5	395	3,7	24,36	88,3	121,1	4,02	3,26
Tausta*	2	46	3,9	25,15	88,3	121,1	0,07	0,38

<sup>(a)</sup>[8] (<http://www.euras.be/eng/subservice.asp?MainServiceId=3&SubServiceId=8>)

- \* Humuksen HNO<sub>3</sub>-liukoiset Zn:n keskiarvopitoisuudet (Niskanen ym. 2003)
- \*\* Humuksen kuningasvesiliukoiset Zn:n keskiarvopitoisuudet (Schultz 2008)

Ykspihlajan alueella humuksen helppoliukoinen kobolttipitoisuus ylitti vain kasveilla Co:n haitattoman pitoisuuden (Taulukko 34.17.). Kokkolan alueella Co:n helppoliukoinen pitoisuus oli keskimäärin alle kasvien haitattoman pitoisuuden, mutta on mahdollista, että alueen maksimipitoisuudella se ylittyy.

Ykspihlajan humuksen kokonaiskobolttipitoisuus ylitti lierojen Co:n haitattoman pitoisuuden. Kokkolan alueella sekä kasvien että lierojen haitaton pitoisuus ei keskimäärin ylity Co:n kokonaispitoisuuksilla, mutta on mahdollista, että se ylittyy alueen maksimipitoisuudella molemmilla lajeilla (Taulukko 34.17.). Hiekkaisen pintamaan liukoinen ja kokonaiskobolttipitoisuudet jäivät alle kasvien, lierojen ja mikrobien haitattoman pitoisuuden (Taulukko 34.17.).



**Taulukko 34.17.** Pintamaan kokonais- ja liukoisen kobolttipitoisuuden suhde mikrobiprosessien, lierojen ja kasvien haitattomaan pitoisuuteen (NOEC).

	Mikrobit HQ		Lierot HQ		Kasvit HQ	
	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi	Keskiarvo	Maksimi
<b>Kokonaispitoisuus</b>						
<b>Hiekka</b>						
Tehdasalue	3	35.3	9.5	111	29.2	343
Yksipihlaja	0.01	0.09	0.03	0.3	0.1	0.91
<b>Humus</b>						
Yksipihlaja	0.34	0.7	1.1	2.2	3.3	6.8
Kokkola	0.08	0.65	0.25	2	0.77	6.3
<b>Liuk. pitoisuus</b>						
<b>Hiekka</b>						
Tehdasalue	2.8	10.6	8.7	33.3	27.1	104
Yksipihlaja	0.01	0.03	0.02	0.09	0.07	0.28
<b>Humus</b>						
Yksipihlaja	0.11	0.21	0.35	0.66	1.1	2.1
Kokkola	0.05	0.19	0.17	0.61	0.53	1.9

- NOEC mg Co/kg: mikrobit (290), lierot (92); kasvit (29.5)

## Paikallisten nisäkkäinen ja lintujen turvallisuus

Laskettu päivittäinen sinkinsaanti ylitti päästäisellä ja punakylkirastaalla sinkin haitattoman pitoisuuden Yksipihlajassa, Kokkolassa ja vertailualueella (Taulukko 34.18.). Molemmat lajit ovat maaperähyönteisten syöjiä. Lasketussa sinkinsaannissa lajien ravinnonkäytössä lierojen osuus oli rastaalla 50% ja päästäisellä 100%. Metsähiirellä, jäniksellä ja ketulla juomaveden ja ravinnon kautta saatu pitoisuus jäi alle haitattoman pitoisuuden. Myös vesilinnun, telkän, päivittäinen sinkinsaanti vesikasveista, pohjaeläimistä, sedimentistä ja juomavedestä jäi alle haitattoman pitoisuuden.

**Taulukko 34.18.** Nisäkkäiden ja lintujen päivittäisen sinkinsaannin (mg/kg/d) suhde sinkin haitattomaan pitoisuuteen (NOAEL).

<b>Ykspihlaja, humus</b>	<b>HQ Keskiarvo</b>	<b>Maksimi</b>
Päästäinen	6.32	7.87
Metsähiiri	0.22	0.28
Jänis	0.45	0.57
Kettu	0.09	0.11
Telkkä	0.03	0.03
Punakylkirastas	3.15	4.23
<b>Kokkola, humus</b>		
Päästäinen	4.51	5.91
Metsähiiri	0.15	0.20
Jänis	0.32	0.42
Kettu	0.07	0.08
Telkkä	0.02	0.03
Punakylkirastas	2.11	2.90
<b>Vertailualue, humus</b>		
Päästäinen	2.65	2.83
Metsähiiri	0.09	0.09
Jänis	0.19	0.20
Kettu	0.07	0.05
Telkkä	0.03	0.02
Punakylkirastas	1.28	1.28

## 34.6. Johtopäätökset

Kokkolan tehdasalueen ympäristön ekologinen riskinarviointi keskittyi paikallisten eliöiden altistumiseen pintamaan, pintaveden ja sedimentin sinkki- ja kobolttipitoisuuksille ja siitä aiheutuvaan riskiin. Arviot ovat alustavan riskinarvioinnin periaatteella tehty. Alustava riskinarviointi on karkea arvio, jossa altistumlähteen pitoisuustiedon pohjalta arvioidaan eliöiden altistuminen ja verrataan sitä kirjallisuudesta saataviin toksisuustietoihin. Jos altistumispitoisuus on suurempi kuin haitaton pitoisuus, alueelta tarvitaan lisäselvityksiä mm. metallien biosaatavuuden varmistamiseksi.

### Sinkki

Kokkolan seudun maaperässä sinkki oli eniten kertyneenä humus- ja multapitoiseen pintakerrokseen. Pintamaiden helppoliukoinen sinkkipitoisuus ylitti Ykspihlajassa PIMA-asetuksen ylimmän ohjearvon. Myös alustava riskinarviointi osoitti, että humuksen ja multamaan helppoliukoinen sinkkipitoisuus aiheuttaa mahdollisesti haittaa herkimmille maaperäeliöille

Ykspihlajassa ja Kokkolan alueella.

Metallikuormittuneen ekosysteemin riskinarviointi perustuu tavallisesti maan metallien kokonaispitoisuuteen. Tässä maaperän metallipitoisuuden haitallisuutta tarkasteltiin suhteessa helppoliukoiseen pitoisuuteen, jonka monet tutkimukset ovat osoittaneet kuvaavan kokonaispitoisuutta paremmin metallien kertymistä eliöihin. Helppoliukoisesta esiintymismuodosta huolimatta sinkin biosaataavuuteen voi vaikuttaa maaperän pH ja orgaanisen aineksen määrä. Uusimmat havainnot osoittavat maaperän kationin vaihtokapasiteetin (CEC) vaikuttavan merkittävästi kasvien ja maaperäeliöiden Zn:n saantiin (Fairbrother ym. 2007).

Ykspihlajan alueella maaperän pH on varsin alhainen 3.7. Hapan maa (pH < 5) lisää sinkin liukoisuutta (Heikkinen, 2000) sekä mahdollisesti sen biosaataavuutta ja toksisuutta. Happamuus muuttaa sinkkiä sitovien yhdisteiden varaukset positiivisiksi, jolloin ne eivät kykene pidättämään sinkkikationeja. Happamuus myös liuottaa sinkkisaostumia, mikä lisää helppoliukoisen sinkin määrää ympäristössä (Heikkinen, 2000). Kokkolan seudulla ei ole kuitenkaan havaittu varsinaista maaperän happamoitumista, mikä voi johtua alueen metallikuormituksen aiheuttamasta maaperän koostumuksen muutoksesta (Niskanen ym. 2003).

Suositus pintaveden sinkin haitattomasta pitoisuudesta keskimäärin alittui Kokkolan edustan merialueella, mutta maksimipitoisuuksilla ylitystä voi tapahtua erityisesti talviaikaan. Pintaveden sinkkipitoisuus ei keskimäärin ylittänyt sinkin haitatonta pitoisuutta valituilla vesieliöillä, mutta talvella ja lähellä pohjaa voi esiintyä pitoisuuksia, jotka ovat haitallisia herkimmille lajeille.

Sedimenttien sinkkipitoisuudelle ei ole varsinaista ohjearvoa, sen vuoksi niihin sovelletaan usein pilaantuneiden maiden ohjearvoja. Sedimentin sinkin haitattomasta pitoisuudesta on ollut myös niukasti tietoa, mutta uusimmilla NOEC arvoilla (Bodar 2007) pilaantuneen maan ohjearvot näyttäisi selvästi ylittyvän. Tämä osoittaa, etteivät pilaantuneiden maiden ohjearvot välttämättä sovellu sedimenttien haitallisuuden arviointiin. Uusimmilla haitattoman pitoisuuden arvoilla tarkasteltuna Kokkolan alueella sedimentin sinkkipitoisuus ei keskimäärin ylitä haitatonta pitoisuutta, mutta alueen maksimisinkkipitoisuuksilla merisedimentti voi olla haitallista pohjaeläimille.

Riskinarvioinnissa sovellettiin sedimentin sinkin kokonaispitoisuutta, koska haitaton pitoisuus oli määritetty kokonaispitoisuudelle. Sedimentistä mitattu liukoinen sinkkipitoisuus oli huomattavasti kokonaispitoisuutta pienempi. Sedimentin huokosveden metallipitoisuus tai SEM/AVS mittaukset olisivat tämän hetkisen tietämyksen mukaan paras tapa mitata sinkin biosaataavuutta (Merag, 2004, Fairbrother ym. 2007), mutta näitä tietoja ei ollut saatavilla Kokkolasta.

Nisäkkäille ja linnuille ravinto oli merkittävin sinkin altistumislähde. Päivittäinen sinkin saanti on mahdollisesti haitallista metallikuormittuneen alueen maaperäeläimiä syöville piennisäkkäille ja linnuille. Kasvin- ja piennisäkkäiden syöjillä sinkin päivittäinen saanti ei todennäköisesti ole haitallista. Maaperäeliöitä syövien altistumisen arvioinnissa käytettiin lieroa ravintoesimerkkinä. Metallit kertyvät pehmytkudoksiseen lieroon huomattavasti suurempina pitoisuuksina kuin kovarakenteisiin hyönteisiin. Monet tutkimukset osoittavat, että lierojen altistuminen ja metallien otto tapahtuu pääasiassa ihon kautta ja vain osittain ravinnon kautta. Monet metallit kuten Cu, Cd ja Pb kertyvät lieroihin lähes 96 % ihon kautta. Sinkin kertyminen lieroihin selittyy osittain myös maan nielemisen kautta altistumisella (20-30 %). Pelkästään lierojen käyttäminen ravintolähteenä voi yliarvioida piennisäkkäiden ja lintujen altistumista. Laskentamalli käytti pahinta tapausta, jossa lierojen osuus ravinnossa arvioitiin olevan linnuilla 50% ja päästäisellä 100%.

Ykspihlajan ja Kokkolan alueen pintamaan kokonaissinkkipitoisuuksilla laskettuna lierojen

pitoisuudet olivat alueilla huomattavan korkeita. Kokkolassa tehty kenttätutkimus onkilieroilla antoi samansuuruisia sinkin kudospitoisuuksia. Huolimatta laskentamallin ja kenttätutkimuksen yhdenmukaisista tuloksista on huomioitava, että kenttähavainnot perustuvat erittäin pieneen näytemäärään (Lukkari ym. 2004). Myös lierojen esiintyvyys Kokkolan alueella oli havaittu varsin niukaksi. Lasketut eliön sinkkipitoisuudet ulottuvat laajemmalle alueelle, jolloin ympäristöolojen ja maalajien vaihtelut voivat aiheuttaa arvioon virhettä.

Luonnon nisäkkäiden ja lintujen metallialtistuminen on huonosti tunnettua ja haitallisuuden arviointi luonnon eläimiin perustuu yleensä laboratorio- ja kotieläinten toksisuustietoihin. Laskentamalleja on kuitenkin kehitetty luonnon eläimille ja parempien mallien ja tietojen puuttuessa ne toimivat suuntaa antavina. Lintujen ja nisäkkäiden annosvastetiedot ovat kuitenkin metalleilla vielä varsin puutteelliset.

## **Koboltti**

Kokkolan pintamaan kobolttipitoisuus tiedot rajoittuivat ainoastaan Ykspihlajan ja Kokkolan alueen hiekkamaahan ja humukseen. Korkeimmat kobolttipitoisuudet esiintyivät Ykspihlajan alueen humuksessa. Maan kobolttipitoisuuden ylempi ohjearvo ei ylittynyt Ykspihlajassa ja Kokkolan keskustassa. Humuksen keskimääräinen kokonaiskobolttipitoisuus oli myös alle alemman maanperän kobolttin ohjearvon, mutta Ykspihlajan ja Kokkolan maksimi kokonaiskoboltti-pitoisuuksilla ohjearvo ylittyi. Alustava riskinarviointi osoitti, että humuksen helppoliukoinen kobolttipitoisuus on mahdollisesti haitallista Ykspihlajan alueen kasvillisuudelle ja samoin Kokkolassa alueen maksimikobolttipitoisuuksilla. Ykspihlajassa ainoastaan kokonaiskobolttipitoisuus ylitti maaperäeliöiden haitattoman pitoisuuden ja Kokkolassa alueen maksimipitoisuuksilla.

Pintaveden keskimääräinen kokonaiskobolttipitoisuuden suositus ei ylittynyt Kokkolan edustan merialueella. Veden kobolttipitoisuudella ei todennäköisesti ole haittaa paikallisille vesieliöille. Merisedimentin kobolttipitoisuudelle ei ole olemassa raja-arvosuosituksia, jonka vuoksi niihin sovelletaan pilaantuneiden maiden ohjearvoja. Samoin pohjaeläimille ei ole saatavilla luotettavia kobolttin annosvaste-tietoja.

Kobolttin riskinarviointi rajoittui pelkästään pintamaan ja vesipitoisuuksiin. Eliöiden haitattomista pitoisuuksista on varsin vähän tietoa saatavilla ja myös biokertyvyysmalleista on vähän tietoa.

## **Yhteenveto**

Kokkolan ilmapäästöt ovat vähentyneet, mikä osittain näkyy jo kasvillisuuden elpymisenä lähinnä jäkälissä ja havupuissa. Myös kasvien (sammaleet) monet metallipitoisuudet ovat vähentyneet tai pysyneet samana.

Vaikka metallipäästöt ovat Kokkolassa pienentyneet sinkin osalta ja kobolttipitoisuudet pysyneet samana, vie kauan ennen kuin päästövähennys on nähtävissä maaperässä. Ykspihlajassa ja Kokkolassa maanperän sinkkipitoisuus on mahdollisesti riski herkemmille maaperäeliöille ja metallikuormittuneen alueen maaperäeliöitä syöville luonnon eläimille. Myös kobolttikuormitus voi aiheuttaa haittaa kasvillisuudelle ja maaperäeliöille. Maanperän sinkin ja kobolttin biosaatavuuden arvioiminen vaatii lisäselvitystä.

Kokkolan edustan merialueella vesieliöille ja pohjaeläimille pintaveden ja sedimentin sinkki- ja kobolttipitoisuuksista ei keskimäärin ole haittaa.

## 35. Biotestit kompostilieroilla

*Eija Schultz, Suomen Ympäristökeskus*

Biotestien avulla pyrittiin saamaan tietoa kohteen maaperänäytteiden vaikutuksista maaperäeläinten elinkykyyn, lisääntymiseen sekä selvittämään metallien mahdollista kertymistä eliöihin. Maassa olevien metallien vaikutuksia eri eliöihin voidaan tutkia laboratorio-oloissa lisäämällä kemikaalia maahan tai käyttämällä tutkimuskohteista otettuja näytteitä pilaantuneesta tai sellaiseksi epäillystä maasta. Haittavaikutukset riippuvat tunnetusti monista kemiallisista ja biologisista tekijöistä. Metallien ja muiden haitta-aineiden sitoutuminen maahan muuttuu ajan kuluessa, mikä puolestaan vaikuttaa siihen, mitkä pitoisuudet todellisuudessa voivat kulkeutua eliöihin ja aiheuttaa haittaa. Tässä työssä tutkittiin kohteesta otettujen näytteiden vaikutuksia kompostilieroon (*Eisenia fetida*), joka on paljon käytetty laji ekologisten riskien arvioinnissa. Lieroja kasvatettiin noudattaen pääosin standardimenetelmiä ISO 11268-1 ja ISO 11268-2. Aineiden kertyvyyden arvioimiseksi lieroja altistettiin tutkittaville näytteille 56 päivän ajan ja määritettiin kudoksiin kertyneiden metallien pitoisuudet.

Näytteitä otettiin maan pintakerroksesta ja sen alapuolisesta mineraalimaasta 30 cm syvyyteen asti. Maanäytteistä määritettiin perusominaisuudet pH, sähkönjohtavuus, vedenpidätyskyky ja kuiva-ainepitoisuus sekä metallien kokonaispitoisuudet kuningasvesiuuton jälkeen ja ns. biosaatava pitoisuus 1 mol/l ammoniumasetaattiuuton pH 4,5 jälkeen (ICP-AES tekniikka; Geolaboratorio, GTK/Labtium Oy). Lierojen kudoksista määritettiin metallit ICP-MS menetelmällä typpihappohajotuksen jälkeen. Maanäytteiden pH -arvot vaihtelivat 3,8 – 5,4 välillä yhtä näytettä lukuun ottamatta, jonka pH oli 8,6. Pintamaanäytteet sisälsivät runsaasti orgaanista ainetta, kariketta ja humusta, ja niiden sähkönjohtavuus ja vedenpidätyskyky olivat tästä syystä luonnollisesti korkeampia kuin mineraalimaanäytteiden.

**Taulukko 35.1.** Eräiden metallien kokonaispitoisuudet biotesteihin käytetyissä näytteissä (mg/kg dw).

näyte	Cd	Co	Cu	Ni	Zn
1	0.9	13	15	9	151
2	<0,5	2	3	3	21
3	<0,5	8	11	6	30
4	<0,5	3	5	3	34
5	<0,5	2	2	2	16
6	<0,5	4	5	4	28
7	12.7	104	238	108	1900
8	<0,5	1	1	2	21
9	1.6	52	80	43	322
10	<0,5	2	2	4	22
11	5.6	98	169	85	1120
12	<0,5	1	<1	2	16

Mineraalimaanäytteiden (näytteet 1-6, 8,10 ja 12) metallipitoisuudet olivat alhaisia (Taulukko 35.1.). Pintakerroksesta otetuissa näytteissä (näytteet 7, 9 ja 11) sen sijaan pitoisuudet olivat huomattavasti korkeammat. Kun biosaatavuutta arvioitiin ammoniumasetaattiliukoisten pitoisuuksien avulla näytti Cd olevan biosaatavassa muodossa, koska siitä liukeni asetaattiin 70 – 98 % kokonaispitoisuudesta. Co liukeni asetaattiin noin kolmanneksen kokonaispitoisuuteen verrattuna ja Zn pitoisuudet näyttivät olevan riippuvaisia maalajista. Sinkkiä liukeni suhteellisesti enemmän humuspitoisista maista kuin hiekkaisista maista. Näiden tulosten perusteella tulisi kiinnittää huomiota sinkin ja kadmiumin kertyvyyteen ja niiden aiheuttamiin vaikutuksiin.

**Taulukko 35.2.** Kompostilierojen metallipitoisuudet kuivapainoa kohti (mg/kg) 56 päivän kuluttua eri näytteissä.

näyte	Cd	Co	Cu	Pb	Zn
1	1.6	4.2	14.7	2.5	80.4
2	1.2	1.8	9.4	0.8	61.6
3	1.2	4.1	14.1	0.5	74
5	0.7	2.9	9.9	0.8	62.9
7	20.4	12.3	26.4	3.4	109.6
8	0.8	1.9	8.6	0.3	73.6
9	6.7	20.3	20.7	2.6	80.8
10	1.3	4.4	10.9	0.3	85.5
11	10	12.1	15.3	1.8	79.6
12	0.8	2.4	11.4	0.8	69.3

Kompostilierojen hengissä säilymisessä ei havaittu lainkaan eroja kontrollien ja näytemaissa eläneiden välillä neljän viikon kokeen aikana. Sitä vastoin lisääntymistestissä todettiin eri asteisia vaikutuksia näytteestä riippuen. Yhdessä näytteessä lisääntyminen oli suurempaa kuin kontrollissa (näyte 9), yhdessä ei ollut muutoksia kontrolliin verrattuna (näyte 1), ja muissa testatuissa näytteissä lisääntymisen estyminen vaihteli vajaasta 60 %:sta lähes täydelliseen estymiseen. Yksittäisten metallien kokonaispitoisuuden ja lisääntymisen estymisen välillä ei ollut suoraa riippuvuutta. Koska tutkittu näytemäärä oli vähäinen ja pitoisuusalue ei ollut kovin kattava, on vaikea löytää tuloksille yhtä selittävää tekijää. Tulokset olivat kuitenkin samansuuntaiset kuin on julkaistu kirjallisuudessa. Sinkin aiheuttamaksi LC50 –arvoksi on esitetty korkeampia pitoisuuksia kuin oli tämän tutkimuksen näytteissä. Spurgeon työtovereineen on laskenut 14 vrk kokeessa LC50 –arvoksi 3172 mg Zn/kg (Spurgeon ym. 2000). (LC50 –arvo on se pitoisuus, jossa puolet koe-eliöistä kuolee testiajan kuluessa.) Samassa kokeessa lisääntyminen oli merkittävästi alentunut 1200 mg/kg pitoisuudessa.

Metallipitoisuudet kompostialustalla kasvaneiden lierojen kudoksissa olivat alhaisia: As, Cd, Co, Cr, Ni ja Pb pitoisuudet olivat alle 1 mg/kg, Cu vaihteli 9 – 13 mg/kg ja Zn noin 60 – 80 mg/kg. Taulukko 35.2.). Näytemaissa kasvaneissa eläimissä kohosivat As, Cd, ja Co -pitoisuudet kontrolliin verrattuna, kun taas Pb tulokset vaihtelivat melko paljon. Eniten kudospitoisuudet nousivat humuspitoisissa näytteissä, joissa suurimmat pitoisuudetkin oli todettu. Lierojen Co -pitoisuus oli korkeimmillaan 100-kertainen ja Cd -pitoisuus noin 20-kertainen kontrolliin

verrattuna 56 päivän kuluttua. Cu ja Zn -pitoisuudet lierojen kudoksissa muuttuivat hyvin vähän. Zn -pitoisuus muuttui vasta kun maan pitoisuus ylitti 1000 mg Zn/kg. Koska Zn on tarpeellinen monien elintoimintojen kannalta, on sen säätely ilmeisen tehokas. Tätä suuremmissa pitoisuuksissa on todennäköistä akuuttien myrkkyvaikutusten esiintyminen.

Yhteenvetona voidaan todeta, että metallit ovat pidättyneet maan pintakerrokseen, missä Cd, Co, Cu, Ni, Pb, ja Zn -pitoisuudet olivat kohonneita. Tutkitut näytteet eivät olleet koe-eliönä käytetylle kompostilierolle (*Eisenia fetida*) akuutisti myrkyllisiä 28 vrk kokeessa. Lierojen lisääntymiskokeissa todettiin poikasten tuoton vähentyneen useimmissa näytteissä, mutta yksittäistä metallia tai muuta selkeää syytä ei voitu osoittaa tällä aineistolla. Cd, As ja Co voivat kertyä ja siten aiheuttaa haittavaikutuksia maaperäeliöihin. Zn näyttäisi kertyvän ja aiheuttavan haittavaikutuksia vasta korkeissa, yli 1200mg/kg, pitoisuuksissa.



## 36. Pohjaveden riskinarviointi

*Soile Saastamoinen & Marja-Liisa Räisänen & Soile Aatos, Geologian tutkimuskeskus*

### 36.1. Pohjaveden tila ja kuormitus

*Pohjavesimuodostuman ominaisuudet*

Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n teollisuusalue sijaitsee aiemmin pohjavesialueella vedenottamonsa vuoksi. Enää alue ei ole mukana luokitellulla pohjavesialueella vedenottamon toiminnan lakattua 1970-luvulla (Luoma & Nuutilainen 2006). Lähin I luokan pohjavesialue on Patamäen käytössä oleva pohjavesiesiintymä, joka sijaitsee noin 800 m teollisuusalueelta kaakkoon (Tammivuori 2007; Luoma & Nuutilainen 2006). Pohjavesialueella oleva Patamäen pohjavedenottamo sijaitsee Santahaassa, Ykspihlajan niemen eteläosassa, noin 3 km teollisuusalueelta kaakkoon. Pohjavesialueen harjumuodostuma on Patamäeltä tapahtuvan pohjavedenoton seurauksena synkliininen eli ympäristöstään vettä keräävä muodostuma, jossa pohjavedenpinta sijaitsee ympäröiviä alueita alempana. Patamäen pohjavedenottamon valuma-alueen koko on noin 8,5 km<sup>2</sup>. Valuma-alueella on arvioitu muodostuvan pohjavettä enintään 6000–6500 m<sup>3</sup>/d. Tästä pohjavesimäärästä noin 4000 m<sup>3</sup>/d muodostuu Patamäen vedenottamon pohjoispuolisella alueella. (Paalijärvi & Valjus 2008.)

Patamäen pohjavesialueen harju on muodostunut pohjois-eteläsuuntaiseen kallioperän ruhjevyöhykkeeseen (Paalijärvi & Valjus 2008). Gråsjälsbådan'in niemen kallioperätutkimusten mukaan kallioperän kivilaji on suonigneissimäistä kiillegneissia, joka on poimuttunutta. Liuskeisuuden kaade vaihtelee runsaasti. Kallioperän rakoilu on liuskeisuutta leikkaavaa. Rakopinnoilla esiintyy kalkkisälpää, kloriittia ja epidotiittia sekä paikoin ruostetta, talkkia ja vuorisavea. Kalliossa esiintyy rikkonaisuutta erityisesti Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n jätealueen ympäristössä. Kallioperän pinta osa on hyvin rapautunutta erityisesti rikkonaisuusalueilla. Rapautuneet osueet koostuvat biotiitin ja maasälpien rapautumistuotteista. Kiven päämineraaleja ovat biotiitti (40-60%), kvartsi (20-30 %) ja maasälvät (10-25 %). Jätealueen ympäristössä tehtyjen kallioperätutkimusten perusteella kallion heikkousvyöhykkeillä kivilaji on puolestaan voimakkaasti liuskeista, rikkonaista ja tiheärakoista sitkeää-haurasta kiilleliusketta, joka on paikoin gneissimäistä. Kivessä on harvakseltaan kvartsi- ja pegmatiittijuonia. Heikkousvyöhykkeillä kallion rakoilu on sekarakoilua ja paikoin kiilamaista. Rakoilu ei myöskään liuskeisuuden suuntausta tai kaadetta, vaan on tektoninen. Kallioperän rikkonaisuus on rakenteellista ja johtuu osittain kallion rapautuneisuudesta. (Luoma & Nuutilainen 2000.) Jätealueen kallioperäkairausten mukaan kalliossa ei ole odotettavissa merkittävää veden virtausta (Luoma & Nuutilainen 2000), kuitenkin pohjavesiputkien asennuksen yhteydessä havaittiin voimakkaasti rikkonaista kalliota ja pohjaveden purkautumista rikkonaisesta kallioista jätealueen itäpuolella sekä tehdasalueen itäreunalla (Paalijärvi & Valjus 2008). On mahdollista, että kallioperän rikkonaisuusvyöhykkeistä voi purkautua paineellista pohjavettä.

Ydinharju koostuu sorasta ja hiekkaisesta sorasta, jota ympäröivät karkeat hiekkakerrostumat. Harjun liepeille on kerrostunut hienorakeisia lievehiekkvoja ja/tai rantakerrostumahiekkvoja. Kauempana harjusta rantahiekkvojen alapuolella esiintyy syvän veden vaiheessa kerrostuneita silttikerrostumia. Hiekka- ja silttikerrostumien alapuolella esiintyy lohkarista hiekka- ja silttimoreenia, joka peittää pohjimoreenimuodostumana kallionpintaa. Harjun ydinosan kohdalta

moreeni on kulunut pois ja harju sijaitsee suoraan kallionpintaa vasten. (Paalijärvi & Valjus 2008; Luoma & Nuutilainen 2006.)

Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n teollisuusalue sijoittuu harjumuodostuman lievealueelle, mutta ei kuulu Patamäen pohjavedenottamon valuma-alueeseen. Alueen maaperä on pääasiassa hyvin vettä johtavaa hiekkaa, jossa esiintyy välikerroksina hienorakeisempia kerroksia. Hienojakoisten kerrostumien osuus on suurin teollisuusalueen länsiosassa. (Luoma & Nuutilainen 2003.) Kallionpinnan syvyys vaihtelee teollisuusalueella ja sen lähiympäristössä kalliopaljastumista noin 35 m syvyyteen maan pinnasta. Maapeitteen paksuus alueella on keskimäärin 20–25 m. (Paalijärvi & Valjus 2008.)

#### *Pohjaveden kuormituslähteet*

Sinkin ja koboltin tuotannon jätteet on suurimmaksi osaksi läjitetty tehdasalueen pohjoispuolella olevalle jätealueelle. Merkittävin jätelaji on jarosiitti (keltainen sakka), jota on läjitetty läjitysalueelle tehtaan toiminnan alusta asti. 1990-luvun lopulla käyttöön otetun uuden tuotantoprosessin seurauksena on syntynyt myös rikkirikastetta, joka läjitetään jätealueen itäosan erillisiin altaisiin. Aikaisempia prosessijätteitä ovat mm. FeS-kivi (rauta- ja rikkipitoinen karkearakeinen prosessijäte) sekä purppuramalmi (tummanpunainen, rautapitoinen sakka). (Luoma & Nuutilainen 2003.) Tehdasalueen alavan länsipään maaperää on täytetty luonnon hiekan ja moreenin ohella myös jättemateriaaleilla. Patoseinien rajaama jätealue on alun perin tällainen osittain mereen tehty läjitys. Myös satama-alueen ja sinkkitehtaan länsiosilla esiintyy jätetäyttöjä. Maaperätutkimusten mukaan täytöissä käytettyjä jättemateriaaleja ovat purppuramalmi, FeS-kivi sekä voimalaitostuhka. Jätetäyttöalueella on historiatietojen ja maaperänäytteenottojen perusteella tehty myös osittaisia massanvaihtoja, jossa mm. FeS-kivi ja tuhka on korvattu hiekka- tai moreenitäytöllä. Poistetut massat on siirretty jätealueelle. Myös purppuramalmia on leikattu tutkimusalueelta ja käytetty jätealueen pengerrakenteissa. Jätetäyttöjä on arvioitu olevan tehdasalueen maaperässä noin 0,7 Mm<sup>3</sup>-ktr. Jätealueen sisällä jätetäyttöjä on lähes 4 Mm<sup>3</sup>-ktr. (Luoma & Nuutilainen 2003.)

Vuonna 2003 toteutetuissa Boliden Kokkola Oy:n teollisuuskiinteistön (358 ha) maaperän pilaantuneisuustutkimuksissa tehdasalueen maaperässä havaittiin esiintyvän haitta-ainepitoisuuksia, jotka ylittävät SAMASE -raja-arvot ainakin jonkin haitta-aineen osalta. Lisäksi voimakkaimmin pilaantuneilla alueilla haitta-ainepitoisuuksien havaittiin ylittävän ongelmajätteenä pidettävän maa-aineksen raja-arvon. Teollisessa tuotannossa olevat alueet ja satama-alue ovat pilaantuneet useiden metrien syvyyteen. Pilaantuneisuuden arvioitiin olevan pääosin peräisin ranta-alueen täyttöihin käytetyistä jättemateriaaleista sekä paikoin teolliseen tuotantoon liittyneistä haitta-ainelähteistä (rikastevarastot, altaat, mahdollisesti tapahtuneet vuodot, tms.) sekä jätealueelta ennen suotovesien keräilyjärjestelmän ja pystyeristeseinämän perustamista tapahtuneesta kuormituksesta. Rakentamattomalla alueella pilaantuneisuus on pääosin ilmaitse tapahtuneen kulkeutumisen seurauksena ja esiintyy vain ohuena kerroksena pinnassa. Koko tutkittu alue on luonnon taustapitoisuuksiin verrattuna selvästi kontaminoitunut. (Luoma & Nuutilainen 2003.)

Ennen jätealueen suotoveden keräilyjärjestelmän ja pystyeristykseen perustamista vuosien 1999–2000 aikana, jätealueelta suotautuvat metallipitoiset suotovedet ovat kuormittaneet pohja- ja merivettä. Lisäksi aikaisempien prosessijätteiden käyttö tehdasalueen länsipään ja satama-alueen maanperätäytöissä on aiheuttanut metallipitoisia suotovesiä pohja- ja meriveteen. Suotovesien kulkeutumista tehdasalueelta länteen ja kaakkoon harjumuodostuman suuntaan on saattanut edesauttaa Outokumpu Oy:n vedenottamon toiminta harjumuodostumassa, jolloin pohjaveden virtaus tehdasalueelta pohjavesialueen suuntaan on saattanut olla nykyistä merkittävämpää. Teollisuusalueen pohjavesien laadun on kuitenkin todettu parantuneen huomattavasti sinkkitehtaan

prosessisakan läjitysalueen pystyeristyksen sekä suotovesien keräily- ja käsittelyjärjestelmän käyttöönoton jälkeen (Tammivuori 2007).

### *Pohjaveden tila*

Pohjaveden tilaan Boliden Kokkola Oy:n teollisuusalueella ja sen lähiympäristössä voivat vaikuttaa tehdasalueella käytetyt jätetäytöt, ennen jätealueen pystyeristyksen ja suotovedenkeräilyjärjestelmän perustamista tapahtunut jätealueen suotovesikuormitus, vanha ilmaperäinen kuormitus, muu Ykspihlajan suurteollisuusalueen teollinen toiminta sekä meriveden vaikutus ja luontainen kuormitus. Alueen luontainen kuormitus on Suomen keskimääräisiä taustapitoisuuksia suurempaa sulfaattimaiden kuormituksen sekä kallioperän kivilaadun ja rikkonaisuuden vuoksi. Koska kiilleliuskeessa voi esiintyä rauta- ja metallisulfideja, saattaa kallioperän rikkonaisuusvyöhykkeistä purkautuva paineellinen pohjavesi sisältää luontaisesti kohonneita pitoisuuksia rautaa, rikkiä, sinkkiä, kuparia, nikkeliä, arseenia, lyijyä ja kobolttia.

Tutkimuksessa koottiin yhteen Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n teollisuusalueen sekä Kokkolan Veden pohjavesikaivojen vedenlaatutiedot vuosilta 2001–2007 sekä otettiin Geologian tutkimuskeskuksen toimesta syyskuussa 2007 pohjavesinäytteitä 14 pohjavesikaivosta ja yhdestä harjumuodostumassa olevasta pohjavesilammikosta OK13 kaivon vierestä. Näytteistä analysoitiin pH, redox, DOC, alkaliniteetti, anionit, kationit ja useita metalleja. Liitteessä 1 on esitetty eri metallien pitoisuustasojen vaihtelu pohjavesikaivoissa, joista on tarkkailtu metallipitoisuuksia vuosien 2001-2007 aikana sekä syyskuussa 2007 C tutkimuskeskuksen pohjavesinäytteenotossa. Tarkasteltaessa pohjavesikaivojen vedenlaatutietoja, havaitaan, että raudan, sulfaatin, sinkin, koboltin, nikkelin, kadmiumin ja arseenin pitoisuudet ylittävät Suomen keskimääräiset taustapitoisuudet. Verrattaessa pohjavesien metallipitoisuuksia pohjaveden laatuvaatimukseen (461/2000) ja ehdotettuihin pohjaveden hyvän kemiallisen tilan raja-arvoihin (Gustafsson 2008) havaitaan, että sinkin pitoisuudet ylittävät pohjaveden hyvän kemiallisen tilan raja-arvot kaikissa pohjavesikaivoissa, kaivoja 1105 ja OK21 lukuun ottamatta. Koboltin ja nikkelin pitoisuudet ylittävät pohjaveden hyvän kemiallisen tilan raja-arvot kaikissa tutkituissa teollisuusalueen ja Patamäen pohjavesialueen pohjoisosan pohjavesikaivoissa, lukuun ottamatta teollisuusalueen kaivoja U7/2 ja OK21 sekä OK13 kaivon viereistä lampea, joissa vesi on vähähappista (osittain pelkistävä) ja metallien liukoiset pitoisuudet ovat pieniä. Nikkelin pitoisuudet ylittävät myös talousveden laatuvaatimusten nikkelin enimmäispitoisuuden osassa Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n teollisuusalueen pohjavesikaivoja sekä Patamäen pohjavesialueen pohjoisosan kaivoissa K4 ja 0310. Arseenin, kadmiumin ja lyijyn pitoisuudet ylittävät talousveden laatuvaatimusten enimmäispitoisuudet ja pohjaveden hyvän kemiallisen tilan raja-arvot vain osassa Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n teollisuusalueen pohjavesikaivoissa. Kuparin osalta pohjaveden hyvän kemiallisen tilan raja-arvot ylittyvät vain osassa teollisuusalueen pohjavesikaivoista. (kts. liite 1)

Geologian tutkimuskeskuksen syyskuussa 2007 tekemän pohjavesitutkimusten perusteella Patamäen harjumuodostuman pohjaveden (kaivot K4, 0310, 110) ja pohjavesilammen veden (OK13 vieressä) kemiallinen laatu poikkeaa täysin teollisuusalueen ja lähiympäristön pohjaveden kemiallisesta laadusta. Ero näkyy alkuainejakaumassa ja veden happipitoisuuksissa sekä hapetus-pelkistyspotentiaaliarvoissa. GTK:n tulosten mukaan teollisuusalueen ja sen lähiympäristön pohjavesi oli metallipitoisempaa ja hapekkaampaa kuin Patamäen pohjavesialueen pohjavesi. Harjualueen pohjaveden heikko happitila selittyy paikallisilla tekijöillä. Harjumuodostumassa pohjavesi sijaitsee hyvin lähellä maanpintaa ja siihen sekoittuu pintavesiä soranottolammikoiden kautta, mikä nostaa liukoisen orgaanisen aineksen pitoisuuksia (DOC). Tämä puolestaan edistää hapen kulutusta ja ylläpitää pohjaveden pelkistävää tilaa. Alkuainejakaumat osoittivat suuria piin, kaliumin, magnesiumin, raudan ja osin myös alumiinin liukoisia pitoisuuksia, mikä puolestaan

viittaa voimistuneeseen pintamaan mineraalien rapautumiseen (kiillemineraalien rapautumiseen). Rapautumisen tehostuminen voi liittyä lisääntyneeseen pohjaveden pumppaukseen veden ottamalla. Osatekijänä on myös alueen maannosten nuori ikä, mistä syystä maannoksen sadevettä suodattava ja haitta-aineita pidättävä ominaisuus on heikosti kehittynyt. Pohjaveden vähähappisuus ja osittain pelkistävä tila ylläpitävät metallien vesiliukoisuutta. Epätavallisen suuria pitoisuuksia mitattiin ensisijassa raudalle ja mangaanille. Tähän kytkeytyy myös nikkelin talousveden raja-arvon ylittävä pitoisuuden kasvu. Maaperän kiillerapautumisen lisäksi harjumuodostuman pohjaveden kohonnut metallipitoisuudet voivat aiheutua aiemmasta ilmaperäisestä kuormituksesta (metallikertymät pintamaassa) sekä pintavesien kulkeutumisesta muodostuman pohjavesilammikoihin (soranottoalueet). Pintavesivaikutus on havaittavissa harjumuodostuman pohjavesilampien lähellä sijaitsevassa pohjavesikaivossa K4, sillä olosuhteet ovat vähähappiset ja liuenneen orgaanisen hiilen pitoisuus on korkea. Patamäen pohjavesialueen pohjoisosassa (kaivot K4, 0310, 110) pohjaveden alkuainejakauma on samanlainen kuin lammen vesi OK13 kaivon vieressä, mikä osoittaa, että pohjavesilammikoiden veden laadulla on suora yhteys pohjaveden laatuun Patamäen pohjavesialueen pohjoisosassa.

## 36.2. Pohjaveden virtaussuuntien mallinnus

### *Aineistot ja niiden prosessointi*

Pohjaveden virtaussuuntia mallinnettiin MIKESHE -ohjelmistolla. Mallinnuksessa hyödynnettiin Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n teollisuusalueelta sekä Patamäen pohjavesialueen pohjoisosasta olevaa maaperäkairausten ja geofysikaalisten tutkimusten aineistoa (Luoma & Nuutilainen 2003; Luoma & Nuutilainen 2000; Ihalainen 1999; Paalijärvi & Valjus 2008; Paalijärvi 2007), joiden perusteella tuotettiin maaperän rakenteen ja kallioperän topografian 3D-kuvaukset. Mallinnuksessa hyödynnettiin myös Maanmittauslaitoksen aineistoa maanpinnan topografiasta, Ykspihlajan suurteollisuusalueella tehtyjen kairausten sekä Boliden Kokkola Oy:n ja Kokkolan Veden pohjavesiputkien korkeustietoja, joiden perusteella tuotettiin korkeusmalli. Korkeusmallin avulla tunnistettiin pintavesien, kuten jokien ja ojien virtaussuunnat ja jaettiin alue pieniin osavaluma-alueisiin. Tämän valuma-aluejaon perusteella valittiin mallinnusalueen rajat (liite 2). Mallinnettava valuma-alue rajoittuu pohjoisessa ja lännessä Perämereen ja etelässä valuma-alueen rajan mukaisesti. Lisäksi mallinnuksessa käytettiin Boliden Kokkola Oy:ltä ja Kokkolan Vedeltä saatuja pohjaveden pinnankorkeusaineistoja. Käytetyt aineistot ja niiden prosessointi on esitetty tarkemmin Erac-hankkeen raportissa (Saastamoinen & van den Dool 2008).

### *Mallin parametrisointi, reunaehdot ja mallinnusprosessi*

Mallinnus toteutettiin ajan suhteen muuttumattomana, tasapainotilan mallinnuksena (steady-state). Mallin avulla arvioitiin keskimääräiset veden virtaussuunnat kyllästyneessä tilassa, pohjaveden pinnan alapuolella. Mallinnuksessa tarkasteltiin kahta skenaariota:

- Tilanne ennen jätealueen pystyeristyksen ja suotoveden keräilyjärjestelmän käyttöönottoa (1987-1999)
- Tilanne jätealueen pystyeristyksen ja suotoveden keräilyjärjestelmän käyttöönoton jälkeen (2000-2007)

Maanpintaan suotautuva vesimäärä arvioitiin sadannan ja haihdunnan perusteella Ilmatieteen laitokselta saaduista Kokkolan sääaineistoista. Reunaehdoiksi mallinnusalueen länsi-, pohjois- ja itäreunoilla asetettiin merenpinnan korkeus -0.60 NN. Eteläpuolella mallinnusalueen reunalla

reunaehdoiksi asetettiin pohjaveden keskimääräiset pinnankorkeudet. Mallinnusalueella pohjaveden keskimääräinen pinnankorkeus asetettiin 102 pohjavesikaivolle. Jätealueen pystyeriste kuvattiin mallissa läpäisemättömänä kerroksena, jonka vedenjohtavuudeksi arvioitiin  $1 \times 10^{-15}$  m/s. Jätealueen sisäpuolella suotovedenpinta säädettiin pysymään tasossa -0.75 NN eli noin 0.5 m ympäristön pohjaveden pinnankorkeutta alempana, mikä on pystyeristeen sisä- ja ulkopuolisen vedenpinnankorkeuden seurannan keskimääräinen tasoero. Eri maalajeille käytetyt vedenjohtavuudet on esitetty taulukossa 5.1. Laskennallisesti malli jaettiin 6 kerrokseen, jotka kuvaavat maaperäprofiilin syvyytasoja 0-2.5 m, 2.5-5 m, 5-10 m, 10-15 m, 15-25 m ja 25 m syvyydestä kalliopintaan. Tämä jako valittiin, jotta pohjaveden virtaussuuntia ja metallien kulkeutumisreittejä voitaisiin tarkastella eri syvyyksillä maaperässä. (Saastamoinen & van den Dool 2008.)

**Taulukko 36.1.** Mallinnuksessa eri maalajeille käytetyt vedenjohtavuusarvot (m/s). Vedenjohtavuudet karkealle hiekalle, hiekalle, hienolle hiekalle sekä siltille on mitattu Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n teollisuusalueen lähiympäristöstä syyskuussa 2007 Guelph permeametrillä. Muiden maalajien vedenjohtavuus on arvioitu kirjallisuudesta (Airaksinen 1978).

Maalaji	Vedenjohtavuus (m/s)
karkea sora	5.00E-03
sora	1.00E-03
hiekkainen sora	5.00E-04
karkea hiekka	1.00E-04
hiekkainen	5.00E-05
hieno hiekka	5.00E-06
siltti	1.00E-06
silttinen savi	5.00E-08
silttimoreeni	5.00E-08
hiekkamoreeni	1.00E-07
soramoreeni	5.00E-07
kallioperä	1.00E-08

#### *Mallinnustulokset ja niiden merkitys pohjaveden riskinarvioinnissa*

Mallinnustuloksien perusteella havaittiin, että ennen jätealueen pystyeristyksen ja suotovesienkeräilyjärjestelmän käyttöönottoa päävirtaussuunta on ollut jätealueelta merelle päin kaikilla tarkastelluilla maaperän syvyksillä. Jätealueelta pohjaveteen suotautuva kuormitus on ollut huomattavasti mereen suotautuvaa kuormitusta vähäisempää. Myös tehdasalueella päävirtaussuunta on ollut merelle päin. Lisäksi tehdasalueen itäpuolelta Outokummuntien ja Hopeakivenlahdentien risteyksestä koilliseen on esiintynyt virtausta kohti harjumuodostumassa olevia pohjavesilammikoita syvyydellä 0-10 m ja erityisesti 25 metristä kalliopintaan ulottuvassa vyöhykkeessä. Harjumuodostuman vedenjakaja on sijainnut Outokummuntien pohjoispuolella olevien pohjavesilammikoiden läheisyydessä. (Saastamoinen & van den Dool 2008.) Tämä on huomattavasti pohjoisempaa mitä aikaisempiin maaperätietoihin pohjautuvassa Geobotnia Oy:n laatimassa Patamäen pohjavesialueen virtausmallinnuksessa (Luoma & Nuutinen 2006) on arvioitu. Mallinnustarkastelussa ei havaittu jätealueelta virtausta harjumuodostuman suuntaan, joten teollisuusalueen ympäristöön on voinut kulkeutua vain ilmaperäistä kuormitusta, suotovesikuormitusta tehdas- ja jätealueelta entisen Outokummun vedenottamon toiminnan aikaan sekä kuormitusta pinta- ja pintakerrosvaluntana tehdasalueelta ennen sadevesien keräilyperustamista ja ojien kautta kulkeutuneista suotovesistä. (Saastamoinen & van den Dool 2008.)

Nykyisin jätealueen pystyeristyksen ja suotovesien keräilyjärjestelmän perustamisen jälkeen pohjavesi virtaa jätealueen ympäristöstä jätealueelle päin, eikä jätealueelta mallinnustarkastelun perusteella suotaudu enää metalleja pohjaveteen tai mereen. Pohjaveteen voi liueta metalleja ainoastaan jätealueelta ympäristön maaperään aikaisemmin kulkeutuneesta ja sitoutuneesta kuormituksesta. Tehdasalueella pohjaveden päävirtaussuunta on edelleen merelle päin, minkä vuoksi tehdasalueen maaperästä voi suotautua metalleja mereen. Tehdasalueen pohjoispuolella esiintyy virtausta jätealueen suuntaan. Muualta Ykspihlajan suurteollisuusalueelta pohjavesi virtaa

pääasiassa merelle päin. Kokkolan jätevedenpuhdistamon alueella päävirtaussuunta on luoteeseen merelle päin. Lisäksi alueen lounasosasta tapahtuu virtausta jätealueen suuntaan. Tehdasalueen itäpuolelta Outokummuntien ja Hopeakivenlahdentien risteyksestä koilliseen esiintyy virtausta kohti harjumuodostumassa olevia pohjavesilammikoita syvyydellä 0-10 m ja erityisesti 25 metristä kalliopintaan ulottuvassa vyöhykkeessä. Vedenjakajan sijainti harjumuodostumassa on siirtynyt noin 300 metriä aiemmasta sijainnista pohjoiseen pohjavesilammikoiden pohjoisosaan, mikä johtuu Patamäen pohjavedenottamon pumppausmäärien kasvusta. Vedenjakajan pohjoispuolella pohjaveden virtaus suuntautuu pohjoiseen kohti merta ja eteläpuolella kohti Patamäen vedenottamoita. Mallinnustarkastelun perusteella Patamäen pohjavesialueelle ei kulkeudu metallipitoisia suotovesiä Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n teollisuusalueelta. Pohjavesialueella pohjaveteen voi liueta metalleja maaperän vanhasta ilmaperäisestä (kertymät pintamaassa), maa-aineksen voimistuvan rapautumisen kautta ja metallipitoisten pintavesien sekoittuessa pohjavesilammikoihin. Mallintamistulosten mukaan teollisuusalueelta pilaantuneiden vesien kulkeutuminen harjumuodostumaan voi lisääntyä, mikäli harjumuodostuman länsi-itäsuuntainen vedenjakaja siirtyy pohjoiseen pohjavesipumppauksen tehostuessa.

### *Tulosten epävarmuuden arviointi*

Mallinnustuloksiin aiheuttaa epävarmuutta se, että mallissa ei ole huomioitu kallioperän rikkonaisuuden vaikutusta suotovesien kulkeutumiseen. Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n teollisuusalueella ja sen lähiympäristössä tehtyjen seismisten luotausten ja kallioperän kairausten mukaan kallioperässä on rikkonaisuutta (Luoma & Nuutinen 2000; Ihalainen 1999; Paalijärvi & Valjus 2008; Paalijärvi 2007), joka saattaisi vaikuttaa pohjaveden virtaussuuntiin. Lisäksi maaperän rakennetieto tehdasalueen länsiosassa ja mallinnusalueen lounaisosassa ei ole yhtä tarkkaa kuin muualla mallinnusalueella. Tämä saattaa aiheuttaa epävarmuutta pohjaveden virtaussuunnissa Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n tehdasalueella sekä Ykspihlajan teollisuusalueen lounaisosassa. Mallinnuksessa ei ole myöskään huomioitu sääolosuhteiden vuodenaikaisvaihtelun vaikutusta pohjaveden virtaussuuntiin. On mahdollista, että virtaussuunnat eroavat vakiotilanteen virtaussuunnista mm. kevätvalunnan aikaan. (Saastamoinen & van den Dool 2008.)

## **36.3. Johtopäätökset**

Patamäen pohjavesialueen pohjoisosan pohjaveden laatuun vaikuttavat alueen luontaisesti korkeat metallipitoisuudet, meren läheisyys (mm. Cl, F, SO<sub>4</sub>, Na, Ca), maannoksen nuori ikä ja sen heikko pidätyskyky sekä pintamaan voimistunut kiillerapautuminen. Rapautumisen voimistuminen ja maannoksen heikko pidätyskyky heijastuu pohjaveteen lisäten sen pii-, kalium-, magnesium-, rauta- ja osin myös alumiinipitoisuuksia. Pintavesien sekoittuminen pohjaveteen puolestaan nostaa siinä liunneen orgaanisen aineksen määrää, mikä selittää pohjaveden vähähappisuuden ja osittain pelkistävän tilan sekä suuret mangaanin ja raudan pitoisuudet. Muista metalleista pohjaveden laatua heikentää sinkki, koboltti ja varsinkin nikkeli, jonka pitoisuus ylittää talousveden nikkelille suositetun raja-arvon.

Vedenlaatuaineistot ja mallinnustarkastelut osoittavat, ettei Boliden Kokkola Oy:n ja OMG Kokkola Chemicals Oy:n tehdas- ja jätealueelta kulkeudu pilaantuneita vesiä Patamäen pohjavesialueelle. Jätealueen ympäristössä pohjaveden virtaussuunnat ohjautuvat hallitusti jätealueelle päin. Tehdasalueella pohjavesi virtaa merelle päin. Tehdasalueen pohjoispuolelta esiintyy virtausta myös jätealueelle.

Patamäen pohjavesialueen pohjoisosan vedenlaadun seuranta tutkimukset ovat nykyisellään keskittyneet lähinnä sinkin pitoisuuksien tarkkailuun Ykspihlajan suurteollisuusalueelta. Olisi suositeltavaa tarkkailla säännöllisesti sinkin, koboltin ja nikkelin, mutta aika-ajoin myös raudan, mangaanin, kaliumin, piin ja alumiinin pitoisuuksia Patamäen pohjavesialueen pohjoisosasta ja vedenottamon läheisyydestä, jotta pohjaveden tilasta saataisiin kattava kuva. Tähän liittyen suositeltavaa on seurata myös pohjaveden happipitoisuutta ja hapetus-pelkistyspotentiaalia yhdessä DOC-pitoisuuden kanssa. Alueen maankäytön muutoksia suunnitellessa tulisi ottaa huomioon, että maankäytön muutokset, esimerkiksi pohjaveden pinnan alentaminen ja virtaussuuntien muutokset tai kaivutyöt saattavat aiheuttaa metallien liukenemista pohjaveteen. Myös Patamäen pohjavedenottamon pumppausmäärän kasvattaminen saattaisi lisätä metallien kulkeutumista pohjavesialueelle ja liukenemista pohjaveteen, sillä se siirtäisi harjumuodostuman vedenjakajaa useita satoja metrejä pohjoiseen ja laajentaisi pohjavesialueen vaikutusalueen lähemmäs teollisuusalueita. Lisäksi pumppausmäärän kasvattaminen saattaisi vaikuttaa maaperän geokemiaan ja alkuaineiden liukoisuuteen.



## 36.4. Liitteet

### Liite 1 (1/4)

**Taulukko 36.2.** Pohjaveden riskinarvioinnissa käytetyt pohjaveden taustapitoisuudet Suomessa (Lahermo ym. 2002), pohjaveden laatuvaatimukset (461/2000) sekä pohjaveden hyvän kemiallisen tilan raja-arvot (Gustafsson 2008).

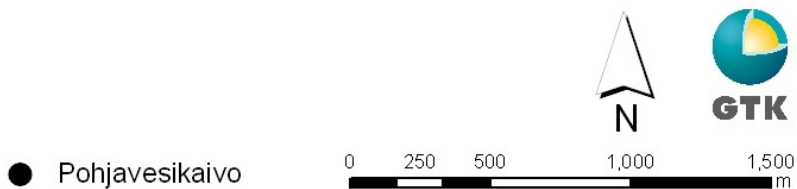
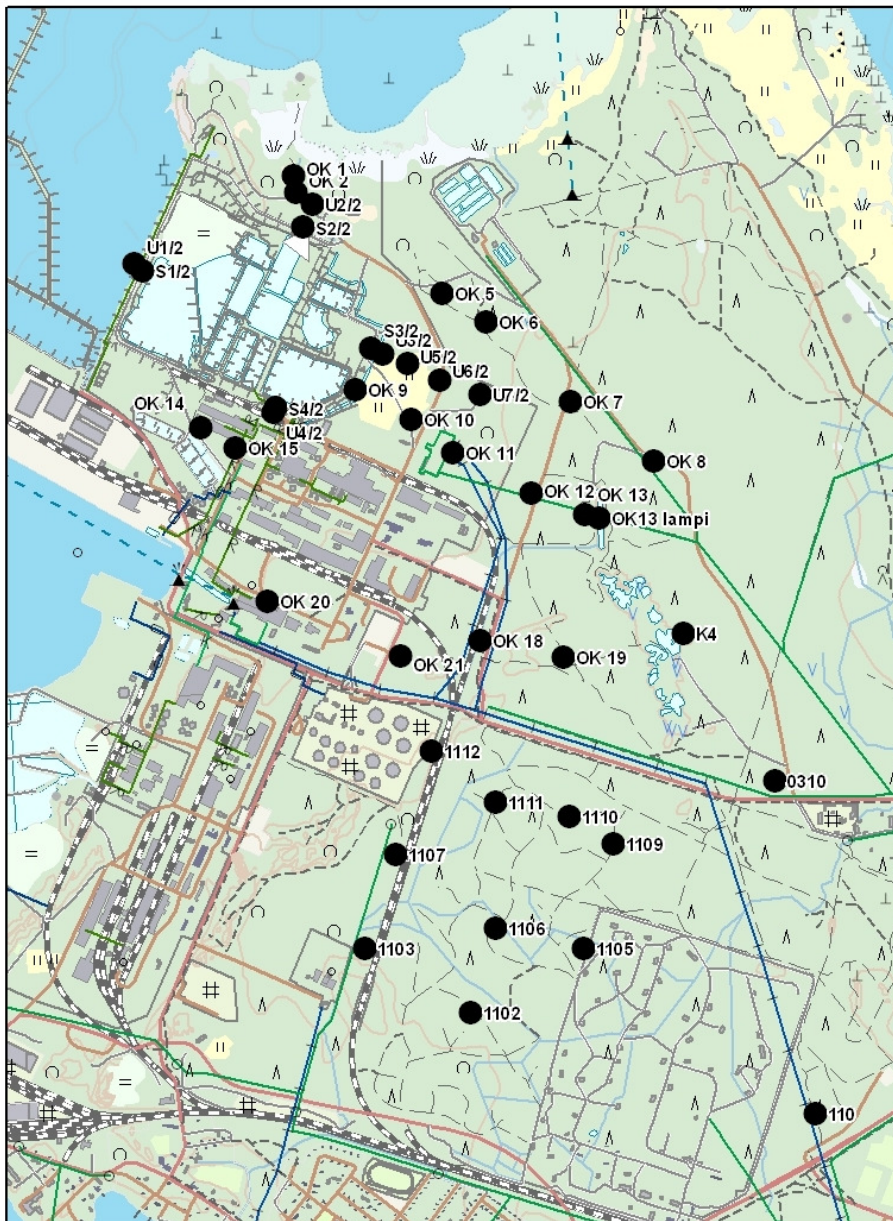
Aine	Yksikkö	Mediaani	Tausta-pitoisuudet		Talousveden laatuvaatimukset	Pohjaveden hyvän kemiall. tilan raja-arvot
			Keskiarvo	SD		
pH		6.4	6.46	0.532		
EC	mS/m	12.5	16.4	13.5		
Zn	µg/l	10.4	44.2	144		60
Ni	µg/l	0.84	3.29	14.2	20	10
Pb	µg/l	0.04	0.246	0.848	10	5
Cd	µg/l	<0.02	0.0436	0.0873	5	0.4
Co	µg/l	0.09	0.766	4.85		2
Cu	µg/l	2.49	14.1	33.3	2000	20
As	µg/l	0.14	0.353	1	10	5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	10.4	14.6	20.9	250	150
Cl <sup>-</sup>	mg/l	4.46	8.6	12.9	250	25
S	mg/l	3.36	4.972	6.86		
Fe	mg/l	<0.03			0.2	

**Taulukko 36.3.** Eri pitoisuustasoja vastaavat metallipitoisuudet (µg/l). Pitoisuustasot on valittu pohjaveden laatuvaatimuksien ja hyvän kemiallisen tilan raja-arvojen sekä alueen pohjavesien metallipitoisuuksien kvartiiliarvojen perusteella.

Pitoisuus	Pb (µg/l)	Ni (µg/l)	Cd (µg/l)	Co (µg/l)	Zn (µg/l)	Cu (µg/l)	As (µg/l)
Taso 1	< 0.5	< 10	< 0.4	< 2	< 60	< 13	< 0.5
Taso 2	0.5 - 5	10 - 20	0.4 - 5	2 - 200	60 - 2000	13 - 20	0.5 - 5
Taso 3	5.1 - 10	21 - 250	5.1 - 50	210 - 5000	2100 - 150000	21 - 50	5.1 - 10
Taso 4	11 - 50	250 - 2500	51 - 500	5100 - 10000	151000 - 500000	51 - 500	11 - 50
Taso 5	> 50	> 2500	> 500	> 10000	> 500000	> 500	> 50

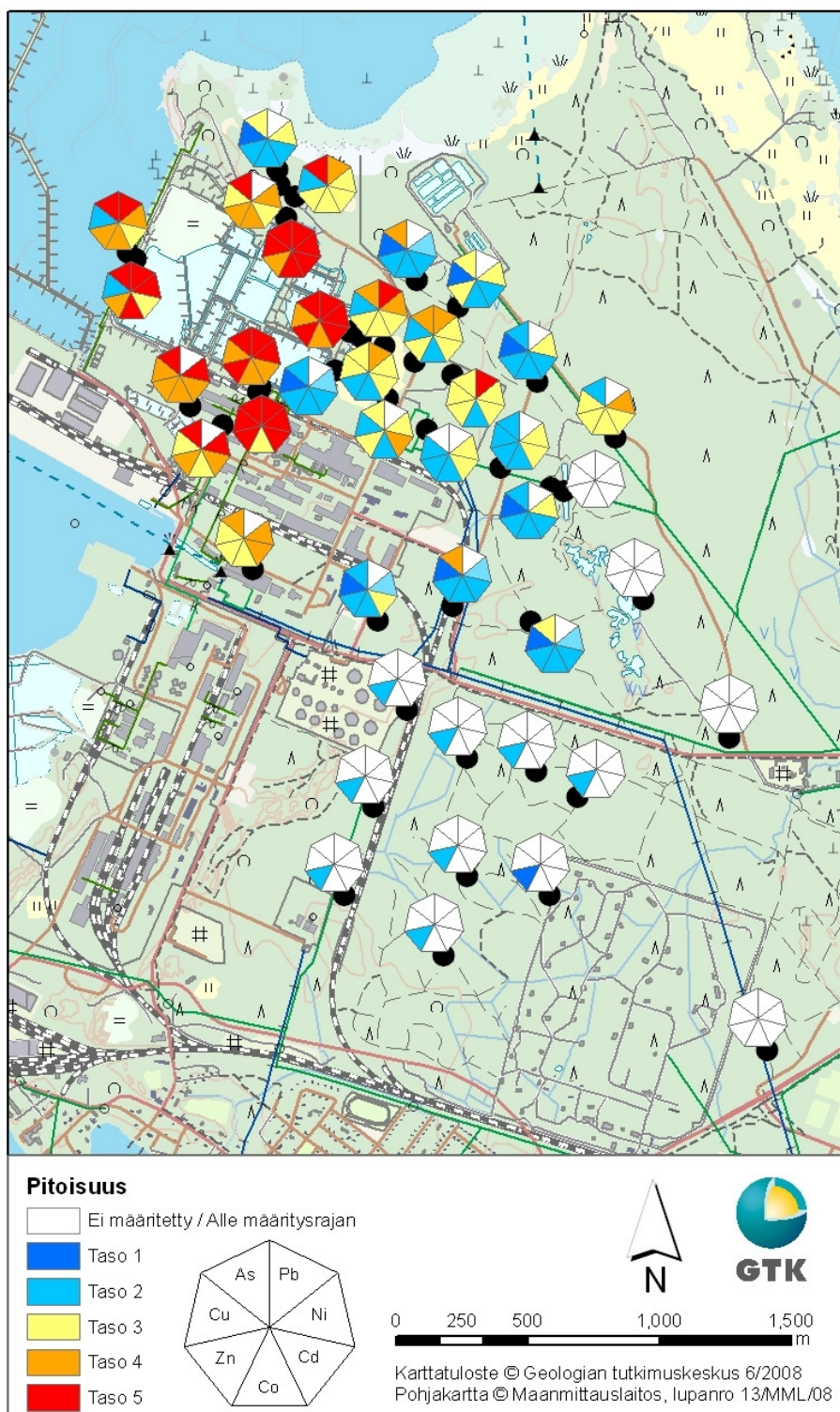
## Liite 1 (2/4)

### Pohjavesikaivot, joista on mitattu metallipitoisuuksia vuosien 2001-2007 aikana



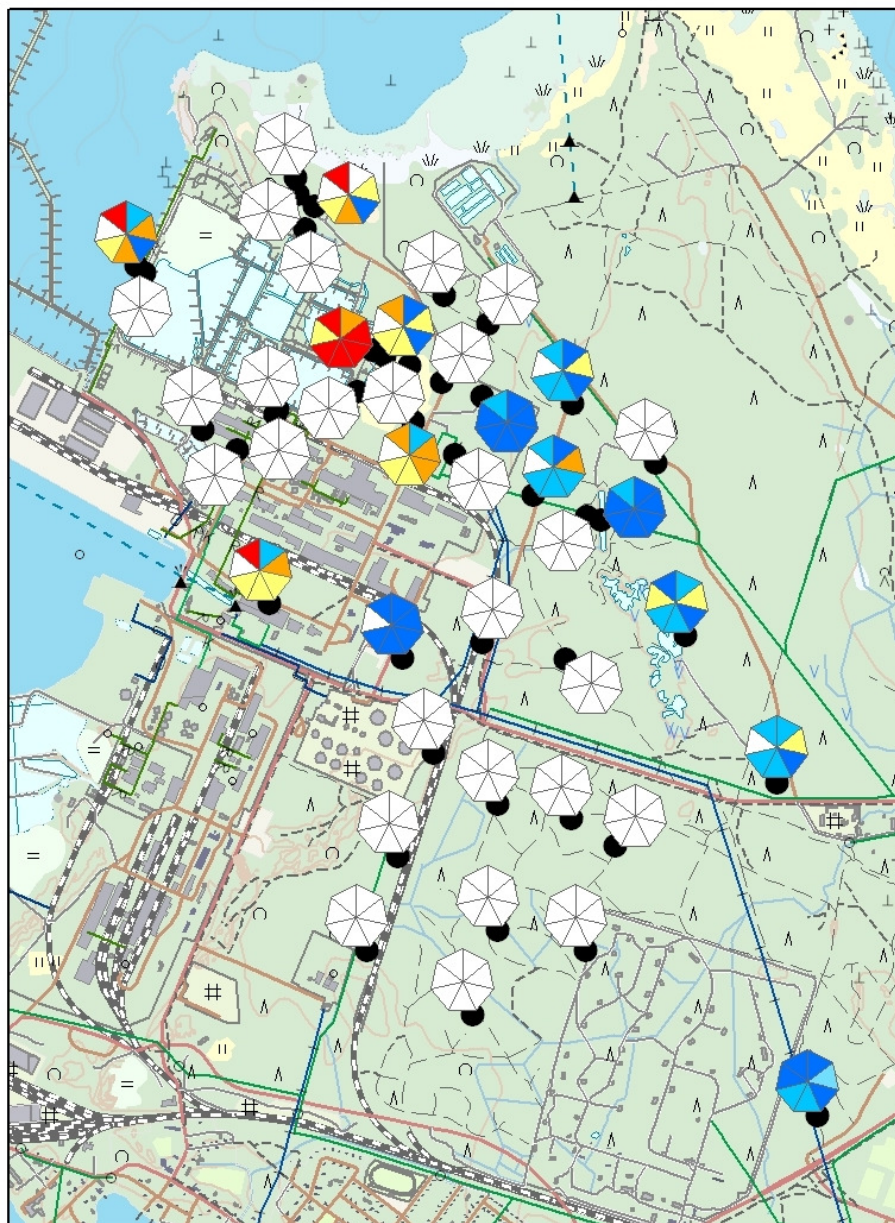
Karttatuloste © Geologian tutkimuskeskus 6/2008  
 Pohjakartta © Maanmittauslaitos, lupanro 13/MML/08

### Pohjavesikaivojen keskimääräiset metallipitoisuudet vuosien 2001-2007 aikana



- ) Metallipitoisuuksien tasot on esitetty liitteen 1 (1/4) taulukossa 36.3.

### Pohjavesikaivojen metallipitoisuudet syyskuussa 2007 (GTK)



#### Pitoisuus

□ Ei määritetty / Alle määrittysrajan

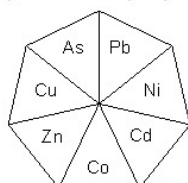
■ Taso 1

■ Taso 2

■ Taso 3

■ Taso 4

■ Taso 5

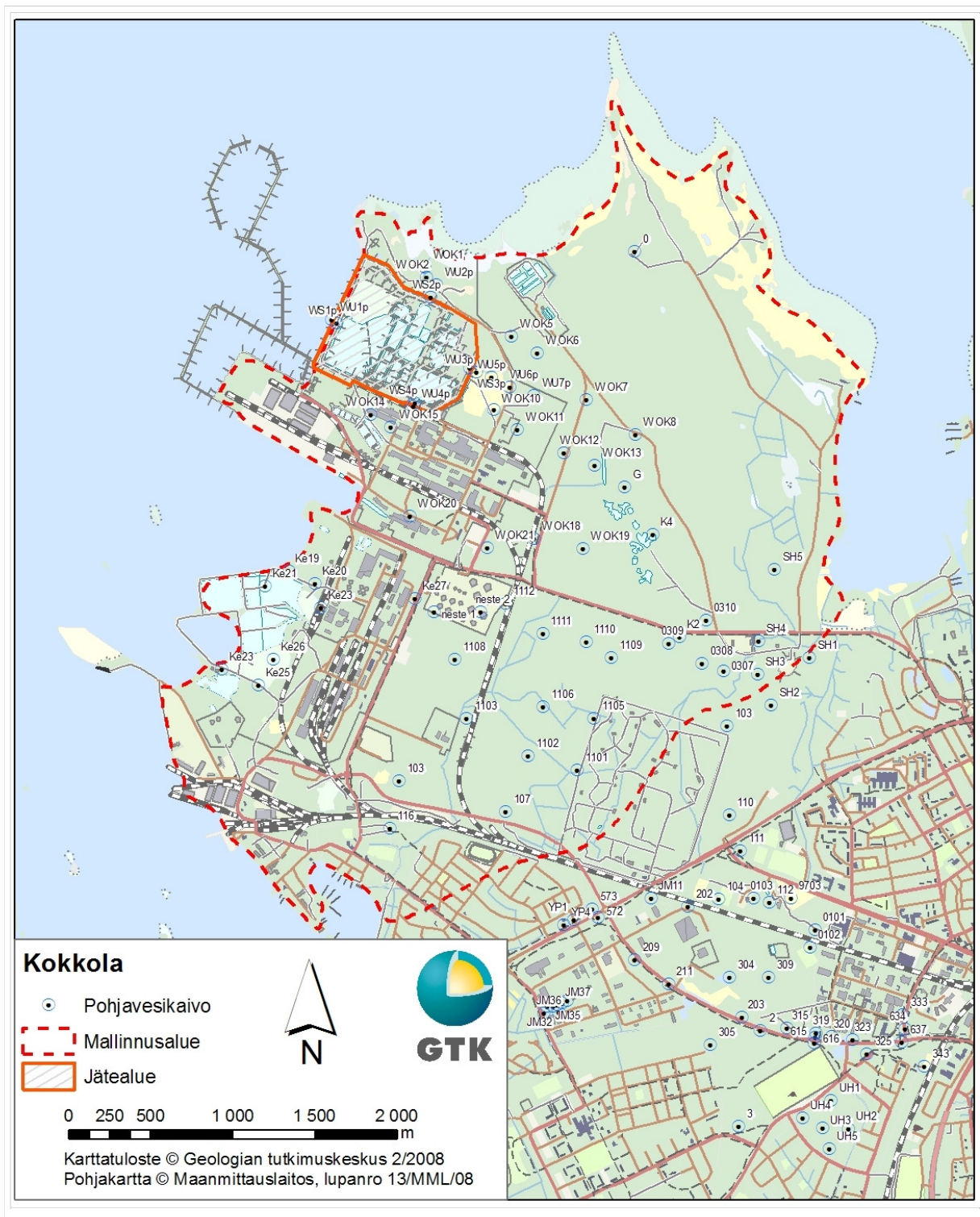


0 250 500 1,000 1,500  
m

Karttatuloste © Geologian tutkimuskeskus 6/2008  
Pohjakartta © Maanmittauslaitos, lupanro 13/MML/08

- ) Metallipitoisuuksien tasot on esitetty liitteen 1 (1/4) taulukossa 36.3.

## Liite 2



## Kirjallisuus

Adriano, D. C. 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag. New York. 533 s.

Amiard M.M Palmer D., (1976). Etude expérimentale de la toxicité algue de sets de cobalt, d'antimoine, de strontium et d'argent chez quelques crustacés et leurs larves et chez quelques têtéostéens. Rev. Intern. Océanogr. Méd. Tome 43: 79-95.

Airaksinen, J.U. 1978. Maa- ja pohjavesihydrologia. Kirjapaino Osakeyhtiö Kaleva, Oulu. 248 s.

Allen, H.E., & Hansen, D.J., 1996. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. Water Environ. Res. 68, 42–54.

Biesinger K. E. and Christensen G.M. (1972). Effects of various metals on survival, growth, reproduction, and metabolism of *Daphnia magna*. J. Fish Res. Board Can. 29. (12):1691-1700.

BirdLife International, 2007. BirdLife's online World Bird Database: the site for bird conservation. Version 2.1. Cambridge, UK: BirdLife International. Available: <http://www.birdlife.org>

Boliden Kokkola Oy 2005. Sinkkiä Kokkolasta – vastuullisesti ja turvallisesti. Yhteiskuntavastuun raportti 2005, Boliden Kokkola Oy, New Boliden, 40 s.

Dave, G., and R. Xiu. 1991. Toxicity of Mercury, Copper, Nickel, Lead, and Cobalt to Embryos and Larvae of Zebrafish, *Brachydanio rerio*. Arch.Environ.Contam.Toxicol. 21:126-134.

De Haan, S. et al. (1985) Acceptable Levels of Heavy Metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in Soils, Depending on Their Clay and Humus Content and Cation-Exchange Capacity Rapport nr. 9-85, Instituut voor Bodemvruchtbaarheid (Institute for Soil Fertility), Haren, The Netherlands

De Jong L. (1965). Tolerance of *Chlorella vulgaris* for Metallic and Non-Metallic Ions. Antonie Leeuwenhoek 31:301-313.

De Schamphelaere KAC, Lofts S, Janssen CR. 2005. Bioavailability models for predicting acute and chronic toxicity of zinc to algae, daphnids and fish in natural surface waters. Environmental Toxicology and Chemistry 24: 1190-1197.

De Schamphelaere, K.A.C., D.G. Heijerick and C.R. Janssen (2003) Development and Validation of Biotic Ligand Models for Predicting Chronic Zinc Toxicity to Fish, Daphnids and Algae (Final report of ILZRO project ZEH-WA-1) Laboratory of Environmental Toxicology and Aquatic Ecology, Ghent University, Belgium (Sponsor: International Lead and Zinc Research Organization, ILZRO, United States)

Doelman, P. and L. Haanstra (1986) Short- and long-term effects of heavy metals on urease activity in soils Biol. Fert. Soils 2, 213-218

Dorgelo J., Meester H. and V. Velzen C. (1995) Effects of diet and heavy metals on growth rate and fertility in the deposit-feeding snail *Potamopyrgus jenkinsi* (Smith) (Gastropoda: Hydrobiidae) Hydrobiologia 316, 199-210

Ecological Planning and Toxicology Incorporated. (2000). Plant Toxicity Testing to Support

Development of Ecological Soil Screening Levels. Subcontract Agreement No.SC-IDIQ-1999142-29, Conducted for TN & Assoc.Inc., Ecol.Plan.and Toxicol.Inc., Corvallis, OR :53 p.

ECO-SSL 2005. Appendix 6-1 Mammalian Toxicity Data Extracted for Wildlife Toxicity Reference Value (TRV) Copper.

ECO-SSL 2005. Appendix 5-1 Avian Toxicity Data Extracted and Reviewed for Wildlife Toxicity Reference Value (TRV) - Cobalt.

Ecotox-tietokanta: [http://cfpub.epa.gov/ecotox/advanced\\_query.htm](http://cfpub.epa.gov/ecotox/advanced_query.htm) [9]  
([http://cfpub.epa.gov/ecotox/advanced\\_query.htm](http://cfpub.epa.gov/ecotox/advanced_query.htm))

Enserink, E.L. et al. (1991) Combined effects of metals: an ecotoxicological evaluation Water Res. 25, 679-687.

EU Zn RAR (2006). Risk Assessment for Zinc Metal Environment. CAS-No.: 7440-66-6, EINECS-No. 231-175-3. Final Draft of February 2006

Gustafsson, J. Pohjaveden kemiallisen hyvän tilan raja-arvojen määrittämisestä. Suomen ympäristökeskus. Powerpoint-esitys. Soili-seminaari, 7.-8.5.2008.

Heijerick DG, De Schamphelaere KAC, Janssen CR. 2003. Application of biotic ligand models for predicting zinc toxicity in European surface waters. Final report ZEH-WA-02. March 7th, 2003. Reserach report for the International Lead Zinc Research Organization (ILZRO), 2525 Meridian Pkwy, Suite 100, Durham, NC 27713, USA

Humaloja, I. 2007. Sinkkiä Kokkolasta jo 37 vuotta [online]. Kuumasinkitys 1/2007, 10-11 [10] ([http://www.kuumasinkitys.fi/kuumasinkityslehti\\_1\\_2007.pdf](http://www.kuumasinkitys.fi/kuumasinkityslehti_1_2007.pdf)) Hartenstein R., Neuhauser E., Narahara A. (1981). Effects of Heavy Metal and Other Elemental Additives to Activated Sludge on Growth of *Eisenia foetida*. J.Environ.Qual. 10(3):372-376.

Ihalainen, M. Geobotnia Oy. Outokumpu Oy, Kokkolan tehtaat. Kalliotutkimus, seisminen luotaus. Tutkimusraportti. Työ 2937 (224). 9.12.1999. Suomen Malmi Oy. 4 s. + liitt. 7.

ISO 11268-1, 1998. Soil quality - Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*). Part 1: Determination of acute toxicity using artificial soil substrate. ISO The International Organization for Standardization, Genève.

ISO 11268-2, 1998. Soil quality - Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*). Part 2: Determination of effects on reproduction. ISO - The International Organization for Standardization, Genève.

Jenner, H.A. and J.P.M. Janssen-Mommen (1993) Duckweed Lemna minor as a tool for testing toxicity of coal residues and polluted sediments Arch. Environ. Contam. Toxicol. 25, 3-11

Kalliolinna M., Aaltonen E-K. 2003. Kokkolan edustan merialueen tilan muutosten arviointi 1970-luvulta 2000-luvun alkuun. Pohjanmaan vesiensuojeluyhdistys ry. Pietarsaari. 81 s.

Kalliolinna (2005) Kokkolan edustan merialueen sedimenttinäytteet vuonna 2005

Kanckos M.2003. Ykspihlajan teollisuusalueen ympäristön luontoselvitys. pohjanmaan vesiensuojeluyhdistys ry.

- Kilpailuvirasto 2000. [11]  
(<http://www.kilpailuvirasto.fi/cgi-bin/suomi.cgi?sivu=ratk/r-2000-81-0147>)
- Kokkola.fi [12] ([http://www.kokkola.fi/ymparisto\\_ja\\_luonto/](http://www.kokkola.fi/ymparisto_ja_luonto/))
- Kokkolan kaupunki, 2001. Kokkolan ympäristön tila 2000. Kokkolan kaupunki, ympäristöpalvelut. 32 s.
- Kokkolan Suurteollisuusalueen yritykset 2005. Kokkolan Suurteollisuusalue. Turvallisuustiedote kokkolalaisille [online]. Baltic Tank Oy, Boliden Kokkola Oy, Fortum Power and Heat Oy, Kemfine Oy, Kemira Oyj, Kemira Growhow Oyj, Keski-Pohjanmaan ja Pietarsaaren alueen pelastuslaitos, Kokkolan satamalaitos, Kokkolan Voima Oy, Neste Oil Oyj, Nordkalk Oyj Abp, OMG Kokkola Chemicals Oy, Onepoint Oy, Oy Polargas Ab, Tetra Chemicals Europe Oy, VR Cargo [13] ([http://pelastus.kokkola.fi/turvatietao\\_tiedostot/lopullinen\\_FIN.pdf](http://pelastus.kokkola.fi/turvatietao_tiedostot/lopullinen_FIN.pdf))
- Kokkolan ympäristön tila 2000. 2001. Kokkolan kaupunki, ympäristöpalvelut. 32 s.
- Kraak, M.H.S. et al. (1994) Chronic ecotoxicity of Zn and Pb to the zebra mussel *Dreissena polymorpha* Aquat. Toxicol. 30, 77-89
- Kurppa, R. O. 1964. Outokumpu Oy, Pyhäsalmen kaivos. Yleiskatsaus. Vuorimiesyhdistys – Bergsmannaföreningen r.y. Vuoriteollisuus – Bergshanteringen, N:o 1 1964, 18-21.
- Lahermo, P., Tarvainen, T., Hatakka, T., Backman, B., Juntunen, R., Kortelainen, N., Lakomaa, T., Nikkarinen, M., Vesterbacka, P., Väisänen, U. & Suomela, P. 2002. Tuhat kaivoa - Suomen kaivovesien fysikaalis-kemiallinen laatu vuonna 1999. Tutkimusraportti 155. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. 92 s. ISBN 951-690-842-X, ISSN 07 81-4240.
- Lahermo, P., Ilmasti, M., Juntunen, R. & Taka, M. 1990. Suomen Geokemian Atlas, osa 1. Suomen pohjavesien hydrogeokemiallinen kartoitus. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. 66 s. ISBN 951-690-356-8.
- Lehtinen K., Sarkkula J., Virtanen M. 1988. Virtausmittaukset Kokkolan merialueella vuonna 1987 ja virtaus- ja vedenlaatumalli Venlan sovellus Kokkolan merialueelle. Tutkimusraportti. Vesi- ja ympäristöhallitus. 36 s.
- Lintinen, P. 1995. Origin and physical characteristics of till fines in Finland. Geological Survey of Finland. Bulletin 379, Geological Survey of Finland, Espoo, 83 p. + 2 app.
- Lukkari T., Taavitsainen M., Väisänen A., Haimi J. 2004. Effects of heavy metals on earthworms along contamination gradients in organic rich soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 59: 340-348.
- Luoma, R. & Nuutilainen, O. 2007. Boliden Kokkola Oy, Selvitys jätealueella toteutetun pystyeristysratkaisun valintaperusteista ja rakenteesta sekä sen vaikutuksesta suotovesisuhteisiin ja ympäristöpäästöihin. Raportti, työ nro: 10314. 14.5.2007. Geobotnia Oy. 17 s. + liitt. 4.
- Luoma, R. & Nuutilainen, O. 2006. Senaatti-kiinteistöt ja Kokkolan kaupunki. Patamäen pohjavesialueen virtausmallinnus ja puolustusvoimien varikkoalueen rakentamisen pohjavesivaikutusten arviointi, Kokkola. Alustava raportti. Työ n:o 10060, 23.1.2006. Geobotnia Oy. 17 s. + liitt. 15.



Luoma, R. & Nuutilainen, O. 2003. Outokumpu Zinc Oy, Teollisuuskiinteistön maaperän pilaantuneisuuden tutkiminen. Tutkimusraportti. Työ n:o 9500. 11.9.2003. Geobotnia Oy. 25 s. + liitt. 37.

Luoma, R. & Nuutilainen, O. 2000. Outokumpu Zinc Oy, Jätealueen kallioperäselvitys, Kokkola. Tutkimusraportti. Työ n:o 8617. 18.1.2000. Geobotnia Oy. 16 s. + liitt. 9.

Luo, Y., and D. Rimmer (1995) Zinc-copper interaction affecting plant growth on a metal-contaminated soil Environ. Pollut., 88, 79-83

Nagpal, N. K. 2004. Technical report, water quality guidelines for cobalt [electronic resource].

Neuhauser E., Meyer J., Malecki M., and Thomas J. (1984). Dietary cobalt supplements and the growth and reproduction of the earthworm *Eisenia foetida*. Soil. Biol. Biochem. 16: 521-525.

Nerín, C., Casado, J. & Cacho, J. 1990. Mineral speciation of copper and zinc in flying ash from thermal power plant. Fresenius J. Anal. Chem. 337, 359-361.

Niskanen, I., Polojärvi, K., Witick, A., Haahla, A. & Laitakari, V. 2003. Kokkolan seudun ilmanlaadun bioindikaattoritutkimus vuonna 2002. Abstract: A bioindicator study on the effects of air pollution at the Kokkola District in 2002. Ympäristöntutkimuskeskuksen tiedonantoja – Reports of the Institute for Environmental Research 156. Kopijyvä Oy, Jyväskylä, 111 s. ISBN 951-39-1583-2.

Paalijärvi, M. & Valjus, T. 2008. Kokkolan kaupunki. Patamäen pohjavesialueen geologisen rakenteen selvitys, I-vaihe (2007-2008). Tutkimusraportti 5.5.2008. Geologian tutkimuskeskus. 25 s. + 97 liites.

Paalijärvi, M. 2007. Boliden Kokkola Oy. Boliden Kokkola Oy:n havaintoputkiasennuksen ja jaroittikairaukset 12.-26.10.2007. Työselustus. 28.12.2007. Geologian tutkimuskeskus, Länsi-Suomen yksikkö. 2 s. + liitt. 4.

Perämeri Life. Perämeren toimintasuunnitelma. [14]  
([http://www.ymparisto.fi/perameri/html/fin/bv\\_fi\\_osa1\\_050211\\_low.pdf](http://www.ymparisto.fi/perameri/html/fin/bv_fi_osa1_050211_low.pdf))

Pohjolan voima. 2001. Kokkolan merituulivoimalaitos. Vaikutukset merialueen tilaan ja kalastoon. Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy. 33 s. [15]  
(<http://www.pvo.fi/File/be3ab68f-385e-43f5-b4cf-7cefda5b1f5f/Kokkolan+edustan+merituulivoimal>)

Pöyry Environment Oy. 2007. Kokkolan Vesi, Kokkolan jätevedenpuhdistamo, rakennettavuusselvitys. Raportti nro: 9M407021, 14.5.2007. Pöyry Environment Oy. 13 s. + liitt. 8.

Patterson, W.A.III, and J.J. Olson (1981). Effects of Heavy Metals on Radicle Growth of Selected Woody Species Germinated on Filter Paper, Mineral and Organic Soil Substrates. Can.J.For.Res. 13:233-238.

Paulauskis, J.D. and R.W. Winner (1988) Effects of water hardness and humic acid on zinc toxicity to *Daphnia magna* Straus Aquat. Toxicol. 12, 273-290

Posthuma, L., C.A.M. van Gestel, C.E. Smit, D.J. Bakker and J.W. Vonk (1998) Validation of toxicity data and risk limits for soil: final report RIVM report No. 607505004, National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, The Netherlands

- Rassi, P. 2000: Lintujemme uusi uhanalaisuustarkastelu (Summary: The new list of threatened species in Finland). – *Linnut* 35 (2): 6–13.
- Reinikainen J. 2007, Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittäminen. Suomen ympäristö 23. p. 164.)
- Rytioja A, 2002. Sinkin suoraliuotuksen ympäristövaikutukset -kursseja. Prosessimetallurgian laboratorio kurssi “47623A Metallurginen teollisuus ja ympäristö”. Oulun yliopisto.
- Saastamoinen, S. & van den Dool, G. 2008. Veden ja aineiden kulkeutumisen sekä geokemiallisten reaktioiden mallinnus osana ympäristöriskinarviointia (raporttiluonnos 18.6.2008). Geologian tutkimuskeskus. 23 s. + liitt. 9.
- Salminen, R.; Bogatyrev, I.; Chekushin, V.; Glavatskikh, S. P.; Gregorauskiene, V.; Niskavaara, H.; Selenok, L.; Tenhola, M.; Tomilina, O. 2003. Barents Ecogeochemistry - a large geochemical baseline study of heavy metals and other elements in surficial deposits, NW-Russia and Finland. In: Geological Survey of Finland, Current Research 2001-2002. Geological Survey of Finland. Special Paper 36. Espoo: Geological Survey of Finland, 45-52.
- Sample, B.E., Beauchamp, J.J., Efroymson, R.A. & Suter, II G.W. 1998b. Development and Validation of Bioaccumulation Models for Small Mammals. U.S. Department of Energy, Office of Environmental Management, Oak Ridge. ES/ER/TM-219.
- Sarret G., Balesdent J., Bouziri L., Garnier J. M., Marcus M. A., Geoffroy N., Panfili F. & Manceau A. 2004. Zn speciation in the organic horizon of a contaminated soil by micro X-ray fluorescence, micro and powder EXAFS spectroscopy and isotopic dilution [online]. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2792-2801 [16] (<http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/10/57/24/PDF/SARRET-EST2004.pdf>)
- Schlicker & Cox, 1968. Maternal dietary zinc and development: Zinc, iron, and copper content of the rat fetus. *Journal of Nutrition*, 92:245-252.
- Schultz E. 2008. Effects on earthworms, accumulation of metals to earthworms (julkaisematon)
- Sibley, P.K. et al. (1996) Predicting chronic toxicity of sediments spiked with zinc: an evaluation of the Acid-Volatile Sulfide model using a life-cycle test with the midge *Chironomus tentans* *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 2102-2112
- Spurgeon, D.J., and S.P. Hopkin (1996b) Effects of variations of the organic matter content and pH of soils on the availability and toxicity of zinc to earthworm *Eisenia fetida* *Pedobiologia*, 40, 80-96.
- Spurgeon, D. J., Svendsen, C., Rimmer, V. R., Hopkin, S. P. and Weeks, J. M. (2000) Relative sensitivity of life-cycle and biomarker responses in four earthworm species exposed to zinc. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19, 1800-1808.
- Stahl, J. L., J. L. Greger, and M. E. Cook. 1990. Breeding-hen and progeny performance when hens are fed excessive dietary zinc. *Poult. Sci.* 69: 259-263.
- STM 2000. 461/2000.
- Särkikoski, T. 1999. Tiedon liekki. Kuinka Outokumpu loi keksinnön ja teki siitä kulttuurin. Outokummun juhla-kirja, Outokumpu Oyj ja STH Julkaisuja nro. 1, Suomen Tekniikan Historia, Tekniikan historian seura ry, 304 s. ISBN 952-9507-06-2.

Sample B., Opresko D., SuterII. 1996. Toxicological Benchmarks for wildlife: 1996 Revision. ES/ER/TM-86/R3. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

Tammivuori, R. 2007. Boliden Kokkola Oy. Rikkihappotehtaan ympäristövaikutusten arviointiselostus, 29.11.2007. Raportti, työnro 82116466. Ramboll. 54 s.

Tanner, H. 1964. Outokumpu Oy, Kokkolan tehtaat. Vuorimiesyhdistys – Bergsmannaföreningen r.y. Vuoriteollisuus – Bergshanteringen, N:o 1 1964, 36-45.

Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio (2006)

van de Plassche. Polder M., Canton J. 1992. Maximum permissible concentrations for water, sediment and soil derived from toxicity data for nine trace metals. Report no 679101002. National Institute of Public Health and Environmental protection. Bilthoven, The Netherlands p.101.

Wong M.H. (1980) Toxic effects of cobalt and zinc to *Chlorella pyrenoidosa* in soft and hard water. *Microbios* 28: 19-25.

Ympäristöministeriö. 2004. Sedimentin ruoppaus- ja läjitysohje. Ympäristöopas 117. s. 121 [17] (<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=27093&lan=FI>)

Ympäristöministeriö 2005. Vesiympäristölle haitalliset ja vaaralliset aineet pintavesissä [online]. Ympäristöministeriön moniste 159, ympäristöministeriö, 202 s. [viitattu 29.1.2008]. Saatavilla [www-osoitteessa](http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=158969&lan=FI) [18] (<http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=158969&lan=FI>)

461/2000. Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. Annettu Helsingissä 19.5.2000.

## Osa 4: Pyhäsalmen osaraportti

## 37. Johdanto

Pyhäjärven Junttiselän äkillinen happamoituminen keväällä 2004 käynnisti tutkimukset happamoitumisen syistä. Geologian tutkimuskeskus, Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskus, Kuopion ja Oulun yliopistot ovat yhteistyössä tutkineet Junttiselän veden ja sedimenttien tilaa sekä happamoitumisen syitä vuosina 2005-2007 (Heikkinen & Väisänen 2007, Räisänen & Mäkinen 2007). Tutkimukset on rahoittanut GTK, Ympäristöministeriö sekä ERAC-projekteista Tekes-rahoitteinen FINMERAC-projekti ja EU-rahoitteinen menetelmäkehitysprojekti. FINMERAC-projektin rahoittamassa tutkimusosiossa on testattu ja kehitetty geokemiallisia fraktiointimenetelmiä, joita voidaan soveltaa järviveden ja -sedimentin metallien riskinarviointiin.

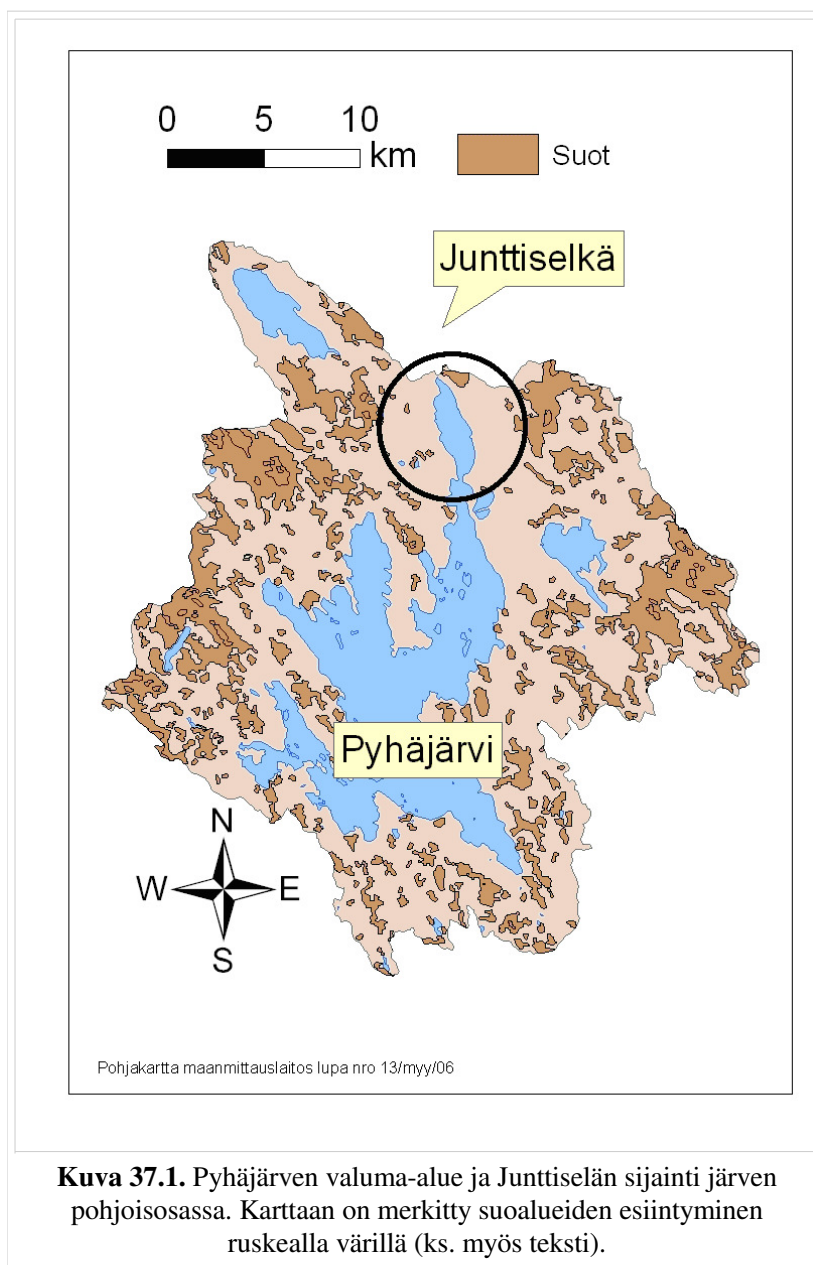
Pyhäjärven alueen vuoden keskilämpötila alueella on 2,0 °C ja sademäärä 629 - 700 mm vuodessa. Talvipäiviä (lämpötila < 0 °C) on vuosittain noin 200 (Drebs ym. 2002).

Junttiselkä on Pyhäjärven pohjoisosan erillinen selkä, jonka Tikkalansalmi erottaa muusta järvestä (Kuva 37.1.). Pyhäjärvestä vedet virtaavat Junttiselän kautta Pyhäjokeen. Järvi on säännöstely. Junttiselän pinta-ala on säännöstelyn alarajalla 4,8 km<sup>2</sup> ja ylärajalla 6,6 km<sup>2</sup>. Säännöstelyväli on keskimäärin 0,85 m/v. Junttiselän valuma-alueen pinta-ala on 122 km<sup>2</sup>. Junttiselkä on matala, veden keskisyvyyden ollessa 2-2,5 metriä vaihdellen veden pinnan korkeudesta. Junttiselässä on vain yksi syväne, jonka pinta-ala on 1,3 ha ja maksimisyvyys on noin 9 m.

Junttiselän valuma-alue on muodoiltaan melko tasaista ja alavat alueet ovat soistuneet (Kuva 37.1.). Pinta-alasta on suota 28 %. Valuma-alueen valtamalaji on moreeni, joka on tyypiltään hienoainemoreenia. Metallimalmipitoisen kallioperän vuoksi useiden happoliukoisten metallien pitoisuudet ovat luontaisesti korkeat moreenin hienoaineksessa ja valuma-alueen purosedimenteissä. (Räisänen & Mäkinen 2007)

Ihmistoiminta on Pyhäjärven valuma-alueella ollut aikojen saatossa hyvin monitahoista ja se on heijastunut järvisedimenttien koostumukseen eri tavoin. Varhaisina aikoina ihmistoiminta on ollut etupäässä maanmuokkausta, mikä on mahdollistanut mm. mineraaliaineksen kulkeutumisen vesistöön. Pyhäjärven ja myös Junttiselän veden pintaa laskettiin 1936, mikä on edesauttanut Junttiselän ennestäänkin matalan Junttiselän rehevöitymistä (Heikkinen & Väisänen 2007). Pyhäjärven säännöstely aloitettiin 1961.

Teollisen aikakauden alkaessa lisääntyi metallien kulkeutuminen vesistöihin koko maan alueella. Myös Pyhäjärven sedimentteihin alkoi kulkeutua metalleja asutuksen laajetessa, maankäytön lisääntyessä ja varsinkin kaivostoiminnan alkamisen jälkeen. Pyhäsalmen sinkki-kupari-pyriittikaivos käynnistyi vuonna 1962. Junttiselän valuma-alueella toimi vuosina 1990-2000 Mullikkorämeen sinkki-kupari-lyijykaivos. Vastaavana ajankohtana maanmuokkaus ja metsä- ja suomaiden ojitus lisääntyi, mikä omalta osaltaan lisäsi luontaista, maaperästä lähtöisin olevaa metallikuormitusta. Teollistumisen kasvun myötä myös asutus laajeni ja yhdyskuntapäätöt lisääntyivät. Näillä kaikilla seikoilla on merkitystä vesistöhistorian ja vesistön tilan muutoksiin.



Tämän erillistutkimuksen tavoitteena on selvittää Junttselän veden happamoitumisen syitä ja siihen vaikuttavia tekijöitä. Keskeisenä on tarkastella happamoitumisen ja metallikuormituksen välistä yhteyttä sekä metallien liukoisuusriskiä vuoden aikojen mukaan vuosien 2005 ja 2007 aikana. Tässä yhteydessä sovelletaan geokemiallisia fraktiointimenetelmiä metallien vesiliukoisuuden (vedessä) tai helppoliukoisuuden (sedimentissä) määrittämiseen, joiden oletetaan kuvaavan metallien biosaatavuutta ja siihen liittyvää toksisuusriskiä. Aiempien Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskuksen seurantatulosten mukaan kalojen metallipitoisuudet ovat olleet pieniä, selvästi alle EU:n hyväksymien enimmäispitoisuuksien (Pohjois-Suomen Ympäristölupavirasto 2007). Voidaan kuitenkin olettaa, että veden happamoituminen lisää veteen liukenevien metallien määrää ja tehostaa metallien toksisuutta vesieliöstölle (Cameron ym. 1998, Heijerick ym. 2002). Tähän liittyen tutkimuksessa tarkastellaan erikseen happamoitumisen riskitekijöitä ja miten ne kytkeytyvät liukoisien sinkin ja muiden metallien ekotoksikologiseen riskinarviointiin.

## 38. Ongelman kuvaus

Junttiselän suurimmat kuormittajat ovat Pyhäsalmen kaivos ja Pyhjärven kaupungin jäteveden puhdistamo. Kaivoksen puhdistetut jätevedet lasketaan avo-ojaa, Tiukupuroa pitkin Junttiselän eteläosaan, Tikkalansalmen itäpuolelle. Pyhjärven kaupungin jätevesipuhdistamon vedet johdetaan putkea pitkin Junttisyvään järven pohjoisosaan (Taulukko 38.1.). Näiden lisäksi hajakuormitusta tulee Parkkima- ja Särkijokien valuma-alueiden metsä- ja maatalousmaiden ojista. Särkijoen valuma-alueella on suljettu Mullikkorämeen sinkki-kupari-lyijykaivos. Kaivosalue on jälkihoidettu.

**Taulukko 38.1.** Pyhjärven kaupungin jätevesipuhdistamon, Mullikkorämeen suljetun kaivoksen ja pyhäsalmen kaivoksen yhteenlaskettu kuormitus Junttiselkään taulukossa mainittuina vuosina.

		Nykyinen Jätesipuhdistamo	Mullikkoräme 1990-2000	Pyhäsalmen kaivos 1964-1994	Yhteensä (m <sup>3</sup> tai kg)
<b>Jätevesimäärä</b>	m <sup>3</sup>	3 800 000	6 700 000	240 000 000	250 500 000
<b>Kiintoaines</b>	kg	300 000	410 000	1 400 000	2 110 000
<b>Kalsium</b>	kg	-	-	131 600 000	131 600 000
<b>Kadmium</b>	kg	-	4	400	404
<b>Kupari</b>	kg	-	70	15 700	15 770
<b>Lyijy</b>	kg	-	5	230	235
<b>Mangaani</b>	kg	-	1 500	5 100	6 600
<b>Rauta</b>	kg	-	300	222 500	222 800
<b>Sinkki</b>	kg	-	3 600	71 200	74 800
<b>Sulfaatti</b>	kg	-	459 700	356 400 000	356 859 700

Pyhäsalmen kaivokselta laskettava jätevesi sisältää nykyisin runsaasti kalsiumia (~5 000 t/v) ja sulfaattia (~12 700 t/v), jotka ovat osin kiintoainesmuodossa kipsinä (kalsiumsulfaattina) ja osin veteen liuenneena. Näiden lisäksi kaivoksen jätevedet sisältävät nitraattityyppiä (ei päästötietoa), rautaa (5,5 t/v), sinkkiä (1,0 t/v) ja kuparia (0,25 t/v). Suluissa mainitut vuotuiset päästömäärät ovat keskiarvoja vuosien 1996-2005 seurannasta (Pohjois-Pohjanmaan Ympäristökeskus, Kokkola). Kaivoksen metallikuormitus Junttiselälle on ollut suurimmillaan 1970-1980-luvuilla.

Kaupungin jätevesipäästö sisältää orgaanisen kiintoaineksen lisäksi lähinnä typpeä ja fosforia, mutta myös sulfaattia (arviolta 16 t/v) sekä kaivoksen jätevesiin verrattuna pieniä määriä metalleja. Jäteveden puhdistamo on valmistunut 1986. Sitä ennen jätevedet on laskettu Parkkimajokeen laskevaan Ketunlampeen (lammikkopuhdistamo).

Junttiselkään laskevien Parkkima- ja Särkijoen valuma-alueista valtaosa on metsää, josta suurin osa on ojitettua. Viimeisimmät ojitukset on tehty Särkijoen valuma-alueella 1990-luvulla ja Parkkimajoen valuma-alueella 2000-luvulla. Metsätalouden lisäksi maatalous on yksi merkittävimmistä hajakuormituslähteistä. Aktiivituloja alueella on 25, joista kotieläimiä on 14 tilalla. Näiden lisäksi hajakuormitusta tulee haja- ja loma-asutuksesta, joiden vesienkäsitteilyn tasosta ei ole tietoa (Heikkinen & Väisänen 2007). Vakituksia asuntoja on 173 (noin 550 asukasta) ja 59 loma-asuntoa.

Junttiselän veden laatu on heikentynyt asteittain 1990-luvulta 2000-luvulle Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskuksen seurannan mukaan (Heikkinen & Väisänen 2007). Järvellä ei ole esiintynyt haitallisia leväkukintoja, vaikka Junttiselkä on luokiteltu reheväksi (Mikkola & Pakkala 1997).

Kokonaistypen pitoisuudet ovat kaksinkertaistuneet viimeisten 20 vuoden aikana. Myös veden fosforipitoisuudet ovat kohonneet erityisesti kevättalvisin ja loppukesästä. Fosforipitoisuuden nousu liittyy raudan vapautumiseen pohjasedimentistä talven hapettomassa alusvedessä (Heikkinen & Väisänen 2007). Kolmas merkittävä muutos on sulfaattikuormituksen lisääntyminen ja sen myötä kalsiumpitoisuuden kasvu 2000-luvulla. Junttiselän syvänteessä (Junttisyvässä) sulfaattipitoisuuksien vuosien 2000-2006 mittausten keskiarvo oli pintavedessä  $87,4 \text{ mg l}^{-1}$  ja pohjalla (alusvedessä)  $340 \text{ mg l}^{-1}$ , kun Pyhäjärven Kirkkoselässä vastaavasti pintaveden sulfaattipitoisuus oli  $7,7 \text{ mg l}^{-1}$  ja pohjalla  $7,9 \text{ mg l}^{-1}$ .

Junttiselän veden laadun heikkenemistä kuvaa alusveden muuttuminen talvikuukausina hapettomaksi ja kevään täyskiertoon liittyvä veden happamuuden kasvu (Heikkinen & Väisänen 2007). Airiolan (2000) mukaan pH on laskenut 30 vuoden aikana noin 0,5 yksikköä. Talvikauden veden tilaa luonnehtii voimakas kerrostuneisuus: talvella jääkannen alla raskaampi kaivoksen jätevesi asettuu järven pohjalle, mihin kytkeytyy pohjakerroksen hapettomuus. Keväällä jääkannen sulaessa veden kerroksellisuus häviää ja samalla veden happamuus kasvaa. Kesäkuukausina veden pH normalisoituu lähelle neutraalia. Toukokuussa 2004 Junttiselästä mitattiin poikkeuksellisen alhaisia pH-lukemia, alimmillaan 4,3. Tuolloin veden pH palautui ennalleen (6-7) täyskierron ja runsaiden sateiden jälkeen vasta kesäkuun lopulla. Happamuuspiikki aiheutti toukokuussa runsaita kalakuolemia koko Junttiselän alueella, mutta myös alapuolisessa Pyhäjoessa. Raskin (1988) tutkimusten mukaan pH-taso 4,5-5 välillä on vahingollinen jopa ahvenille, kiiskelle ja hauelle, jotka ovat Junttiselän yleisiä kaloja särkikalojen lisäksi.



## 39. Pyhäsalmen kohteen tulokset

### 39.1. Junttiselän veden laadun vaihtelu vuosina 2006 ja 2007

Vuoden 2006 järvivesitulokset vahvistavat Junttiselän veden laadun poikkeuksellisen vuodenaikaisvaihtelun, mikä on ilmennyt Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskuksen velvoitetarkkailutuloksissa ajanjaksolla 2000-2006 (Heikkinen & Väisänen 2007). Talvikauden veden kerroksellisuus ilmenee happipitoisuuseroina ja kemiallisena koostumuserona. Pohjan vähähappisissa vesikerroksissa oli talvella 2006 runsaammin veteen liuennutta kalsiumia, sulfaattista rikkiä ja rautaa kuin hapekkaassa pintakerroksessa (Taulukko 39.1.). Pintaveden ja alempien vesikerrosten ero näkyi vastaavanlaisena myös Mg-, Na-, Mn-, Al- ja Zn-pitoisuuksissa (Taulukko 39.1.). Alkukesällä ja syksyllä vastaavan suuruisia eroja ei ilmentynyt (Räisänen & Mäkinen 2007).

Veden happamoituminen käynnistyy jo talvella hapekkaan pintaveden ja sen alapuolisen, vähähappisen vesikerroksen rajavyöhykkeellä (Räisänen & Mäkinen 2007). Talvella hapekasta vettä virtaa Kirkkoselästä Junttiselkään. Kirkkoselän vesi ei sekoitu Junttiselän alempiin, elektrolyyttipitoisempiin vesikerroksiin, vaan se virtaa pintaosissa kohti luusuaa. Varsinaisesti veden happamoituminen etenee läpi koko vesirungon huhti-toukokuun vaihteessa tai toukokuun alussa, jolloin jää sulaa. Vesirungon koostumukselliset erot tasaantuivat vuonna 2006 kevätkierron aikana toukokuussa ja tasaantuminen jatkui osin vielä kesäkuussa. Talvella 2007 veden happamoituminen oli poikkeavan voimakasta jo jääkannen alla ulottuen lähes pohjaan saakka. Junttiselkä jäätynyt jo lokakuun lopussa 2006, mutta sulii joulukuussa ja jäätynyt uudelleen tammikuun lopulla. Tähän jäätymsulamis-jäätymsilmiöön liittyi ilmeisesti hapekkaan pintaveden sekoittuminen ensimmäisen (marras-joulukuun) jäätyksen aikana syntyneisiin pohjan vähähappisiin vesiin. Sekoittumista seurasi veden happamoituminen, joka ilmeisesti neutraloitui myöhemmin maaliskuussa jään vielä peittäessä järveä (GTK, julkaisematon YSI600-mittausdata). Toukokuussa 2007 jää sulassa happamoitumisilmiö jäi huomattavasti heikommaksi kuin mitä se oli vuoden 2006 toukokuussa.

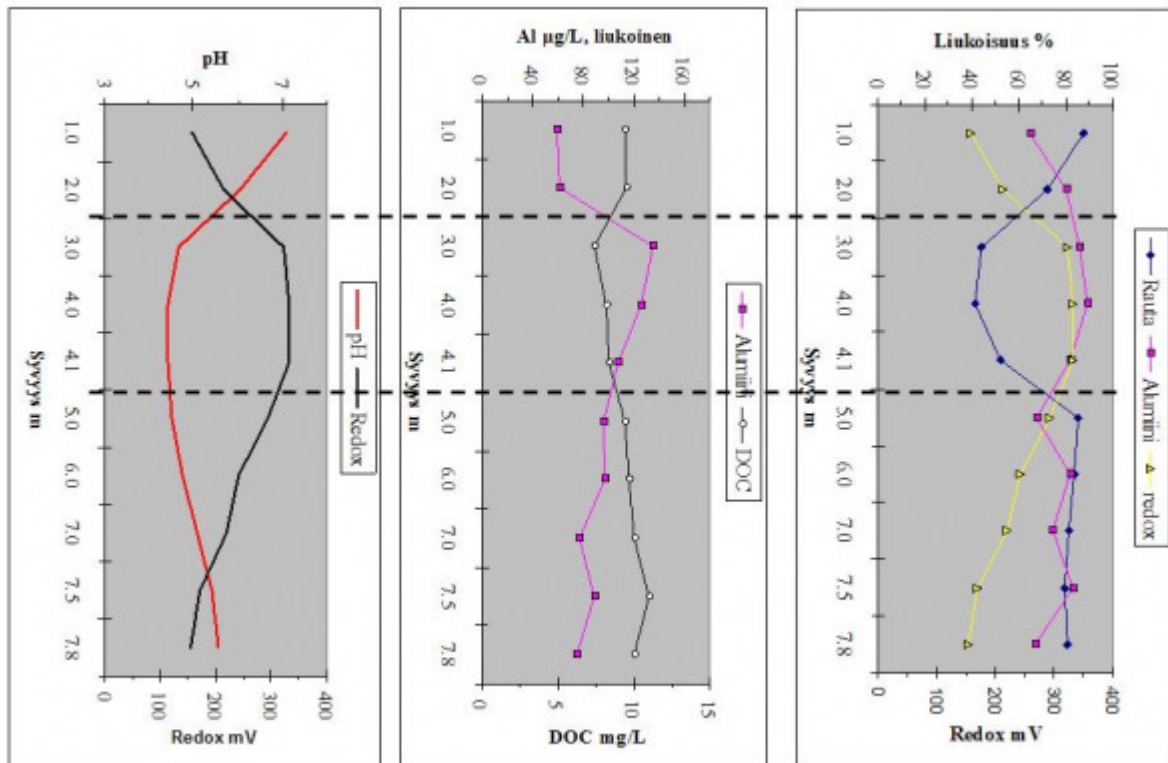
**Taulukko 39.1.** Junttiselän ja Kirkkoselän veden laatu 2006, Pyhäjärvi. Tulokset on keskiarvopitoisuuksia (Räisänen & Mäkinen 2007). n = näytteiden lukumäärä.

	<b>Junttiselkä</b>				<b>Kirkkoselkä</b>	
	Pintavesi (1 m) <i>Surface water</i>		Alemmat kerrokset <i>Lower layers</i>		Pintavesi (1 m)	Alemmat kerrokset
	2006	touko.06	2006	touko.06	2006, ka	
	n = 32	n=7	n=23	n=10*	n= 10	n=5
pH	6,3	5,1	5,8	5,0	7,1	7,1
Redox mV	212	285	197	243	203	196
Happi <i>Oxygen</i> mg/l	9,8	9,5	8,3	8,8	10,0	9,8
Hapen kyllästysaste <i>Oxygen saturation</i> %	91	-	75	-	99	100
SKJ <i>EC</i> mS/m	28,1	48,4	50,7	59,9	4,3	4,0
TOC** mg/l	9,5	10,2	10,3	10,9	8,5	
<b>Pääalkuaineet</b> <i>Main elements</i>						
S, liukoinen <i>Soluble</i> mg/l	44	79	136	102	3,5	2,5
Ca liukoinen mg/l	47	80	147	104	4,9	5,2
Mg liukoinen mg/l	3,1	4,7	7,4	5,6	1,9	2,1
Na liukoinen mg/l	3,8	5,0	7,0	5,8	2,3	2,4
K liukoinen mg/l	2,0	2,5	3,2	2,8	1,3	1,3
<b>Hivenmetallit</b> <i>Trace metals</i>						
Zn, liukoinen µg/l	24	46	33	43	23	15
Cu, liukoinen µg/l	2,6	2,5	2,0	2,4	4,7	2,8
Ni, liukoinen µg/l	0,9	1,0	0,8	1,0	1,9	0,6
Co, liukoinen µg/l	0,5	1,1	1,1	1,1	0,1	0,7
<b>Kiintoainekseen sitoutuneet alkuaineet</b> <i>Element in solids</i>						
Al, liukoinen µg/l	72	154	92	150	40	52
Al, kiintoaines <i>Solid</i> µg/l	223	332	243	319	68	47
Si, liukoinen µg/l	939	1717	1246	1588	473	1731
Si, kiintoaines µg/l	808	601	809	743	675	503
Mn, liukoinen µg/l	127	252	226	237	9,0	1098
Mn, kiintoaines µg/l	29	14	31	32	36	220
Fe, liukoinen µg/l	458	1156	3161	2062	91	1043
Fe, kiintoaines µg/l	570	1185	2114	1576	140	913

\* mukana ei ole Junttisyvän yli 4 metrin kerroksia

\*\*TOC-pitoisuus vastaa lähes liuenneen orgaanisen pitoisuutta (DOC)

Junttiselän veden happamuuden vaihtelu on seurausta kemiallisista hapetus-pelkistysreaktioista talven ja kevään aikana (Räisänen & Mäkinen 2007). Happamuus syntyy hapekkaan pintaveden sekoittuessa vähähappisiin alempiin vesikerrokseen. Sekoittumisvaiheessa vähähappisen veden liukoinen rauta ( $\text{Fe}^{2+}$ ) hapettuu ja saostuu rautahydroksidina, jolloin veteen vapautuu happamuutta lisääviä protoneja. Myös veden orgaaninen aine hapettuu, jolloin siitä ilmeisesti vapautuu alumiinia. Alumiinin liukenemistä voi osaltaan edistää myös raudan saostumiseen liittyvä pH:n lasku. Tämä hapettumisreaktio tuli esille vasta vuoden 2007 tarkemmissa fraktiointituloksissa (Kuva 39.1.). Lievästi happamissa ( $\text{pH} > 5$ ) ja neutraaleissa pohjakerrosten vesissä liukoinen alumiini on ilmeisesti polymeerisena hydroksidikompleksina ja/tai sitoutuneen liukoisiin orgaanisiin komplekseihin (Sposito 2000). pH:n laskiessa ( $< 5$ ) alumiini esiintyy toksisena  $\text{Al}^{3+}$ -ionina (Manahan 2000).



**Kuva 39.1.** pH- ja redox-arvojen, liukoisin alumiinin ja orgaanisen aineksen (DOC) pitoisuusjakaumat sekä raudan ja alumiinin liukoisuuden %-osuuden sekä redox-arvon jakautuminen Junttiselän vesirungossa maaliskuussa 2007, Junttiselkä, Pyhäjärvi. Liukoisin alumiinin pitoisuus on määritetty näytteenoton yhteydessä suodatetusta vesinäytteestä (Räisänen & Mäkinen 2007). Liukoisuus-% on alkuaineen kokonaispitoisuuden ja liukoisin pitoisuuden erotus.

## 39.2. Junttiselän pohjasedimenttien koostumus ja vaikutus veden laatuun

Junttiselän pohjasedimenttien pintakerroksia luonnehtii kipsisakan esiintyminen yhdessä rautahydroksioksidi- ja rautasulfidisaostumien kanssa (Räisänen & Mäkinen 2007). Näiden lisäksi sedimentissä on runsaasti silikaattimineraaliainesta ja vähäisessä määrin orgaanista ainesta (C <10 %). Kaivostoiminnan aikaisen (1960 - nykypäivä) sedimenttikerroksen paksuus on noin 20 cm ollen kymmenisen senttiä paksumpi kuin Pyhäjärven mm. Kirkkoselässä. Kaivostoiminnan vaikutukset näkyvät Junttiselän pintakerrosten sedimenteissä poikkeuksellisen suurina kalsium- (Ca) ja rikkipitoisuuksina (S) verrattuna Pyhäjärven vastaaviin pitoisuuksiin (Taulukko 39.2.). Kalsiumia ja rikkiä on Junttiselän eteläosan sedimentissä enemmän kuin pohjoisosan sedimenteissä, missä näkyy kaupungin jäteveden ja hajakuormituksen vaikutus suurempina fosfori- (P) ja hiilipitoisuuksina (C) verrattuna eteläosiin. Eteläosan sedimenttien kalsiumista ja rikistä valtaosa on sitoutuneena kipsisaaumiin (kalsiumsulfaattiin). Rikkikertymästä vajaa puolet on ilmeisesti sulfidisaostumana.

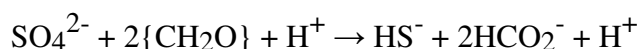
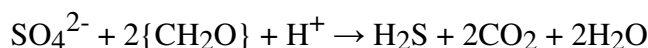
Hivenmetallikertymät ovat suurimmat niissä pintakerroksissa (9-20 cm syvyydellä), jotka ovat sedimentoituneet 1960-1980-luvulla. Junttiselän sinkkikertymä on kolmasosan pienempi kuin Pyhäjärven Kirkkoselän pintasedimenteissä (Taulukko 39.2.). Tämä ero selittyy sillä, että kaivokselta puhdistamattomia jätevesiä, lähinnä läjitysalueen suotovesiä kulkeutui kaivostoiminnan ensimmäisinä vuosikymmeninä Kirkkoselkään.

**Taulukko 39.2.** Junttiselän ja Pyhäjärven pintasedimenttien kemiallinen koostumus. Kursiivilla on merkitty Junttiselän pohjois- ja eteläosien nuorimman sedimenttikerroksen (0-2 cm syvyyden) kemiallinen koostumus (Räisänen & Mäkinen 2007). Näytteet on otettu maaliskuussa 2006.

	syvyys cm	n	C %	N %	P mg/kg	Ca %	S %	Fe %	Mn mg/kg	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Co mg/kg
<b>Pyhäjärvi</b>	0-11	2	7,6	0,7	1439	0,53	0,31	6,6	1727	759	167	28	23
<b>Junttiselkä</b>	0-21	2	6,7	0,6	1641	1,1	0,61	5,1	444	481	146	26	18
<i>Junttiselkä, pohjoisosa</i>	0-2	11	7,4	0,7	1886	1,2	0,31	5,8	494	466	141	-	-
<i>Junttiselkä, eteläosa</i>	0-2	10	6,7	0,6	1576	1,4	0,55	4,7	381	423	180	-	-

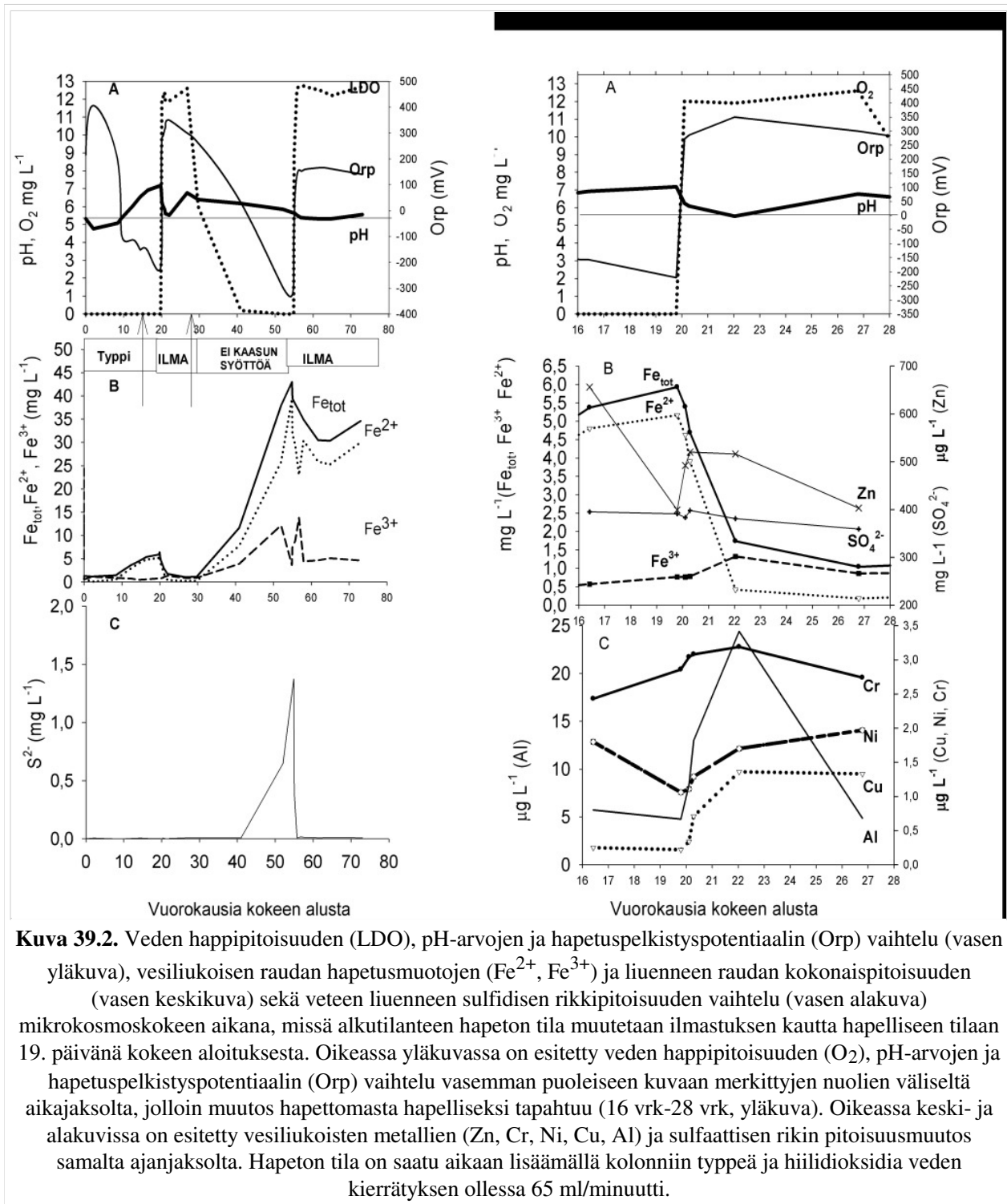
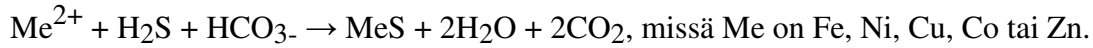
Vuoden 2005 syksyn ja talven 2006 sedimenttitulosten perusteella sedimentin pintaosien koostumus muuttuu siirryttäessä syksystä kevättalveen (Räisänen & Mäkinen 2007). Tutkimuksessa tarkasteltiin helppoliukoisten (biosaatavien) pitoisuuksien muutosta alkuainetaselaskelmien avulla. Sedimentin helppoliukoinen metalli- ja rikkipitoisuus määritettiin ammoniumasetatti pH 4,5 uuttomenetelmällä (näyte/uuttoliuos = 1:10, Räisänen & Mäkinen 2007). Laskelmien mukaan talvella sedimentistä liukenee vesirunkoon rautaa, mangaania, alumiinia ja sinkkiä (Räisänen & Mäkinen 2007). Rikkiä, kalsiumia, ja magnesiumia puolestaan pidättyi sedimentin pintakerrokseen talven aikana. Näiden osalta talviaikainen pidättyminen sedimenttiin ei kuitenkaan näkynyt niiden pitoisuuksien pienenemisenä vesirungossa. Sen sijaan rikin, kalsiumin ja magnesiumin pitoisuudet olivat pohjan lähellä olevassa vesikerroksessa pienimmät kesällä ja syksyllä kuin talvella. Ristiriita sedimenttituloksiin voi aiheutua rikin, kalsiumin ja magnesiumin suurista päästöistä, mikä peittää rikin tai kalsiumin ja magnesiumin vedestä sedimenttiin pidättyvän talviaikaisen hävikin.

Sulfidisaostumien synty on seurausta sulfaattipäästöistä. Talvikautena hapettomassa sedimentissä kalsiumsulfaatti (ks. reaktio alla) ja/tai huokosveden sulfaatti-ioni pelkistyy pelkistäjäbakteerien katalysoimana joko elementti-rikiksi ja/tai rikkivedyksi (H<sub>2</sub>S). Reaktiossa bakteerit käyttävät sulfaattia orgaanisen aineen (alla reaktiossa {CH<sub>2</sub>O}) hapettamiseen ja siinä vapautuu hiilidioksidia (CO<sub>2</sub>) (Manahan 2000). Sulfaatin pelkistyminen on neutraloiva reaktio ja pH nousee sen myötä (Kuva 39.2.).



Mikäli reaktiossa syntyy liukoista sulfidia, voi se tunkeutua eliön solukalvon läpi ja siten aiheuttaa myrkkyyvaikutuksen. Jos sedimentistä liukenee samaan aikaan huokosveteen rautaa tai hivenmetallia

(esim. Zn), niin sulfaatin pelkistysreaktiossa vapautuva sulfidi saostuu rauta- tai metallisulfidina. Rautaoxyhydroksidit kuten ferrihydriitti eivät ole pysyviä hapettomassa tilassa, vaan ne hajoavat ja pelkistymisreaktioiden kautta vapautuu huokosveteen liukoista rautaa (Manahan 2000). Raudan tai metallin pelkistymisreaktio (Alakangas 2006):



**Kuva 39.2.** Veden happipitoisuuden (LDO), pH-arvojen ja hapetuspelkistyspotentiaalin (Orp) vaihtelu (vasen yläkuva), vesiliukoisen raudan hapetusmuotojen (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) ja liuenneen raudan kokonaispitoisuuden (vasen keskikuva) sekä veteen liuenneen sulfidisen rikki- ja raudan kokonaispitoisuuden vaihtelu (vasen alakuva) mikrokosmoskokeen aikana, missä alkutilanteen hapeton tila muutetaan ilmastuksen kautta hapelliseen tilaan 19. päivänä kokeen aloituksesta. Oikeassa yläkuvassa on esitetty veden happipitoisuuden (O<sub>2</sub>), pH-arvojen ja hapetuspelkistyspotentiaalin (Orp) vaihtelu vasemman puoleiseen kuvaan merkittyjen nuolien väliseltä aikajaksolta, jolloin muutos hapettomasta hapelliseksi tapahtuu (16 vrk-28 vrk, yläkuva). Oikeassa keski- ja alakuvissa on esitetty vesiliukoisten metallien (Zn, Cr, Ni, Cu, Al) ja sulfaattisen rikin pitoisuusmuutos samalta ajanjaksolta. Hapeton tila on saatu aikaan lisäämällä kolonniin typeä ja hiilidioksidia veden kierrätyksen ollessa 65 ml/minuutti.

Tutkimustulokset viittaavat siihen, että talvikautena sedimentin sulfaatin pelkistyessä vapautunut sulfidi osittain sakkautuu metallikationeiden kanssa (lähinnä raudan), mutta myös vesirungon alaosaan löytyi liukoista sulfidia (Räisänen ym. 2007). Sedimentillä ja vedellä tehdyssä mikrokosmoskokeessa orgaanisen hiilen lisääminen johti vähitellen vesirungon sulfaatin häviämiseen samalla, kun reaktio tuotti alkalisuutta ja sulfidia ja sedimenttiin saostui rautasulfidia (musta sakka). Järven alusveden liukoisen sulfidin pitoisuudet olivat hyvin pieniä suhteessa sulfaattipitoisuuksiin kuten myös mikrokosmoskokeessa mitattuna (Kuva 39.2.).

Mikrokosmoskoetulokset osoittivat raudan hapettumiseen liittyvän pH:n laskun ja siihen kytkeytyvän alumiinin ja hivenmetallien kuten sinkin liukoisuuden kohoamisen (Kuva 39.2.). Samansuuntaisia tuloksia saatiin toukokuun 2006 täyskierron aikana ja maaliskuun 2007 happamoitumispiikin yhteydessä (Kuva 39.1.). Kenttähavainnoista ja yllä kuvatuista reaktioista poiketen mikrokosmoskokeessa pH laski hapettomassa vaiheessa sulfidin muodostuessa, eikä pH-tason muutos hapellisessa vaiheessa ollut vastaavan suuruinen kuin mitä kenttähavainnot eri vuosilta osoittivat (ks. myös kuva 39.1.) (Heikkinen & Väisänen 2007).

Yhteenvedon voidaan todeta, että talvella jääkannen alla järven pohja on lähes hapeton. Tämä edistää vesirungon ja pohjasedimentin rautaoksihydroksidien hajoamista ja sen myötä veteen liukenee rautaa ja muita saostumiin pidättyneitä alkuaineita (Mn, Al, Zn). Toisaalta vähähappisuus voi edesauttaa veden sulfaattisen rikin pelkistymistä sulfidiksi, joka yhdessä veden raudan (tai muiden metallien) kanssa saostuu rautasulfideina sedimenttiin. Blodaun (2006) mukaan rautasulfidimuodostus rautasaostumien liukenemisreaktioiden kautta voi jäädä pieneksi, jos vedessä on runsaasti sulfaatteja ja vähän liukoista orgaanista ainesta. Junttiselän vesirungosta mitattiin kohtalaisen pieni liuenneen orgaanisen aineksen määrä ( $\leq 10 \text{ mg l}^{-1}$ ), mikä osaltaan rajoittaa sulfidimuodostusta ja alkalisuuden tuottoa ilman hiililähteen lisäystä. Nämä seikat osin selittävät, miksi Junttiselän sedimenteissä sulfidimuodostus on vähäisempää kuin kipsin saostuminen. Kipsin saostumista ylläpitää kaivosvesipäästöjen korkea liuenneen sulfaatin ja kalsiumin pitoisuudet. Tutkimuksessa ei tehty tarkempaa geokemiallista fraktiointia rautasaostumien runsaudesta suhteessa rautasulfidien määrään ja kipsisakan määrään, mikä heikentää massataseiden (kertymä-poistuma) luotettavuutta (vrt. Räisänen & Mäkinen 2007).

Sedimenttitulosten ja vesitulosten perusteella kevään happamoitumisreaktioihin osallistuvan raudan lähteitä ei voitu yksiselitteisesti määrittää. Vastaavasti myös alumiinin lähteitä voi olla useita. Raudan, alumiinin ja myös muiden metallien päälähteenä voidaan olettaa olevan järven pohjasedimentit, joista niiden liukeneminen käynnistyy talven vähähappisissa oloissa ja johon osa pidättyy takaisin alkukesän hapettumisreaktioiden aikana (sisäinen kuormitus). Toisena Fe- ja Al-lähteenä on Junttiselkään laskevien jokivesien Fe- ja Al-pitoiset saostumat. Varsinkin orgaanista Al-pitoista kiintoainesta tulee Särkijoen valumavesien mukana ympärivuoden (Räisänen & Mäkinen 2007). Kolmantena lähteenä ovat kaivoksen ja kaupungin jätevesipäästöt, joista tulee myös Fe- ja Al-pitoista kiintoainesta. Kaivoksen jätevesipäästöjen rautapitoisen sakan määrä on tosin huomattavasti pienentynyt 2000-luvulla (Heikkinen & Väisänen 2007).

## 40. Riskinarvioinnin tulokset ja luonnehdinta

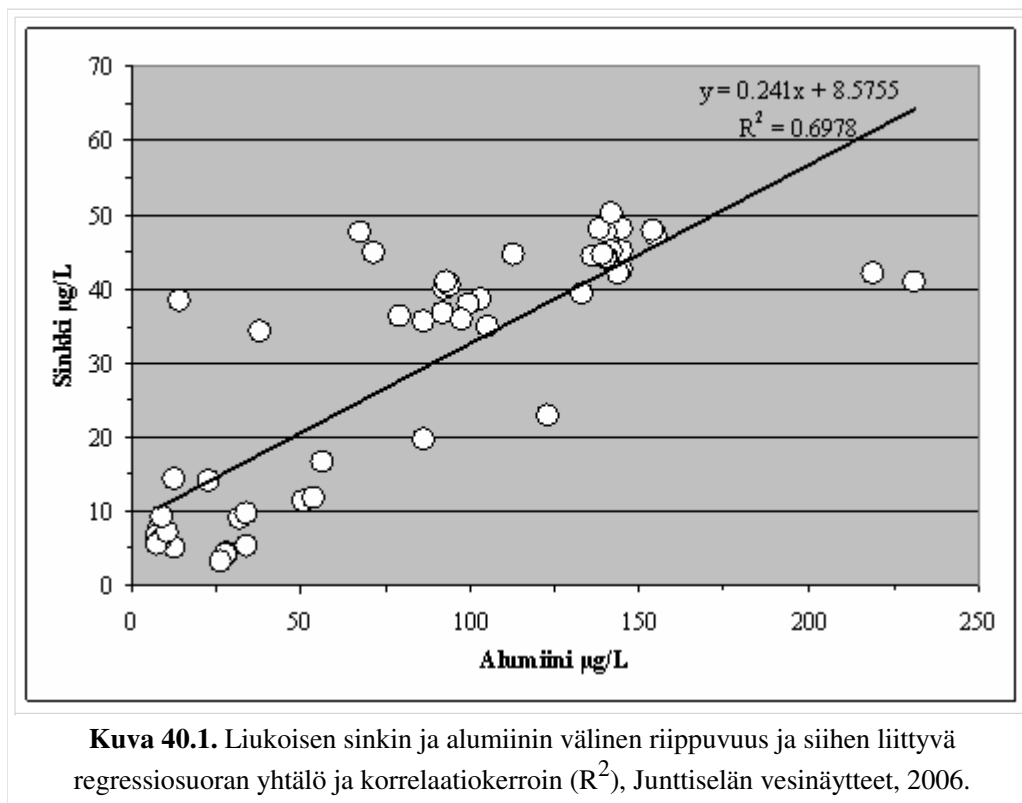
Junttiselän happamoitumisilmiö liittyy järven vesirungon talvikauden kerroksellisuuteen, kevätkiertoon ja järvisedimentin pintaosan kemiallisen tilan vuodenaikaismuutoksiin. Ilmiön taustalla on järven veden pinnan historiallinen lasku (1930-luvulla), vesipinnan säännöstely, kuormitushistoria ja erityyppiset piste- ja hajakuormituslähteet. Suurimman kuormittajan kaivoksen metallikuormitus on ollut suurimmillaan 1970-1980-luvulla (Heikkinen & Väisänen 2007). Tänä päivänä jätevesipäästöstä valtaosa koostuu sulfaattisesta rikistä ja liukoisesta kalsiumista, jotka hallitsevat veden kemiallista koostumusta koko järven alueella. Airiolan ym. (2007) taselaskelmien mukaan suurin osa sulfaattikuormituksesta tulee kaivoksen jätevesipäästöistä ja pienempi osa muista kuormituslähteistä. Heidän mukaan sulfaattista suurin osa poistuu Pyhäjokeen ja pienempi osa pidättyy järven pohjasedimenteihin. Toisin kuin sulfaatin kuormitus raudan kuormitus on Airiolan ym. (2007) mukaan vähentynyt merkittävästi. Kaivoksen osuus rautamäärästä on heidän mukaan noin 7 %. Tänä päivänä veden rautapitoisuutta säätelee lähinnä sisäinen kuormitus (sedimentistä liukeneva). Hajakuormituksen (päästöt ojitetuilta soilta) ja kaupungin jätevesikuormituksen osuutta järven rautataseeseen ei ole määritetty Airiolan ym (2007) tutkimuksessa, koska molempien osalta puuttui pitkäaikaisseurantatiedot.

Happamoitumisilmiön syntyyn liittyy keskeisenä talven vesirungon kerroksellisuus (hapekas pinta – vähähappinen/hapeton pohja) ja kevään täyskierto, jolloin veden kerroksellisuus häviää, mutta samalla vesi happamoituu. Talviaikaista kerroksellisuutta edistävät jätevesipäästöt, joista suurin on kaivoksen jätevesipäästö, jotka painuvat raskaampana järven pohjakerrokseen. Järven pohjan eliöstölle haitalliseksi voidaan katsoa olevan niin talven alusveden vähähappisuus, kohonneet rauta- ja muut metallipitoisuudet kuin myös täyskierron aikana tapahtuva veden happamoituminen.

Tulosten perusteella sinkkiä liukenee veteen talvikaudella sedimentistä veteen vähähappisissa oloissa. Talvella 2006 Sedimentin pintaosasta (0-2 cm kerroksesta) mitatun asetaattiliukoisen, nk. helppoliukoisen sinkin pitoisuus oli 140 mg/kg Junttiselän pohjoisosassa ja 120 mg/kg eteläosassa. Helppoliukoinen (biosaatava) sinkki on pääasiassa sitoutuneena puolikiteisiin rauta- ja mangaanisaostumiin, mutta osaksi myös sedimentin orgaaniseen ainekseen. Sinkin liukenevuutta säätelee talvikautena redox-tila ja sen muuttuessa saostumien pysyvyys. Kevätkierron yhteydessä sinkin veteen liukenevuutta säätelee veden pH ja alumiinin liukeneminen. Sinkkiä ei silloin saostu raudan hapettumis- ja saostumisreaktioissa.

Junttiselän vesirungossa sinkki esiintyy pääasiassa liukoisena. Pieni osa voi olla sitoutuneena myös orgaaniseen kiintoainekseen kuten alumiinikin ja/tai sulfaattisuoloina (kaivosvesipäästöistä tuleva). Muiden hivenmetallien (Cu, Ni, Co) liukoiset pitoisuudet olivat pieniä ( $<5 \mu\text{g l}^{-1}$ , Taulukko 40.1).

Sinkin liukoisuuden kasvu kevätkierron yhteydessä kytkeytyy alumiinin liukoisuuden kasvuun ja siten veden happamoitumiseen (Kuva 40.1.). Liukoisuuden riippuvuus suoraan pH-arvoista ei ollut yhtä merkitsevä kuin korrelaatio liukoisen alumiinin ( $\text{Al}^{3+}$ ) pitoisuuteen (vrt. Lock & Janssen 2003). Regressiosyhtälön mukaan liukoisen sinkin pitoisuus (y) voidaan laskea vuoden 2006 tulosten perusteella:  $y = 0,241X + 8,5755$ , missä X on liukoisen alumiinin pitoisuus.



Biosaatavan sinkin toksisuuteen vaikuttaa veden kovuus ja lähinnä liukoisen kalsiumin runsaus (De Schamphelaere & Janssen 2004). Vuoden 2006 ja 2007 vesitulosten mukaan veteen liuenneen sinkin pitoisuus oli keskimäärin lähes  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  (pintavedessä  $<10 \mu\text{g l}^{-1}$ ) ja happamoituneissa vesissä maksimissaan  $80 \mu\text{g l}^{-1}$ . Vastaavasti liuenneen kalsiumin määrä oli välillä  $30\text{--}140 \text{ mg l}^{-1}$  (max  $500 \text{ mg l}^{-1}$ ). Oletettavasti epänormaalin suuri kalsiumpitoisuus heikentää sinkin toksisuutta vedessä. Käytössä ollut bioligandimallinnus-ohjelma (MERAG-ohjelma) ei soveltunut Junttiselän lievästi happamille ja runsaasti kalsiumia sisältäville vesille.

Sinkin sijasta alumiinin liukoisuuden kasvu keväällä veden happamoituessa voi olla toksisuusriski kaloille kuten liukoisen raudan runsaus talvikautena. Alumiinin ja raudan toksisuusvaikutus kohdistuu mm. kalojen kiduksiin (Peuranen 2000). Peurasen (2000) tutkimusten mukaan toksisuus on suurempi kylmissä vesissä kuin lämpimissä vesissä. Alumiinin kertyminen kiduksiin on todennäköistä happamissa vesissä pH ollessa välillä  $4,75\text{--}5,25$  (Peuranen 2000). Peurasen (2000) mukaan pH 5 vedessä akuuttikidusvaurio on todennäköistä Al-pitoisuuden ollessa  $\geq 935 \mu\text{g l}^{-1}$  ja Fe-pitoisuuden ollessa  $\geq 1,7 \text{ mg l}^{-1}$ . Peurasen (2000) laboratoriotutkimuksissa siikakalan kiduksiin kertyi alumiinia lievästi happamissa vesissä (pH  $4,75\text{--}5,25$ ), kun veden alumiini pitoisuus ylitti  $150 \mu\text{g/l}$ . Alumiinin suurimmat liukoiset pitoisuudet vaihtelivat välillä  $150\text{--}230 \mu\text{g l}^{-1}$  pH:n ollessa 5 tai hieman sen alle. Liukoisen raudan pitoisuudet talvella alusvedessä olivat keskimäärin  $7 \text{ mg l}^{-1}$  ja toukokuussa  $3,1 \text{ mg l}^{-1}$ . Aiemmissa Junttiselän kalatutkimuksissa ei ole analysoitu kalojen alumiini- tai rautapitoisuuksia. Alumiinin ja raudan kelatoituminen orgaanisiin happoihin sen sijaan vähentää niiden toksista vaikutusta kuten myös kalsiumpitoisuuden runsaus (Peuranen 2000).



## 40.1. Epävarmuuden arviointi tutkimusaineiston pohjalta

Epävarmuustekijät voidaan jakaa tutkimushypoteesin valinnan oikeellisuuteen ja sen perusteella tehdyt valinnat näytteenottokohteista ja -menetelmistä sekä geokemiallisista tutkimusmenetelmistä. Sedimenttitulosten tulkintaan liittyvät epävarmuudet kohdistuvat lähinnä uuttomenetelmien valintaan ja mineralogiahavaintojen puutteellisuuteen. Vesitulosten epävarmuustekijät liittyvät lähinnä vesinäytteiden esikäsitteilymenetelmien valintaan.

Tutkimuksessa selvitettiin sedimentteihin kertyneiden rautasulfidien mahdollista hapettumista kevätkierron happamoitumisvaiheessa. Sedimenttinäytteiden analyysimenetelmiksi valittiin kaksi erillistä uuttomenetelmää: väkevä happouutto- ja ammoniumasettaatti pH 4,5 uuttomenetelmä. Tutkimuksessa ei identifioitu sedimentin saostumamineralogista koostumusta (esim. rautaoksihydroksit-rautasulfidit). Happouuttona käytettiin väkevää typpihappouuttoa, joka hajottaa täysin orgaaniset yhdisteet, puolikiteiset ja kiteiset saostumat, sulfidit, kiteiset suolamineraalit (esim. apatiitti) ja vain osan silikaateista (kiilteet ja savimineraalit (Niskavaara 1995). Heikkouuttomenetelmänä oli asetaattiuuttomenetelmä näyte/uuttoliuos suhteen ollessa 1:10. Heikkouuttomenetelmässä mitattuja alkuainepitoisuuksien oletettiin kuvaavan niiden helppoliukoisia pitoisuuksia. Menetelmää käytetään yleisesti metsämaan pää- ja hivenravinteiden biosaatavien pitoisuuksien määrittämisessä. Tulokset osoittivat, etteivät uuttomenetelmät erottaneet riittävän luotettavasti raudan, alumiinin ja mangaanin jakautumista ei-kiteisiin saostumiin ja raudan osalta sulfidisaostumiin. Myöskään saostuneen kipsin ja mahdollisen kalsiumkarbonaatin osuutta sedimenttikerroksista ei voitu käytettyjen menetelmien avulla erottaa. Kipsi on oletettavasti asetaattiliukoinen (vrt. Dolezal et al. 1968). Kipsin vaillinaisen liukenevuus asetaattiuuttoon näkyi laskettaessa happoliukoisien ja asetaattiliukoisien alkuainepitoisuuksien erotukset. Rikin jäännöspitoisuus korreloi kalsiumin kanssa eikä raudan tai jonkun muun sulfidisen metallin kanssa, mikä viittasi rikin olevan suurimmaksi osaksi sitoutuneena kipsiin ja pienemmässä määrin metallisulfideihin. Todellisuudessa sedimenteissä oli amorfisten rautasaostumien lisäksi myös kiteisiä saostumia ja sulfidisaostumia. Menetelmävalinta toi epävarmuutta rauta- ja rikkikemian riippuvuuksien tulkintaan ja sisäisen Fe- ja Al-kuormituksen arviointiin (vrt. Räisänen & Carlson 2002).

Vuoden 2006 vesinäytteistä määritettiin alkuaineiden kokonaispitoisuudet suodattamattomasta ja märkäpoltetusta osanäytteestä ja liukoiset pitoisuudet suodatetuista osanäytteistä. Suodatus tehtiin vasta n. 6-12 tunnin kuluttua näytteenotosta, jonka yhteydessä mitattiin uudelleen pH, redox, happipitoisuus (+-kyllästysaste) ja sähkönjohtokyky. Verrattaessa maastossa näytteenoton yhteydessä mitattuihin tuloksiin esim. pH-arvoja keskenään, saatiin esille raudan hapettumisherkät ja siihen kytkeytyvät happamoitumisherkät kohteet. Sen sijaan menetelmävalinta ei suoraan antanut oikeaa kuvaa reaktiomekanismista. Tämän vuoksi keväällä 2007 pienemmästä vesinäyteotoksesta määritettiin liuenneiden alkuaineiden pitoisuudet maastossa, heti näytteenoton yhteydessä suodatetuista näytteistä. Näissä rautasaostuma-alumiinin liukeneminen kytkös tuli parhaiten esille. Vuoden 2006 tutkimusten yhteydessä ei osattu arvioida myöskään liukoisen orgaanisen aineksen (DOC) osuutta hapettumisprosessissa, mistä syystä mittauksia tehtiin silloin liian vähän. Orgaanisen aineksen rooli liukoisen alumiinin lähteenä ja osana hapettumisprosessia tuli esille vuoden 2007 tutkimuksissa (Kuva 39.1.). Liukoisen orgaanisen hiilen merkitystä sinkin liukoisuuskäyttäytymiseen ei voitu vähäisen aineiston takia tarkastella. Kevään 2007 vesinäytteistä mitatut sulfidin liukoiset pitoisuudet osoittautuivat hyvin pieniksi, eikä niiden perusteella voitu arvioida riittävän luotettavasti talviajan sulfidimuodostumista järven pohjan vähähappisissa oloissa. Raudan eri muotojen (ferro- ja ferrirauta) mittaus 2007 maaliskuun näytteistä antoi kuitenkin riittävää tietoa raudan hapettumisreaktioista ja niiden kytkennästä happamuuden kasvuun ja alumiinin liukenevuuteen sekä hapetus-pelkistyspotentiaalnin muutokseen (Räisänen & Mäkinen

2007). Näytteenoton yhteydessä suodatettujen ja kestävyityjen vesinäytteiden tuloksista sekä insitu-mittaustuloksista voidaan tulkita jo tapahtuneita muutoksia. Sen sijaan ne eivät suoraan kuvaa muutoksia edeltävien reaktioiden dynamiikkaa, mikä edellyttäisi riittävän tiheää toistomittausta ja vesinäytteenottoa. Reaktiivisten muotojen mittaaminen edesauttaisi tapahtumien ennustamista. Tätä puutetta korvasi Junttiselän sedimenttiprofiiliarjanäytteillä ja vedellä tehty mikrokosmoskoe. Koetulokset olivat vain osittain yhteneviä kenttämittausten ja näytteiden geokemian tulosten kanssa. Epävarmuustekijät mikrokosmoskokeessa liittyivät lähinnä reaktioiden mittakaavaeroihin. Järviaaltaassa kevään täyskierto näytti aiheuttavan voimakkaamman happamoitumispiikin kuin kokeessa ilmastuksella aikaan saatu vesirungon ja sedimentin pinnan hapettuminen.

Jätevesimäärältään suurin kuormittaja on Pyhäsalmen kaivos, jonka jätevesi sisältää runsaasti sulfaattista rikkiä ja kalsiumia. Toisena kuormittajana on kaupungin jätevesi, joka lasketaan putkesta Junttiselän syvänteeseen ja joka omalta osaltaan on kuluttamassa happea. Kolmantena kuormittajana on hajakuormitus maatalous- ja metsätalousalueiden ojista. Kahdesta valtaajoesta, Parkkimajoesta ja Särkijöesta purkautuu Junttiselkään humuspitoista vettä, joka sisältää poikkeavan paljon rautaa ja alumiinia.

Yllämainituista kuormittajissa näytteenoton painopiste kohdistui pääasiassa kaivokselta tulevaan jätevesikuormitukseen. Vähemmälle huomiolle ja aineiston keruulle jäi kaupungin jätevesikuormituksen vuodeaikaisvaihtelu kuten myös Parkkima- ja Särkijoen kautta tuleva hajakuormitus. Viime mainituista vesimäärältään suurin on Särkijoen valuma, joka osoittautui raudan ja alumiinin kuormituslähteeksi ja pienin kaupungin jätevesikuormitus (Heikkinen & Väisänen 2007).

## 40.2. Johtopäätökset

Junttiselän happamoitumisilmiö liittyy järven vesirungon talvikauden kerroksellisuuteen, kevätkiertoon ja järvisedimentin pintakerrosten kemiallisen tilan vuodenaikaismuutoksiin. Ilmiön taustalla on järven veden pinnan historiallinen lasku (1930-luvulla), vesipinnan säännöstely, kuormitushistoria ja erityyppiset piste- ja hajakuormituslähteet. Tänä päivänä jätevesipäästöstä valtaosa koostuu sulfaattisesta rikistä ja liukoisesta kalsiumista, jotka hallitsevat veden kemiallista koostumusta koko järven alueella. Taselaskelmien mukaan suurin osa sulfaattikuormituksesta tulee kaivoksen jätevesipäästöistä ja pienempi osa muista kuormituslähteistä. Sulfaatista suurin osa poistuu Pyhäjokeen ja pienempi osa pidättyy järven pohjasedimenteihin. Toisin kuin sulfaatin kuormitus raudan kuormitus kaivoksen jätevesien kautta on vähentynyt merkittävästi. Järviseden rautapitoisuutta säätelee tutkimuksen tulosten mukaan sisäinen kuormitus (sedimentistä liukeneva rauta), vaikka tutkimus toi esille Junttiselkään laskevien jokien suuret rauta- ja alumiinipitoisuudet, joilla voi myös olla merkitystä veden rautapitoisuuden vaihteluun. Pitkäaikaisseurantatietoja puuttuminen esti hajakuormituksen (päästöt ojitetuilta soilta) ja kaupungin jätevesikuormituksen osuuden arvioinnin rautataseeseen.

Happamoitumisilmiön syntyyn liittyy keskeisenä talven vesirungon kerroksellisuus (hapekas pinta – vähähappinen/hapeton pohja) ja kevään täyskierto, jolloin veden kerroksellisuus häviää, mutta samalla vesi happamoituu. Talviaikaista kerroksellisuutta edistävät kaivoksen jätevesipäästöt, jotka painuvat raskaampana järven pohjakerrokseen. Järven pohjaeliöstölle haitalliseksi voidaan katsoa olevan niin talven alusveden vähähappisuus, kohonneet rauta- ja mahdollisesti muut metallipitoisuudet kuin myös täyskierron aikana tapahtuva veden happamoituminen. Veden happamoituessa alumiinin liukoisuus veteen kasvaa, mikä rautapitoisuuksien ohella muodostaa

suurimman toksisuusriskin varsinkin kaloille (kertymäkiduksiin). Liukoisen sinkin pitoisuuksien kasvu seuraa alumiinin pitoisuuksien kasvu. Suuren kalsiumpitoisuuden vuoksi tulokset eivät viittäisi sinkin olevan riskitekijä järven eliöstölle. MERAG:n bioligandimallinnusohjelmaa ei voitu käyttää sinkin ekotoksikologisen pitoisuuden määrittämiseksi, koska Junttiselän veden laatu ei soveltunut menetelmän toimivuusrajoihin ( $\text{pH} < 6$ ,  $\text{Ca} \geq 150 \text{ mg l}^{-1}$ ).

## Kirjallisuus

Airiola, S. Tolkkinen, M. ja Heikkinen, M.-L. 2007. Pyhäjärven ja Junttiselän alueen yleiskuvaus. Teoksessa: Heikkinen M-L. ja Väisänen T. (toim.) Pyhäjärven Junttiselän tila ja kunnostusmahdollisuudet. Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskuksen raportteja 7/2007, 9-26 s.

Alakangas, L. 2006. Sulphide oxidation, oxygen diffusion and metal mobility in sulphide-bearing mine tailings in northern Sweden. Doctoral Thesis 2006:27, Luleå university of technology, Department of Chemical Engineering and Geosciences, Division of Applied Geology.

Blodau, C. 2006. A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Science of the Total Environment* 369, pp. 307-332.

Cameron, E. M., Prévost, C. L., McCurdy, M., Hall, G. E. M. & Doidge, B. 1998. Recent (1930s) natural acidification and fish-kill in a lake that was an important food source for an Inuit community in northern Québec, Canada. *Journal of Geochemical Exploration* 64, 197-pp. 213.

De Schamphelaere, K. A. C. And Janssen, C. R. 2004. Bioavailable and chronic toxicity of zinc to juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): Comparison with other fish species and development of a biotic ligand model. *Environmental Science Technology* 38, pp 6201-6209.

Doležal, J., Povondra, P. & Šulcek, Z. 1968. Decomposition techniques in inorganic analysis. London: Iliffe Books Ltd., 224 s.

Drebs, A., A. Nordlund, P. Karlsson, J. Helminen. and P. Rissanen, 2002. Climatological Statistics of Finland. 1971-2000, 2002:1, 99 s. Edita Prima Oy, Helsinki, 2002.

Heijerisk, D.G., De Schamphelaere, K. A. C. & Janssen C.R. 2002. Predicting acute zinc toxicity for *Daphnia magna* as a function of key water chemistry characteristics: Development and validation of biotic ligand model: *Environmental Toxicology Chemistry* 21, pp. 1309-1315.

Heikkinen M-L. ja Väisänen T. (toim.). 2007. Pyhäjärven Junttiselän tila ja kunnostusmahdollisuudet. Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskuksen raportteja 7/2007. 78 s.

Lock, K. & Janssen, C. R. 2003. Influence of ageing on zinc bioavailability in soils. *Environmental Pollution* 126, pp. 371-374.

Manahan, S. E. 2000. Environmental chemistry. 7th edition. Lewis Publishers, Boca Rota, Florida, 898 p.

Mikkola, M. & Pakkal, J. (toim.) 1997. Keski-Pohjanmaan vesistöjen tila ja vesiensuojelun kehittämissuunnitelma. Keski-Pohjanmaan ympäristökeskus. Alueelliset ympäristöjulkaisut 27.

Niskavaara, H., 1995. A comprehensive scheme of analysis for soils, sediments, humus and plant

samples using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). In: S. Autio (Editor), Geological Survey of Finland, Current Research 1993-1994, Special Paper 20, 167-175.

Peuranen, S. 2000. The effects of aluminium and iron on fish gills. PhD Thesis. University of Helsinki, Department of Biosciences, Division of Animal Physiology.

Rask, M. 1988. Happamuuden vaikutus kaloihin. Teoksessa J. Niemi (toim.) Hälyttävät muutokset vesiekosysteemeissä. Vesi- ja Kalatalousalan Ammattijärjestö VKA ry, Helsinki, 15-24 s.

Räisänen, M. L. & Carlson, L. 2003. Selective extraction methods applied for secondary precipitates in the mining environment. Nordic Society for Clay Research, Newsletter No 14, February 2003, 6-7 (Extended abstracts).

Räisänen M.L. ja Mäkinen J. 2007. Pyhäjärven Junttiselän veden ja pintasedimenttien vuodenaikainen koostumusvaihtelu, 2005-2007. Geologian tutkimuskeskus, Itä-Suomen yksikkö. Arkistoraportti, 50 s.

Sposito, G. 2000. The environmental chemistry of aluminium. Second Edition. Lewis Publishers, Boca Rota, Florida, 464 p.