

**KAAKKOIS-SUOMEN ELY-KESKUS**

**KYMIJOEN PILAANTUNEET SEDIMENTIT**

**RISKINARVIO**

10.2.2011

***ESKO ROSSI Oy***

Kuokkasenmutka 4  
40520 Jyväskylä

Puh. (014) 644 600  
0500 345 141

Fax (014) 644 708  
Sähköposti: [erossi@eskorossi.com](mailto:erossi@eskorossi.com)

KAAKKOIS-SUOMEN ELY-KESKUS  
 KYMIJOEN PILAANTUNEET SEDIMENTIT  
 RISKINARVIO

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO .....	4
1.1 Tausta ja tavoitteet .....	4
1.2 Toteutus.....	4
2 HAITTA-AINEET JA NIIDEN OMINAISUUDET .....	6
2.1 Dioksiinit ja furaanit .....	6
2.1.1 Rakenne ja myrkyllisyys.....	6
2.1.2 Fysikaalis- kemialliset ominaisuudet .....	10
2.1.3 Biokertyminen.....	11
2.2 Polyklooratut difenyylieetterit (PCDE-yhdisteet).....	13
2.3 Elohopea.....	14
2.3.1 Olomuodot ja myrkyllisyys.....	14
2.3.2 Fysikaalis- kemialliset ominaisuudet .....	15
2.3.3 Biokertyminen.....	15
2.4 Yhteenveto .....	16
3 VEDEN LAATU JA HAITTA-AINEIDEN ESIINTYMINEN KYMIJOELLA.....	18
3.1 Kymijoen veden yleinen laatu.....	18
3.2 Dioksiinit ja furaanit .....	20
3.2.1 Sedimentti ja vesi.....	20
3.2.2 Kalat .....	23
3.2.3 Muut eläimet ja kasvit.....	24
3.2.4 Maa-alueet.....	25
3.2.5 Ulkoilma.....	26
3.3 Elohopea.....	27
3.3.1 Sedimentti ja vesi .....	27
3.3.2 Kalat .....	28
3.3.3 Ulkoilma.....	30
3.4 Yhteenveto .....	30
4 RISKIEN ARVIOINTI NYKYTILANTEELLE .....	31
4.1 Sedimentin haitta-aineiden kulkeutumis- ja altistumisreittien tunnistaminen .....	31
4.2 Altistumlaskelmat.....	32
4.2.1 Lähtötiedot .....	32
4.2.2 Menetelmät.....	35
4.2.3 Tulokset.....	36
4.3 Riskien kuvaus .....	39
4.3.1 Terveysriskit.....	39
4.3.2 Ekologiset riskit .....	41
4.4 Kulkeutumisriskit.....	43
4.5 Yhteenveto .....	45

5 KUNNOSTUSVAIHTOEHTOJEN RISKIEN ARVIOINTI .....	47
5.1 Kunnostusvaihtoehdot.....	47
5.2 Riskien tunnistaminen.....	48
5.3 Päästöjen ja pitoisuuksien arviointi.....	48
5.4 Riskien kuvaus .....	53
5.4.1 Terveysriskit.....	53
5.4.2 Ekologisten riskit .....	54
5.4.3 Kulkeutumisriskit.....	55
5.5 Yhteenveto .....	57
6 POHDINTA JA EPÄVARMUUSTARKASTELU .....	59
7 YHTEENVETO .....	63
7.1 Nykytilanne.....	63
7.2 Kunnostus .....	65

## LIITTEET

1	Käsitteellinen malli kaaviona
---	-------------------------------

## 1 JOHDANTO

### 1.1 Tausta ja tavoitteet

Kymijoki on ollut pitkään ja on edelleen monien teollisuusjätevesien purkupaikka. Joen tila oli heikoimmillaan 1960- ja 1970-luvuilla, mutta on sen jälkeen kohentunut kuormituksen vähentyessä. Viime vuosikymmenellä joen pohjasedimentin todettiin pilaantuneen paikoin orgaanisilla klooriyhdisteillä ja elohopealla. Tilanteen kartoittamista varten käynnistettiin vuonna 1996 KYPRO projekti, jonka tulokset julkaistiin elokuussa 1999 (Verta ym. 1999). Tuloksista käy ilmi, että Kymijoen alaosan sedimentit ovat pilaantuneet dioksiineilla ja furaaneilla sekä elohopealla. Pahimmin pilaantunut alue on välillä Kuusankoski-Keltti, josta pitoisuudet pienenevät alavirtaan mentäessä. Arvioiden mukaan dioksiinien ja furaanien kulkeutuminen kasvaa Kuusaansaren jälkeen lähes satakertaiseksi yläpuoliseen kulkeutumiseen verrattuna. Elohopeayhdisteistä keskimäärin kolmas osa tulee Kuusankosken yläpuolisilta osilta.

Kymijoesta Suomenlahteen kulkeutuneet pilaantuneet sedimentit ovat muodostaneet Kotkan edustalle noin 12 kilometrin etäisyydelle ulottuvan voimakkaasti pilaantuneen sedimenttialueen. Kymijoen vaikutus on havaittavissa Suomenlahden sedimentissä noin 75 km etäisyydelle saakka (Isosaari 2004). Pitoisuudet ovat lähellä rannikkoa luokkaa 100 – 200 pg/g-ITEQ ja noin 40 km etäisyydellä rannikosta hieman yli 20 pg/g-ITEQ. Pintasedimentissä pitoisuudet ovat pienempiä kuin 10-20 cm syvyydellä, mikä kuvastanee kuormituksen vähentymistä viime vuosina. Kymijoen edustalla merenpohjan dioksiinien ja furaanien kongeneerikirjo erottuu Itämeren sedimenttien yleisestä kongeneerikirjosta (Verta ym. 2007).

Kymijoen sedimenttien haitta-aineiden lähialueen asukkaille ja muille käyttäjille sekä luonnonympäristölle aiheutuvien riskien selvittämiseksi laadittiin vuonna 2005 riskinarvio, missä otettiin huomioon silloin käytettävissä olleet aineistot. Kaakkois-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus (ELY-keskus) on aloittanut ympäristövaikutusten arviointimenettelyn (YVA) Kymijoen pilaantuneiden sedimenttien kunnostamisesta jokiosuudella Kuusaansaari-Keltti. Tässä raportissa esitetään vuonna 2005 laaditun riskinarvion keskeiset tulokset uusien tutkimustietojen mukaan päivitetynä. Lisäksi arvioidaan YVA-ohjelman mukaisten kunnostusvaihtoehtojen toteuttamiseen liittyvät ympäristö- ja terveysriskit ja toimenpiteiden vaikutus riskien suuruuteen kunnostuksen jälkeen.

### 1.2 Toteutus

Alkuperäisen riskinarviointihankkeen koordinaattorina toimi Tommy Nyman Kaakkois-Suomen ympäristökeskuksesta. Jouko Tuomisto (kansanterveyslaitos), Matti Verta (Suomen ympäristökeskus), Vesa Moisio (UPM-Kymmene), Mari Pantsar-Kallio (UPM-Kymmene), Merja Lyytikäinen (Joensuun yliopisto), Visa Niittyniemi (Kaakkois-Suomen ympäristökeskus) ja Anna Kiiski (Joensuun yliopisto / Kaakkois-Suomen ympäristökeskus) osallistuivat hankkeeseen keskustelujen ja kommentointien

muodossa. Riskinarviosta saatiin lausunnot kansanterveyslaitokselta ja Suomen ympäristökeskuksesta. Pirjo Isosaari ja Hanna Tolvanen Ramboll Finland Oy:stä ovat antaneet arvokkaita kommentteja tämän päivityksen kehittämiseksi. Esitetyt lausunnot ja kommentit on otettu huomioon mahdollisuuksien mukaan.

Riskinarviossa käytetyt kirjalliset lähteet on esitetty kirjallisuusviitteissä. Laskelmat tehtiin pääosin primääriaineistoista. Käytettävissä olleet primääriaineistot on luetteloitu taulukossa 1.

*Taulukko 1. Riskinarvion laskelmissa käytetyt primääriaineistot.*

<b>Tiedosto</b>	<b>Aineiston kuvaus</b>
Ka-S ympäristökeskus19.12.2003: Analyysituloksia 1996-2003 II.xls	Sedimentti 1998-2001: Hg 763 analyysiä PCDD/F 159 analyysiä, 68 näytteestä sekä PCDD/F että hehkutushäviö, hehkutushäviö 613, kuiva-aine 180 kpl Kalat 1996-1997 PCDD/F 131 analyysiä: 9 näytettä Kymijokeen purkavista sivuhaaroista, ei käsitelty tässä. Lopuista 73 oli jokiosuudelta 9 ja 49 analyysiä varsinaisesta Kymijoen joesta. 68 lihaksesta, 33 maksasta ja 21 mädistä. Kalalajit: Ahven 19, hauki 26, lahna 19, made 36, kuha 9, lohi 12, silakka 1.
Ka-S ympäristökeskus12.1.2004: Kymijoen tuloksia.xls	Kiintoainepitoisuuksia 2000 –2003: 263 määrittystä
Ka-S ympäristökeskus 5.1.2004: Kymijoen vesinäytteiden Hq ja OC tulokset 1996-2003.xls	Orgaaninen hiili 1996 – 2003: 442 kpl, IR-menetelmä 447 kpl. Elohopea 73+182 kpl, ei käytetty (analyysitarkkuus).
Ka-S ympäristökeskus 09.03.2004: Kalanäytteiden analyysit.xls. Kalojen elohopeapitoisuudet.	Hg -pitoisuuksia kaloissa. Yhteensä 279 analyysiä: 5 näytettä Kymijokeen purkavista sivuhaaroista, ei käsitelty tässä. Kaikki lihaksesta. Kalalajit: Ahven 77, hauki 140, särki 39, lahna 8, made 5, kuha 1, lohi 4.
SYKE 10.02.2004: D FTELKA SYKELLE 10_2_2004.XLS	PCDD/F-pitoisuuksia telkistä, 5 lintua, rasva + lihas.
Joensuun yliopisto 9.2.2004: Kymijoki pohjael imet.xls	PCDD/F ja PCDE analyysit 10 pistettä: sedimentti, <i>L. variegatus</i> , Chironomids ja SPMD
SYKE 8.1.2004: Kymijoki_trapit_2001.xls, Kymijoki_trapit_97_98.xls, Kymijoki_trapit97_01_summary.xls	Veden kiintoaineen PCDD/F-pitoisuuksia. 7 tutkimuspistettä, yhteensä 54 analyysiä.
Ka-S ympäristökeskus19.1.2004: KTL:n tutkimuslausekkeet 96/97, 137/97, 162/97, 220/97, 178/98 ja 231/98 paperikopioina	PCDD/F analyysituloksia tulvaniittyjen maasta, lehmien juomapaikkojen sedimenteistä ja maidosta.
Ka-S ympäristökeskus 17.12.2004: analyysituloksia 2003.xls	PCDD/F ja Hg sekä hehkutushäviön analyysituloksia jokiosuuden 2 sedimentistä: kolme profiilinäytettä, kuusi kokoomanäytettä ja kymmenen pintanäytettä.
Ka-S ympäristökeskus 17.12.2004: Simpukka PCDD F.xls	Simpukatutkimuksen PCDD/F tulokset: kuusi tutkimuspistettä.
Ka-S ympäristökeskus 21.1.2005: Kymijoen ka, TOC ja TIC 03-04.xls	Kiintoaineen ja orgaanisen/epäorgaanisen hiilen pitoisuudet Kymijoen vedessä 2003 ja 2004.
Ka-S ympäristökeskus 12.11.2010: Hg-tuloksia (Kymi).xls	Kalojen elohopeapitoisuustuloksia v. 1999 - 2010
THL 12.5.2009: Tutkimuslauseke 51/09	Tammijärvi ja Ahvenkoski, kalojen dioksiinipitoisuudet, 2 kpl, hauki
THL 15.4.2010: Tutkimuslauseke 32/10	Voikkaa ja Keltti, kalojen dioksiinipitoisuudet, 9 kpl, 5 kpl ahven, 94 kpl hauki
SYKE 29.10.2010. Ahvenkoskenlah-ti_sedimentaatio.xls	PCDD/F-kokonaispitoisuudet I-TEQ laskeutuvassa kiintoaineessa Ahvenkoskenlahdessa vuosina 1995 – 2008.

Raportissa esitetyt pitoisuudet ovat kuiva-ainetta kohden, ellei toisin ole mainittu. Primääriaineistoista kootut dioksiinien ja furaanien pitoisuudet on esitetty WHO1998-toksisuusekvivalentteina. Ilman eri mainintaa esitetyt elohopean pitoisuudet ovat kokonaispitoisuuksia sisältäen sekä epäorgaanisen että orgaanisen elohopean.

## 2 HAITTA-AINEET JA NIIDEN OMINAISUUDET

### 2.1 Dioksiinit ja furaanit

#### 2.1.1 Rakenne ja myrkyllisyys

Polyklooratuista dibentso-*p*-dioksiineista (PCDD) ja polyklooratuista dibentsofuraaneista (PCDF) käytetään yleisnimitystä dioksiinit tai dioksiinit ja furaanit. Näissä on kaksi aromaattista rengasta, jotka kytkeytyvät toisiinsa bifenyleenisidoksella happiatomien (-atomin) välityksellä. Polykloorattuja dioksiini- ja furaaniyhdisteitä on kaikkiaan 210, joista seitsemäntoista on todettu myrkyllisiksi. Dioksiineista on paljon toksikologista tietoa, mutta myrkyvaikutuksen mekanismeja ei kuitenkaan tunneta täysin. Vaikutusmekanismien puutteellinen tuntemus ja erittäin pienet pitoisuudet aiheuttavat ongelmia terveys- ja ympäristöriskien määrittämisessä.

Dioksiinien ja furaanien myrkyllisyys vaihtelee yhdisteittäin huomattavasti ja käytännöllisistä syistä pitoisuudet summataan arvioidun myrkyllisyyden suhteen painotettuna ja ilmoitetaan ns. 2,3,7,8-tetraklooridibentsodioksiini (TCDD) toksisuusekvivalentteina (TEQ). Vain 2,3,7,8-substituoitujen kongeneerien (ko. ryhmän yhdisteet) on todettu kertyvän elimistöön sekä ihmisillä että koe-eläimillä. Myrkyllisimmissä kongeneereissa kloorit ovat asemassa 2,3,7 ja 8 mutta muitakin klooroja voi esiintyä lisäksi (esim. 1,2,3,7,8 tai 1,2,3,6,7,8).

Toksisuusekvivalentti eli "kokonaismyrkyllisyys" perustuu biokemiallisiin korrelaatioihin ja enintään lyhytaikaismyrkyllisyyteen koe-eläimillä sekä olettamukseen, että eri kongeneerien myrkyllisyys olisi summautuvaa. TEQ:n laskemiseksi on useita erilaisia kerroinyhdistelmiä. Yleisimmin käytettyjä ovat Pohjois-Atlantin Liiton siviiliorganisaation (NATO-CCMS) kehittämä I-TEQ ja maailman terveysjärjestön WHO-TEQ kerroinyhdistelmät (taulukko 2). WHO päivitti kerroinjärjestelmää vuonna 2005 (Van den Berg 2006), mutta tulokset eivät olleet käytettävissä vuoden 2005 Kymijoen sedimenttien riskinarvion laatimisen aikaan. Muutoksessa oktaklooridioksiinien ja furaanien kertoimet suurennettiin kolminkertaisiksi ja pentakloorifuraanien kertoimia pienennettiin hieman. Kymijoessa heptakloorifuraanit muodostavat valtaosan toksisuusekvivalentista eikä niiden kertoimiin tullut muutoksia. Polyklooratut bifenyylit eli PCB-yhdisteet ovat rakenteeltaan ja myrkyvaikutuksiltaan samankaltaisia ja ne lasketaan usein mukaan kokonaismyrkyllisyyteen erillistä kerroinjärjestelmää käyttäen.

Kerroinjärjestelmät ovat melko karkeita: esimerkiksi tyypillisen KY 5-kongeneerin 1234678-HpCDF kerroin on 0,01 ja seuraava sitä suurempi kerroin on 0,05 ja pienempi 0,001. Kertoimien porrastus kuvaa niihin liittyvää epävarmuutta ja esimerkiksi 1234678-HpCDF:n voidaan olettaa olevan välillä 0,005 - 0,025. Toksisuusekvivalentin laskentaan liittyvä epävarmuus on suurimmillaan KY 5 –kontaminaatiotyypissä

tilanteessa, jossa toksisuusekvivalentti muodostuu käytännössä yhdestä (muu kuin TCDD) tai muutamasta kongeneerista.

Dioksiinien ja furaanien toksisuus vaihtelee eliöryhmittäin ja siksi kerroinjärjestelmiä on kehitetty erikseen nisäkkäiden lisäksi linnuille ja kaloille (van den Berg ym. 1998). Heptakloorifuraanien kertoimet ovat samat kaikille eliöryhmille, joten Kymijoen tilanteessa eri kerroinjärjestelmillä päädytään käytännössä samoihin tuloksiin.

*Taulukko 2. Dioksiinien ja furaanien toksisuusekvivalentin laskennassa käytetyt I-TEQ ja WHO-TEQ –kertoimet sekä linnuille ja kaloille esitetyt kertoimet.*

Kongeneeri	I-TEQ	WHO-TEQ 1998	WHO-TEQ 2005	Linnut-TEQ	Kalat-TEQ
2378-TCDD	1	1	1	1	1
12378-PeCDD	0,5	1	1	1	1
123478-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,05	0,5
123678-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,01	0,01
123789-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01
1234678-HpCDD	0,01	0,01	0,01	<0,001	0,001
12346789-OCDD	0,001	0,0001	0,0003	0,0001	<0,0001
2378-TCDF	0,1	0,1	0,1	1	0,05
12378-PeCDF	0,05	0,05	0,03	0,1	0,05
23478-PeCDF	0,5	0,5	0,3	1	0,5
123478-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
123678-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
234678-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
123789-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1234678-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
1234789-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
12346789-OCDF	0,001	0,0001	0,0003	0,0001	<0,0001

Ihmisellä todettuja pitkäaikaisaltistumisen vaikutuksia ovat hermostolliset kehityshäiriöt, hormonitoiminnan muutokset, maksasairaudet, lisääntymishäiriöt ja immuunotoksikologiset häiriöt (van Leeuwen ym. 2000). Lasten hampaiden kehittymishäiriöiden on osoitettu olevan yhteydessä äidinmaidon dioksiinipitoisuuteen (Alaluusua ym. 1999). Tutkitut lapset olivat kuitenkin terveitä, eikä heille ollut koitunut dioksiinialtistuksesta muita ongelmia.

Ihmiset altistuvat dioksiineille ja furaaneille eniten elintarvikkeiden välityksellä. Suomessa dioksiinien ja furaanien keskimääräiseksi päivittäiseksi saantiarvoksi aikuiselle on laskettu 54 pg WHO-TEQ/d ja vastaavasti dioksiinien kaltaisten PCB -aineiden saanniksi 60 pg PCB-TEQ/d eli yhteensä noin 114 pg/d, mikä tekee 70 kg painoisella henkilöllä noin 1,6 pg TEQ/kg /d. Se on WHO:n asettaman siedettävän saannin vaihtelualueen (1 – 4 pg/kg/d) sisällä. Suurin saanti, yli 80 %, syntyy kalaravinnosta, josta Itämeren silakka on merkityksellisin (taulukko 3, EVIRA 2005). Silakan PCDD/F-pitoisuus on ilmeisesti peräisin ilmalaskeumasta eikä jokien tuomasta kuormituksesta (Isosaari 2004).

Dioksiinien ja furaanien saanti on vähentynyt vuonna lähinnä maidon ja maitotuotteiden ansiosta, joiden pitoisuudet ovat laskeneet ja myös kulutus on vähentynyt. Kas-

visten osuus saannista on minimaalinen. Vauvaikäisillä äidinmaito voi olla merkittävä altistumisreitti (Kiviranta ym. 2001).

*Taulukko 3. Dioksiinien ja furaanien sekä PCB-aineiden saanti eri elintarvikeryhmistä Suomessa (EVIRA 2005).*

Elintarvikeryhmä	Kulutus g/päivä	Päivittäinen dioksiinin saanti, pg WHO-TEQ	Päivittäinen dioksiinien kaltaisten PCB:iden saanti, pg WHO-TEQ	Päivittäinen saanti yhteensä pg WHO-TEQ	Osuus kokonaisnaisaannista %
Maito- ja maitotuotteet	385	3,00	1,73	4,73	4,2
Kananmunat	27	1,33	1,15	2,48	2,2
Merikalat	6,29	28,91	18,80	47,71	42,0
Järvikalat	6,30	4,36	4,84	9,20	8,1
Viljelty kotimainen kala	4,47	2,08	7,20	9,28	8,2
Tuontikala	17,65	8,83	22,95	31,77	27,9
Kala yhteensä	34,71	44,18	53,79	97,96	86,2
Liha ja lihatuotteet	126,10	3,86	2,52	6,38	5,6
Kasviöljyt	5,7	0,87	0,19	1,06	0,9
Muut	292	0,37	0,72	1,08	0,9
(jauhot, perunat, kasvikset, mustikka, kantarelli)					
<b>Yhteensä</b>		53,61	60,10	113,70	

Dioksiinien ja furaanien, erityisesti muiden kuin TCDD:n, syöpävaarallisuudesta ihmiselle on ristiriitaisia tietoja. TCDD on todettu ihmiselle syöpävaaralliseksi, mutta tulos perustuu työperäiseen hyvin suureen altistumiseen. Eläinkokeissakin syöpäkasvainten esiasteita on todettu suurilla annoksilla ja on esitetty näkemyksiä, että kasvainten syntyminen perustuu suurten annosten aiheuttamiin kudosaivuriin (Tuomisto 2002). Tutkimusaineistoista laskettujen syöpäriskiäntimattien epävarmuus on suurta ja antaa mahdollisuuksia erilaisille tulkinnoille. Amerikkalaisessa ajattelumallissa syöpäriskin oletetaan olevan lineaarisessa suhteessa altistumiseen eikä kynnysarvoa oleteta olevan ollenkaan (esim. Mackie ym. 2003). Yhdysvaltain ympäristöviranomaisen (EPA) on laskenut TCDD:n yksikkösyöpäriskiksi  $1 \times 10^{-3}$ /(pg TEQ/kg/d) (EPA 2004). Toisaalta Crump ym. (2003) laskivat kynnysarvoksi 7 pg/kg/d. Euroopassa on sovellettu yksikkösyöpäriskin sijaan menetelmää, jonka mukaan kynnysarvoa pienemmästä altistumisesta ei ole terveyshaittaa eikä siitä aiheudu syöpäriskin kohoamista.

KY 5:ssä on erittäin vähän TCDD:tä ja toksisuusekvivalentti muodostuu suurimmaksi osaksi 1234678-HpCDF:stä. Polykloorattuja dibentsofuraaneja ei ole luokiteltu syöpävaarallisuuden suhteen (IARC 1997). Kansanterveyslaitoksen tutkimus osoitti, ettei elämän aikana elimistöön kertynyt dioksiini aiheuttanut Suomessa pehmytkudossarkoomaa. Tutkimusaineistossa dioksiinipitoisuudet vaihtelivat välillä 4,4–145,5 pg WHO-TEQ/g rasvaa ja aineisto käsitti 110 pehmytkudossarkoomatapausta sekä 227 ikä- ja aluevakioitua kontrollia. Pehmytkudossarkooma on eräs niitä syöpiä, joilla aikaisempien tutkimusten perusteella on arveltu olevan yhteys dioksiineihin (Tuomisto ym. 2004).

Kymijoen varrella vuonna 1980 asuneiden ihmisten yleisessä syöpäsairauksien määrässä ajalla 1981–2000 ei todettu eroa muuhun väestöön verrattuna (Verkasalo ym.



2004). Kuitenkin ihon tyvisolujen syöpäfrekvenssi oli alle kilometrin etäisyydellä joesta asuneilla suurempi kuin muulla väestöllä. Maanviljelijöillä jotkin syöpäsairaudet olivat yleisempiä joen lähellä kuin kauempana asuneilla, mutta erot eivät olleet tilastollisesti merkitseviä. Verkasalon ym. (2004) tutkimukseen sisältyi paljon epävarmuustekijöitä, koska esimerkiksi väestön altistuskriteeri perustui vain yhden vuoden asuinpaikkaan eikä elintavoista ollut tarkempaa tietoa. Tutkijat totesivatkin, että Kymijoen lähellä asuvien, erityisesti maanviljelijöiden syöpäriski voi olla kohonnut, mutta tutkimukseen sisältyvien epävarmuustekijöiden takia tuloksia voidaan pitää vain viitteellisinä.

Uusi WHO:n (1998) määrittämä siedettävän saannin viitearvo on 1-4 pg TEQ/kg/d, mikä käsittää myös dioksiinien kaltaiset PCB:t. Viitearvoa asetettaessa kriittisimpänä vaikutuksena on pidetty kehityshäiriöitä ja syöpäriskin on oletettu nousevan merkitykselliseksi vasta suuremmalla altistumisella. Eläinkokeisiin perustuen on laskettu, että 14 -37 pg TEQ /kg/d saanti on haitallisten vaikutusten alaraja ihmisellä. Koska edellä mainittu eläinkokeiden tulos oli alin todettu haitallisten vaikutusten pitoisuus (LOAEL, Lowest observed adverse effect level ) eläinkudoksessa eikä haitattomien vaikutusten pitoisuus (NOAEL, No Observed Adverse Effect Level), WHO päätti soveltaa turvakerrointa 10 (WHO 1998, van Leeuwen ym. 2000). Biosaatavuudeksi laskelmassa oletettiin 50 %.

TCDD on erittäin voimakas akuutti myrky eläimille, mutta toksisuus vaihtelee eläinlajeittain ja jopa saman lajin eri kantojen kesken erittäin paljon (esim. Tuomisto 2002). Vaikka TCDD on erittäin myrkyllistä nisäkkäille, monet selkärangattomat eläimet voivat kerätä kudoksiinsa korkeita pitoisuuksia ilman havaittavia vaikutuksia. Selkärangattomilla eläimillä vaikutusmekanismit ovat erilaisia kuin selkärangattomilla, mikä selittää suuremman sietokyvyn (Davies 1999). PCDD/F-yhdisteiden vaikutuksista selkärangattomiin oli käytävissä niukasti tutkimustietoa. Yhdessä tutkimuksessa surviaissääsken toukilla 144 ja harvasukamadoilla 174 ng TCDD/g kudoksen tuorepainoa kohden ei aiheuttanut havaittavaa vaikutusta koko elinkierron kestävässä kokeessa. Vastaavat rasvaa kohden lasketut arvot olivat 6900 ja 9500 ng/g (West ym. 1997). Koska näyttää siltä, että dioksiinit voivat kertyä selkärangattomiin ilman myrkyvaikutusta, kulkeutuminen ravintoketjuissa voi olla merkittävää. PCDD/F-yhdisteet ovat selvästi haitallisempia selkärangattomille vesieliöille kuin selkärangattomille ja myös vaikutuksia selkärangattomiin vesieliöihin on tutkittu huomattavasti selkärangattomia enemmän. McCarty & Mackay (1993) laskivat kirjallisuudessa esitettyjen toksisuustestien tulosten perusteella eläinten (lähinnä kalojen nuoruusasteet) perusteella eläinkudoksen TCDD kokonaispitoisuuden haitattomaksi raja-arvoksi 32 – 64 pg/g tuorepainoa.

Toksisuusekvivalenttimenetelmän katsotaan kuvaavan seosten myrkyllisyyttä kohtuullisen hyvin, mutta eri kongeneereilla on kuitenkin erilaiset kulkeutumis- ja kertymisominaisuudet eikä riskinarviointia voida perustaa suoraan toksisuusekvivalenttipitoisuuteen. Tutkijat ovat kehitelleet ekvivalenttijärjestelmiä, joissa myös kulkeutumisominaisuudet olisivat mukana. Tällaisia kerroinjärjestelmiä ei kuitenkaan ole yleisessä käytössä.

### 2.1.2 Fysikaalis- kemialliset ominaisuudet

Dioksiinien ja furaanien ominaisuuksia kuvaavia parametrejä koottiin useista kirjallisuuslähteistä. Erittäin voimakkaan hydrofobisuuden ja pienen höyrynpaineen takia monet ympäristökäyttäytymistä kuvaavat ominaisuudet ovat vaikeasti määritettävissä. Kirjallisuudessa esitetyt lukuarvot esimerkiksi vesiliukoisuudelle, höyryn paineelle ja Henryn lain vakiolle vaihtelevat paljon. Eri kongeneerien välillä on suuria eroja esimerkiksi aineen rasvaliukoisuutta kuvaavassa oktanoli-vesi kertoimessa ( $K_{ow}$ ).  $K_{ow}$  kerrointa voidaan käyttää monien parametrien laskennassa, esimerkiksi mallinnettaessa maaperässä tapahtuvaa kulkeutumista. Jakaantumiskerroin veden ja orgaanisen hiilen välillä  $K_{oc}$  antaa hyvän arvion aineen pidättymisestä sedimentin orgaaniseen ainekseen. Taulukossa 4 on esitetty 2378-TCDD:n sekä KY 5:ssä esiintyvien merkittävimpien kongeneerien ominaisuuksia.

Taulukko 4. Dioksiinien ja furaanien fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia.

Parametri	Kongeneeri	Arvo	Viite
Vesiliukoisuus ( $\mu\text{g/l}$ , 25 °C)	2378-TCDD	0,008- 0,48	1,5,7
	123678-HxCDD	0,004	1 (123478-HxCDD)
	1234678-HpCDF	0,0014	8
	OCDF	0,0012	8
$\log K_{ow}$	2378-TCDD	6,1 –7,0	1,2,3,4,5,10,11
	123678-HxCDD	7,6-7,8	10, 11
	1234678-HpCDF	7,0 – 8,0	2,3,4, 10
	OCDF	8,0 – 8,8	2,3,7,9
$\log K_{oc}$	2378-TCDD	4,8-8,0	2,5
	123678-HxCDD	7,0	
	1234678-HpCDF	7,6	6
	OCDF	10,3 – 10,5	2
Höyryn paine (Pa, 25 °C)	2378-TCDD	$2,0 \times 10^{-7}$	7, 9
	123678-HxCDD	$4,8 \times 10^{-9}$	9
	1234678-HpCDF	$4,7 \times 10^{-9}$	9
	OCDF	$5 \times 10^{-10}$	9
Henryn lain vakio ( $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ )	2378-TCDD	0,15 – 10	1,2,5
	123678-HxCDD	0,4	laskettu
	1234678-HpCDF	1,4	7
	OCDF	0,19	laskettu

Viitteet: 1 Shiu ym. 1988, 2 Govers & Krop 1998, 3 Harrad & Smith 1997, 4 Endicott & Cook 1994, 5 Chiao ym. 1994, 6 Karickhoff 1981, 7 Mackay ym. 1992, 8 Friesen ym. 1993, 9 Rordorf 1989, 10 Chen ym. 2001, 11 Zheng ym. 2003

Viitteissä mainituissa lähteissä on esitetty ko. tutkijoiden mahdollisten omien tulosten lisäksi muussa kirjallisuudessa esitettyjä tietoja. Taulukossa 4 on esitetty vain vaihteleväli viittaamatta alkuperäisiin lähteisiin, jotka löytyvät ko. julkaisuista.

Kuten suurista  $K_{ow}$  ja  $K_{oc}$  -arvoista voi päätellä, hydrofobiset dioksiinit ja furaanit sitoutuvat voimakkaasti kiintoaineeseen eivätkä kulkeudu juuri ollenkaan maassa vajoveden tai pohjaveden mukana. Pienen höyrynpaineen ja voimakkaan sitoutumisen vaikutuksesta kulkeutuminen maaperässä on heikkoa myös kaasumuodossa. Kulkeu-

tuminen diffuusion vaikutuksesta maaperästä ilmaan on vähäistä, koska vain hyvin pieni osa maaperän kokonaispitoisuudesta on huokoskaasussa suurimman osan ollessa kiintoaineeseen sitoutuneena (Trapp & Matthies 1997). Vaikka haihtuminen on määrällisesti vähäistä, sillä voi olla merkitystä kulkeutumisen ja altistumisen suhteen, sillä siedettävän saannin arvot ovat erittäin pieniä. Dioksiineja ja furaaneja voi haihtua vedestä ilmaan, jos pitoisuudet ovat vesistössä suuria (Lohman ym. 2000).

Yli neljä klooriatomia sisältävät dioksiinit ja furaanit ovat pintavesissä pääosin kiintoaineeseen sitoutuneina. Esimerkiksi Hudson joen suiston vedessä 96 % hepta- ja oktakloorifuraaneista oli kiintoaineessa (Lohman ym. 2000). Dioksiinit ja furaanit sitoutuvat pääasiassa pienimpiin sedimentin hiukkasiin. Kymijoesta Keltin alueelta tutkittu sedimentinäytteessä 92 % TCDD:stä oli <20 µm sedimenttihiukkasissa. Dioksiinit ja furaanit liukenevat veteen sekoittuneesta sedimentistä hyvin hitaasti. Kymijoen sedimentillä tehdyssä tutkimuksessa vain 0,8 % vallitsevasta kongeneerista 1234678-HpCDF:stä oli nopeasti liukenevassa muodossa (Sormunen ym. 2008). Lisäksi dioksiinit ja furaanit voivat olla kiinnittyneinä veteen liuenneeseen orgaaniseen ainekseen. Yli neljä klooriatomia sisältävät dioksiinit ja furaanit ovat myös ilmassa suurimmaksi osaksi kiintoaineeseen, erityisesti pienhiukkasiin sitoutuneina. Yoshida ym. (2001) laskivat kiintoaines/kaasu-suhteiksi ilmassa seuraavat arvot:

2378-TCDD	0,15
123678-HxCDD	4,5
1234678-HpCDF	10
OCDF	19,3

Dioksiinit ja furaanit ovat maassa ja sedimentissä hyvin heikosti hajoavia. Pintavedessä hajoaminen on jonkin verran nopeampaa. Ilmassa kaasufaasissa olevat dioksiinit ja furaanit hajoavat auringon valon vaikutuksesta suhteellisen nopeasti, mutta kiintoaineeseen sitoutuneet hajoavat ilmassakin hitaasti. TCDD on useimmissa tutkimuksissa todettu eri kongeneereista hitaimmin hajoavaksi ja yleensäkin furaanit näyttävät hajoavan helpommin kuin dioksiinit. Dung & O'Keefe (1992) tutkivat furaanien hajoamista vedessä auringon säteilyn vaikutuksesta ja määrittivät 2378-TCDF:n puoliintumisaikaksi vedessä 0,2 – 0,4 d. Oktaklooratuneista dioksiineista ja furaaneista voi valon vaikutuksesta muodostua heptaklooratuneita (Vollmuth ym. 1994). Sinkkonen ja Paasivirta (2000) ovat arvioineet, että Itämeren alueen olosuhteissa 2378-TCDD:n puoliintumisaika on maassa ja sedimentissä noin 100 vuotta, 123678-HxCDD:n noin 63 vuotta ja 1234678-HpCDF:n noin 40 vuotta.

Vaikka dioksiinien ja furaanien esiintyminen liitetään tavallisesti ihmisen aiheuttamaan pilaantumiseen, näitä aineita syntyy myös luonnossa ilman ihmisen vaikutusta (Isosaari 2004). Ilman ihmisen vaikutusta syntyneiden PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudet ovat kuitenkin jääneet pieniksi.

### 2.1.3 Biokertyminen

Dioksiinit ja furaanit sitoutuvat elimistössä rasvaan ja iän myötä niiden pitoisuus pyrkii kasvamaan. WHO:n siedettävän päivittäisen saannin viitearvo perustuu kineettiseen laskelmaan, jossa on otettu huomioon poistuma elimistöstä. Eri kongeneerien puoliintumisaika elimistössä vaihtelee ja kohdekohtaisesti tausta-altistuksesta poikkeava kongeneerijakauma voi tuottaa puoliintumisaajan, joka poikkeaa laskelmien pe-

rusteena olleesta puoliintumisajasta. Esimerkiksi TCDD:n puoliintumisaika elimistössä on eri tutkimusten perusteella 2200 –2800 d, kun 1234678-heptakloorifuraanilla se on alle puolet siitä eli 900 – 1100 d (Campbell ym. 1996, Geyer ym. 2002, Liem & Theelen 1997). Puoliintumisaika näyttää kasvavan elimistön dioksiinipitoisuuden laskeessa. WHO:n viitearvo, 1-4 pg/kg/d, on laskettu 7,5 vuoden (TCDD:n) puoliintumisajan mukaan. Jos puoliintumisajaksi oletetaan 1234678-HpCDF:n 1000 päivää (2,7 a), vastaavaksi siedettävän saannin vaihtelualueeksi saadaan 4 – 10 pg/kg/d.

Väliaineen laatu vaikuttaa biosaatavan osuuden määrään ja edelleen elimistöön kertyvään haitta-ainemäärään. Niellyn maan mukana saatujen PCDD/F-yhdisteiden absorptioksi on määritetty 20 – 60 % suuruusluokkaa olevia, pääasiassa kuitenkin vaihtelualan alarajalle asettuvia arvoja (Pohl ym. 1995, Ruby ym. 2002). WHO:n arvioissa biosaatavuudeksi on oletettu 50 %. Viitearvovertailua varten tehtävissä altistumislaskelmissa pilaantuneen maan ja sedimentin nielemisen absorptio-osuudeksi voidaan olettaa 80 % (0,4/0,5), mutta muiden väliaineiden osalta lisäkertoimen käyttöä ei katsottu aiheelliseksi ilman yksityiskohtaista tietoa absorptiosta kyseessä olevassa tilanteessa. Dioksiinit ja furaanit eivät myöskään hajoa ruoanvalmistuksessa. Tutkimuksissa on ruoanvalmistuksen yhteydessä todettu hävikkiä, joka liittyy esikäsittelyn, keittämisen, paistamisen tms. yhteydessä hävinneen rasvan määrään (Rose ym. 2001). Jos kypsentämisen aikana vapautunut rasva käytetään esimerkiksi kastikkeessa, dioksiinien kokonaismäärä ei vähene. Koska ruoanvalmistuksen yhteydessä häviävän rasvan määrää ei voida ennustaa luotettavasti, hävikkiä ei ollut perusteltua ottaa huomioon altistumislaskelmissa.

Dioksiinien ja furaanien kertyminen pohjaeläimiin ja kaloihin vaihtelee kongeneereittäin, mutta yleisesti ne kertyvät vähemmän kuin niiden  $K_{ow}$  -kertoimen perusteella voitaisiin olettaa (esim. Endicott & Cook 1994). Hepta- ja oktakloorautuneet furaanit kertyvät kaloihin vielä huonommin kuin vähemmän kloorautuneet kongeneerit. Kymijoen sedimentissä on KY-5 sinistymisenestoaineen valmistuksesta peräisin olevia korkeita dioksiini- ja furaanipitoisuuksia, joissa 1234678 -HpCDF on vallitseva kongeneeri. Kalojen 1234678 -HpCDF:än osuus dioksiinien ja furaanien kokonaistoksisuudesta on Kymijoella tehdyissä tutkimuksissa kuitenkin ollut pieni (Koistinen ym. 1995, Korhonen ym. 2001). Myös KY 5 -päästöille altistuneen Kärkölän Valkjärven kaloissa dioksiinien ja furaanien pitoisuudet osoittautuivat pieniksi (Vartiainen ym. 1995). Taulukossa 5 on esitetty kirjallisuudesta koottuja sedimentin ja vesieliöiden pitoisuuksien suhteita. Sedimentistä eliöihin kertymiseen vaikuttavat eliön käyttäytymisen lisäksi muun muassa sedimentin orgaanisen aineksen määrä, koostumus ja partikkelikoko.

Clarke ym. (2004) määrittivät eri kongeneereille biokertymiskertoimet sedimentistä pohjaeläimiin. Laskelmassa otetaan huomioon myös sedimentin orgaanisen hiilen pitoisuus ja pohjaeläinten rasvapitoisuus. Keskimääräiseksi biokertymiskertoimeksi tassaaisella kongeneerijakaumalla tuli 0,57 erityisesti pentaklooridioksiinien ja -furaanien voimakkaan biokertyvyyden takia. 1,2,3,4,6,7,8-heptakloorifuraanille em. tutkijat laskivat biokertymiskertoimeksi 0,032, mutta totesivat laskelmaan sisältyvän suurta epävarmuutta.

Taulukko 5. Sedimentti – vesieliöt biokertymisarvoja (BSR, Biota to Sediment Ratio; BSAF, Biota Sediment accumulation factor) dioksiineille ja furaaneille.

Vesieliö	Kongeneeri	BSR, BSAF	Viite
Järvitaimen (kalan fw/ sedimentin dw)	2378-TCDD	0,41	Endicott & Cook 1994
	123678-HxCDD	0,06	
	1234678-HpCDF	0,006	
Karppi (kalan fw/ sedimentin dw)	2378-TCDD	0,7	Kuehl ym. 1987
	123678-HxCDD	0,09	
	1234678-HpCDF	0,009	
Miljoonakala (kalan rasva / sedimentin orgaaninen hiili)	2378-TCDD	0,155	Loonen ym. 1994
	123678-HxCDD	0,024	
	1234678-HpCDF	0,016	
	OCDD	0,003	
Harvasukamoto	2378-TCDF	0,1	Lyytikäinen ym. 2003, mediaani
	1234678-HpCDF	0,0022	
	OCDF	0,026	

Kasvien maanpäällisiin osiin dioksiinit ja furaanit kulkeutuvat lähes yksinomaan ilman kautta (esim. Muller ym. 1993). Monissa tutkimuksissa kasvin maanpäällisten osien ja maaperän dioksiini- ja furaanipitoisuuksien välillä ei ole todettu tilastollista yhteyttä vaan maasta kasvin maanpäällisiin osiin mahdollisesti kulkeutuva osuus häviää mittaustoleranssiin. Ainoastaan kurkkukasveilla siirtyminen maaperästä syötäviin maanpäällisiin kasvinosiin on todettu merkittäväksi (Hulster ym. 1994). Kurkullakin biokertymiskerroin maa- hedelmä oli toksisuusekvivalenttina laskettuna vain noin 0,01. Juuriston kautta siirtyi lähinnä vähän kloorautuneita kongeneereja ja heptasekä oktakloorautuneiden osuus oli kasveissa pieni verrattuna niiden osuuteen maassa.

## 2.2 Polyklooratut difenyylietterit (PCDE-yhdisteet)

Polyklooratut difenyylietterit ovat halogenoituja orgaanisia yhdisteitä, jotka ovat rakenteellisesti polykloorattujen bifenyyliden (PCB) ja polykloorattujen furaanien väli- muotoja. PCDE-yhdisteiden myrkyllisyydestä on melko vähän tutkimustietoa. PCDE:t ovat immunotoksisia aineita ja niillä on monia entsyymitoimintaan kohdistuvia vaikutuksia. PCDE-aineille on yritetty rakentaa vastaavia toksisuusekvivalenttijärjestelmiä kuin dioksiineille, mutta yleisesti hyväksyttyä ekvivalenttijärjestelmää niille ei ole (Kurz & Ballschmiter 1999).

PCDE:t ovat rasvaliukoisia, pysyviä ja biokertyviä aineita muistuttaen monessa suhteessa PCB:tä. Yang. ym. (2003) laskivat esimerkiksi heksaklooridifenyyliettereiden höyrynpaineen arvoiksi noin  $3 \times 10^{-4}$  Pa,  $K_{ow}$  kertoimiksi noin 4000000 (log  $K_{ow}$  6,6) ja vesiliukoisuuksiksi noin 1 µg/l.

Kymijoen kaloissa on todettu suuria PCDE-pitoisuuksia, vaihdellen välillä 2 – 33704 ng/g rasvaa kohden. Suurimmat pitoisuudet on todettu mateen maksasta läheltä entistä KY 5 valmistuspaikkaa (Koistinen 2000). Voimakkaasta biokertymisestä huolimatta epävirallisena toksisuusekvivalenttina laskettuna PCDE-aineiden merkitys ei ole osoittautunut kovin suureksi. Koistinen ym. (1995) määrittivät PCDE-aineiden osuudeksi 10 % toksisuusekvivalentista, jossa oli mukana myös dioksiinit ja furaanit sekä PCB-aineet.

## 2.3 Elohopea

### 2.3.1 Olomuodot ja myrkyllisyys

Elohopean tärkeimmät esiintymismuodot ympäristössä ovat epäorgaaniset suolat ja metyylielohopea. Elohopean päästöt ovat useimmiten epäorgaanisessa muodossa. Epäorgaaninen elohopea sitoutuu voimakkaasti maaperän tai sedimentin orgaaniseen ja epäorgaaniseen ainekseen eikä ole helposti biosaatavissa. Hapettomassa sedimentissä mikrobit voivat muuntaa epäorgaanista kahdenarvoista ( $\text{Hg}^{2+}$ ) elohopeaa metyylielohopeaksi, joka on helpommin biosaatavaa. Sedimentin orgaaninen aines edistää metylaatiota, sillä orgaanisen aineksen hajotusprosessi kuluttaa happea ja samalla mikrobipopulaatio kasvaa. Lämpötilan nousu edistää metylaatiota, joten se on yleensä nopeampaa kesällä kuin talvella. Muita metylaatiota nopeuttavia tekijöitä ovat matala pH ja epäorgaanisen elohopean suuri pitoisuus. Elohopea sitoutuu sedimentissä herkästi sulfideihin tai muihin rikin yhdisteisiin. Kauan sedimentissä ollut elohopea on yleensä heikommin metyloituvaa kuin tuore. Elohopean eri olomuotojen takia kokonaispitoisuus ei kuvaa luotettavasti elohopean merkitystä ekosysteemin kannalta. Karkea laskelma sedimenttien elohopean ekotoksikologisten vaikutusten kynnsarvosta on antanut alarajaksi 0,15 mg/kg ja mediaaniarvoksi 0,7 mg/kg (Beckvar ym. 1996). Toisaalta Hollannissa on laskettu sedimentin huokosveden HC5-arvoksi (vaikutuksia 5 prosentille eliölajeista) 430 ng/l ja sen perusteella jakaantumiskerrointa käyttäen sedimentin MPA-arvoksi (Maximum Permissible Addition, suurin hyväksyttävä lisä luonnolliseen taustapitoisuuteen) 26 mg/kg (Verbruggen ym. 2001).

Ihminen altistuu elohopealle ensisijaisesti ravinnon kautta. Suomalaisten keskimääräinen elohopean saanti on noin 6,7 µg/d. Pääosa elohopeasta, 4,8 µg/d, saadaan kalasta. Myös sisäelimiä, etenkin munuaisten elohopeapitoisuus voi olla korkeahko. Lihan, maidon ja maitovalmisteiden pitoisuudet ovat pieniä (Mustaniemi ym. 1994).

Elohopean eri muodoista metyylielohopea on haitallisimman stabiilisuutensa, rasvaliukoisuutensa ja ioniominaisuuksiensa vuoksi. Vesieliöissä, erityisesti kaloissa, elohopea on lähes kokonaan metyylielohopeana. Metyylielohopea kertyy etenkin hermoston ja aivoihin ja voi pahimmillaan aiheuttaa hermosolujen tuhoutumista ja pysyviä myrkytysoireita. Varhaisempia oireita ovat mm. pahoinvointi sekä näkö-, kuulo-, puhe- ja tuntehäiriöt (Porvari & Verta 1993). Metyylielohopea voi aiheuttaa ihmisissä myrkyvaikutuksia muun muassa hermoston, munuaisiin ja maksaan. Puoliintumisaika on ihmisen elimistössä 44 – 80 päivää (EPA 2001). Riskiryhmän muodostavat erityisesti raskaana olevat naiset, sillä metyylielohopea läpäisee myös istukan ja kehittyvä sikiö on huomattavasti aikuista herkempi metyylielohopean vaikutuksille.

Herkimmäksi vaikutuskohteeksi on määritetty sikiön hermosto (JECFA 2003). Tällä perusteella metyylielohopean siedettäväksi viikkosaanniksi (Provisional Tolerable Weekly Intake, PTWI) on laskettu 1,6 µg/kg (0,23 µg/kg/d), kun imeytymisen on oletettu olevan 95 %. Färsaarilla tehdyssä tutkimuksessa elohopealle altistumisen ja lasten henkisen suorituskyvyn kesken todettiin riippuvuutta. Tällä perusteella Yhdysvalloissa on laskettu siedettäväksi saanniksi 0,1 µg/kg/d (EPA 2001). Viitearvoa laskettaessa on käytetty varmuuskerrointa 10. Koska altistuminen tuli pääasiassa kaloista, elohopea oli lähes kokonaan metyylielohopeaa. Färsaarilla kaloissa oli elohopean lisäksi huomattavasti PCB -aineita, mitkä ovat saattaneet olla osasyynä havaittuihin vaikutuksiin. Hollantilaiset ovat pilaantuneen maan ohjearvopitoisuuksia laskiessaan

käyttäneet metyylielohopealle siedettävänä päivittäisenä saantina 0,1 µg/kg/d (Baars ym. 2001). Elohopea ei häviä kalasta ruoanvalmistuksen aikana.

Nieltynä saadun epäorgaanisen elohopean imeytymisosuudeksi on yleensä esitetty noin 10 %, enimmillään 40 %. Epäorgaaninen elohopea kerääntyy lähinnä munuasiin eikä kulkeudu herkästi istukan läpi sikiöön. Pitkäaikaisen pienille epäorgaanisen elohopean määrille altistumisen vaikutuksia ei tunneta tarkkaan. Todennäköisesti munuaiset ovat herkin kohde. IRIS (Integrated Risk Information System) -tietokannassa elohopeakloridin hyväksyttävän päivittäissaannin viitearvoksi (RfD, Reference Dose) on esitetty 0,3 µg/kg/d (EPA 1995).

WHO:n ohjearvo elohopean pitoisuudelle ilmassa on 1 µg/m<sup>3</sup> (WHO 1999). Talousveden elohopeapitoisuudelle (kokonaispitoisuus) on asetettu terveysperusteiseksi enimmäispitoisuudeksi 1 µg/l (Sosiaali- ja terveysministeriö 2000), mikä vastaa WHO:n normia. Kauppa- ja teollisuusministeriön päätöksen (133/96) mukaan elintarvikkeena käytettävän kalan elohopeapitoisuus ei saa olla yli 0,5 mg/kg-tp. Joillakin petokaloilla, kuten hauella pitoisuusraja on 1 mg/kg-tp. Maailman terveysjärjestön (WHO) suosituksen mukaan kalaa ei pitäisi käyttää ravintona kuin enintään kahdesti viikossa, jos pitoisuus on 0,5 mg/kg-tp. Jos pitoisuus on yli 1 mg/kg-tp, kala ei sovi ravinnoksi.

### 2.3.2 Fysikaalis- kemialliset ominaisuudet

Elohopean vesiliukoisuus vaihtelee esiintymismuodon mukaan. Monet epäorgaaniset suolat ovat hyvin niukkaliukoisia veteen, mutta elohopeakloridia liukenee 69 g/l (RAIS 2009). Sedimenteissä elohopea on yleensä niukkaliukoista. Hollannissa on käytetty ohjearvojen laskennassa maaperään sitoutumista kuvaavan jakaantumiskertoimen ( $K_d$ ) arvona 7500 l/kg (Otte ym. 2001). Sedimenttien epäorgaanisen elohopean ekotoksikologista viitearvopitoisuutta laskettaessa jakaantumiskertoimenä käytettiin 113000 l/kg (Verbruggen ym. 2001).

Epäorgaaninen ei-metallinen elohopea ei haihdu. Hg:n haihtuminen vesistä on mahdollista Hg kaasuna, jos Hg<sup>2+</sup> pelkistyy (kemiallisesti) tai metyylielohopean demetyloituu mikrobien tai UV-säteilyn vaikutuksesta. Altistumisen suhteen edellä mainittujen tekijöiden vaikutus on vähäinen (Verta 2004). Vedestä haihtumista kuvaavan Henryn lain vakio on metyylielohopealla noin 0,29.

### 2.3.3 Biokertyminen

Elohopea pyrkii kertymään ravintoketjuissa. Epäorgaanisen ja metyylielohopean suhde vaikuttaa kertymiseen, sillä epäorgaaninen elohopea poistuu elimistöstä nopeasti, mutta metyylielohopea hitaasti. Sedimentin selkärangattomissa suuri osa elohopeasta on usein epäorgaanista, mutta petokaloissa ja kaloja syövissä eläimissä elohopea on lähes yksinomaan metyylielohopeaa. Kalojen elohopeapitoisuudet vaihtelevat kalalajista toiseen. Suurimpia pitoisuuksia esiintyy pienten metsäjärvien petokaloissa, etenkin hauissa ja elohopean pitoisuus nousee kalan iän ja koon myötä. Planktonia ravinnokseen käyttävien kalalajien, kuten muikun, siian, silakan tai merikalajien elohopeapitoisuudet kohoavat harvoin liian korkeiksi.

Selkärangattomista mitatut elohopean pitoisuudet olivat kirjallisuudessa julkaistuista tutkimuksista tehdyssä koosteessa keskimäärin noin 1,4 –kertaisia sedimentin pitoisuuksiin verrattuna (Bechtel Jacobs Company LLC 1998). Tosin sedimentin pitoisuusarvo oli pieni (0,038 – 0,28 mg/kg). Elohopean kertyminen kaloihin korreloi negatiivisesti veden alkaliniteetin, kalsiumpitoisuuden, sähkönjohtavuuden ja pH-arvon kanssa (Beckvar ym. 1996). Lisäksi veden orgaanisen aineksen määrän ja kaloihin kertymisen välillä on havaittu negatiivinen yhteys (Verta ym. 1994).

Elohopean eri olomuotojen erojen sekä ympäristöolojen vaikutusten takia biokertymistä ei voida ainakaan alinta trofiatasoa lukuun ottamatta ennustaa luotettavasti sedimentin kokonaispitoisuudesta. Vesi-kalat biokertymissuhde on yleensä  $10^6$ – $10^7$  liuenneesta metyylielohopean pitoisuudesta laskettuna (EPA 2001). Paras menetelmä elohopean kertymisen selvittämiseksi on tutkia eliöiden pitoisuuksia kohdekohtaisesti.

## 2.4 Yhteenveto

**Polyklooratut dibentso-*p*-dioksiinit (PCDD) ja -furaanit (PCDF)** ovat orgaanisia klooriyhdisteitä, joista osa on hyvin myrkyllisiä. Aineominaisuuksien tarkastelun perusteella voidaan tehdä seuraavia päätelmiä:

- Dioksiinien ja furaanien eri kongeerien suhteellista myrkyllisyyttä kuvataan kertoimilla ja seosten kokonaismyrkyllisyys ilmoitetaan ns. toksisuusekvivalentteina (TEQ). Kerroinjärjestelmät ovat melko karkeita ja esimerkiksi tyypillisen KY 5-kongeneerin 1234678-HpCDF kertoimen voidaan olettaa olevan välillä 0,005 - 0,025. Toksisuusekvivalentin laskentaan liittyvä epävarmuus on suurimmillaan KY 5 –tyyppisessä kontaminaatiotilanteessa, jossa toksisuusekvivalentti muodostuu käytännössä yhdestä tai muutamasta kongeneerista (muu kuin TCDD).
- Maailman terveysjärjestön (WHO) määrittämä siedettävän saannin viitearvo on 1 – 4 pg TEQ/kg/d ja se käsittää myös dioksiinien kaltaiset PCB -aineet. Viitearvoa määritettäessä kriittisimpänä vaikutuksena on pidetty sikiön kehityshäiriöitä ja syöpärisikin on oletettu nousevan merkitykselliseksi vasta suuremmalla altistumisella.
- Suomessa tehdyissä väestötutkimuksissa ei ole saatu näyttöä dioksiini- ja furaanialtistumisen ja syöpärisikin kohoamisen välillä. Kymijoen varrella asuvien sairastumisriski voi kuitenkin olla joidenkin syöpälaatuojen suhteen kohonnut muuhun väestöön nähden.
- WHO:n viitearvo on laskettu olettaen, että poistuma elimistöstä vastaa 7,5 vuoden puoliintumisaikaa (= TCDD). Jos puoliintumisaikaksi oletetaan Kymijoen sedimenttien dioksiini- ja furaanitoksisuuden pääasiassa muodostavan kongeneerin 1234678-HpCDF:n 2,7 vuotta, vastaavaksi hyväksyttävän saannin vaihtelualueeksi saadaan 4 – 10 pg/kg/d.
- Suomalaisten keskimääräiseksi dioksiinien ja furaanien päivittäiseksi saanniksi aikuiselle on laskettu 54 pg WHO-TEQ/d ja vastaavasti dioksiinien kaltaisten PCB -aineiden saanniksi 60 pg PCB-TEQ/d eli yhteensä noin 114 pg/d, mikä tekee noin 1,6 pg TEQ/kg/d. Suurin osa saannista, yli 80 % kertyy kalaravinnosta, josta Itämeren silakka on merkityksellisin.
- Osa PCDD/F yhdisteistä on erittäin myrkyllisiä eläimille, mutta toksisuus vaihtelee eläinlajeittain ja jopa saman lajin eri kantojen kesken erittäin paljon. Selkärangattomat eläimet sietävät kudoksissaan suuria PCDD/F-pitoisuuksia ja surviais-



sääsken toukilla 144 ja harvasukamadoilla 174 ng TCDD/g kudoksen tuorepainoa kohden ei aiheuttanut havaittavaa vaikutusta koko elinkierron kestävässä kokeessa (rasvaa kohden pitoisuudet olivat 6900 ja 9500 ng/g). Toisaalta kalojen nuoruusasteiden perusteella TCDD:n kokonaispitoisuuden haitattomaksi raja-arvoksi on esitetty vain 32 – 64 pg/g kalan tuorepainoa.

- Eri kongeneerien kulkeutumis- ja kertymisominaisuudet poikkeavat toisistaan paljon. KY 5-peräisten kongeneerien keskeisimmät fysikaalis-kemialliset ominaisuudet ovat:
  - Vesiliukoisuus ( $\mu\text{g/l}$ , 25 °C)
 

123678-HxCDD	0,004
1234678-HpCDF	0,0014
  - $\log K_{oc}$ 

123678-HxCDD	7,0
1234678-HpCDF	7,6
  - Henryn lain vakio ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ )
 

123678-HxCDD	0,4
1234678-HpCDF	1.4
- Dioksiinit ja furaanit pidättyvät voimakkaasti kiintoaineeseen eivätkä kulkeudu juuri ollenkaan maassa vajoveden tai pohjaveden mukana tai diffuusion vaikutuksesta. Vaikka haihtuminen on määrällisesti vähäistä sillä voi olla merkitystä, jos pitoisuudet vedessä ovat suuria.
- Pintavesissä ja ilmassa yli neljä klooriatomia sisältävät dioksiinit ja furaanit ovat pääosin kiintoaineeseen sitoutuneina. Kymijoen sedimenttien tyypillisen kongeneerin 1234678-HpCDF:n nopeasti liukeneva osuus on alle 1 % kokonaispitoisuudesta.
- Dioksiinit ja furaanit ovat maassa ja sedimentissä hyvin heikosti hajoavia ja Itämeren alueen olosuhteissa on tyypillisen KY-5 tyypillisen kongeneerin 1234678-HpCDF:n puoliintumisajaksi laskettu noin 40 vuotta. Pintavedessä hajoaminen on jonkin verran nopeampaa.
- Niellyn maan mukana saatujen PCDD/F-yhdisteiden absorptioksi elimistössä on määritetty 20 – 40 % suuruusluokkaa olevia arvoja. WHO:n viitearvon laskennassa absorptiona on käytetty 50 %:ia.
- Dioksiinien ja furaanien kertyminen kaloihin vaihtelee kongeneereittäin. Tyypillisen KY 5 -peräisen kongeneerin 1234678-HpCDF:n pitoisuus kaloissa ja selkärangattomissa (tp) on kirjallisuuden mukaan suuruusluokkaa 1 % ja 123678-HxCDD:n 5-10 % sedimentin pitoisuudesta (kp).
- Kasvien maanpäällisiin osiin dioksiinit ja furaanit kulkeutuvat lähes yksinomaan ilman kautta.

**Polyklooratut difenyylietterit (PCDE)** ovat halogenoituja orgaanisia yhdisteitä, jotka ovat rakenteellisesti polykloorattujen bifenyyliden (PCB) ja polykloorattujen furaanien välimuotoja. Kymijoen kaloissa on todettu suuria PCDE -pitoisuuksia. Voimakkaasta biokertymisestä huolimatta toksisuusekvivalenttina laskettuna PCDE-aineiden merkitys ei ole osoittautunut kovin suureksi, vaan niiden on arvioitu muodostavan noin 10 % Kymijoen kalojen dioksiinien ja furaanien sekä PCB-aineiden kokonaistoksisuusekvivalentista.

**Elohopean** tärkeimmät esiintymismuodot ympäristössä ovat epäorgaaniset suolat ja metyylielohopea. Aineominaisuuksien tarkastelun perusteella voidaan tehdä seuraavia päätelmiä:

- Epäorgaaninen elohopea sitoutuu voimakkaasti maaperän tai sedimentin kiintoaineeseen eikä ole helposti biosaatavissa. Hapettomassa sedimentissä mikrobit voi-

vat muuntaa epäorgaanista kahdenarvoista ( $\text{Hg}^{2+}$ ) elohopeaa metyylielohopeaksi, joka on helpommin biosaatavaa.

- Elohopean eri olomuotojen takia sedimentin kokonaispitoisuus ei kuvaa luotettavasti elohopean merkitystä vesiekosysteemin kannalta. Sedimenttien elohopean ekotoksisten vaikutusten kynnsarvoksi tai hyväksyttäväksi enimmäispitoisuudeksi on laskettu suuruusluokkaa  $<1 - 26 \text{ mg/kg}$  olevia pitoisuuksia.
- Sedimentin selkärangattomissa suuri osa elohopeasta on usein epäorgaanista, mutta petokaloissa ja kaloja syövässä eläimissä elohopea on lähes yksinomaan metyylielohopeaa.
- Elohopea ei häviä kalasta ruoanvalmistuksen aikana. Metyylielohopean puoliintumisaika on ihmisen elimistössä 44 – 80 päivää.
- Metyylielohopea kertyy etenkin hermostoon ja aivoihin ja voi pahimmillaan aiheuttaa hermosolujen tuhoutumista ja pysyviä myrkytysoireita. Riskiryhmän muodostavat erityisesti raskaana olevat naiset, sillä herkimmäksi vaikutuskohteeksi on määritetty sikiön hermosto. Muutoksia lasten henkisessä suorituskyvyssä on todettu noin  $1 \mu\text{g/kg/d}$  saannilla. Siedettäväksi päivittäiseksi saanniksi on laskettu  $0,1 - 0,23 \mu\text{g/kg}$ .
- Nieltynä saadusta epäorgaanisesta elohopeasta imeytyy yleensä vain noin 10 %, mutta metyylielohopeasta noin 90 %. Epäorgaaninen elohopea kerääntyy lähinnä munuaisiin eikä kulkeudu herkästi istukan läpi sikiöön.
- Epäorgaaninen ei-metallinen elohopea ei haihdu. Myös metyylielohopean haihtuminen on vähäistä ja sen dimensioton Henryn lain vakio on noin 0,3.
- Elohopea pyrkii kertymään ravintoketjuissa. Selkärangattomista mitatut elohopean pitoisuudet ovat keskimäärin noin 1,4 –kertaisia sedimentin pitoisuuksiin verrattuna. Kalojen elohopeapitoisuutta ei voida ennustaa sedimentin elohopean kokonaispitoisuudesta.

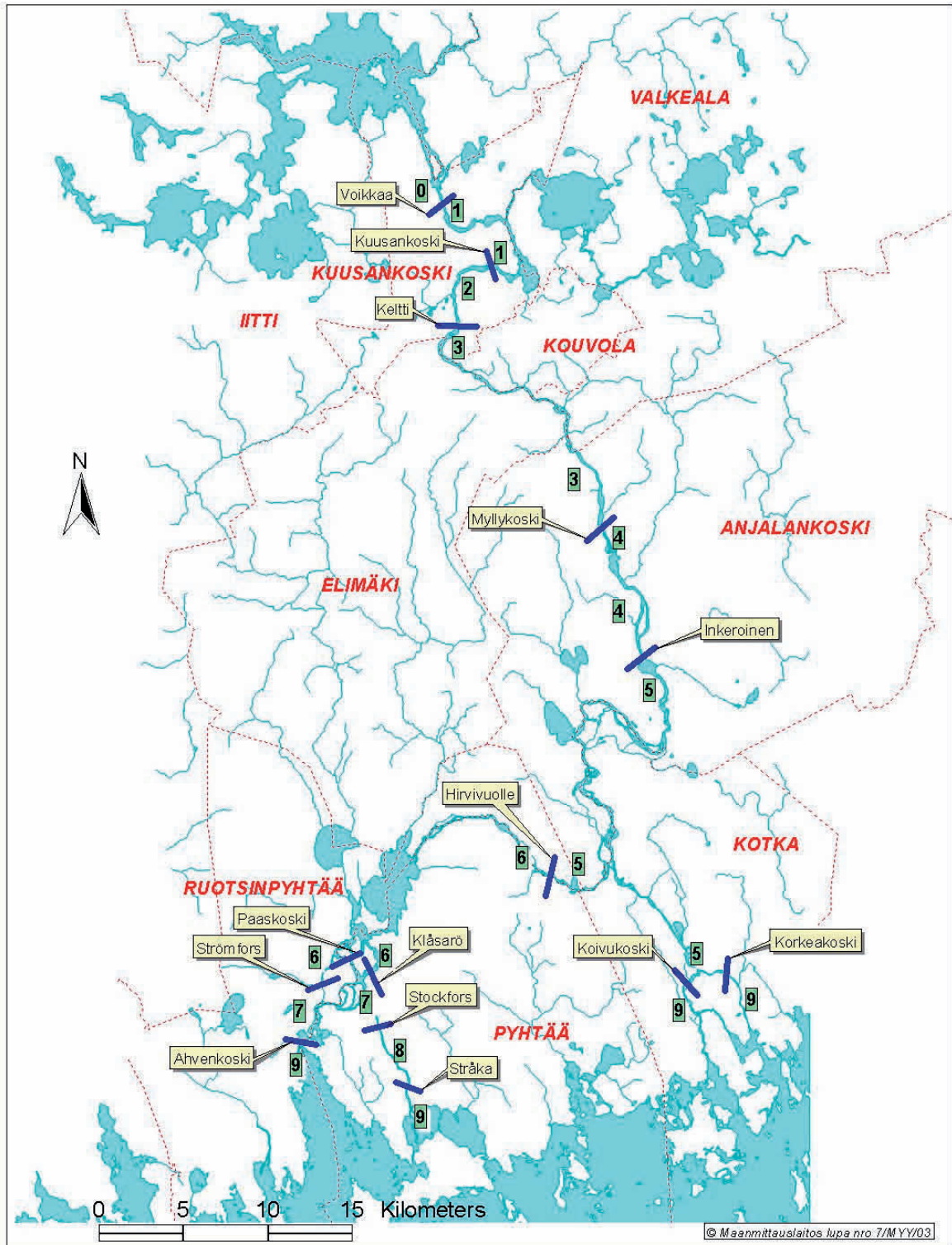
### 3 VEDEN LAATU JA HAITTA-AINEIDEN ESIINTYMINEN KYMIJOELLA

#### 3.1 Kymijoen veden yleinen laatu

Yleistä vedenlaatua kuvaavien muuttujien perusteella Kymijoen alaosan vedenlaatu olisi nykyään pääosin hyvä, mutta järvilaajentumissa rehevyyden takia tyydyttävä. Viimeisimmässä valtakunnallisessa yleisluokituksessa (2000-2003) Kymijoen laatu-luokka määräytyi kuitenkin sedimentin haittallisten aineiden perusteella. Kuusankoski - Inkeroinen -väli luokiteltiin välttäväksi ja alajuoksu tyydyttäväksi. Kalojen elohopeapitoisuudet eivät enää 2000-luvun vaihteessa suoranaisesti vaikuttaneet laatu-luokan määräytymiseen.

Riskinarviointia varten Kymijoki jaettiin voimalaitospatojen rajaamiin jokiosuuksiin seuraavasti (kuva 1):

- |  |   |
|--|---|
| - Voikkaan yläpuoliset alueet  | 0 |
| - Voikkaan ja Kuusankosken väli                                      | 1 |
| - Kuusankosken ja Keltin väli  | 2 |
| - Keltin ja Myllykosken väli   | 3 |
| - Myllykosken ja Inkeroinen väli                                     | 4 |
| - Inkeroinen ja Hirvivuolteen sekä Koivukosken ja Korkeakosken välit | 5 |
| - Hirvivuolle –Strömfors, Paaskoski, Klåsarö                         | 6 |
| - Alimpien patojen meren puoleiset alueet                            | 9 |



**Kymijoen sedimenttien kunnostus  
Padot**



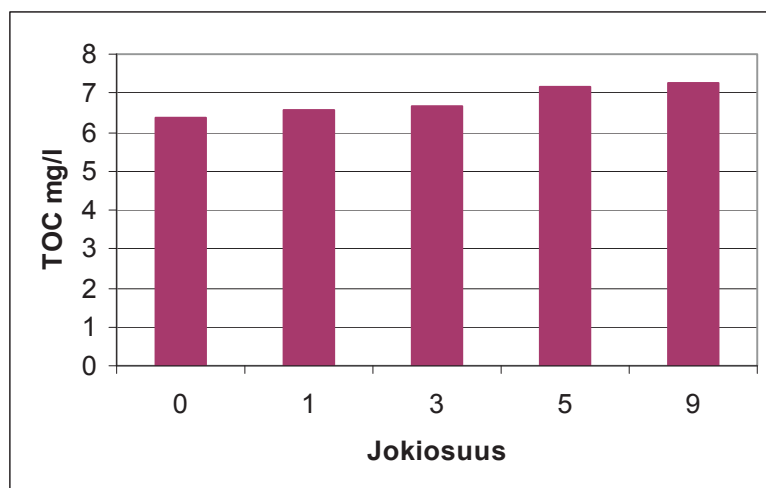
**KAAKKOIS - SUOMEN  
YMPÄRISTÖKESKUS**

19.12.2003 T. Nyman / L. Haapanen

Kuva 1. Kymijoen padot ja jokiosuuksien numerointi.

Alavirrassa on eri jokihaaroissa useita voimalaitoksia, joiden välisiltä alueilta ei kuitenkaan ole juuri tutkimustuloksia. Sen sijaan alimpien patojen meren puoleisilta alueilta (jokiosuus 9) tutkimuspisteitä on paljon.

Liuenneen orgaanisen hiilen määrä (TOC) on tarkkailutulosten mukaan keskimäärin noin 7 mg/l. Pitoisuus kasvaa lievästi joen alajuoksulle päin (kuva 2). Veteen liuenneen orgaanisen hiilen pitoisuuden vaihtelu on jokiosuuksien kesken kuitenkin niin vähäistä, että pitoisuutta voidaan pitää käytännöllisesti katsoen vakiona.



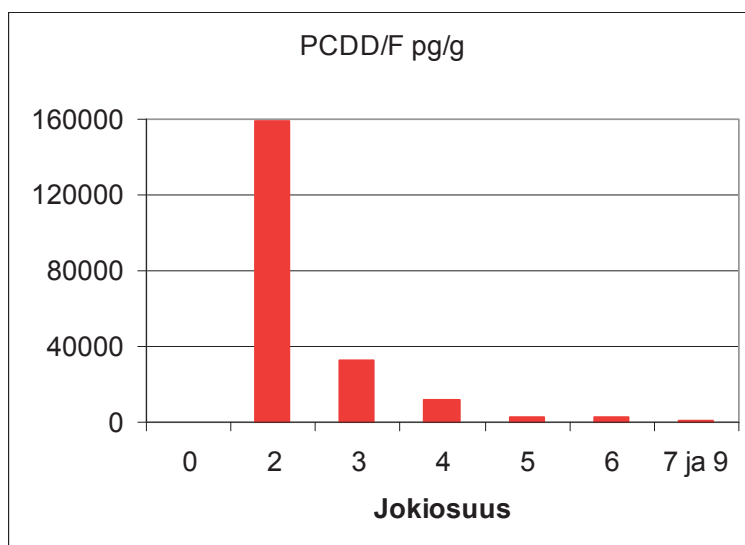
Kuva 2. Liuenneen orgaanisen hiilen määrä Kymijoen vedessä eri jokiosuuksilla.

## 3.2 Dioksiinit ja furaanit

### 3.2.1 Sedimentti ja vesi

Riskinarvioinnin kannalta sedimentin pintakerros (noin 10 cm) on tärkein, koska se on biologisesti aktiivisinta ja sille on mahdollista altistua esimerkiksi ranta-alueilla. Sedimentin pintakerroksesta veteen sekoittuva kiintoainemäärä myös veteen muodostuvat PCDD/F-pitoisuudet. Sedimentti voi kuitenkin sekoittua syvältäkin esimerkiksi virtausmuutosten tai jäiden vaikutuksesta, joten syvällä sedimentissä olevat haitta-aineet muodostavat kuormituspotentiaalin. Sedimentin pintakerroksen (noin 10 cm, osa näytteistä 0 – 25 cm) PCDD/F-pitoisuuksien keskiarvoja eri jokiosuuksilla on esitetty kuvassa 3.

Pintasedimentin orgaanisen hiilen pitoisuus oli TOC-määrityksistä (jokiosuudet 5,6,7 ja 9) laskettuna keskimäärin 6,6 % (95 % luottamusväli 5,3 – 7,9 %, n=14) ja hehkutushäviöstä (jokiosuudet 2,3,4,5 ja 6) suhteella 1/2 laskettuna 8,9 % (8,1 – 9,7 %, n=134). Jokiosuudelta 2 oli käytettävissä vain hehkutushäviömäärityksiä ja niiden perusteella laskettuna orgaanisen hiilen pitoisuuden keskiarvoksi tuli 11 %. Sedimentissä on todennäköisesti paperiteollisuuden päästöjen mukana tulleita karbonaatteja ja hehkutushäviöstä laskettu orgaanisen hiilen pitoisuus on todennäköisesti yliarvio. Tällä perusteella jokiosuudella 2 pintasedimentin orgaanisen hiilen keskimääräiseksi pitoisuudeksi arvioitiin 10 %.



Kuva 3. Sedimentin pintakerroksen (noin 10 cm, osa näytteistä 0 – 25 cm) keskimääräiset PCDD/F-pitoisuudet (WHO-TEQ) eri jokiosuuksilla (näytteet ajalta 1998 – 2003, lukumäärät ko. jokiosuuksilla 8, 30, 11, 2, 16, 11 ja 13).

KY 5:n sisältämien PCDD/F – yhdisteiden toksisuusekvivalentti muodostuu suurimmaksi osaksi 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF:stä. Sen sijaan myrkyllisimmän kongeneerin 2,3,7,8-TCDD:n osuus on KY 5:ssä hyvin pieni. Koska 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF:n puoliintumisaika elimistössä on huomattavasti lyhyempi kuin TCDD:llä, vastaavansuuruisen toksisuusekvivalenttisaanti voi Kymijoen sedimentistä saatuna tuottaa pienemmän riskin kuin esimerkiksi Itämeren silakasta saatuna.

Kongeneerien määräsuhteiden perusteella voidaan arvioida KY 5- peräisten päästöjen vaikutusta sedimentin pitoisuuksiin. Jokiosuuksittain tarkasteltaessa KY 5-peräisten päästöjen vaikutus näkyy sedimentin kongeneerijakaumassa selvästi Kuusankosken alapuolella (kuva 4). Vaikutus näyttää säilyvän päästölähteestä mereen saakka lähes samansuuruisena, vaikka kokonaispitoisuus laskeekin selvästi.



Kuva 4. 1234678-HpCDF:n osuus WHO-TEQ:sta sedimentin pintakerroksessa (noin 10 cm, osa näytteistä 0 – 25 cm) eri jokiosuuksilla.

Voimakkaan kiintoaineeseen sitoutumisen takia PCDD/F –pitoisuuden määrittäminen suoraan vedestä on vaikeaa ja suorat analyysit ovat tuottaneet ilmeisesti liian pieniä pitoisuuksia (Salo ym. 2008). Kiintoainepitoisuuden ja kiintoaineksen PCDD/F -pitoisuuksien perusteella lasketut kokonaispitoisuudet vesifaasissa ovat ilmeisesti luotettavimpia. Veteen liuenneet pitoisuudet laskettiin edelleen sorptiotasapainoperiaatetta soveltaen orgaanisen hiilen määrän ja  $K_{oc}$  -kertoimen perusteella:

$$C_w = \frac{C_{sed} \times SS \times 10^{-6}}{K_d \times SS \times 10^{-6} + 1}$$

missä

$C_w$  = liukoinen pitoisuus vedessä ng/l  
 $C_{sed}$  = keskimääräinen pitoisuus sedimentissä, pg/g-ka  
 SS= sedimentin pitoisuus vedessä, mg/l  
 $K_d$  = jakautumiskerroin kiintoaine/vesi, l/kg

Kiintoainepitoisuutta oli tutkittu kahdella menetelmällä, joista toinen otti mukaan hienojakoisempaa osuutta. Eri menetelmillä määritettyjen kiintoainepitoisuuksien suhde oli keskimäärin 1,37. Edellä mainittua suhdetta käytettiin korjauskertoimenä korkeamman menetelmän tulosten muuntamiseksi, jotta myös hienoaines tulisi otettua huomioon. Määritystarkkuutta (1 mg/l) pienemmillä kiintoainepitoisuuksilla käytettiin määritystarkkuutta kaikissa laskelmissa. Jokiosuuksittain lasketut keskimääräiset kiintoainepitoisuudet on esitetty taulukossa 6.

Keltissä laskeutuvan kiintoaineksen PCDD/F-pitoisuus oli vuosien 2001 -2006 aineistojen (Kymijoki\_trapit97\_01\_summary.xls sekä Salo ym. 2008) mukaan keskimäärin noin 250-kertainen Kuusankosken yläpuoliseen pitoisuuteen verrattuna. Valuma-alueelta jokeen tuleva kiintoaines ja muut prosessit laimentavat pitoisuutta niin, että joen eteläosissa laskeutuvan kiintoaineksen PCDD/F-pitoisuus on vain muutamia prosentteja Keltin pitoisuudesta (taulukko 6). Vuoden 2006 aineistossa (Salo ym. 2008) pitoisuus Keltissä (jokiosuus 2) oli keskimäärin 6600 pg/g.

*Taulukko 6. Veden keskimääräinen kiintoainepitoisuus (SS, Suspended solids, laskettu tarkkailutuloksista), PCDD/F-yhdisteiden pitoisuus laskeutuneessa kiintoaineessa ja niiden mukaan laskettu kokonaispitoisuus (kiintoaineeseen sitoutunut +liuennut, v. 2001 ja 2006 aineistot) sekä tasapainoperiaatteen mukaan laskettu veteen liuennut pitoisuus eri jokiosuuksilla.*

Asema ja jokiosuus	SS mg/l	PCDD/F-pitoisuus WHO-TEQ		
		kiintoaineessa pg/g	vedessä pg/l	liuenneena vedessä pg/l
Kymintehdas yp; 1	3,4	35	0,12	0,02
Keltti; 2	4,2	8700	37	4,7
Koskenalusjärvi; 5	5,4	3100	17	1,7
Tammijärvi; 6	5,9	1200	7,1	0,7
Ahvenkoskenlahti, Vanhala; 9	5,8	1500	8,7	0,8

Veteen liunneen pitoisuuden laskennassa käytettiin kaikista pintasedimenttinäytteistä määritetyn orgaanisen aineksen osuuden keskiarvon 95 % luottamusvälin alarajaa (16 %,  $f_{oc} = 0,08$ ). Sedimentin keräimiin kertyy vain laskeutuvaa kiintoainetta. Hienojakoisessa leijuvassa kiintoaineessa voisi olettaa olevan suurempia PCDD/F-

pitoisuuksia kuin laskeutuvassa kiintoaineessa. Myllykoskella tehtyjen ruoppausko-keiden yhteydessä määritetyt PCDD/F pitoisuudet veden kokonaiskiintoaineessa oli-  
vat kuitenkin selvästi pienempiä kuin sedimentin keräimien kiintoaineesta määritetyt  
pitoisuudet (Vesivalo ym. 2002). Tällä perusteella riskinarvioinnissa käytettiin sedi-  
mentin keräimistä määritettyjä kiintoaineen PCDD/F -pitoisuuksia vedessä esiintyvien  
pitoisuuksien laskentaan. Pitoisuudet laskettiin keskimääräisten arvojen perusteella.  
Käytännössä kiintoainepitoisuus ja PCDD/F-pitoisuus vaihtelevat eri virtaamatilan-  
teissa, joten tässä lasketut pitoisuudet ovat karkeita arvioita keskimääräisistä pitoi-  
suuksista.

### 3.2.2 Kalat

Analysoitujen kalanäytteiden lukumäärät olivat erityisesti yläjuoksun jokiosuuksilla  
pieniä ja kalalajien suhteet vaihtelivat. Analyysitulokset olivat kokoomanäytteistä,  
joissa oli eri kokoisia kaloja. Kalalajien vaikutuksen selvittämiseksi laskettiin pitoi-  
suudet lihaksessa kalalajeittain koko aineistosta (taulukko 7). Lohi ei syö joessa, joten  
lohen pitoisuuksia ei voida rinnastaa muihin kaloihin.

*Taulukko 7. Koko aineistosta lasketut keskimääräiset PCDD/F -pitoisuudet tuorepainoa koh-  
den eri kalalajien lihaksessa. Rasva-oikaistu pitoisuus on laskettu koko aineiston kalojen kes-  
kimääräisen rasvapitoisuuden ja kunkin kalalajin keskimääräisen rasvapitoisuuden suhteella  
kerrottuna.*

Kalalaji	Pitoisuus pg WHO-TEQ/g	
	määritetty	rasva-oikaistu
Ahven (N=13)	1,2	0,54
Hauki (N=19)	0,78	1,1
Lahna (N=10)	1,4	1,0
Made (N=19)	0,46	0,96
Kuha (N=5)	0,30	0,48

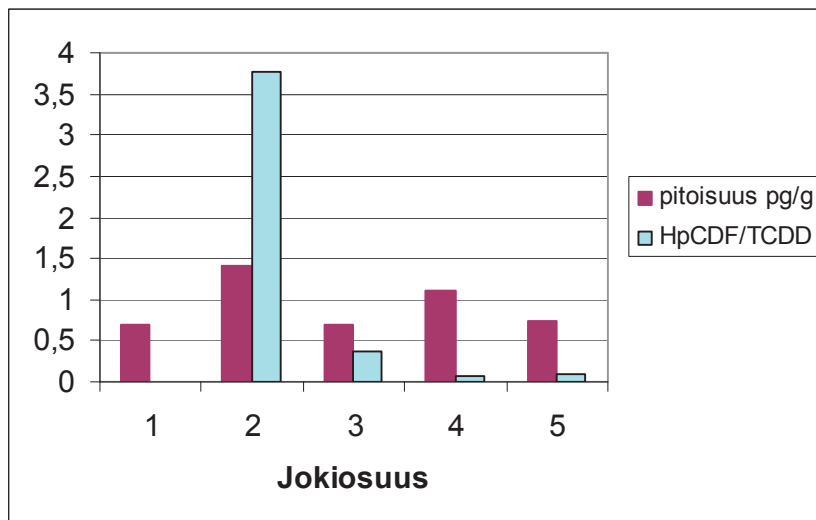
Koko Kymijoen kalojen keskimääräiset PCDD/F –pitoisuudet olivat selvästi pienem-  
piä kuin vastaavat pitoisuudet Itämeren kaloissa. Esimerkiksi silakassa dioksiineja ja  
furaaneja on yleisesti yli 4 pg TEQ/g tp.

Pitoisuuserot eri lajien kesken selittyvät suurimmaksi osaksi rasvamäärien eroilla. Kun  
rasvapitoisuuksista aiheutuvat erot poistettiin niin hauen, lahnan ja mateen kesken ei  
jäänyt suuria eroja. Ahvenen dioksiineja ja furaaneja näyttää kertyvän rasvaan suh-  
teutettuna vähemmän kuin muihin lajeihin. Kuha-aineisto oli pieni ja kalat olivat lä-  
heltä rannikkoa, joten kuhien osalta pitoisuustiedot ovat hyvin epävarmoja.

Eri jokiosuuksille keskiarvot laskettiin kalalajeja erittelemättä, koska aineisto olisi  
muuten ollut kovin vähäinen. Eri kalalajien pitoisuudet oikaistiin rasvan suhteen. .  
Koska lohen syönnös tapahtuu meressä laajalla alueella, lohet poistettiin aineistosta  
keskiarvopitoisuuksia laskettaessa.

Pilaantuneen sedimentin vaikutus kalojen lihaksen PCDD/F-pitoisuuksiin oli sedimen-  
tin pitoisuuseroihin nähden suhteellisen vähäinen. Toksisuusekvivalenttipitoisuudet  
olivat kalojen lihaksessa pilaantuneimman sedimentin alueella noin kaksinkertaiset  
tausta-alueeseen verrattuna. KY 5:n vaikutus oli selvästi havaittavissa kongeneerija-  
kauman perusteella (kuva 5). Vaikka 1234678-HpCDF:n osuus on pilaantuneen sedi-  
mentin alueella moninkertainen taustaan nähden, se muodostaa jokiosuudella 2 vain

14 % sedimentin toksisuusekvivalentista. TCDD:n osuus sedimentin TEQ:sta nousi ollen jokiosuudella 2 noin 15 % (taustassa 11 %), mutta 12378-PeCDD:n osuus laski noin 20 %:iin (tausta noin 40 %). Kokonaisuutena kongeneerijakauman muutos ei anna aihetta ainakaan suurentaa puoliintumisaikaa ja sen perusteella pienentää siedettävän saannin määrää WHO:n käyttämiin arvoihin nähden. Altistumislaskelmissa käytettiin kalojen PCDD/F-pitoisuutena 1,26 pg TEQ/g tp, mikä on 11 % vähemmän kuin uusimmilla tutkimustuloksilla päivitetty kalojen keskimääräinen PCDD/F-pitoisuus jokiosuudella 2.



Kuva 5. Keskimääräiset PCDD/F-pitoisuudet (WHO-TEQ, rasva-oikaistu) kalojen lihaksessa tuorepainoa kohden sekä 1234678-HpCDF:n ja 2378-TCDD:n pitoisuuksien (TEQ) suhteet eri jokiosuuksilla.

### 3.2.3 Muut eläimet ja kasvit

PCDD/F-pitoisuuksia oli tutkittu myös muista eliöistä kuin kaloista. Primääriaineistoista laskettuja pitoisuustuloksia on esitetty taulukossa 8. Pitoisuudet simpukoissa ovat Kuusaansaaren alapuolisen sedimentaatioalueen ympäristössä elokuussa 2003 tehdystä sumputuskokeesta. PCDD/F-pitoisuudet olivat simpukoissa 1-3 pg/g-tp luokun ottamatta yhtä paikkaa, missä pitoisuudet olivat luokkaa 50 pg/g-tp.

Taulukko 8. Vesieläimistä määritettyjä PCDD/F-pitoisuuksia pilaantuneen sedimentin alueella.

Eliöryhmä ja jokiosuus	Rasvapitoisuus %	Pitoisuus pg WHO-TEQ/g		
		Keskiarvo tuorepainoa kohden	Maksimi tuorepainoa kohden	Keskiarvo rasvaa kohden
Telkkä	2,4	7,4	12	300
Surviaissääsken toukat	1,2	25	200	2 100
Harvasukamadot	1,3	10	31	780
Simpukat (jokiosuus 2)		10	55	1800

Selkärankaisista vesien tuntumassa elävistä nisäkkäistä pitoisuustutkimuksia ei ollut tehty. Herkimpiä nisäkkäslajeja ovat todennäköisesti saukot. Saukkoihin mahdollisesti



kertyviä pitoisuuksia arvioitiin kineettisellä mallilla (kts. esim. Campbell 1996) seuraavilla parametreilla:

- saukon paino	7000 g
- ravinto (kalat ym. vesieliöt)	980 g/d
- puoliintumisaika	300 d
- pitoisuus ravinnossa	2 pg WHO-TEQ/g
- absorptio-osuus	0,5

Laskelmassa saukon elimistön dioksiini- ja furaanipitoisuudeksi saatiin noin 60 pg WHO-TEQ /g-tp. Laskelmassa PCDD/F-pitoisuus ravinnossa arvioitiin suuremmaksi, kuin keskimääräinen pitoisuus kalojen lihaksessa jokiosuudella 2. Perusteena oli, että saukot syövät kalat kokonaan sekä muitakin vesieläimiä ja selkärangattomissa pohja-eläimissä PCDD/F-pitoisuudet ovat olleet suurempia kuin kaloissa. Saukolle laskettu pitoisuus on suurempi kuin telkillä todettu. Telkät elävät joen varrella vain kesäaikaan, mutta saukko läpi vuoden. Jos saukolla altistumisajaksi otetaan 90 d/a, pitoisuudeksi saadaan 11 pg/g-tp, mikä on hyvin lähellä telkissä todettuja pitoisuuksia. Kun myös todennäköinen PCB saanti otettiin huomioon, kokonaispitoisuudeksi saukossa muodostui noin 100 pg/g-tp.

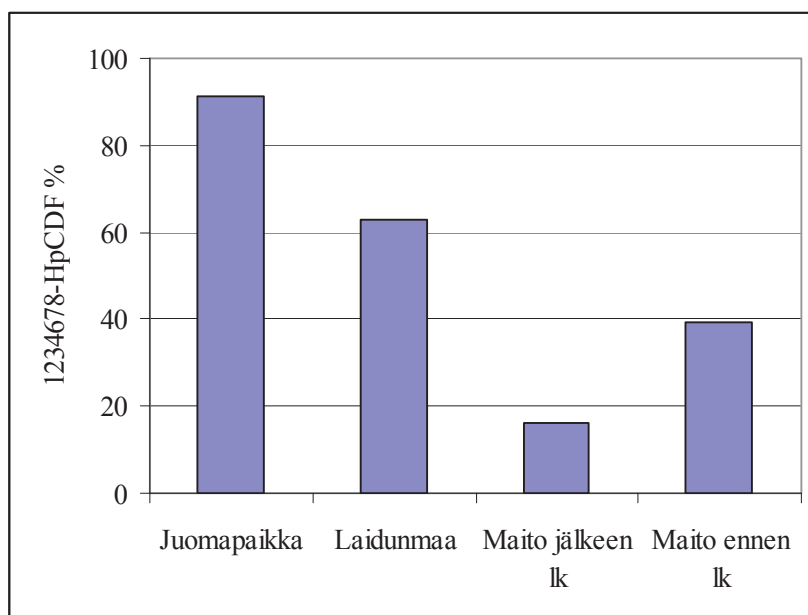
### 3.2.4 Maa-alueet

Kymijoen veden pinta vaihtelee vain vähän ja sedimentin leviäminen ranta-alueille ei ole yleistä. Tutkittujen uimarantojen pohjien PCDD/F-pitoisuuksissa on ollut suuria eroja samojen jokiosuuksien sisälläkin. Kuusankoskella (jokiosuus 2) oli määritetty 248 pg I-TEQ/g pitoisuus epäviralliselta uimarannalta ja Elimäen Koriolla (jokiosuus 3) jopa 6170 pg I-TEQ/g (5420 pg WHO-TEQ/g) pitoisuus samoin epäviralliselta uimarannalta (Suominen ym. 1999). Koriolla uimarannan pohjassa oli orgaanista ainesta 6 %, mikä osaltaan selitti suurta PCDD/F-pitoisuutta. Koska tutkittuja rantoja oli vähän, riskinarvioinnissa käytettiin suurinta todettua pitoisuutta.

PCDD/F-yhdisteiden kertymistä lehmänmaitoon oli tutkittu vuonna 1998 kahdella Kymijoen varren maitotilalla, jotka sijaitsevat noin 40 km alavirtaan Kuusankoskelta eli jokiosuudella 5 (Suominen ym. 1999). Karja laidunsi Kymijoen varrella ja joi Kymijoen vettä. Tutkimuksessa oli kerätty vertailunäytteitä Kuusankosken yläpuolisilta maitotiloilta, joiden karja joi kaivovettä. Kuusankosken alapuolella sijaitsevien tilojen laidunmaiden PCDD/F-pitoisuudet vaihtelivat välillä 45 – 140 pg I-TEQ/g ja juomapaikkojen sedimentin PCDD/F-pitoisuudet välillä 49 – 880 pg I-TEQ/g. Laidunkauden alussa toisen Kuusankosken alapuolisen tilan maidon PCDD/F-pitoisuus oli alle määrittystarkkuuden ja toisen 6,5 pg WHO-TEQ/l. Laidunkauden lopussa maitojen pitoisuudet olivat 5 ja 26 pg WHO-TEQ/l. Vertailunäytteissä PCDD/F-pitoisuudet olivat alle määrittystarkkuuden sekä laidunkauden alussa että lopussa.

Juomapaikan kohdalla sedimentissä 1234678-HpCDF-kongeneeri muodosti yli 90 % toksisuusekvivalentista ja laitumen maassakin yli 60 %, mutta vain 16 % maidon toksisuusekvivalentista laidunkauden jälkeen (kuva 6). Ennen laidunkautta 1234678-HpCDF muodosti noin 40 % maidon PCDD/F -toksisuusekvivalentista. Laidunkauden aikana todennäköisesti ilman kautta kulkeutuneen 12378-PeCDD:n osuus oli kasvanut selvästi. Myös heptakloorifuraanin pitoisuus maidossa lisääntyi laidunkauden aikana, mutta sedimentistä tuleva kertymä jäi kuitenkin ilmaperäistä kertymää pie-

nemmäksi. Suomessa maidon PCDD/F-pitoisuus oli vuosina 1998 - 2000 keskimäärin 0,12 pgI-TEQ/g rasvaa (Kiviranta ym. 2001) ja siihen nähden pitoisuus oli Kuusankosken alapuolisten tilojen maidossa noin kolminkertainen.



Kuva 6. 1234678 -heptakloorifuraanin osuus WHO-toksisuusekvivalentista lehmien juomapaikan sedimentissä, tulvaniityn maassa sekä maidossa ennen ja jälkeen laidunkauden.

### 3.2.5 Ulkoilma

PCDD/F-yhdisteiden haihtumista laskettiin yleisesti käytettyä ns. kahden pintakerroksen teoriaan perustuvaa menettelyä soveltaen (Trapp & Matthies 1998). Ainoastaan veteen liuenneen aineen oletettiin haihtuvan. Haihtumisnopeuteen vaikuttaa liuenneen pitoisuuden lisäksi aineen Henryn lain vakio, tuulen nopeus ja jokiveden virtausnopeus. Laskelmissa tuulen nopeutena käytettiin 4 m/s, mikä vastaa alueen pitkäaikaista keskiarvoa. Laskennan peruskaava on seuraava:

$$K_v = \frac{1}{\frac{1}{k_l} + \frac{1}{H \times k_g}}$$

missä

$K_v$	=	haihtumisnopeus m/d
$k_l$	=	pinnan nestekerroksen läpäisevyys m/d
$k_g$	=	pinnan kaasukerroksen läpäisevyys m/d
$H$	=	Henryn lain vakio, dimensioton

Ilmaan muodostuvia pitoisuuksia laskettiin ns. laatikkomallilla. Mallissa haihtuvan aineen oletetaan sekoittuvan päästökohdan yli keskimääräisellä tuulen nopeudella liikkuvaan ilmapirtaan. Pitoisuus lasketaan kohdealueen reunalle tuulen alapuolella.

Sekoittumiskerroksen paksuutena käytettiin 2 m, mikä on tyypillinen laatikkomallilaskelmissa käytetty arvo.

Laskelman lähtötiedot olivat (1234678-HpCDF, jokiosuus 2):

- molekyylipaino	409,31
- Henryn lain vakio	$5,6 \times 10^{-4}$
- Tuulen nopeus (10 m)m/s	4
- Joen veden virtausnopeus m/s	0,5
- Vesisyvyys m	4
- Jokijakson leveys m	200
- liuennut pitoisuus vedessä mg/l	$1,4 \times 10^{-8}$

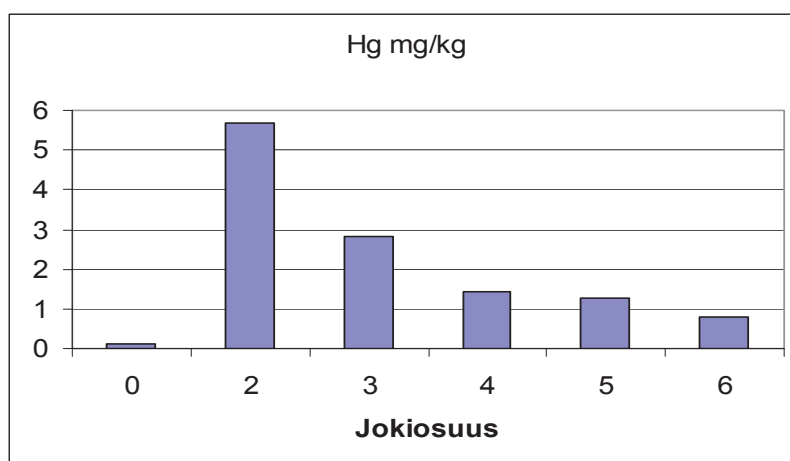
Haihtumisen massavirraksi laskettiin  $2,1 \times 10^{-4}$  g/km/d ja pitoisuudeksi ilmassa  $0,3$  pg/m<sup>3</sup>. Laskelma pätee luonnollisesti vain kesäaikaan. Kylmällä ilmalla haihtuminen hidastuu ja talvella jää voi estää sen kokonaan.

### 3.3 Elohopea

#### 3.3.1 Sedimentti ja vesi

Sedimentin elohopeaa ei ollut yleensä määritetty yhdistetasolle, joten tarkastelut tehtiin kokonaispitoisuuksista. Elohopean pitoisuus sedimentin pintakerroksessa oli kohonnut taustaan (jokiosuus 0) nähden koko tutkitulla kuormitusalueella (kuva 7). Jokiosuudella 2 elohopean pitoisuus oli pintasedimentissä keskimäärin  $5,7$  mg/kg-ka. Elohopean pitoisuus pieneni Kuusankoskelta joen alajuoksulle päin.

Sedimentin huokosvedessä elohopean pitoisuus oli suurimmillaan pilaantuneen sedimentin alueen yläpuolella (SYKE 2009). Pilaantuneessa sedimentissä on ilmeisesti aineita, jotka sitovat elohopeaa liukenemattomaan muotoon (Salo 2004).



Kuva 7. Elohopean pitoisuus sedimentin pintakerroksessa (noin 10 cm) eri jokiosuuksilla.

Veden elohopeapitoisuutta oli tutkittu neljästä näytepisteestä otetuista vesinäytteistä. Elohopean kokonaispitoisuus oli ollut hieman yli 3 ng/l Kuusankosken alapuolisilla jokiosuuksilla (taulukko 9). Elohopeasta keskimäärin vajaa 30 % oli ollut veteen liuenneena. Metyylielohopean osuus kokonaiselohopeasta on vaihdellut näytepisteiden kesken paljon eikä selvää trendiä ollut havaittavissa. Pienimmillään metyylielohopean suhteellinen osuus on ollut voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien alueella.

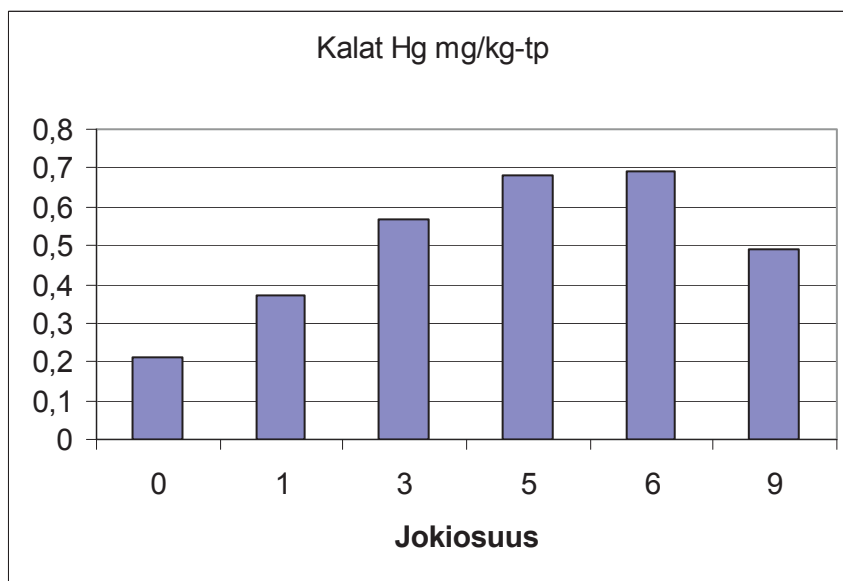
Taulukko 9. Veden kiintoaineen (SS), kokonaiselohopean ja metyylielohopean keskimääräisiä pitoisuuksia vedessä eri jokiosuuksilla (SYKE 2009).

Asema ja jokiosuus	SS mg/l	Kokonaiselohopea		Metyylielohopea	
		yhteensä vedessä ng/l	liuenneena vedessä ng/l	yhteensä vedessä ng/l	liuenneena vedessä ng/l
Pilkanmaa; 0	3,4	1,3	0,55	0,13	0,09
Kuusaansaari, Keltti ylä; 2	3,1	3,5	0,82	0,15	0,11
Huruksela; 5	5,7	3,2	0,78	0,46	0,15
Ahvenkoski; 9	4,9	3,2	1,09	0,18	0,13

### 3.3.2 Kalat

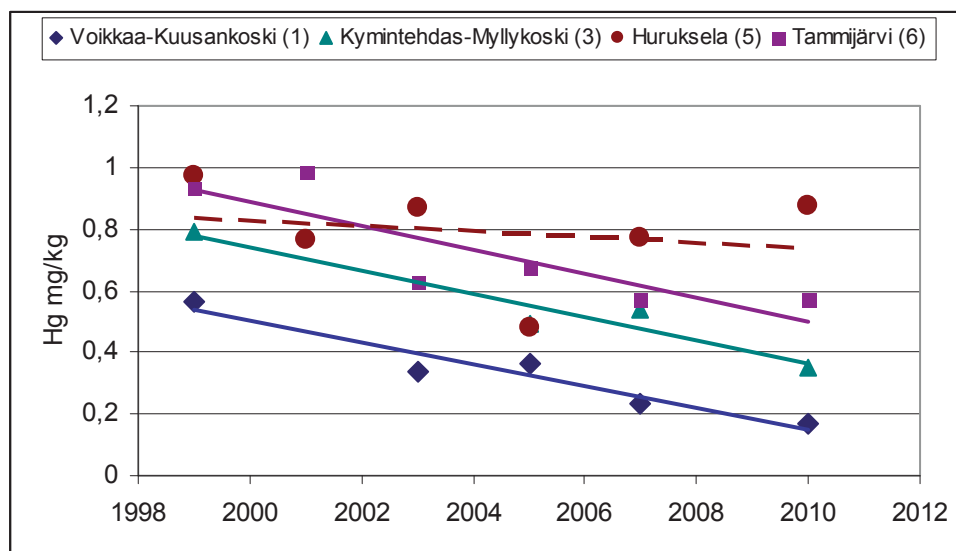
Vuosien 1998-2003 tutkimusaineistoissa kalojen lihaksen keskimääräinen elohopeapitoisuus oli pienimmillään Voikkaan yläpuolisilla alueilla jokiosuudella 0 (kuva 8). Elohopean pitoisuus kasvoi tasaisesti Voikkaalta alavirtaan ja oli suurimmillaan Tammijärven vaiheilla jokiosuudella 6. Jokiosuudelta 2 oli vain yksi analyysitulokset, joka sekin oli ahvenista, joten sitä ei voitu pitää koko jokiosuutta edustavana. Vuosien 1998-2003 aineistoissa jokiosuudella 6 keskimääräinen kalojen lihaksen elohopeapitoisuus oli 0,69 mg/kg-tp ja yhteensä 50 analyysituloksesta laskettu keskiarvon 95 % luottamusvälin yläraja 0,76 mg/kg-tp. Näistä analyysituloksista kymmenen oli ahvenista, 31 hauista ja yhdeksän särjistä. Ahvenissa elohopean pitoisuus oli keskimäärin 0,59, hauissa 0,82 ja särjissä 0,35 mg/kg-tp. Ahventen keskipaino oli 60 g, haukien 950 g ja särkien 77 g. Kahden hauen paino ei ollut tiedossa. Viitearvoihin vertailtaessa hauen elohopeapitoisuus normalisoidaan yleensä kilon painoiselle kalalle, joten aineisto oli painojakauman suhteen edustava.

Kalojen elohopeapitoisuus näyttää korreloivan veden metyylielohopean kokonaispitoisuuden kanssa. Keskimääräiseksi biokertymiskertoimeksi (Bioconcentration Factor, BCF) laskettiin  $2,1 \times 10^6$  l/kg ( $\lg BCF=6,3$ ).



Kuva 8. Elohopean pitoisuus kalojen (useita kalalajeja) lihaksessa tuorepainoa kohden eri jokiosuuksilla vuosien 1998 – 2003 tutkimustulosten mukaan.

Uusimmat tutkimustulokset kalojen elohopeapitoisuuksista olivat vuosilta 2005, 2007 ja 2010. Uusia tuloksia oli haukien elohopeapitoisuuksista jokiosuuksilta 1 (N=23), 3 (N=15), 5 (N=26) ja 6 (N=24). Keskimääräiset haukien elohopeapitoisuudet olivat em. kolmen vuoden aineistossa jokiosuuksittain seuraavat (mg/kg, haukien keskipaino suluissa kg): 0,26 (0,87); 0,44 (1,0); 0,71 (1,2); 0,61 (1,0). Jokiosuuden 5 (Huruksela) vuoden 2010 tulosta lukuun ottamatta pitoisuuksissa näyttää olevan laskeva trendi jaksolla 1999 – 2010 (kuva 9).



Kuva 9. Elohopean pitoisuus (keskiarvo) hauen lihaksessa tuorepainoa kohden eri jokiosuuksilla vuosien 1999 – 2010 tutkimustulosten mukaan. Kaavioon on piirretty lineaariset trendiviivat.

### 3.3.3 Ulkoilma

Elohopean haihtumista laskettiin samalla periaatteella kuin dioksiinien ja furaanien haihtumista. Ainoastaan veteen liuenneen metyylielohopean oletettiin haihtuvan.

Laskelman lähtötiedot olivat (jokiosuus 5):

- |                                   |                      |
|-----------------------------------|----------------------|
| - molekyylipaino                  | 215,63               |
| - Henryn lain vakio               | 0,295                |
| - liuennut pitoisuus vedessä mg/l | $1,5 \times 10^{-7}$ |

Haihtumisen massavirraksi laskettiin  $3,9 \times 10^{-2}$  g/km/d ja pitoisuudeksi ilmassa  $5,6 \times 10^{-5}$  µg/m<sup>3</sup>. Laskelma pätee luonnollisesti vain kesäaikaan. Kylmällä ilmalla haihtuminen hidastuu ja talvella jää voi estää sen kokonaan.

### 3.4 Yhteenvedo

Kymijoen alueen haitta-ainepitoisuuksien tarkastelun perusteella voidaan todeta seuraavaa (PCDD/F pitoisuudet WHO-TEQ, jollei erikseen muuta ole mainittu):

- PCDD/F-pitoisuudet sedimentin pintakerroksessa ovat Kuusankosken alapuolella selvästi kohonneita ollen jokiosuudella 2 keskimäärin noin 160000 pg/g. Pitoisuudet laskevat nopeasti alavirtaan ja jokiosuudella 3 keskimääräinen pitoisuus on alle 40000 pg/g. Ky 5-vaikutus näyttää säilyvän kongeneerijakauman mukaan päästölähteestä mereen saakka lähes samansuuruisena, vaikka kokonaispitoisuus laskeekin selvästi.
- Vedessä PCDD/F-kokonaispitoisuus on enimmillään (jokiosuus 2) noin 37 pg/l, josta noin 10 % on liuenneena. Myös vedessä pitoisuudet laskevat alavirtaan ja jokiosuudella 5 kokonaispitoisuus on noin 17 pg/l.
- Pilaantuneen sedimentin vaikutus kalojen lihaksen PCDD/F-pitoisuuksiin on sedimentin pitoisuuseroihin nähden vähäinen. Keskimääräinen pitoisuus on toksisuusekvivalenttina laskettuna pilaantuneimman sedimentin alueella noin kaksinkertainen tausta-alueeseen verrattuna. KY 5:n vaikutus kalojen PCDD/F-pitoisuuksiin on selvästi havaittavissa kongeneerijakauman perusteella. PCDD/F-pitoisuudet ovat Kymijoen kaloissa kuitenkin selvästi pienempiä kuin esimerkiksi Itämeren silakassa.
- Kymijoen veden pinta vaihtelee vain vähän ja sedimentin leviäminen ranta-alueille ei ole yleistä. Tutkittujen uimarantojen pohjien PCDD/F-pitoisuuksissa on ollut suuria eroja samojen jokiosuuksien sisälläkin. Suurin pitoisuus 5420 pg/g on määritetty epäviralliselta uimarannalta jokiosuudella 3.
- Kuusankosken alapuolella sijaitsevien kahden karjatilan laiduntamalla tulvaniityillä maan ja juomapaikkojen PCDD/F-pitoisuudet olivat vuonna 1998 tehdyn tutkimuksen mukaan kohonneita. Laidunkauden aikana maidon PCDD/F-pitoisuudet nousivat, mutta sedimentin vaikutus ei näyttänyt olevan ratkaiseva. KY 5:lle tyyppillisen 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF kongeneerin määrä kasvoi vähemmän kuin ilmakeuhkeutumisen liittyvän 1,2,3,7,8-PeCDD:n määrä ja sen seurauksena heptakloorifuraanin osuus toksisuusekvivalentista laski laidunkauden aikana.
- PCDD/F-yhdisteiden haihtumisen massavirta on laskelmien mukaan pilaantuneimman sedimentin jokiosuudella noin  $2,1 \times 10^{-4}$  g/km/d ja pitoisuus ilmassa tuulen alapuolella kesäaikaan noin 0,3 pg/m<sup>3</sup>.
- Elohopean pitoisuus sedimentin pintakerroksessa on kohonnut taustaan (jokiosuus 0) nähden koko alapuolisella jokialueella. Jokiosuudella 2 elohopean pitoisuus on

keskimäärin 5,7 mg/kg-ka. Elohopean pitoisuus laskee melko nopeasti joen alajuoksulle päin. Sedimentin huokosvedessä elohopean pitoisuus on kuitenkin ollut suurimmillaan pilaantuneen alueen yläpuoleisella jokiosuudella, joten pilaantuneessa sedimentissä on ilmeisesti aineita, jotka sitovat elohopeaa liukenemattomaan muotoon.

- Elohopean kokonaispitoisuus joen vedessä on ollut hieman yli 3 ng/l Kuusankosken alapuolisilla jokiosuuksilla. Elohopeasta vajaa 30 % on ollut veteen liuenneena. Metyylielohopean osuus kokonaiselohopeasta on vaihdellut paljon eikä selvää trendiä ole havaittavissa. Pienimmillään metyylielohopean suhteellinen osuus on voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien alueella.
- Kalojen elohopeapitoisuus on pilaantuneen sedimentin alueella kaksin - kolminkertainen Voikkaan yläpuoliseen tausta-alueeseen verrattuna. Vuosien 1999-2003 aineistossa Tammijärven kalojen elohopeapitoisuuden keskiarvoksi laskettiin 0,69 mg/kg-tp ja keskiarvon 95 % luottamusvälin ylärajaksi 0,76 mg/kg-tp. Tammijärven hauissa elohopean pitoisuus oli keskimäärin 0,82 mg/kg-tp.
- Kalojen elohopeapitoisuus on ollut Hurukselaa lukuun ottamatta laskusuunnassa ja viimeaikaisissa tuloksissa suurimmat elohopeapitoisuudet on todettu Hurukselan näytteissä. Vuosien 2005-2010 aineistossa haukien elohopeapitoisuuden keskiarvo oli Hurukselassa 0,71 mg/kg ja Tammijärvellä 0,61 mg/kg tuorepainoa kohden. Hurukselan haukien keskiarvon 95 % luottamusvälin ylärajaksi laskettiin 0,83 mg/kg-tp.
- Kalojen elohopeapitoisuuden muutokset näyttävät seuraavan veden metyylielohopean kokonaispitoisuuden muutoksia. Keskimääräiseksi biokertymiskertoimeksi laskettiin  $2,1 \times 10^6$  l/kg (lg BCF=6,3).
- Elohopeaa haihtuu laskelmien mukaan noin  $3,9 \times 10^{-2}$  g/km/d ja pitoisuus ilmassa tuulen alapuolella on kesäaikaan noin  $5,6 \times 10^{-5}$  µg/m<sup>3</sup>.

## 4 RISKIEN ARVIOINTI NYKYTILANTEELLE

### 4.1 Sedimentin haitta-aineiden kulkeutumis- ja altistumisreittien tunnistaminen

Mahdollisesti merkityksellisten kulkeutumis- ja altistumisreittien tunnistamiseksi laadittu käsitteellinen malli on esitetty kaaviona liitteessä 1. Suoraan sedimentin haitta-aineille voidaan altistua vain ranta-alueilla, jos pilaantunutta sedimenttiä on joko kuivilla tai matalan veden alueella. Pienet lapset voivat laittaa maata suuhunsa tahattomasti ja joskus tarkoituksellisestikin. Aikuisilla pilaantunutta sedimenttiä voi tulla niellyksi vahingossa esimerkiksi käsien likaantumisen seurauksena ja kuivuneen sedimentin pölyn kertyessä nenän limakalvoille. Lisäksi pilaantunutta sedimenttiä voi tarttua ihoon ja osa haitta-aineista voi edelleen imeytyä ihon läpi elimistöön. Suurimmillaan suoran altistumisen mahdollisuus on uinnin ja siihen liittyvien rantaleikkien yhteydessä. Uudessa vettä tulee nieltyä tahattomasti jonkin verran ja altistumista voi tapahtua myös ihon kautta vedestä.

Haihtumisen merkitys on kyseessä olevilla haitta-aineilla todennäköisesti vähäistä. Äärimmäisen heikon vesiliukoisuuden takia dioksiineja ja furaaneja voi periaatteessa siirtyä vedestä ulkoilmaan. Ulkoilmaan kulkeutuvat haitta-aineet leviävät ilmapvirtausten mukana ja voivat kertyä lähistön kasveihin ja edelleen esimerkiksi karjan laiduntamisen seurauksena maitoon. Joen vettä ei käytetä talousvetenä, mutta karja voi juoda

laidunkauden aikana joen vettä ja altistua sen haitta-aineille. Lisäksi hengitysilman kautta altistuminen on periaatteellisella tasolla mahdollista. Tulvat voivat ainakin periaatteessa levittää pilaantunutta sedimenttiä ranta-alueille.

Bioakkumulaation ja biokertymisen seurauksena haitta-aineiden pitoisuudet nousevat vesieliöissä. Kaloja syötäessä ihmiset ja maalla elävät eläimet voivat altistua. Eläimet, esimerkiksi saukko, voivat syödä myös muita vesieliöitä kuin kaloja. Riistaeläimistä vesilinnut voivat altistua sedimentissä ja vesieliöissä oleville haitta-aineille.

Pienimuotoisten ruoppausten yhteydessä veteen leviää pilaantunutta sedimenttiä, mikä nostaa haitta-aineiden pitoisuuksia lähialueella alavirrassa. Veteen leviävän sedimentin määrä jää kuitenkin vähäiseksi eikä sillä ole oleellista merkitystä veden mukana kulkeutuvien haitta-ainemäärien kannalta. Esimerkiksi 1000 m<sup>3</sup> ruoppauksessa mahdollinen jopa 100 m<sup>3</sup> sekoittuminen veteen tarkoittaa kuiva-aineena noin 24 t, mikä on noin neljännes joen yhden päivän aikana kuljettaman kiintoaineen määrästä. Jos pilaantunutta sedimenttiä läjitetään maalle, sille voidaan altistua suoraan.

Herkimpiä mahdollisesti altistuvia kohteita ovat joen lähellä pitkään asuneet nuoret naiset, jotka ovat potentiaalisia synnyttäjiä. Toinen herkkä kohderyhmä ovat lapset, jotka käyttäytymisensä takia voivat altistua aikuisia enemmän pilaantuneelle sedimentille. Samat kohderyhmät ovat herkkiä sekä dioksiinien ja furaanien että elohopean suhteen.

Altistumistarkasteluun valittiin edellä mainitut herkkät kohderyhmät. Ihmisten altistumista laskettiin seuraavien reittien kautta:

- Kymijoen kalojen syönti
- vesilintujen syönti
- uinti (veden nieleminen, iho)
- pilaantuneen rantasedimentin nieleminen ja ihokosketus
- hengitysilma (haihtuminen vedestä)
- maito (tulvaniityillä laiduntava karja, maidon suora käyttö alueella)

Lisäksi otettiin huomioon tausta-altistuminen.

## 4.2 Altistumislaskelmat

### 4.2.1 Lähtötiedot

Altistumislaskelmien lähtökohtana käytetyt PCDD/F ja elohopeapitoisuudet on esitetty taulukossa 10. Käytettyjen pitoisuuksien perusteet on kuvattu luvussa 3. Altistumislaskelmissa käytetty maidon keskimääräinen pitoisuus laskettiin kahden Kuusankosken alapuolisen tilan maidosta laidunkauden alussa ja lopussa määritettyjen pitoisuuksien keskiarvona. Näin ollen sen edustaa karkeasti koko vuoden pitoisuuskeskiarvoa.

Kymijoen kalastus selvityksen (Niemi 1998) mukaan paikallisten kalastajien saaliista välillä Kuusankoski – Anjalankoski ahventa oli 10 %, haukea 66 %, lahnaa ja madetta kumpaakin 6 %, särkeä 7 % ja muita kaloja 5 %. Onkijoiden ja pilkkijöiden saaliissa ahven oli vallitseva laji. Särjet ja muut kalat eivät todennäköisesti päädy ihmisravinnoksi, jolloin syötävien kalalajien suhteelliseksi osuuksiksi saatiin: ahven 11,4 %,



hauki 75 %, lahna ja made kumpikin 6,8 %. Hauen rasvapitoisuus on pienempi kuin muissa saaliskaloissa, mutta toisaalta haukeen kertyi rasvaoikaistuna dioksiineja ja fuuraaneja muita kaloja enemmän. Nämä tekijät tasapainottavat toisensa ja riskinarviossa käytettiin PCDD/F –aineilla jokiosuudelta 2 laskettuja rasvaoikaistuja keskiarvoja. Koko aineistossa PCDD/F-pitoisuus noudatti lähinnä log-normaalia jakaumaa ja sen perusteella log-normaalia jakaumaa käytettiin jokiosuudella 2 altistumista laskettaessa (WHO-TEQ ka 1,26 pg/g; vaihtelualue 0,14-3,6; s 0,49). Vuoden 2010 näytteet mukaan ottaen jokiosuuden 2 kalojen keskimääräiseksi PCDD/F-pitoisuudeksi laskettiin 1,4 pg/g. Koska kalojen syönnistä tuleva altistuminen muodostaa vain osan kokonaisaltistumisesta, pitoisuuserolla ei ole käytännöllistä vaikutusta lopputulokseen.

Taulukko 10. Haitta-aineiden pitoisuudet eri altistumislähteissä.

Altistumislähde	PCDD/F-TEQ		Elohopea	
	yksikkö	pitoisuus	yksikkö	pitoisuus
Kalat	pg/g -tp	1,26	µg/g -tp	0,69 0,82/0,48
Mateen mäti	pg/g -tp	19,3		
Mateen maksa	pg/g -tp	108		
Vesilinnut	pg/g -tp	7,5		
Maito	pg/l	9,5		
Hengitysilma	pg/m <sup>3</sup>	0,3	µg/m <sup>3</sup>	5,6×10 <sup>-5</sup>
Rantasedimentti/maa	pg/g -kp	5420	µg/g -kp	5,2
Vesi kokonaispitoisuus	pg/l	190	µg/l	3,3×10 <sup>-3</sup>
Vesi, liuennut pitoisuus	pg/l	14	µg/l	8,2×10 <sup>-4</sup>

Kalojen elohopeapitoisuutena käytettiin jokiosuudelta 6 (=Tammijärvi) laskettua keskimääräistä pitoisuutta (ka 0,69 mg/kg-tp; vaihtelualue 0,26-1,4; s 0,26). Keskiarvopitoisuus muodostui 62 %:sti hauista, joten se vastaa kohtalaisen hyvin kalastusselvityksen mukaista saalisjakaumaa. Kalojen elohopeapitoisuus noudatti lähinnä normaali-jakaumaa. Haukien keskimääräinen elohopeapitoisuus oli jokiosuuden 6 aineistossa 0,82 ja muiden kalojen 0,48 mg/kg-tp. Altistumislaskelmien jälkeen tehdyissä tutkimuksissa Tammijärven haukien keskimääräinen elohopeapitoisuus on ollut laskussa ja kolmen viimeisen tutkimuskerran (vuodet 2005, 2007 ja 2010) pitoisuuskeskiarvo oli 0,61 mg/kg ja vuonna 2010 keskimäärin 0,57 mg/kg tp. Sen sijaan Hurukselassa laskevaa trendiä ei ole todettu ja kolmen tutkimuskerran pitoisuuskeskiarvo oli 0,71 mg/kg ja vuonna 2010 keskimäärin 0,87 mg/kg tp. Hurukselan alueelta saadut viime vuosien pitoisuustulokset vastaavat hyvin altistumislaskelmissa käytettyjä pitoisuuksia ja tuloksia voidaan pitää pätevinä nykytilanteessakin.

Laskelmissa käytetyt eri altistumislähteiden käyttöarvot on esitetty taulukossa 11. Kalaravinnon oletettiin koostuvan kokonaisuudessaan Kymijoen kaloista. Kalojen käyttö ruokana laskettiin vuoden 1998 ravintotaseessa (Lahti-Koski & Kilkkinen 2001) esitetystä keskimääräisestä kalojen kulutusmäärästä 13,5 kg/henkilö/vuosi (fileinä) lähtien. Ainoastaan mateesta oletettiin syötävän myös mäti ja maksa. Finriski -tutkimuksessa (Laatikainen ym. 2003) on esitetty nuorten naisten (25-34 v.) kalojen syöntifrekvenssit kuudella osa-alueella Suomessa. Keskimääräinen kalan käyttö muunnettiin koko aineiston keskimääräisten ja nuorten naisten ryhmän frekvenssien suhteen mukaan, jolloin kohderyhmän keskimääräiseksi kalan käytöksi saatiin 27 g/d koko vuodelle jaetuna. Kalojen käyttö kohderyhmässä ei noudattanut mitään tilastollista jakaumaa, joten laskelmissa käytettiin Finriski-tutkimuksen tuloksista laskettua frekvenssija-

kaumaa: 0 - 6,3 g/d 12,7 %; 6,3 - 19,5 g/d 30,3 %; 19,5 – 43,9 g/d 37,4 %; 43,9 - 95,4 g/d 18,2 % ja 95,4 –200 g/d 1,4 %. Edellä laskettu kalojen ravintokäyttöarvo edustaa ilmeisesti keskimääräistä pahempaa skenaariota, sillä Finravinto 1997-tutkimuksen mukaan 25-34 -vuotiaiden naisten keskimääräinen kalojen syöntimäärä oli 16 g/d, mitä käytettiin vertailuarvona altistumislaskelmissa (Finravinto-tutkimuksen työryhmä 1998). Eri laskelmilla saatuihin kalankäytön eroihin ovat vaikuttaneet satunnaisvaihtelun lisäksi mittausmenetelmien erot. Finravinto-tutkimuksessa on mitattu syötyä kalamäärää, kun taas Finriski-tutkimuksessa file käsitti myös syömättä jääviä osia kuten nahkaa ja ruotoja (Valsta 2005).

Elintarvikevirasto julkaisi vuonna 2004 uudet suositukset kalojen käytöstä ravintona (Elintarvikevirasto 2004). Vierasaineiden takia lapsille, nuorille ja hedelmällisessä iässä oleville annettiin erityissuosituksia, joiden mukaan merestä tai järvestä pyydettyä haukea voi syödä 1-2 kertaa kuussa. Lisäksi sisävesialueiden kalaa lähes päivittäin syöville suositeltiin myös isokokoisten ahventen, kuhien ja mateiden käytön vähentämistä ravinnossa elohopean takia. Raskaana oleville ja imettäville äideille ei suositeltu hauen syömistä ollenkaan. Suositusten perusteella tehtiin erillinen laskelma, jossa Kymijosta pyydettyä haukea syötiin keskimäärin 1,5 ateriaa kuukaudessa annoskoon ollessa 100 g. Sisävesialueiden kalaa lähes päivittäin syöville Evira suosittelee myös seuraavien elohopeaa keräävien petokalojen käytön vähentämistä ravinnossa: isokokoiset ahvenet, kuhat ja mateet. Syöntisuositus on kuitenkin epämääräinen eikä siitä voitu laskea käyttömäärää. Hauki on muodostanut Kymijoen alueella noin 75 % ravintokaloista ja suositukseen perustuvassa laskelmassa hauen käyttömääräksi saatiin 1800 g/a. Kun muiden kalojen käytön oletettiin jatkuvan entisellään, kalan kokonaiskäytöksi saatiin 4160 g/a eli 350 päivälle jaksotettuna noin 12 g/d.

*Taulukko 11. Altistumlähteiden käyttö. Altistumisajan kohdalla on esitetty eri laskentaskenaarioissa käytetyt arvot.*

Altistumlähde	Laskenta-arvo			Huomautuksia
	yksikkö	määrä	aika d/a	
Kalojen syönti	g/d	27	350	Peruslaskelma, määränä Finriski-keskiarvo, käytetty frekvenssijakaumaa
		12	350	Elintarvikeviraston suositus sisävesien petokaloille
Mateen mädin syönti	g/d	0,184	0/350	20 % mateiden painosta, maiti ei käyttöön
Mateen maksan syönti	g/d	0,055	0/350	3 % mateiden painosta
Vesilinnut	g/d	200	0/5	arvio 5 ateriaa vuodessa
Maito	l/d	0,4	350	Ravitsemuskertomus 2000 keskiarvo
Hengitysilma	m <sup>3</sup> /d	17,5	90	Hollannissa käytettyjen sisä- ja ulkoilman hengitysvolyymien keskiarvo
Rantasedimentin/maan nieleminen	g/d	5×10 <sup>-2</sup>	30	Tyypillinen riskinarviossa aikuisille käytetty arvo.
Iholle tarttunut rantasedimentti	g	0,85	30	Laskettu 1700 cm <sup>2</sup> ihon alan ja 5 mg/cm <sup>2</sup> tarttumisvakion mukaan
Uinti, veden nieleminen	l/h	5×10 <sup>-2</sup>	30	2h/uantikerta
Uinti, altistuminen ihon kautta, ihon pinta-ala	m <sup>2</sup>	1,8	30	Ihon kautta altistuminen laskettiin ainekohtaisten läpäisy nopeuksien ja altistumisen keston mukaan.

Hengitysilman kautta altistumisen oletettiin olevan 90 d/a, koska talvella haihtuminen on minimaalista ja kesäaikaan tuulen suunta on vain osan aikaa joelta altistuvaan kohteeseen päin. Absorptioksi oletettiin yleensä 100 %, paitsi sedimentin nielemiselle PCDD/F -osalta 80 % ja elohopean osalta 25 %. Ihoon tarttuneelle sedimentille käytettiin 1 % absorptio-osuutta sekä elohopealla että dioksiineilla ja furaaneilla.

Uintitiheys ja uintikertojen kesto aika olivat arvioita. Veden nieleminen uinnin yhteydessä laskettiin Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviranomaisen EPA:n veden laatukriteereiden määrittämisessä käyttämää arvoa 30 ml tunnissa käyttäen (EPA 1998). Uintialtistumisessa ihon läpäisy nopeudeksi laskettiin 1234678-HpCDF:n  $K_{ow}$  -vakiota käyttäen  $8,94 \times 10^{-3}$  cm/h. Elohopealle käytettiin RAIS (2009) tietokannassa elohopean epäorgaanisille suoloille esitettyä arvoa  $3,14 \times 10^{-4}$  cm/h.

Lasten altistumista ei laskettu kvantitatiivisesti, koska riittävää lähtöaineistoa ei ollut käytettävissä. Lapset syövät kalaa todennäköisesti vähemmän kuin aikuiset. Toisaalta uintitiheys on todennäköisesti suurempi. Yleisesti ottaen lasten altistumisessa keskeinen tekijä on usein maan syönti, sillä lasten nielemän maan määrä on yleensä selvästi suurempi kuin aikuisten. Lasten mahdollista altistumista tarkasteltiin eri altistumisreittien suhteellisen merkityksen perusteella.

#### 4.2.2 Menetelmät

Altistumista laskettiin seuraavia EPA:n (1989) esittämään ohjeeseen perustuvia yhtälöitä soveltaen:

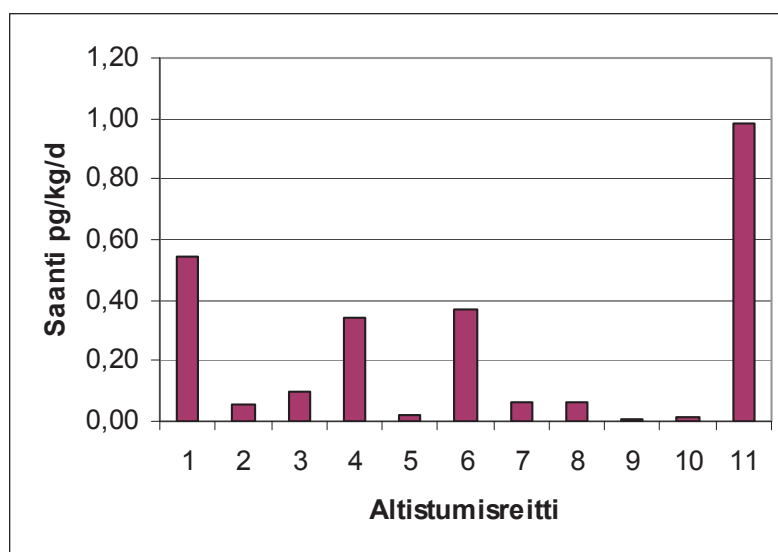
Saanti nielemisen tai hengityksen kautta ( $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ )	$= \frac{C \times CR \times ABS \times EF}{BW}$		
Saanti maasta ihon kautta ( $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ )	$= \frac{C \times A \times SA \times ABS \times EF \times CF}{BW}$		
missä:			
Pitoisuus väliaineessa	C		$\mu\text{g}/\text{g}, \mu\text{g}/\text{m}^3$
Niellyn/hengitetyn väliaineen määrä	CR		$\text{g}/\text{d}, \text{m}^3/\text{d}$
Absorptio-osuus	ABS		-
Altistumistiheys	EF		1/a (d/365 d)
Henkilön paino	BW	60	kg
Ihoon tarttuvan maan määrä	A	0,5	$\text{mg}/\text{cm}^2$
Ihon pinta-ala	SA	1700	$\text{cm}^2$
Laadunmuuntokerroin	CF	$10^{-6}$	$\text{mg}/\text{g}$

Uinnin yhteydessä tapahtuvaa altistumista laskettiin seuraavasti:

Saanti nielemisen kautta ( $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ )	$= \frac{C_{\text{vesi}} \times IR \times ET \times EF}{BW}$		
Saanti ihon kautta ( $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$ )	$= \frac{C_{\text{vesi,l}} \times PC \times SA \times ET \times EF \times CF}{BW}$		
missä:			
Pitoisuus vedessä	$C_{\text{vesi}}$		$\mu\text{g}/\text{l}$
Pitoisuus vedessä liuenneena	$C_{\text{vesi,l}}$		$\mu\text{g}/\text{l}$
Ihon läpäisevyyskerroin	PC		cm/h
Ihon pinta-ala	SA	1,8	$\text{m}^2$
Henkilön paino	BW	60	kg
Altistumisaika	ET	2,0	h/d
Altistumistiheys	EF	30	1/a (d/365 d)
Laadunmuuntokerroin	CF	10	l/cm $\times$ m $^2$
Niellyn veden määrä	IR	0,03	l/h

#### 4.2.3 Tulokset

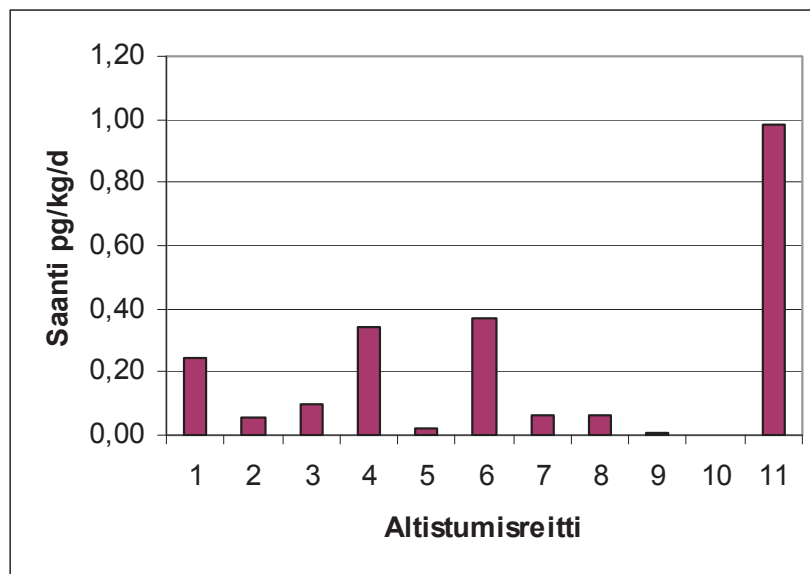
Dioksiinien ja furaanien keskimääräiseksi saanniksi jokiosuudella 2 laskettiin peruslaskelmassa 1,6 pg WHO-TEQ/kg/d. Kun muista altistumisreiteistä tuleva tausta-altistuminen (kananmunat, lihatuotteet, jauhot, perunat, kasvikset ym.) ja kaikista lähteistä tuleva PCB-aineiden saanti yhteensä 0,95 pg/kg/d (EVIRA 2005) otettiin huomioon, kokonaissaanniksi tuli 2,5 pg/kg/d. Kun kalan syönniksi oletettiin 16 g/d, kokonaissaanniksi tuli 2,3 pg/kg/d. Kymijoen pilaantuneesta sedimentistä tulevasta altistumisreiteistä kalojen syönti osoittautui tärkeimmäksi (kuva 10). Myös vesilintujen lihan syönti sekä mahdollinen rantasedimentin nieleminen voivat olla merkityksellisiä altistumisreittejä. Niiden osalta altistumisarviot olivat kuitenkin karkeita eivätkä perustuneet varsinaiseen tilastoaineistoon. Hengitysilman samoin kuin uinnin kautta tulevan altistumisen merkitys oli vähäinen.



Kuva 10. Dioksiinien ja furaanien saanti altistumisreiteittäin peruslaskelmassa (WHO-TEQ): 1=kalojen syönti, 2=mateen mäti, 3=mateen maksa, 4=vesilintujen syönti, 5=hengitysilma, 6=sedimentin nieleminen, 7=ihokosketus sedimenttiin, 8=maito, 9=veden nieleminen uudessa, 10=ihoaltistuminen uudessa, 11=tausta (sisältäen myös PCB-aineet).

Kun kalojen mädin ja maksan sekä vesilintujen syönti jätettiin pois, kokonaisaltistumiseksi saatiin 2,1 pg/kg/d. Rantasedimentin osuuden (nielty, iho) poistaminen pudotti kokonaisaltistumisen lähtöarvosta 2,2:een pg/kg/d.

Hauen syönnin rajoittaminen keskimäärin 1,5 ateriaan kuukaudessa pienensi Kymijoesta tulevan laskennallisen dioksiineille ja furaaneille altistumisen 1,3 :een pg/kg/d, mistä kalan osuus oli 0,27 pg/kg/d. Kun tausta ja PCB-aineet otettiin mukaan, saatiin altistumiseksi noin 2,2 pg/kg/d. Pelkkä hauen käytön rajoittaminen ei estä dioksiineille ja furaaneille altistumista, koska suuri osa lasketusta saannista tuli useista eri lähteistä (mateen mädin ja maksan käyttö, vesilinnut, rantasedimentti) (kuva 11). Kun hauen syönnin rajoittamisen lisäksi mateen mädin ja maksan sekä vesilintujen syönti jätettiin pois, kokonaisaltistumiseksi PCB-aineet mukaan lukien saatiin 1,8 pg/kg/d, mistä Kymijoen PCDD/F-yhdisteiden osuus oli 0,8 pg/kg/d.

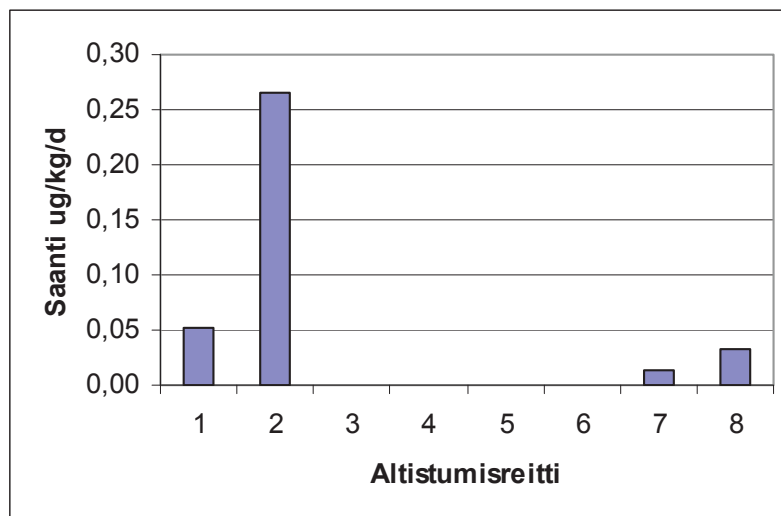


Kuva 11. Dioksiinien ja furaanien saanti altistumisreiteittäin (WHO-TEQ), kun hauen ravintokäytön oletettiin olevan elintarvikeviraston vuoden 2004 suositusten mukaista ja muiden kalojen syönnin jatkuvan entisellään: 1=kalojen syönti, 2=mateen mäti, 3=mateen maksa, 4=vesilintujen syönti, 5=hengitysilma, 6=sedimentin nieleminen, 7=ihokosketus sedimenttiin, 8=maito, 9=veden nieleminen uudessa, 10=ihoaltistuminen uudessa, 11=tausta (sisältäen myös PCB-aineet).

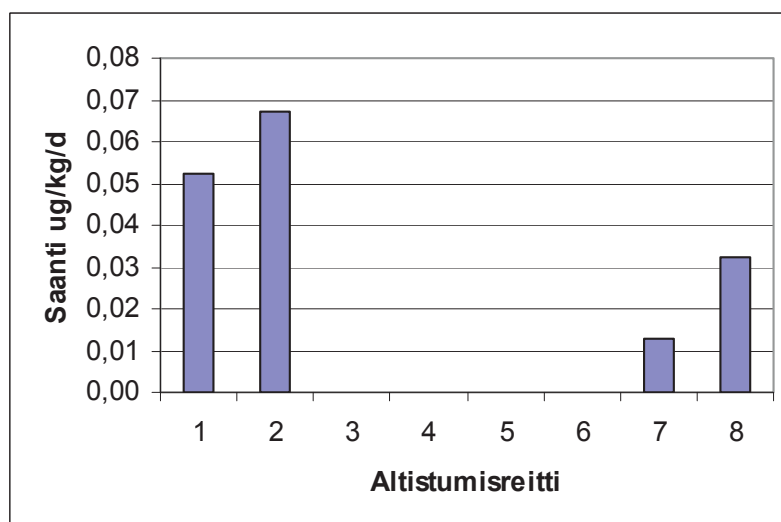
Elohopean keskimääräiseksi saanniksi laskettiin 0,33 µg/kg/d. Kun muista altistumisreiteistä tuleva tausta-altistuminen (vilja, liha, hedelmät ja marjat, vihannekset, juurekset, peruna, maito ja maitotuotteet, rasvat ja öljyt, kananmunat ym.) 0,03 µg/kg/d (Mustaniemi ym. 1994) otettiin huomioon, kokonaisaltistumiseksi saatiin 0,36 µg/kg/d. Kymijoen pilaantuneesta sedimentistä tulevasta altistumisreiteistä kalojen, erityisesti hauen syönti osoittautui ylivoimaisesti tärkeimmäksi (kuva 12). Kalojen ja tausta-altistumisen lisäksi vain uudessa ihon kautta saatu elohopea lisäsi kokonaissaantia merkityksellisesti.

Koska elohopean pitoisuus on hauissa suurempi kuin muissa kaloissa, hauen syönnin rajoittaminen keskimäärin 1,5 ateriaan kuukaudessa pienensi Kymijoesta tulevaa laskennallista elohopealle altistumista oleellisesti. Edellä mainitulla hauen syöntirajoituksella Kymijoesta tulevaksi elohopean saanniksi laskettiin 0,13 µg/kg/d jolloin ko-

konaisaltistumiseksi tausta mukaan lukien saatiin noin 0,16 µg/kg/d. Haukien syönti säilyi edelleen tärkeimpänä altistumisreitteinä (kuva 13).



Kuva 12. Elohopean saanti altistumisreiteittäin: 1= muiden kalojen kuin hauen syönti, 2= hauen syönti, 3= hengitysilma, 4= sedimentin nieleminen, 5= ihokosketus sedimenttiin, 6= veden nieleminen uudessa, 7= ihoaltistuminen uudessa, 8= tausta.



Kuva 13. Elohopean saanti altistumisreiteittäin, kun hauen syöntimäärä oli 1,5 ateriaa kuu-kaudessa: 1= muiden kalojen kuin hauen syönti, 2= hauen syönti, 3= hengitysilma, 4= sedimentin nieleminen, 5= ihokosketus sedimenttiin, 6= veden nieleminen uudessa, 7= ihoaltistuminen uudessa, 8= tausta.

Kaloista oli käytävissä vain lihaksista määritettyjä elohopean pitoisuuksia. Elohopean pitoisuus kalojen sisäelimeissä on pienempi kuin lihaksessa, kun pitoisuus lihaksessa on alhainen. Kun pitoisuus kalan lihaksessa kasvaa, pitoisuudet esimerkiksi maksassa nousevat nopeasti ja voivat olla moninkertaisia lihaksessa esiintyviin pitoisuuksiin nähden (esim. Havelková ym. 2008). Elohopean pitoisuudet eivät ole Kymi-joen kaloissa niin suuria, että kalojen maksan tai mädin syönnillä olisi käytännöllistä merkitystä kokonaisaltistumiseen. Todennäköisesti elohopeaa kertyy myös vesilintuihin, mutta niistä ei ollut yhtään elohopea-analyysiä.

Lasten altistuminen dioksiineille ja furaaneille on aikuisiin verrattuna suurempaa rantasedimentin suoran kosketuksen (nieleminen, iho) kautta. Uinti sinänsä ei osoittautunut oleelliseksi altistumisreitiksi, joten uintikertojen suurempi osuus ei vaikuta kokonaisaltistumiseen merkityksellisesti. Lasten altistumista laskettiin olettaen niellyn rantasedimentin määräksi 100 mg/d, ihokosketuksen pinta-alaksi 2800 cm<sup>2</sup> ja painoksi 15 kg muiden saantireittien säilyessä painoon suhteutettuna samalla tasolla kuin aikuisilla. Lasten dioksiinien ja furaanien saanniksi saatiin ilman kalan syöntirajoituksia taustaan mukaan lukien 5,6 pg TEQ/kg/d. Syöntirajoitukset huomioon ottaen kokonaisaltistumiseksi laskettiin 4,9 pg TEQ/kg/d. Elohopealle altistumisessa sedimentin nielemisen tai ihokosketuksen kautta tulevalla suoralla saannilla ei ole merkitystä kokonaisaltistumisessa ja siksi lasten suhteen laskettu elohopealle altistuminen oli samansuuruisen kuin aikuisten altistuminen. Koska on epätodennäköistä, että voimakkaasti pilaantunutta sedimenttiä olisi rannoilla laajoilla alueilla, lasten altistuminen ei ilmeisesti ole olennaisesti aikuisten altistumista suurempaa.

Elohopean osalta uinti osoittautui merkitykselliseksi reitiksi, mutta sedimentin nieleminen ei. Kalojen syöminen ja uintitiheys vaikuttavat lapsilla ja aikuisilla eri suuntiin, joten elohopeankin suhteen lasten ja aikuisten kokonaisaltistumisessa ei ilmeisesti ole oleellisia eroja.

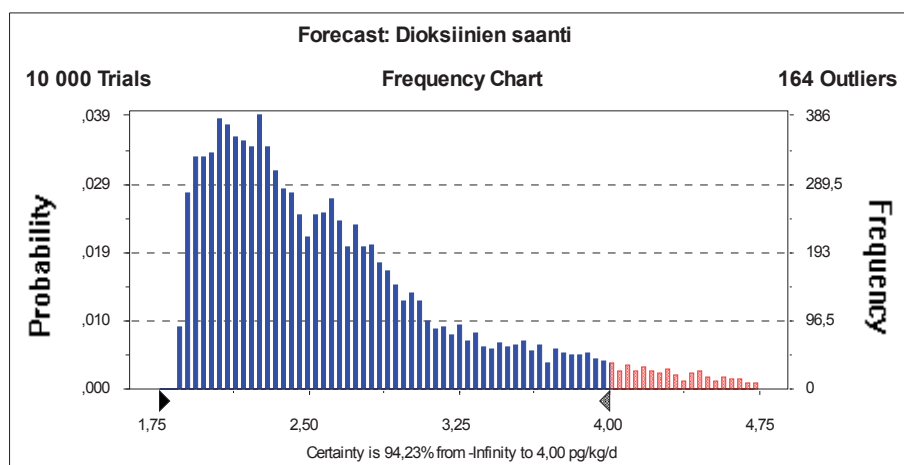
## 4.3 Riskien kuvaus

### 4.3.1 Terveysriskit

Laskettu dioksiinien ja furaanien sekä niiden kaltaisten PCB-yhdisteiden saanti asettui WHO:n määrittämän hyväksyttävän saannin vaihtelualueen sisälle. Tämän perusteella terveysriskit eivät ole suuria, mutta joka tapauksessa altistumista olisi pyrittävä vähentämään. Suomalaisten keskimääräiseen altistumiseen 1,6 pg/kg/d (EVIRA 2005) nähden Kymijoen varrella asuvalle kohderyhmälle laskettu altistuminen oli enimmillään noin 1,6-kertainen. Altistuminen jäi kuitenkin vähäisemmäksi kuin runsaasti Itämeren silakkaa syöville suomalaisilla (Kiviranta ym. 2002). Elintarvikeviraston esittämiä hauen syöntisuosituksia noudatettaessa altistuminen pienenee vajaan 20 % peruslaskelmaan nähden.

Kaloista tuleva altistuminen osoittautui tärkeimmäksi reitiksi ja sen merkitystä tarkennettiin stokastisella analyysillä Monte Carlo-menetelmää käyttäen. Kalojen PCDD/F-pitoisuuksien ja kalojen käytön jakaumat on kuvattu edellä. Laskenta tehtiin 10000 toistolla. Kaikki altistumisreitit huomioon ottaen 4 pg/kg/d rajan ylittymisen todennäköisyydeksi laskettiin kohderyhmälle noin 6 % (kuva 14). Laskelmassa ei ollut mukana PCDE-yhdisteitä, joiden vaikutus laskettuun kaloista tulevaan saantiin on noin 10 % ja kokonaissaantiin noin 4 %. Toisaalta rantasedimentti oletettiin uimapaikkojen kohdilla voimakkaasti pilaantuneeksi, mikä ei käytännössä ole todennäköistä. Jokiosuudelta 2 kalastetaan suhteellisen vähän, joten myös kalojen syönnistä tuleva altistuminen on todennäköisesti yliarvioitu. Hauen syöntirajoituksella muiden kalojen syöntimäärien säilyessä ennallaan 4 pg/kg/d rajan ylittymisen todennäköisyys laskee vajaan kolmeen prosenttiin. Lasketut todennäköisyydet koskevat tarkasteltua kohderyhmää eikä jokivarren asukkaita keskimäärin, sillä tyypillisesti suurin osa ravinnosta käytetystä kalasta on viljeltyä tai ulkomaista, joissa dioksiinien ja furaanien pitoisuudet ovat pienempiä kuin Kymijoen kaloissa pilaantuneen sedimentin alueilla. Toi-

saalta Itämeren silakassa ja lohessa PCDD/F-pitoisuudet ovat selvästi suurempia kuin Kymijoen kaloissa, joten Itämeren kalojen runsas ravintokäyttö voi nostaa kokonaisaltistumista.



Kuva 14. Dioksiinien ja furaanien saannin todennäköisyysjakauma peruslaskelmalla.

Lasten altistuminen on aikuisten altistumista suurempaa, jos voimakkaasti pilaantuneita ranta-alueita käytetään oleskeluun ja uimiseen. Ilman kalan syöntirajoituksia lasten dioksiinien ja furaanien sekä dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden kokonaissaanniksi laskettiin 5,6 pg TEQ/kg/d, mikä ylittää WHO:n siedettävän saannin ylärajan 40 %:lla. Kalan syöntirajoitukset huomioon ottaen kokonaisaltistumiseksi laskettiin 4,9 pg TEQ/kg/d, jolloin siedettävän saannin yläraja ylittyi noin 22 %. Lasten laskettu altistuminen tuli suurimmaksi osaksi rantasedimentin nielemisestä, missä toksisuusekvivalentti koostuu pääosin heptakloorifuraaneista. Heptakloorifuraanit poistuvat elimistöstä huomattavasti nopeammin kuin esimerkiksi TCDD, minkä vuoksi lisäältistumisen vaikutus elimistön dioksiinien ja furaanien pitoisuuteen alkaa lähestyä samaa tasoa kuin henkilöillä, joiden altistuminen on ollut vakio. Kun eliminaation puoliintumisaikana käytettiin lapsilla 1200 d ja aikuisilla 2000 d, ero elimistön PCDD/F-pitoisuuksissa oli 20-vuotiaina vain 6 %.

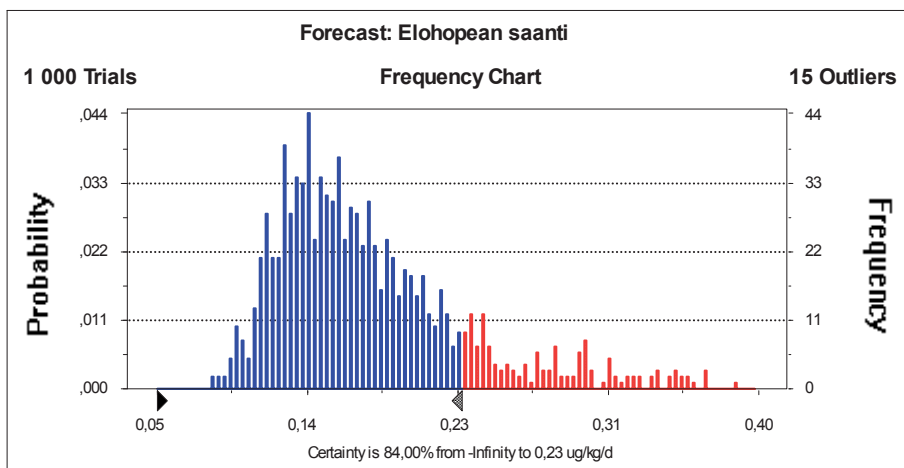
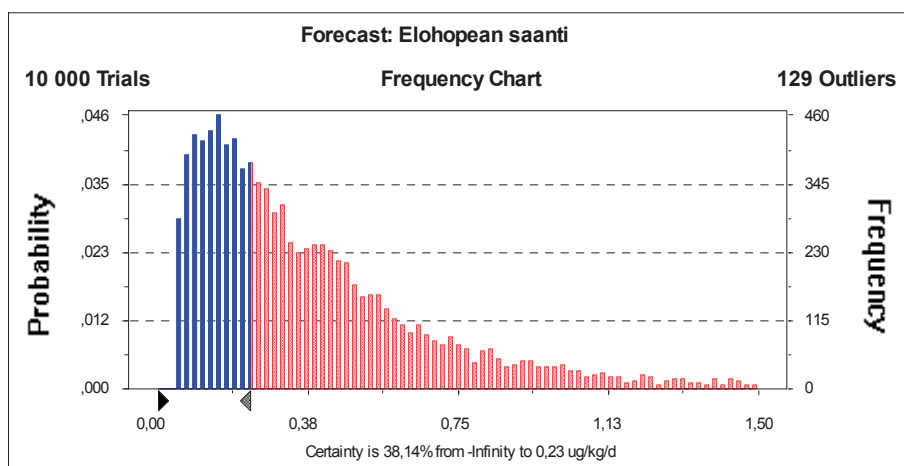
Kymijoen kalaa syöville laskettu elohopean saanti oli noin kaksinkertainen suomalaisen keskimääräiseen saantiin nähden ja ylitti WHO:n määrittämän hyväksyttävän saannin rajan (0,23 µg/kg/d) noin puolitoistakertaisesti. WHO:n raja on kansainvälisesti vertaillen suhteellisen korkea ja useissa maissa käytetään merkityksettömän riskin rajana 0,1 µg/kg/d. Lisäksi kalojen elohopeapitoisuus on kohonnut laajalla alueella, mikä lisää altistumisen todennäköisyyttä. Elohopealla jo suhteellisen lyhyt altistumisaika voi nostaa elimistön elohopeapitoisuuden haitalliselle tasolle. Näillä perusteilla elohopeasta aiheutuvien terveyshaittojen todennäköisyys on Kymijoen varrella kohtalaisen suuri.

Elintarvikeviraston esittämiä hauen syöntisuosituksia noudatettaessa altistuminen pienenee yli 50 % peruslaskelmaan nähden ja menee selvästi WHO:n hyväksyttävän saannin rajan alle. Kun otetaan huomioon myös muiden petokalojen syönnin rajoitussuosituksia, elohopeasta aiheutuvien terveyshaittojen todennäköisyys jää Kymijoen varrella pieneksi kalojen syöntirajoituksia noudatettaessa.



Kaloista tuleva elohopean saanti osoittautui tärkeimmäksi altistusreitiksi ja sen merkitystä tarkennettiin stokastisella analyysillä Monte Carlo-menetelmää käyttäen. Kalojen elohopeapitoisuuksien ja kalojen käytön jakaumat on kuvattu edellä. Laskenta tehtiin 10000 toistolla. Kaikki altistusreitit huomioon ottaen 0,23 µg/kg/d rajan ylittymisen todennäköisyydeksi laskettiin kohderyhmälle noin 62 %. Hauen syöntirajoitukset huomioon otettaessa WHO:n altistusrajan ylittymisen todennäköisyydeksi laskettiin 16 % (kuva 15).

Kuten dioksiinienkin kohdalla lasketut todennäköisyydet koskevat vain tarkasteltua kohderyhmää eikä jokivarren asukkaita keskimäärin, sillä tyypillisesti suurin osa ravintona käytetystä kalasta on viljeltyä tai ulkomaista.



Kuva 15. Elohopean saannin todennäköisyysjakauma. Ylempi kuva peruslaskelman mukaan ja alempi kuva hauen syöntirajoitukset huomioon ottaen.

#### 4.3.2 Ekologiset riskit

Ekologisia riskejä arvioitiin pääasiassa vertaamalla eliöistä määritettyjä pitoisuuksia haitattomiksi tai alimmiksi haittaa aiheuttaviksi pitoisuuksiksi todettuihin arvoihin (taulukko 12). Jos näin laskettu vaaraosamäärä on suurempi kuin 1, haittavaikutukset ovat mahdollisia.

Taulukko 12. Kymijoen ja jokivarren elämistä määritettyjä dioksiinien ja furaanien enimmäispitoisuuksia verrattuna haitallisen pitoisuuden rajoihin.

Eläin	PCDD/F pg WHO-TEQ/g –tp		Vaaraosamäärä HQ
	maksimipitoisuus Kymijoella	haitallisuusraja	
Kalat	6,9	32-64	0,1-0,2
Kalojen mäti	36	32-64	1,1-0,6
Vesilinnut	12	32-64	0,2-0,4

Laskelmien mukaan kalojen lisääntyminen voi heikentyä voimakkaimmin pilaantuneilla alueilla (taulukko 12, kalojen mäti). Kun otetaan huomioon myös dioksiinien kaltaisesti vaikuttavat PCB-aineet, haittavaikutukset kalojen lisääntymiseen jokiosuudella 2 osoittautuvat todennäköisiksi. Dioksiinien ja furaanien vaikutusta vesilintujen lisääntymiseen ei voitu arvioida, koska munista ei ollut yhtään analyysitulosta.

Saukko on yleisesti todettu erääksi herkimmin vesien bioakkumuloitavista aineista kärsiväksi eläimeksi. Saukkoon kohdistuvia riskejä on yleensä arvioitu maksasta mitattujen haitta-ainepitoisuuksien perusteella. Koska saukoista ei ollut käytettävissä paikallisia tutkimustuloksia, saukkoon kohdistuvia riskejä tarkasteltiin niiden ravinnon PCDD/F-pitoisuuksista lähtien. Saukon ja minkin ravinnon haitattomaksi TEQ-pitoisuudeksi on määritetty noin alueelle 1 – 3 pg/g-tp olevia arvoja (Brunström ym. 2001, Kannan ym. 2004). Kymijoessa saukon ravinnon PCDD/F ja PCB-aineiden TEQ-pitoisuuden arvioitiin asettuvan edellä mainitulle vaihtelualueelle. Traas ym. (2001) määrittivät saukon altistumisen perusteella PCB-aineille sedimentin laatuksiteeriksi 1 – 12 pg TEQ/g OC. Kymijoella sedimentin orgaanisen hiilen pitoisuus on noin 10 %, jolloin sedimentin kokonaispitoisuutena edellä mainittu vaihtelualue tarkoittaa 0,1 – 1,2 pg TEQ/g –ka. Traas ym. (2001) laskelman lähtökohtana olivat vaikutukset saukon veren A-vitamiinipitoisuuteen ja vaikutukset poikastuottoon. Vaihtelualueet laskettiin käyttäen EC1 ja EC50 –pitoisuuksia eli vaikutukset ilmenisivät 1 – 50 %:lla eläimistä. PCB-aineet kertyvät kaloihin enemmän kuin dioksiinit ja furaanit, joten edellä laskettu sedimentin pitoisuuskriteeri on pieni Kymijoen tilanteeseen nähden. Edellä kuvattujen laskelmien perusteella Kymijoen sedimentin PCDD/F ja niiden kaltaiset aineet todennäköisesti heikentävät saukon tai muiden selkärankaisten vesieliöitä ravintonaan käyttävien eläinten elinmahdollisuuksia jokivarrella.

Selkärangattomista pohjaeläimistä (surviaissääsken toukat, harvasukamadot) määritetyt PCDD/F –pitoisuudet olivat pieniä haitallisiksi todettuihin pitoisuuksiin verrattuna, minkä perusteella dioksiineista ja furaaneista aiheutuvia haittavaikutuksia ei pitäisi esiintyä. Kymijoen pilaantuneissa sedimenteissä elävillä surviaissääsken toukilla on havaittu suuosien epämuodostumia (Kiiski ym. 2005 a). Epämuodostumien synty ja syyt tunnetaan puutteellisesti eikä epämuodostumien aiheuttajaa ole pystytty kiistatta yksilöimään, mutta epämuodostumien esiintyminen näyttää selvästi liittyvän vierasaineisiin ja niiden aiheuttamaan stressiin. Kymijoella surviaissääsken toukkien epämuodostumien osuus heti Kuusankosken alapuolella on jopa 54 %. Alavirtaan mentäessä epämuodostumafrekvenssi laskee siten, että Ahvenkoskenjärvellä ja Ahvenkosken lahdella epämuodostuneiden toukkien osuus jää alle 1 %. Epämuodostuneiden toukkien osuus korreloi positiivisesti sedimentin elohopea- ja PCDD/F-pitoisuuksien kanssa. Epämuodostuneiden ja normaalien toukkien PCDD/F/E pitoisuudet eivät kuitenkaan poikenneet toisistaan (Verta ym. 1999). Populaatiotason vertailu osoitti tilastollisen yhteyden toukkien kudospitoisuuksien ja epämuodostumien välillä (Kiiski ym. 2005a,

Lyytikäinen 2004). Paleolimnologisten tutkimusten perusteella elohopeaa ja PCDD/F yhdisteitä taikka eri aineiden yhteisvaikutuksia voidaan pitää potentiaalisina ehdokkaina epämuodostumien indusioijiksi (Kiiski ym. 2005 b). Muun muassa metallien, happiolojen sekä ravinnepitoisuuksien on osoitettu aiheuttavan surviaissääsken toukkien suosien epämuodostumia (Martinez ym. 2001, Al-Shami ym. 2010), mutta PCDD/F yhdisteiden suhteen epämuodostumien kehittymistä ei ole todettu eikä tällaista vaikutusmekanismia ole tiedossa.

Elohopean pitoisuuksia ei ollut kalojen lisäksi määritetty muista Kymijoen tai jokivarren eläimistä. Sedimenttien elohopean toksisten vaikutusten kynnyksarvoksi on laskettu suuruusluokkaa 0,2 mg/kg olevia pitoisuuksia, joihin verrattuna Kymijoen sedimentistä määritetyt pitoisuudet olivat moninkertaisia.

Saukon ravinnon alimmaksi haitallisia vaikutuksia aiheuttaneeksi elohopean pitoisuudeksi on määritetty 0,13 mg/kg (Sample & Suter 1999). Tähän verrattuna Kymijoen kalojen elohopeapitoisuudet olivat suuria. Toisaalta saukko käyttää ravintonaan pieniä kaloja, joissa elohopean pitoisuus on todennäköisesti pienempi kuin ihmisen saaliskaloissa. Käytettävissä olevien tietojen perusteella on mahdollista, että Kymijoen kalojen elohopeasta aiheutuu haittaa niitä ravintonaan käyttäville petoeläimille.

#### 4.4 Kulkeutumiseriskit

Yleisimmin käytettyjen mallinnusperiaatteiden mukaan eliöiden pitoisuudet ovat lineaarisessa suhteessa veden tai sedimentin bioaktiivisiin pitoisuuksiin. Kun oletetaan, että biosaatava osuus kokonaispitoisuudesta säilyy vakiona, Kymijoen kalojen sekä muiden vesieläimien ja niitä syövien eläinten pitoisuudet kehittyvät pitkällä aikavälillä sedimentin pitoisuusmuutoksia noudattaen.

PCDD/F-yhdisteiden kulkeutumisesta Kuusankoski – Keltti väliltä alavirtaan on arvioitu useassa selvityksessä kiintoaineen pitoisuuksien ja sedimentaatiokeräinten avulla (Verta ym. 1999, Verta ym. 2003). Näytteenottomenetelmistä johtuen edellä mainitut kulkeutuma-arviot edustavat vain jääpeitteetöntä aikaa. Vuosina 2006 - 2007 tehtiin kulkeutumisesta tarkentava tutkimus suorittamalla mittausta sekä vedestä että keräimistä yhden vuoden ajan (Salo ym. 2008). Kulkeutumisen seuranta tehtiin neljässä kohteessa. Seurantatulokset osoittavat selvästi virtausnopeuksien merkityksen eroosion määrän säätelijänä ja virtausten vaihtelujen sekä analyysiongelmiensa takia vesianalyysit eivät anna luotettavaa kuvaa PCDD/F-yhdisteiden kulkeutumisesta.

Joessa kulkeutuvien PCDD/F-yhdisteiden määräksi (WHO-TEQ) on sedimenttikeräimien tulosten perusteella laskettu Kuusankosken yläpuolella 0,68 – 0,74 g/a. Keltin kohdalla kulkeuma on 249 – 304 g/a ja Suomenlahteen meneväksi kuormitukseksi on laskettu 39,6 – 67,3 g/a. Vuosittainen kuormitus on 0,3 – 0,5 % Suomenlahden sedimentissä Kymijoen suiston edustalla olevasta dioksiinien ja furaanien määrästä (noin 12 kg I-TEQ, Isosaari ym. 2002).

Mittausten perusteella PCDD/F-yhdisteiden kulkeutuminen Suomenlahteen oli vuonna 2006 lähes kaksinkertainen 2001 kulkeutumiin verrattuna (Taulukko 13). Vuosina 2004 ja 2005 keskivirtaamat olivat korkeita ja on todennäköistä, että näiden runsaiden

virtaamien aikana väliltä Kuusankoski – Keltti liikkeelle lähteneet pilaantuneet sedimentit kulkeutuivat vielä vuoden 2006 aikana kohti Suomenlahtea.

*Taulukko 13. PCDD/F-yhdisteiden vuosikulkeutuminen vertailualueelta, Keltistä ja joesta Suomenlahteen sedimentaatiokeräinten perusteella vuosina 2001 ja 2006 (Salo ym. 2008).*

Kulkeutuma (g /a)	Kymintehdas (yp)/ Saukkola		Keltti		Suomenlahti	
	2001	2006	2001	2006	2001	2006
<b>I-TEq</b>	0,70	0,71	365	281	43,7	74,9
<b>WHO-TEQ</b>	0,68	0,74	304	249	39,6	67,3
<b>23478-PeF</b>	0,10	0,05	2,32	0,99	1,75	0,68
<b>1234678-HpF</b>	20	21	28 583	23 122	3 585	6 016

Suurin osa Suomenlahteen menevästä dioksiinien ja furaanien kuormituksesta koostuu heptakloorifuraanista. Huomattava on, että vain pieni osa Kymijoen tuomasta kuormituksesta on 2,3,4,7,8-PeCDF:ia, joka on pääosin kalastossa (silakka, lohi) esiintyvä kongeneeri. Kuitenkin Kymijoen tuoma pentakloorifuraanikuormituskin 0,34 – 0,88 g WHO-TEQ vuodessa on huomattavan suuri eikä siten välttämättä merkityksetön kalaston kannalta.

Vesianalyysien perusteella laskettu kokonaiselohopean kulkeuma on pääsääntöisesti suurempi kuin sedimentaatiokeräinten perusteella laskettu, mikä on luonnollista sillä elohopea kulkeutuu myös veteen liuenneena. Kuusankosken yläpuolella sekä kokonaiselohopean että metyylielohopean kulkeumat näyttävät laskeneet vuosien 2000 – 2001 tasosta (Taulukko 14). Myös Keltissä kokonaiselohopean kulkeuma on laskenut. Suomenlahteen kulkeutuva elohopean määrä on pysynyt suunnilleen vakiona (n. 30 kg/a), mutta metyylielohopean määrä oli tulosten perusteella vuonna 2006 alle puolet 2000-luvun alun kulkeumasta.

*Taulukko 14. Elohopean vuosikulkeutuminen vertailualueelta, Keltistä ja joesta Suomenlahteen vuosien 2000, 2001 ja 2006 vesinäytteiden perusteella (Salo ym. 2008).*

Kulkeutuma (g /a)	Kymintehdas (yp)/ Saukkola		Keltti			Suomenlahti		
	2000	2006	2000	2001	2006	2000	2001	2006
<b>Hg tot</b>	11	5,0	47	27	12	26	32	27
<b>Hg liuk,</b>	5,2		8,4	8,2		11		
<b>MeHg</b>	1,1	0,45	1,1	2,2	0,51	1,8		0,66
<b>MeHg liuk</b>	0,7		1,0	1,6		0,90		

Kuusankoski – Keltti jokiosuuden pohjasedimenteissä olevien dioksiinien ja furaanien kulkeutumisesta on tutkittu mallintamalla (Karvonen ym. 2005). Mallinnustulosten mukaan dioksiineja ja furaaneja kulkeutuu Keltin kohdalla virtaamatilanteen mukaan vaihdellen 100 – 300 g/a. Elohopeaa kulkeutuu pahimmin pilaantuneilta alueilta 4-6 kg/a. Kulkeutuminen vähenee ajan myötä ja pahimmin pilaantuneiden sedimenttien dioksiineista ja furaaneista 25-50 % ja elohopeasta 20-40 % kulkeutuu alavirtaan 30 vuoden kuluessa. Luontaiset poikkeuksellisen harvinaiset virtaamatilanteetkaan eivät näytä aiheuttavan erityisen suuria kulkeutumishuippuja. Oleellinen tekijä on se, että pilaantuneimmat sedimentit ovat hyvin pienen virtausnopeuden alueilla. Koska vuosittain kulkeutuvien dioksiinien ja furaanien sekä elohopean määrät vaihtelevat virtaamaolojen mukaan, yksittäisen vuoden mittauksen perusteella ei voida todeta kulkeutumisen vähentymistä. Mallinnustulosten mukaan pilaantuneimmilla alueilla jäljellä

oleva dioksiinien ja furaanien määrä vähenee kymmenen vuoden jaksolla suuruusluokkaa 15 – 25 %. Vastaavasti elohopean määrä vähenee 5 – 20 % luokkaa. Vuoden 2015 dioksiinien ja furaanien kulkeuma Keltistä alavirtaan olisi edellä esitetyillä perusteilla keskimääräisellä virtaamatilanteella noin 20 % ja elohopean kulkeuma hieman yli 10 % vähemmän kuin vuonna 2006.

Mallinnustulosten mukaan noin puolet alavirtaan lähtevästä PCDD/F-määrästä tulee voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien alueilta ja noin puolet lievemmin pilaantuneilta, jotka eivät olleet mallinnuksessa mukana. Elohopean kokonaiskulkeumasta 20-30 % laskettiin tulevan mallinnuksessa mukana olleilta pilaantuneimmilta alueilta eli valtaosa elohopeasta on tulosten mukaan peräisin muilta alueilta. Siten elohopealla pilaantuneita sedimenttejä on muilla kuin mallinnuksessa käsitellyillä alueilla suhteellisesti enemmän kuin dioksiineja ja furaaneja. Lievemmin pilaantuneilla alueilla olevien sedimenttien ominaisuuksia ei tunneta kunnolla, joten niitä ei voitu käsitellä kulkeutumislaskelmissa.

Pitkällä aikavälillä dioksiinien ja furaanien sekä elohopean pitoisuudet Kuusankosken alapuolisen Kymijoen sedimentissä tasoittuvat vähitellen, kun voimakkaimmin pilaantuneilta alueilta irtoaa sedimenttiä, mikä laskeutuu alavirran sedimentaatioalueille. Koska pilaantuneimmalta alueelta lähtevä kuormitus vähenee, myös pitoisuudet sedimentissä ja eliöstössä laskevat vähitellen alajuoksulla. Muutokset ovat kuitenkin hitaita eikä sedimentin haitta-aineiden muodostamisessa riskeissä tapahdu suuria muutoksia lähivuosina – vuosikymmeninä. Dioksiinien ja furaanien hajoaminen on sedimentissä hyvin hidasta, mutta nykyinen kulkeuma on niin pieni, että niiden kokonaismäärien pitäisi ilman muualta kuin Kymijoesta tulevaa kuormitusta vähentyä Suomenlahden sedimentissä Kymijoen suistoalueella. Vähentyminen on kuitenkin hyvin hidasta ja syvällä sedimentissä hajoaminen voi olla käytännössä olematonta. Elohopea on alkuaineena kokonaan hajoamaton, mutta elohopeasta suuri osa on liukoisena. Joka tapauksessa molempien haitta-aineiden pitoisuudet Suomenlahden sedimentin pintakerroksessa kuitenkin pienenevät vähitellen, koska pitoisuudet joen tuomassa kiintoaineessa pienenevät ajan myötä. Pitoisuuksien pieneminen alkuperäisen päästön loputtua on nähtävissä merialueen sedimenttitutkimusten tuloksissa, missä suurimmat pitoisuudet on todettu hieman pintakerrosta syvemmillä. Muutos on nykyisin hyvin hidas, eikä esimerkiksi Ahvenkoskenlahden sedimentoituvassa kiintoaineessa ole havaittavissa trendimäistä muutosta PCDD/F-yhdisteiden pitoisuudessa aikavälillä 1995 – 2008.

#### 4.5 Yhteenveto

Kymijoen sedimentin haitta-aineiden riskinarvion tuloksista voidaan tiivistetysti todeta seuraavaa:

- PCDD/F-aineista aiheutuvien terveysriskien todennäköisyys on melko pieni, mutta eniten altistuvilla henkilöillä ainakin teoreettisesti mahdollinen. Laskelmien mukaan jokivarressa asuvien nuorten naisten PCDD/F-yhdisteiden ja niiden kaltaisten PCB-aineiden saanti ylittää WHO:n määrittämän siedettävän saannin ylärajan noin 6 % todennäköisyydellä, kun kalojen ravintokäyttö on keskimääräisen suuruista ja kaikki kalaravinto on peräisin Kymijoen pilaantuneimmilta alueilta. WHO:n siedettävän saannin ylittyminen ei välttämättä tarkoita terveyshaittojen esiintymistä, mutta turvamarginaali jää minimitavoitetta pienemmäksi. Yleinen altistumistaso

jää edellä laskettua selvästi pienemmäksi, koska yleensä suuri osa kalaravinnosta koostuu viljelykaloista ja ulkomaisista kaloista. Toisaalta runsas silakan syönti voi kasvattaa dioksiineille ja furaaneille altistumista.

- Altistumista laskettiin nuorten naisten mukaan, sillä terveysriskin arviointikohteenä olivat ensisijaisesti sikiön kehityshäiriöt. Dioksiinien ja furaanien kertyminen ihmiseen on niin hidas tapahtuma, että riski on merkityksellinen vasta pitkän aikavälin altistumisessa. Potentiaalisia synnyttäjiä lukuun ottamatta laskettu altistuminen ei todennäköisesti ole merkityksellistä. Oleskeluranta-alueilla, missä on voimakkaasti pilaantuneita sedimenttejä voi lisätä pikkulasten altistumista huomattavasti. Lapsena saatu altistuminen lisää elimistön kokonaispitoisuuksia aikuisena, mutta ero tasaantuu vähitellen.
- Elintarvikeviraston suositusten mukaisella hauen ravintokäytön rajoittamisella Kymijoesta tuleva PCDD/F-yhdisteiden saanti vähenee tarkastellussa kohderyhmässä noin 20 %, mutta tausta huomioon ottaen vaikutus kokonaisaltistumiseen jää hieman reiluun 10 %:iin.
- PCDD/F-aineille altistumista voidaan kalojen syöntirajoituksen lisäksi rajoittaa varmistamalla, että voimakkaasti pilaantunutta sedimenttiä ei esiinny veden korkeuden vaihdelllessakaan kuivan maan alueella. Esimerkiksi pienimuotoisten ruoppausten yhteydessä joesta poistettava sedimentti tulee toimittaa asianmukaiseen käsittelyyn. Lisäksi alueen vesilintujen sekä kalojen mädin ja maksan syönnin välttäminen vähentää altistumista merkittävästi.
- Kaloihin kertynyt elohopea muodostaa Kymijoen kaloja runsaasti syöville selkeän terveysriskin. WHO:n määrittämä siedettävän saannin raja ylittyi noin 60 % todennäköisyydellä. Lisäksi kalojen mädin ja maksan sekä mahdollisesti vesilintujen lihan syönti voi lisätä elohopean saantia tässä laskettua suuremmaksi. Kaloissa on todettu korkeita elohopeapitoisuuksia laajalla alueella, mikä lisää terveyshaittojen todennäköisyyttä.
- Koska elohopean pitoisuus on hauissa suurempi kuin muissa kaloissa, elintarvikeviraston suositusten mukaisella hauen ravintokäytön rajoittamisella Kymijoesta tuleva elohopean saanti vähenee yli 50 % ja taustakin huomioon ottaen vaikutus kokonaisaltistumiseen on lähes 50 %. Hauen syöntirajoitusta noudatettaessa elohopealle altistuminen jää eniten altistuvien kohderyhmässäkin todennäköisesti (noin 80 %) WHO:n raja-arvoa pienemmäksi.
- Pikkulasten altistumisen vaaraa voidaan vähentää kunnostamalla uimaranta- ja oleskelualueet, missä on pilaantuneita sedimenttejä.
- Dioksiinit ja furaanit voivat heikentää saukkojen ja muiden vesieliöitä ravintonaan käyttävien selkärankaisten eläinten elinmahdollisuuksia Kymijoen varrella. Selkärangattomille vesieliöille PCDD/F-yhdisteistä ei todennäköisesti yksinään aiheudu haittaa, mutta kokonaisvaikutukset yhdessä muiden haitta-aineiden kanssa voivat olla merkityksellisiä.
- Myös ekologiset riskit osoittautuivat suuremmiksi elohopean kuin dioksiinien ja furaanien suhteen. Kalojen ja muiden vesieliöiden elohopea voi heikentää saukkojen ja muiden vesieliöitä ravintonaan käyttävien selkärankaisten eläinten elinmahdollisuuksia Kymijoen varrella.
- Kuusankosken ja Keltin väliltä alueelta kulkeutuu tyypillisessä virtaamatilanteessa alavirtaan dioksiineja ja furaaneja 249 – 304 g/a (WHO-TEQ) ja edelleen Suomenlahteen 39,6 – 67,3 g/a. Elohopeaa kulkeutuu Keltin kohdalla 12 – 47 kg/a ja edelleen Suomenlahteen 26 – 32 kg/a. Kulkeutuminen vähenee ajan myötä ja pahimmin pilaantuneiden sedimenttien dioksiineista ja furaaneista 25-50 % ja elohopeasta 20-40 % kulkeutuu alavirtaan 30 vuoden kuluessa.

- Pitkällä aikavälillä dioksiinien ja furaanien sekä elohopean pitoisuudet Kuusankosken alapuolisen Kymijoen sedimentissä tasoittuvat vähitellen, mutta muutokset ovat hitaita eikä sedimentin haitta-aineiden muodostamisessa riskeissä tapahdu suuria muutoksia lähivuosina – vuosikymmeninä. Ilman muualta tulevaa kuormitusta dioksiinien ja furaanien kokonaismäärä todennäköisesti vähenee hitaasti Suomenlahden sedimentissä Kymijoen suistoalueella ja joka tapauksessa molempien haitta-aineiden pitoisuudet sedimentin pintakerroksessa pienenevät vähitellen.

## 5 KUNNOSTUSVAIHTOEHTOJEN RISKIEN ARVIOINTI

### 5.1 Kunnostusvaihtoehdot

Kunnostuksessa sovellettavaksi suunnitellut ja tekniikat perustuvat vuonna 2007 laadittuun kunnostussuunnitelmaan ja sen perusteella tehtyyn kunnostusvaihtoehtojen määrittelyyn (Ramboll Finland Oy 2007 ja 2009).

#### **0-vaihtoehto: ei kunnosteta**

0-vaihtoehdon riskien arviointi on käsitelty edellä.

#### **Vaihtoehto1: Pilaantuneiden sedimenttien imuruoppaus ja sijoittaminen kohdealueelle**

1 a: Koko jokiosuuden voimakkaimmin pilaantuneet sedimentit imuruopataan ja pumpataan putkea pitkin vanhojen savikuoppien alueelle stabiloitavaksi. Stabiloinnin jälkeen alue rakennetaan joko varastokentäksi tai puistoalueeksi.

1b: Jokiosuuden voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien alueelle rakennetaan ponttiseinäinen työallas, jonka ulkopuolelta pilaantuneet sedimentit imuruopataan altaaseen. Pilaantuneet sedimentit stabiloidaan jokialueelle ponttiseinän sisälle. Stabiloidun sedimentin päälle rakennetaan eroosiosuojaus.

#### **Vaihtoehto2: Pilaantuneiden sedimenttien ruoppaus ja kuljetus suunnittelualueen ulkopuolelle**

2 a: Jokiosuuden voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien alueelle rakennetaan ponttiseinäinen työallas, jonka sisältä sedimentit poistetaan kauharuoppauksella ja kuljetetaan käsiteltäviksi. Työaltaan ulkopuolelta pilaantuneet sedimentit imuruopataan altaaseen ja edelleen pois kuljetettaviksi. Sedimentit käsitellään termisesti.

2b: Jokiosuuden voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien alueelle rakennetaan ponttiseinäinen työallas, jonka sisältä sedimentit poistetaan kauharuoppauksella ja kuljetetaan käsiteltäviksi. Työaltaan ulkopuolelta pilaantuneet sedimentit imuruopataan altaaseen ja edelleen pois kuljetettaviksi. Sedimentit sijoitetaan erityiskaatopaikalle.

## 5.2 Riskien tunnistaminen

Kaikissa kunnostusvaihtoehdoissa ruoppaus on oleellinen osa vesiympäristöön kohdistuvien vaikutusten osalta. Ruoppauksen toteutukseen liittyen tunnistettiin kaikissa vaihtoehdoissa seuraavat rakentamisen aikaiset periaatteelliset riskitekijät:

- Imuruoppauksessa pilaantunutta sedimenttiä sekoittuu veteen kulkeutuen virtauksen mukana alavirtaan ja sedimentoituu osittain suvantoalueille ja kulkeutuu osittain Suomenlahteen.
- Veteen sekoittuneesta sedimentistä liukenee haitta-aineita (PCDD/F, Hg) veteen bioaktiiviseen muotoon, mikä lisää haitta-aineiden pitoisuuksia kaloissa lisäten kaloja syövien ihmisten ja eläinten altistumista. Nousseet haitta-aineiden pitoisuudet vedessä lisäävät altistumista myös suoraan vedestä.
- Veteen sekoittunut kiintoaine haittaa joen veden käyttöä jokivarren teollisuuslaitoksissa.
- Imuruoppauksen laskeutusaltaasta tulevan palautusveden mukana jokeen palautuu sedimentistä liuenneita haitta-aineita.
- Kiintoaineen laskeutuksen aikana elohopeaa metyloituu ja kulkeutuu jokeen laskeutusaltaista palautusveden mukana. Metyylielohopea kertyy herkästi kaloihin lisäten kaloja syövien ihmisten ja eläinten altistumista elohopealle.

Kunnostusvaihtoehtojen 1b sekä 2a ja 2b toteutukseen liittyen tunnistettiin lisäksi seuraavat rakentamisen aikaiset riskitekijät:

- Ponttialtaan rakentamisessa pilaantunutta sedimenttiä sekoittuu veteen kulkeutuen virtauksen mukana alavirtaan ja sedimentoituu osittain suvantoalueille ja kulkeutuu osittain Suomenlahteen.
- Ponttialtaan mahdollisen vaurion seurauksena suuri määrä pilaantunutta sedimenttiä sekoittuu veteen aiheuttaen poikkeuksellisen suuren kuormitushuipun.

Kunnostusvaihtoehdon 1a toteutukseen liittyen tunnistettiin lisäksi seuraavat pitkän aikavälin riskitekijät:

- Savikuoppien alueelle stabiloitujen sedimenttien suojausrakenteet rikkoutuvat ajan kuluessa ja ihmiset ja eläimet pääsevät altistumaan stabiloidun sedimentin haitta-aineille.
- Savikuoppien alueelle stabiloitujen sedimenttien pintarakenne vuotaa ja sade-/sulamisvedet kuljettavat sedimentin haitta-aineita ympäristöön.

Kunnostusvaihtoehdon 1b toteutukseen liittyen tunnistettiin lisäksi seuraavat riskitekijät:

- Ponttialtaaseen stabiloitujen sedimenttien suojausrakenteet rikkoutuvat ajan kuluessa ja stabiloitua sedimenttiä kulkeutuu veden virtauksen mukana alavirtaan. Osa sedimentin haitta-aineista liukenee veteen.

## 5.3 Päästöjen ja pitoisuuksien arviointi

### **Imuruoppauksen vaikutus haitta-aineiden pitoisuuteen joen vedessä**

Ruoppauksessa irtoavan aineksen määrään vaikuttavat sekä työmenetelmät että vallitsevat olosuhteet. Jos mahdollista, ruoppaus pyritään ajoittamaan mahdollisimman vähäisen virtaaman aikaan, syksyyn ja talveen. Ruoppauksessa käytetään olosuhteista johtuen kevyttä kalustoa. Koska tekniikkaa ja olosuhteita ei voitu määrittellä tarkkaan,



ruoppauksessa veteen leviävän kiintoaineen muodostamia riskejä arvioitiin 2 %, 5 % ja 10 % osuuksilla ruopattavan massan kokonaismäärästä. Ruopattavan massan kokonaismäärä on 90000 m<sup>3</sup> ja työn kesto on yhtenä jaksona noin 6 kk tai kolmen vuoden aikana vuosittain noin 3 kk työjaksot. Kunnostuksen jaksottamisella ei ole merkittävää vaikutusta ympäristöriskien suhteen. Akuutit vaikutukset määräytyvät työn aikaisten päästöjen mukaan eikä siinä ole eroa tehdäänkö työ yhden vuoden aikana vai kolmen vuoden kuluessa lyhyempinä jaksoina. Mahdolliset pitkäaikaisvaikutukset muodostuvat useiden vuosien aikana kertyvästä altistumisesta, mihin kolme kertaa toistuva lyhytaikainen altistuminen tai kerran toistuva vastaavasti pidempään kestävä altistuminen tuottavat yhtä suuren lisän. Näillä perusteilla riskinarviossa tarkastellaan lähtökohtaisesti yhtäjaksoisesti toteutettavaa kunnostamista. Silloin varsinaiseen ruoppaamiseen kuluva aika on noin 600 tuntia eli noin 7 % vuodesta.

Ruoppausvedet on suunniteltu käsiteltäväksi menetelmällä, joka käsittää kolmivaiheisen laskeutuksen ja hiekkasuodatuksen. Hiekkasuodattimet läpäissyt vesi johdetaan takaisin Kymijokeen. Mitoitusvirtaamaksi arvioidaan 650 m<sup>3</sup>/h, virtaamasta 25 % on ruopattavaa sedimenttiä ja loput 75 % on vettä. Ruopattavan sedimentin kuiva-ainepitoisuus on keskimäärin noin 280 kg/m<sup>3</sup>, joten kiintoaineen massavirtaamaksi saadaan noin 46 tonnia/h.

Edellä kuvattujen mitoitusarvojen perusteella laskettujen veteen leviävän kiintoaineen määrien ja Kymijoen keskimääräisen virtaaman 300 m<sup>3</sup>/s mukaan laskien veden kiintoainepitoisuuden lisäys on työn aikana keskimäärin 0,8 – 4,2 mg/l (taulukko 15). Kiintoaine ei kuitenkaan sekoitu tasaisesti veteen, vaan paikoin on keskimääräistä suurempia ja pienempiä pitoisuuksia. Karkea kiintoaine laskeutuu ruoppausalueen lähellä sedimentaatioalueilla pohjaan, mutta hieno kiintoaine voi kulkeutua pitkälle. Ruoppauksen keskeytyessä esimerkiksi yön ajaksi kiintoaineen pitoisuus vedessä laskee.

*Taulukko 15. Kiintoaineen leviäminen veteen imuruoppauksen aikana. Taustapitoisuutena on käytetty Hurukselassa vuonna 2009 mitattujen kiintoainepitoisuuksien keskiarvoa (Kymijoen vesi- ja ympäristö 2010).*

Kiinto- ainevirta t/h	Päästö- osuus %	Päästö t/h	Kymijoen virtaama m <sup>3</sup> /s	Kiintoaineen pitoisuus joessa mg/l		
				Tausta	Ruoppaus	Ruoppaus+tausta
45,5	2 %	0,91	300	3,5	0,84	4,3
45,5	5 %	2,3	300	3,5	2,1	5,6
45,5	10 %	4,6	300	3,5	4,2	7,7

Ruoppauksessa veteen leviävien haitta-aineiden määrät vaihtelevat käytännössä ruopattavan sedimentin pitoisuusvaihtelujen ja kiintoaineen päästömäärän mukaan. Käytännössä haitta-aineiden pitkäaikaisvaikutukset ovat keskeisiä, jolloin laskelmissa voidaan käyttää keskimääräisiä pitoisuuksia ja päästöarvoja. Ruoppauksessa karkaavan sedimentin mukana veteen leviävien dioksiinien ja furaanien kokonaismääräksi muodostuu taulukon 15 mukaisilla kiintoainepäästöillä ja sedimentin keskimääräisellä pitoisuudella 168,6 ng/g yhteensä 90 – 460 g WHO-TEQ. Elohopean kokonaispäästö on vastaavasti 5,7 mg/kg keskipitoisuudella 3,1 – 15 kg.

Dioksiinien ja furaanien sekä elohopean pitoisuudet nousevat joen vedessä veteen liettyvän kiintoaineen lisäksi palautusveden mukana tulevan veteen liuenneen osuuden

vaikutuksesta. Sormunen ym. (2008) tutkimuksen tulosten perusteella arvioidaan, että dioksiineista ja furaaneista liukenee palautusveteen toksisuusekvivalenttina 1 %.

Kymijoen pilaantuneiden sedimenttien kunnostuksen yhteydessä esiintyvää elohopean todellista vapautumista pohjalta ja muuntumista eliöstölle haitalliseen muotoon (metyloitumista) on hyvin vaikea ennustaa. Elohopean liukoisuus on sedimentin huokosvedestä tehtyjen analyysien (SYKE 2009) perusteella hyvin pieni. Vaikka sedimentin kokonaiselohopean ja metyylielohopean pitoisuudet ovat pilaantuneella alueella moninkertaisia vertailualueen pitoisuuksiin verrattuna, huokosveden kokonaiselohopea- ja metyylielohopeapitoisuudet olivat tutkituissa näytteissä pilaantuneella alueella selvästi vertailualueen pitoisuuksia alhaisemmat. Kuusankoski Keltti välillä huokosveden Hg-pitoisuus oli noin 350 ng/l, kun sedimentin Hg-pitoisuus oli noin 900 ng/g. MeHg-pitoisuus oli noin 1,6 ng/l, kun sedimentin MeHg-pitoisuus oli noin 50 ng/g (SYKE 2009). Näiden tulosten mukaan elohopea on sedimentissä hyvin niukkaliukoisena, mahdollisesti sulfideihin sitoutuneena. Koska elohopean liukenemistä ei ollut tutkittu kokeellisesti, elohopean liukeneminen väljään hapelliseen veteen liettyneestä sedimentistä jää epäselväksi. Kymijoen veden kokonaiselohopeasta on 20 – 30 % ollut liukoisena ja siitä 10-20 % edelleen liukoisena metyylielohopeana. Koeruoppauksessa (Vesivalo ym. 2002) liukoinen Hg- pitoisuus oli alapuolisessa vesinäytteessä vain noin puolet yläpuolella todetusta liukoisesta pitoisuudesta. Havainnon perusteella sedimentistä vapautuu aineita, jotka sitovat liukoista elohopeaa. Huokosvedessä todetut hyvin pienet elohopean pitoisuudet tukevat koeruoppauksessa tehtyä havaintoa. Koeruoppaus tehtiin kauharuoppauksena ja imuruoppauksessa sedimenttiin sekoittuvan veden määrä on suhteellisesti paljon suurempi. Tällä perusteella ruoppausvedeen liukenevan elohopean osuudeksi arvioidaan 10 % sedimentin Hg:sta. Elohopeaa poistamalla vedenkäsittelyllä palautusveden elohopean pitoisuutta voidaan alentaa.

Keskivirtaamalla laskien ruoppauksen aikana dioksiinien ja furaanien pitoisuus nousee joen vedessä 210 – 770 pg/l (taulukko 16). Lisäys on huomattavan suuri, 10 – 20-kertainen 0-vaihtoehdon keskimääräiseen pitoisuuteen noin 30-40 pg/l verrattuna. Elohopean pitoisuus nousee edellä esitetyillä oletuksilla ilman palautusveden Hg poistoa 28 – 46 ng/l eli suhteellinen lisäys on samaa luokkaa kuin dioksiineilla ja furaaneilla. Jos palautusvedestä poistetaan 90 % liukoiseksi oletetusta elohopeasta (jäännöspitoisuus noin 4 µg/l), elohopean pitoisuus joessa nousee 7 – 26 ng/l. Edellä lasketut pitoisuudet koskevat vain varsinaisen ruoppauksen aikaa olettaen, että palautusvesi tulee samanaikaisesti takaisin jokeen. Koska ruoppaus ei ole jatkuvaa, keskimääräinen pitoisuuksien nousu jää huomattavasti pienemmäksi ollen vuositasolla samaa suuruusluokkaa kuin joessa nykyisin esiintyvät pitoisuudet. Lisäksi dioksiinien ja furaanien biosaatava (liukoinen) pitoisuus ja biologisesti aktiivisen elohopean (metyylielohopean) ovat huomattavasti kokonaispitoisuuksia pienempiä.

*Taulukko 16. Dioksiinien ja furaanien sekä elohopean leviäminen veteen (kokonaispitoisuudet) imuruoppauksen aikana (joen virtaama 300 m<sup>3</sup>/s, PCDD/F-yhdisteiden liukoisuus vedenkäsittelyssä 1 % ja elohopean liukoisuus 10 %).*

Kiinto- aine- päästö %	Pitoisuus sedimentissä		Pitoisuuslisä joessa kiintoaineesta		Pitoisuuslisä joessa palautusvedestä	
	WHO-TEQ	Hg	WHO-TEQ	Hg	WHO-TEQ	Hg
	ng/g	mg/kg	pg/l	ng/l	pg/l	ng/l
2	168,6	5,7	140	4,8	70	24
5	168,6	5,7	360	12	67	23
10	168,6	5,7	710	24	64	22

Muiden haitta-aineiden pitoisuuksista on vähän tutkimustietoa eikä niitä ole pidetty riskien suhteen merkittävänä. Difenyylieettereiden nopeasti liukeneva osuus on Sormusen ym. (2008) mukaan noin puolitoistakertainen tässä käytettyyn dioksiinien liukoisuusosuuteen nähden. Siksi difenyylieettereiden pitoisuus joen vedessä lisääntyy suhteellisesti enemmän kuin dioksiinien ja furaanien pitoisuus.

### **Imuruoppauksen vaikutus haitta-aineiden pitoisuuteen kaloissa**

Dioksiinit ja furaanit kertyvät vesieliöihin suoraan vedestä kudusten ja ihon kautta sekä epäsuorasti ravinnon kautta. Pitoisuudet eliöiden kudoksissa määräytyvät pääasiassa kudosten rasvapitoisuuksien mukaan. Esimerkiksi Itämeren kaloissa suurimmat dioksiinipitoisuudet esiintyvät tyypillisesti rasvaisissa kaloissa kuten lohessa, nahkiaisessa ja silakassa, mutta esimerkiksi hauessa pitoisuudet ovat suhteellisen pieniä (Isoaari ym. 2006). Koska suoran kertymisen osuus on ilmeisen suuri, kertyminen voi olla suhteellisen nopeaa. Kirjallisuudessa on esitetty vesi – kalat biokertymisarvoja (BCF), mutta ne vaihtelevat kohdekohtaisesti paljon. Lisäksi on otettava huomioon, että vedessä vain osa kokonaispitoisuudesta on liukoisena ja biologisesti aktiivisessa muodossa. Koska Kymijoen vedestä ja kaloista on olemassa kohdekohtaista pitoisuusaineistoa, biokertyminen kaloihin arvioidaan todettujen ja ennustettujen pitoisuuksien perusteella.

Dioksiinien ja furaanien  $K_{oc}$ -arvot (taulukko 4) vaihtelevat kongeneereittain ja samoillekin kongeneereille on eri lähteissä esitetty erilaisia arvoja. Kun Kymijoen veteen leviävien PCDD/F-yhdisteiden toksisuusekvivalentin mukaiseksi keskimääräiseksi log- $K_{oc}$ -arvoksi arvioidaan 7,3 ja sedimentin orgaanisen hiilen osuudeksi 15 %, kiintoaineen ja veden väliseksi jakautumiskertoimeksi ( $K_d$ ) saadaan  $3 \times 10^6$  l/kg. Veden kiintoainepitoisuuden mukaan vaihdellen dioksiineista ja furaaneista on hitaasti liukeneva osuus mukaan lukien silloin liukoisena 4 – 6 % (laskentamenettely esitetty luvussa 3.2.1). Kalojen keskimääräiseksi PCDD/F -pitoisuudeksi laskettiin jokiosuudelle 2 nykytilanteessa 1,4 pg/g, jolloin vedessä esiintyvän keskimääräisen pitoisuuden (30 pg/l) ja noin 4 mg/l kiintoainepitoisuudella lasketun liukoisen osuuden (6 %) mukaan biokertymisarvoksi saadaan  $1,4 \times 1000$  pg/kg/(30 pg/l  $\times$  0,06) = 780 l/kg. Laskettu biokertymiskerroin on pieni, joten PCDD/F-yhdisteiden liukoisuus on todennäköisesti yliarvio. Esimerkiksi RAIS-tietokannassa (RAIS 2009) 2,3,4,6,7,8-HpCDF:n biokertymisarvoksi kaloille on esitetty 2800 l/kg. Koska lähtökohtana käytetään kaloissa todettuja pitoisuuksia, liukoisuuden yliarviointi ei vaikuta oleellisesti lopputulokseen, mutta liukoisuuslaskelmaa käyttäen voidaan ottaa huomioon kiintoaineen vaikutus biokertymiseen. Ruoppauksen aikaiseksi teoreettiseksi PCDD/F-pitoisuuslisäykseksi jokiosuuden 2 vedessä laskettiin 210 – 774 pg/l (Taulukko 16). Pitoisuuslisäykseksi kaloissa muodostuu silloin 10 – 24 pg/g WHO-TEQ (esim.  $210$  pg/l  $\times$  0,06  $\times$  0,78 l/g = 9,8 pg/g). Koska ruoppaus ei ole yhtäjaksoista, pidemmälle aikavälille lasketut pitoisuuslisäykset jäävät huomattavasti pienemmiksi (taulukko 17).

Kun sedimentin elohopean liukenevaksi osuudeksi arvioidaan sekä suoraan veteen leviävän sedimentin että laskeutuksen kautta palautusveden mukana tulevan elohopean osalta 10 %, ei ruoppauksen aikana veteen leviävän kiintoaineen osuudella ole vaikutusta liukoiseen pitoisuuteen joessa. Liukoinen metyylielohopea on kaloihin kertyvä komponentti ja sen osuudeksi oletetaan 15 % liukoisesta kokonaiselohopeasta, jolloin pitoisuuslisäykseksi muodostuu 3,6 ng/l. Hurukselan vesinäytteissä on vedestä määritetty liukoisen metyylielohopean pitoisuudeksi 0,15 ng/l ja alueen haukien keskimää-

räiseksi elohopeapitoisuudeksi 0,87 mg/kg. Ruoppauksen aikaiseksi teoreettiseksi Hg-pitoisuuslisäykseksi jokiosuuden kaloissa muodostuu silloin noin 20 mg/kg ( $3,6/0,15 \times 0,87$  mg/kg). Koska elohopea kertyy pääasiassa ravinnon kautta, pitoisuuden lisäys kaloissa tapahtuu hitaasti. Kun ruoppaus on melko lyhytaikainen tapahtuma eikä se ole yhtäjaksoista, todelliset pitoisuuslisäykset jäävät huomattavasti pienemmiksi (taulukko 17).

*Taulukko 17. Dioksiinien ja furaanien sekä elohopean kertyminen kaloihin imuruoppauksen aikana ja vuositasolla, kun toiminta-aika on 600 h/a (PCDD/F: rasvaokaisu keskimääräinen lisäys, Hg: hauki).*

Kiintoaine-päästö %	Liukoinen pitoisuuslisäys joen vedessä		Pitoisuuslisä kaloissa ruoppauksen aikana		Pitoisuuslisä kaloissa vuosikeskiarvona	
	WHO-TEQ	MeHg	WHO-TEQ	Hg	WHO-TEQ	Hg
	pg/l	ng/l	pg/g	mg/kg	pg/g	mg/kg
2	13	3,6	10	21	0,7	1,4
5	21	3,6	17	21	1,1	1,4
10	31	3,6	24	21	1,7	1,4

Taulukon 17 luvuissa ei ole otettu huomioon mahdollista elohopean poistoa vedenkäsittelyssä. Jos elohopean poistolla saavutetaan muulle kuin kloorialkaliteollisuudelle asetettu jäännöspitoisuus 5 µg/l (tehokkuus em. liukoisuusoletuksilla noin 90 %), haukien keskimääräinen elohopeapitoisuus nousisi vuosikeskiarvona 0,2 -0,3 mg/kg. Myllykosken alapuolisilla alueilla haukien keskimääräinen elohopeapitoisuus nousisi siten hieman yli yhteen milligrammaan kilolta.

Kalojen PCDD/F-pitoisuus jää nykyinen pitoisuuskin (1,4 pg/g) huomioon ottaen vuositasolle laskettuna alle ravintokäytön pitoisuusrajan 4 pg/g. Elohopean pitoisuus haussa nousee palautusveden elohopeapitoisuuden mukaan teoreettisesti noin 1 - 2,3 mg/kg tasolle. Käytännössä pitoisuus ei nouse kaloissa lineaarisesti veden pitoisuuden mukaan, sillä elohopean erityis lisääntyy, kun pitoisuus kalassa nousee. Koska kertyminen tapahtuu hitaasti, elohopeaa sitoutuu takaisin sedimenttiin, jolloin biosaatava osuus vähenee. Todennäköisesti haukien elohopean pitoisuus nousee enimmillään vajaan milligramman kilolle eli yhteensä noin tasolle 1,5 mg/kg. Jos elohopean liukoisuus ja metyylielohopean osuus ovat oletetun suuruisia tai suurempia, ruoppausveden käsittely on avainasemassa ympäristövaikutusten suhteen.

### **Ponttiallas**

Kunnostussuunnitelman mukaan ponttiseinä rakennetaan voimakkaimmin pilaantuneen sedimenttialueen joen puoleiselle sivulle. Ponttiseinän pituus on noin 500 m ja korkeus noin 10 m. Alueella on noin 60 000 m<sup>3</sup> pilaantunutta sedimenttiä. Pienempien alueiden sedimentit, noin 30 000 m<sup>3</sup> voidaan imuruopata ponttiseinän taakse ja antaa sedimentoitua altaaseen.

Ponttialtaan rakentamisessa veteen sekoittuvan sedimentin määrää on vaikea arvioida. On kuitenkin ilmeistä, että ponttialtaan rakentamisen aiheuttama kiintoainepäästö jää huomattavasti vähäisemmäksi kuin ponttialtaan sisälle jäävän sedimentin ruoppauksesta aiheutuva kiintoainepäästö. Koska ponttialtaan sisälle jäävää sedimenttiä ei imuruopata, myös palautusveden mukana jokeen tuleva liukoisten haitta-aineiden kuormitus jää tältä osin pois.

Ponttialtaan seinän mahdollisen vaurion seurauksena suuri määrä pilaantunutta sedimenttiä voisi sekoittua veteen aiheuttaen poikkeuksellisen suuren kuormitushuipun. Rikkoutumisen todennäköisyys on kuitenkin erittäin pieni.

## 5.4 Riskien kuvaus

### 5.4.1 Terveysriskit

Kaikkien voimakkaasti pilaantuneiden sedimenttien ruoppauksessa vuositasolle laskettu Kymijoesta tuleva eniten altistuvan kohderyhmän dioksiinien ja furanien saanti kasvaisi ilman kalastus- tai käyttörajoituksia enimmillään (10 % päästöosuus) noin 60 % nykytilanteesta. Altistuminen jää kunnostusvuodenkin aikana Maailman terveysjärjestön (WHO) määrittämää siedettävän saannin viitearvon on 1 – 4 pg TEQ/kg/d ylärajaa pienemmäksi. Näin ollen kunnostuksesta ei aiheudu dioksiinien ja furanien suhteen oleellista terveysriskiä minkään kunnostusvaihtoehdon mukaisessa tilanteessa. Kunnostuksen jälkeen veden ja vastaavasti kalojen PCDD/F-pitoisuudet laskevat periaatteessa nopeasti. Esimerkiksi TCDD:lle on määritetty eliminaation puoliintumisaikaksi 6 – 58 päivää (Branson ym. 1985, Muir ym. 1986). Kierro ravintoketjuissa voi kuitenkin aiheuttaa viivettä pitoisuuksien laskuun. Altistuneiden henkilöiden dioksiinien ja furanien kumulatiivinen saanti tasaantuu ennen kunnostusta vallinneelle tasolle kunnostusvaihtoehdon ja ruoppauksen onnistumisen mukaan edullisimmassa tilanteessa (vaihtoehdot 1b, 2a ja 2b ja 2 % päästöosuus) noin puolen vuoden kuluttua kunnostuksesta. Epäedullisimmassa tilanteessa (vaihtoehto 1a ja 10 % päästöosuus) tasaantumiseen kuluisi noin viisi vuotta. Sen jälkeen pitoisuudet altistuneissa henkilöissä alkavat nykytilanteeseen nähden laskea.

Saunavetenä käytettäessä myös kiintoaineeseen sitoutuneet PCDD/F-yhdisteet voivat höyrystyä ja levitä saunan sisäilmaan. Tällaisessa tilanteessa altistuminen voi olla merkittävää, jos saunominen toistuu usein. Tarpeettoman altistumisen välttämiseksi Kymijoen vettä ei ole syytä käyttää saunavetenä kunnostuksen aikana.

Nykytilanteen riskinarviossa todettiin, että elohopea muodostaa Kymijoen kaloja runsaasti syöville selkeän terveysriskin. WHO:n määrittämä siedettävän saannin raja ylittyi 62 % todennäköisyydellä. Altistuminen kertyi yli 90 %:sti kalan syönnistä, joten kalojen pitoisuuksia nostavat toimenpiteet lisäävät riskiä lähes lineaarisesti. Koska laskennallinen altistuminen on tarkastellussa kohderyhmässä nykytilanteessakin liian suuri, kaikki kunnostustoimenpiteiden aiheuttama lisä-altistuminen kasvattaa terveyshaittojen riskiä lyhyellä aikavälillä. EVIRA:n laatimia kalojen ravintokäyttöä koskevia suosituksia noudatettaessa siedettävän altistumisen ylittyminen on epätodennäköistä vaihtoehtojen 1b, 2a ja 2b tilanteissa. Vaihtoehdon 1a tilanteessa siedettävän saannin ylittyminen on suurimmalla kiintoainepäästöoletuksella mahdollista kalojen ravintokäytön suosituksia noudatettaessakin, jos ruoppausveden liukoisen elohopean poisto ei ole tehokasta. Elohopean liukoisuuteen ja metyyliumisasteeseen sekä ruoppausveden käsittelyssä saavutettavaan elohopean poiston tehokkuuteen liittyvän epävarmuuden takia tarkkaa arviota altistumistasosta ei voida esittää.

Elohopea on kaloissa suurimmaksi osaksi metyylielohopeana, mikä poistuu kaloista hitaasti. Metyylielohopean eliminaationopeuteen vaikuttavat sekä kalalaji ja koko että ympäristöolosuhteet, muun muassa lämpötila. Puoliintumisaikaksi on laskettu 130 –

1030 päivää (Trudel & Rasmussen 1997). Koska elohopeaa esiintyy Kymijossa laajalla alueella ja elohopean viipymä on kaloissa pitkä, kunnostuksella saavutettavat kokonaishyödyt alkavat toteutua vasta vuoden – viiden vuoden kuluttua kunnostuksen päättymisestä.

Kunnostuksen aikana vaihtoehdossa 1a lisäaltistus on suuremman ruoppausmäärän takia muita vaihtoehtoja suurempi. Pitkällä aikavälillä eri kunnostusvaihtoehdoilla saavutetaan käytännöllisesti katsoen yhtä suuri terveysriskiä vähentävä vaikutus. Vaihtoehtoon 1b liittyy kuitenkin pitkällä aikavälillä esiintyvän rakenneaurion ja sitä kautta jonkinasteisen suoraan Kymijokeen kohdistuvan haitta-ainepäästön riski.

Kunnostuksen vaikutusta pitkän aikavälin altistumiseen arvioitiin Karvonen ym. mallilaskelmien pohjalta (Taulukko 18). Mallin tulosten mukaan noin puolet alavirtaan lähtevästä PCDD/F-määrästä tulee voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien alueilta ja noin puolet lievemmin pilaantuneilta, jotka eivät olleet mallinnuksessa mukana. Elohopean kokonaiskulkeumasta 25 % laskettiin tulevan mallinnuksessa mukana olleilta pilaantuneimmilta alueilta. Koska suunniteltu kunnostus ei koske lievemmin pilaantuneilta alueilta, niistä tulevan kuormituksen oletettiin vähenevän suhteellisesti samoin kuin pahimmin pilaantuneilta alueilta ilman kunnostusta tuleva kuormitus vähenee. Kymijoesta tulevan altistumisen oletettiin muuttuvan pitkällä aikavälillä suorassa suhteessa Keltistä alavirtaan menevien PCDD/F-yhdisteiden ja elohopean määriin nähden. Kalasta tulevan PCB-aineiden saannin oletettiin vähenevän samassa suhteessa kuin kymijoen kaloista tulevan dioksiinien ja furaanien saanti.

*Taulukko 18. Riskinarvion kohderyhmän altistuminen PCDD/F-yhdisteille ja elohopealle nykytilanteessa, kunnostuksen aikana (vaihtoehto 1a ja 5 % päästöosuus) ja 30 vuotta kunnostuksen jälkeen. Kalasta riippumattoman tausta-altistumisen on oletettu pysyvän vakiona.*

Ajankohta	Saanti		Saanti hauen syöntirajoituksella	
	WHO-TEQ pg/kg/d	Hg µ/kg/d	WHO-TEQ pg/kg/d	Hg µ/kg/d
Nykytilanne	2,5	0,36	2,1	0,16
Kunnostusvuosi	3,1	0,47	2,4	0,2
30 vuoden kuluttua ilman kunnostusta	1,1	0,21	0,7	0,1
30 vuoden kuluttua, jos kunnostetaan	0,8	0,17	0,6	0,09

#### 5.4.2 Ekologisten riskit

Nykytilanteen ekologisten riskien arvioinnissa todettiin, että dioksiinit ja furaanit sekä elohopea voivat heikentää saukkojen ja muiden vesieliöitä ravintonaan käyttävien selkärangattomien eläinten elinmahdollisuuksia Kymijoen varrella. Selkärangattomille vesieliöille PCDD/F-yhdisteistä tai elohopeasta ei todennäköisesti yksinään aiheudu haittaa, mutta kokonaisvaikutukset yhdessä muiden haitta-aineiden ja sedimentin heikon yleistilan kanssa voivat olla merkityksellisiä.

Kaikissa kunnostusvaihtoehdoissa ruopattavilla alueilla elävä pohjaeliöstö tuhoutuu suurimmaksi osaksi. Haitta-aineita sisältävien sedimenttien poistamisen jälkeen eliöstö palautuu vähitellen todennäköisesti nykytilannetta runsaammaksi.

Kaikki kunnostustoimenpiteiden aiheuttama lisä-altistuminen kasvattaa vesieliöitä ravintonaan käyttäviin selkärangkaisiin eläimiin kohdistuvia riskejä lyhyellä aikavälillä. Riski kasvaa eniten vaihtoehdon 1a tilanteessa. Arviointiin liittyy kuitenkin paljon epävarmuutta, koska elohopean liukoisuudesta ja metyloitumisasteesta ei ole kohdekohtaista tutkimustietoa.

Pitkällä aikavälillä kunnostusvaihtoehdoilla 1b, 2a ja 2b saavutetaan käytännöllisesti katsoen yhtä suuri ekologista riskejä vähentävä vaikutus. Vaihtoehtoon 1b liittyy kuitenkin pitkällä aikavälillä esiintyvän rakenneaurion ja sitä kautta jonkinasteisen suoraan Kymijokeen kohdistuvan haitta-ainepäästön riski. Koska elohopeaa esiintyy Kymijoen laajalla alueella ja elohopean viipymä ravintoverkoissa on pitkä, myös ekologisten riskien suhteen kunnostuksella saavutettavat hyödyt alkavat toteutua kunnostusvaihtoehdon ja ruoppauksen onnistumisen mukaan vaihdellen vasta vuoden – viiden vuoden kuluttua kunnostuksen päättymisestä.

Kunnostuksen aikana sekä PCDD/F- että elohopeayhdisteiden pitoisuudet nousevat joen vedessä. Suurimmaksi kokonaispitoisuuden lisäykseksi laskettiin PCDD/F-yhdisteille 770 pg WHO-TEQ/l, mikä tarkoittaa 4 % liukoisella osuudella noin 30 pg WHO-TEQ/l. Nykyiseksi dioksiinien ja furaanien liukoiseksi pitoisuudeksi laskettiin enimmillään 4,7 pg/l. Liukoiset pitoisuudet on laskettu varovaisuusperiaatteella ja ne todennäköisesti laskettua pienempiä. Dioksiinien akuuttitoksisuudesta vesieliöille on niukasti tutkimuksia ja nekin on tehty lähes yksinomaan TCDD:llä. Letaaleja haittavaikutuksia on todettu yli 1 ng/l (1000 pg/l) pitoisuuksissa ja havaittavia haittoja 24 h testeissä pitoisuudesta 0,01 ng/l (10 pg/l) alkaen (Eisler 1986). Pahimmillaan ruoppauksen aikana veteen leviävät dioksiinit ja furaanit voivat aiheuttaa akuuttia haittaa herkimmille vesieliöille, lähinnä kalojen nuoruusasteille. Jos kiintoainepäästö on 2 % ruopattavasta massasta, akuuttien haittavaikutusten esiintyminen on hyvin epätodennäköistä. Jos ruoppaus keskeytyy esimerkiksi yön ajaksi, haittavaikutusten todennäköisyys pienenee ja haitat ovat epätodennäköisiä vielä noin 5 % kiintoainepäästöllä.

Elohopealle laskettu suurin kokonaispitoisuuden lisäys oli 46 ng/l, mikä 30 % liukoisella osuudella tarkoittaa noin 14 ng/l. Epäorgaaninen elohopea aiheuttaa akuutteja haittavaikutuksia vesieliöille yli 1 µg/l (1000 ng/l) pitoisuuksissa (Boening 1999). Metyylielohopea on 10 -100 kertaa epäorgaanista elohopeaa haitallisempi. Ruoppauksen aiheuttamaksi metyylielohopean pitoisuuden lisäykseksi joen vedessä laskettiin edellä 3,6 ng/l ja nykyinen pitoisuus on alle 1 ng/l. Siten on ilmeistä, että ruoppauksen aikana vapautuvasta elohopeasta ei aiheudu akuuttia haittaa vesieliöille.

#### 5.4.3 Kulkeutumiskit

Kuusankosken ja Keltin väliltä alueelta todettiin kulkeutuvan nykytilanteessa alavirtaan dioksiineja ja furaaneja 249 – 304 g/a (WHO-TEQ) ja edelleen Suomenlahteen 39,6 – 67,3 g/a eli Suomenlahteen menevä dioksiinien ja furaanien määrä on noin 20 % Keltistä tulevasta kuormituksesta. Elohopeaa kulkeutuu Keltin kohdalla 12 – 47 kg/a ja edelleen Suomenlahteen 26 – 32 kg/a. Keltistä alavirtaan menevä elohopea ei

näytä laskeutuvan joen pohjaan, vaan näyttää kulkeutuvan Suomenlahteen. Kulkeutuminen vähenee ajan myötä ja vuonna 2005 tehdyn mallilaskelman mukaan pahimmin pilaantuneiden sedimenttien dioksiineista ja furaaneista 25-50 % ja elohopeasta 20-40 % kulkeutuu Keltistä alavirtaan 30 vuoden kuluessa. Pitkällä aikavälillä dioksiinien ja furaanien sekä elohopean pitoisuudet Kuusankosken alapuolisen Kymijoen sedimentissä tasoittuvat vähitellen, mutta muutokset ovat hitaita eikä sedimentin haitta-aineiden muodostamisessa riskeissä tapahdu suuria muutoksia lähivuosina – vuosikymmeninä. Ilman muualta tulevaa kuormitusta dioksiinien ja furaanien kokonaismäärä todennäköisesti vähenee hitaasti Suomenlahden sedimentissä Kymijoen suistoalueella ja molempien haitta-aineiden pitoisuudet sedimentin pintakerroksessa pienenevät vähitellen.

Vuonna 1999 tehdyn 1-ulotteisen mallilaskelman (Verta ym. 1999) perusteella ruoppauksesta aiheutuvan päästön seurauksena Tammijärven sekä muiden alapuolisten laskeutumisaluiden pintasedimenttien PCDD/F-pitoisuudet nousisivat ruoppauksen jälkeen merkittävästi, jos ruoppauksessa karkaavan sedimentin määrä olisi 10 % ruopattusta sedimentistä. Jos ruoppauksessa karkaava osuus olisi 1 %, vaikutukset alapuolisilla sedimentaatioalueilla jäisivät vähäisiksi. Mallinnuksen mukaan pitoisuudet alapuolisten aluiden pintasedimentissä laskisivat nopeasti ruoppauksen jälkeen. Mallinnuksessa oletettiin, että päästö Keltin yläpuolelta loppuisi kokonaan. 1-ulotteisen mallinnuksen jälkeen tehtyjen tutkimusten ja laskelmien perusteella Kuusaansari-Keltti välin voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien ruoppauksella saavutetaan noin 50 % vähemmän PCDD/F-yhdisteiden ja 20-30 % vähemmän elohopean kulkeumasta. Siten pitoisuuksien vähentyminen alapuolisissa altaissa olisi melko hidasta ruoppauksen jälkeen. Mallinnuksessa on oletettu sedimenttien PCDD/F-yhdisteiden jäännöspitoisuuksiksi oletettu 5000 pg TEQ/g.

Ruoppauksesta tuleva PCDD/F lisäkuormitus on vaihtoehdossa 1a karkaavan kiintoaineen määrän mukaan 140 – 710 g WHO-TEQ. Vaihtoehdoissa 1b, 2a ja 2b imuruoppauksen osuus on kolmasosa koko käsiteltävien sedimenttien määrästä ja vastaavasti PCDD/F -päästö on kolmasosa vaihtoehdon 1a päästön määrästä. Elohopeapäästön määrään vaikuttaa oleellisesti vedenkäsittelyn tehokkuus. Jos elohopealle saavutetaan jäännöspitoisuus 4 µg/l, ruoppauksesta aiheutuva elohopeakuormitus on vaihtoehdossa 1a karkaavan kiintoaineen määrän mukaan 7 – 19 kg.

PCDD/F-päästö vastaa ruoppauksen pienimmällä (2 %) kiintoainepäästöosuudella kunnostusvaihtoehdoissa 1b, 2a ja 2b noin kahden kuukauden ja pahimmillaan vaihtoehdossa 1a (10 % päästöosuus) noin 2 vuoden normaalia kuormitusta. Koska ruopattavilta alueilta tulee noin puolet PCDD/F-kuormituksesta, ruoppauksesta tulleen kuormituksen kompensointi vaatii aikaa neljästä kuukaudesta neljään vuoteen. Vastaavasti ruoppauksesta aiheutuva elohopean lisäkuormitus tulisi parhaimmillaan kompensoitua vajaassa puolessa vuodessa kunnostusvaihtoehdoissa 1b, 2a ja 2b. Suurella karkaavan sedimentin osuudella (10 %) ja heikolla vedenkäsittelyn tehokkuudella (jäännöspitoisuus 20 µg/l) laskettuna ruoppauksen aiheuttaman elohopeakuormituksen kompensointiin kuluisi vaihtoehdossa 1a yli kymmenen vuotta.

Taulukossa 19 on esitetty karkea laskelma kunnostuksen vaikutuksesta haitta-aineiden kulkeutumaan. Koska vain osa Kuusankosken ja Keltin väliseltä alueelta lähtevästä dioksiinien ja furaanien sekä elohopean määrästä tulee kunnostettaviksi suunnitelluilta voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien alueilta, kunnostuksen vaikutus haitta-



aineiden kulkeutumiseen ei ole ratkaisevan suuri. Lievemmin pilaantuneilla alueilla olevien sedimenttien ominaisuuksia ei tunneta kunnolla, joten niiden osalta kulkeutumisen arvioitiin vähenevän luontaisesti samassa suhteessa kuin voimakkaimmin pilaantuneilta alueilta. Kulkeutumisen viiveen takia kunnostuksen seurauksena tuleva lisäkuormitus kulkeutuu Suomenlahteen vähitellen eikä lyhytaikaista vaikutusta Suomenlahteen kulkeutuviin ainemääriin ollut mahdollista arvioida.

*Taulukko 19. PCDD/F-yhdisteiden ja elohopean kulkeutuminen Keltistä alavirtaan ja edelleen Kymijosta Suomenlahteen nykytilanteessa (v. 2001 ja 2006 tutkimukset), kunnostuksen (vaihtoehto 1a) aikana ja kunnostuksen jälkeen.*

Ajankohta	Keltti		Suomenlahti	
	WHO-TEQ g	Hg kg	WHO-TEQ g	Hg kg
Nykytilanne (määrä vuodessa)	249 – 304	12 – 47	39,6 – 67,3	26 – 32
Kunnostusvuosi	389-804	19-66	?	?
30 vuoden aikana ilman kunnostusta	2200	80	220	20
30 vuoden aikana, jos kunnostetaan kunnostusvuosi mukaan lukien	1700	74	170	20

Kunnostusvaihtoehto 1b:n mukaisen sijoituspaikan rakenteiden valmistuttua suotovesimäärät ovat vähäisiä ja päästöt ympäristöön merkityksettömiä. Pintarakenne on tärkein ja sen kuntoa voidaan tarkkailla ja tarvittaessa rikkoutunut rakenne voidaan korjata. Dioksiinit ja furaanit hajoavat sopivissa olosuhteissa vähitellen, mutta elohopea säilyy määräämättömän pitkään. Jos rakenteita ei ylläpidetä, hyvin pitkällä aikavälillä tapahtuvat pintarakenteen rikkoutumiset voivat vähitellen lisätä erityisesti elohopean päästöä jokeen. Päästö olisi kuitenkin vain murto-osa nykyisestä kuormituksesta.

Ruoppauksen aikaiseksi joen veden kiintoainepitoisuudeksi laskettiin keskimääräisellä taustapitoisuudella 4,3 – 7,7 mg/l. Kun teollisuuden vedenoton kannalta kriittisen kiintoainepitoisuuden arvioidaan vastaavan juomaveden valmistukseen käytettävän pintaveden kiintoaineelle annettua raja-arvoa 25 mg/l (VnA 1994) niin on ilmeistä, että ruoppauksesta ei aiheudu vaaraa teollisuuden vedenoton suhteen. Kymijoen vettä ei käytetä talousvetenä, mutta joen lähellä on talousvesikaivoja. Dioksiinit ja furaanit eivät kulkeudu maaperässä käytännöllisesti katsoen ollenkaan eivätkä voi kulkeutua rannan lähellä sijaitseviin kaivoihin. Elohopea voi kulkeutua jonkin verran maaperässä veden mukana, mutta elohopean kokonaispitoisuudeksi joen vedessä laskettiin enimmilläänkin (taustapitoisuus 3,5 ng/l, ruoppauksesta max. 46 ng/l) vain noin 50 ng/l eli 0,05 µg/l. Talousveden laatuvaatimus on elohopealle 1 µg/l, mihin nähden pitoisuus on joen vedessä hyvin pieni.

## 5.5 Yhteenveto

Kymijoen kunnostamista on suunniteltu poistamalla voimakkaimmin pilaantuneet sedimentit Kuusaansaaren ja Keltin väliltä. Kunnostusvaihtoehtoina ovat

- 1a) Sedimenttien imuruoppaus ja stabilointi vanhojen savikuoppien alueelle.
- 1b) Voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien alueelle rakennetaan ponttiseinäinen työallas, johon ulkopuoliset pilaantuneet sedimentit imuruopataan ponttialtaaseen. Sedimentit stabiloidaan ja eristetään paikalleen joen reunaan.
- 2a) Voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien alueelle rakennetaan ponttiseinäinen työallas, jonka sisältä sedimentit poistetaan kauharuoppauksella ja kuljetetaan käsitel-

täviksi. Työaltaan ulkopuolelta pilaantuneet sedimentit imuruopataan altaaseen ja edelleen pois kuljetettaviksi. Sedimentit käsitellään termisesti.

2b) Kuten 2a, mutta sedimentit sijoitetaan erityiskaatopaikalle.

Kunnostukseen liittyvien riskien ja hyötyjen arvioinnin keskeisiä tuloksia ovat:

- Kymijoen keskivirtaamalla laskettuna veden kiintoainepitoisuuden lisäys on ruoppauksen aikana ruoppausalueen lähellä alavirrassa karkaavan kiintoaineen osuuden (2 – 10 %) mukaan 0,8 – 4,2 mg/l. Kiintoaine ei kuitenkaan sekoitu tasaisesti veteen, vaan paikoin on keskimääräistä suurempia ja pienempiä pitoisuuksia ja karkea kiintoaine laskeutuu pohjaan ruoppausalueen läheisillä sedimentaatioalueilla. Koska ruoppaus ei ole jatkuvaa, vuorokausikeskiarvona laskettu kiintoaineen lisäys on pienempi.
- Ruoppauksen aikana dioksiinien ja furaanien pitoisuus nousee joen vedessä 10 – 20-kertaiseksi 0-vaihtoehdon keskimääräiseen pitoisuuteen verrattuna. Imuruoppauksen palautusveden käsittelyn taso vaikuttaa oleellisesti elohopean päästön määrään. Jos jäännöspitoisuus on palautusvedessä noin 4 µg/l, elohopean pitoisuus joessa nousee ruoppauksen aikana 2 - 10 kertaiseksi 0-vaihtoehdon keskimääräiseen pitoisuuteen verrattuna. Koska ruoppaus ei ole jatkuvaa, keskimääräinen pitoisuuksien nousu jää huomattavasti pienemmäksi ollen vuositasolla enimmillään samaa suuruusluokkaa kuin joessa nykyisin esiintyvät pitoisuudet.
- Ruoppauksen aikana veteen leviävät dioksiinit ja furaanit voivat aiheuttaa akuuttia haittaa kalojen nuoruusasteille, jos kiintoainepäästö on yli 2 % ruopattavasta massasta. Jos ruoppaus keskeytyy esimerkiksi yön ajaksi, haittavaikutusten todennäköisyys pienenee ja haitat ovat epätodennäköisiä vielä noin 5 % kiintoainepäästöllä. Ruoppauksen aikana vapautuvasta elohopeasta ei aiheudu akuuttia haittaa vesielioille.
- Ruoppauksen aikaiseksi teoreettiseksi PCDD/F-pitoisuuslisäykseksi jokiosuuden 2 kaloissa laskettiin vuositasolla 0,7- 1,7 pg/g WHO-TEQ ja nykyinen pitoisuuskin 1,4 pg/g huomioon ottaen PCDD/F-pitoisuus jää vuositasolle laskettuna alle ravintokäytön pitoisuusrajan 4 pg/g. Elohopean pitoisuus haussa nousee todennäköisesti enimmillään vajaan milligramman kilolle eli nykyinen pitoisuus mukaan lukien noin tasolle 1,5 mg/kg. Kunnostusvaihtoehdoissa 1b, 2a ja 2b elohopeapitoisuus kaloissa nousisi kiintoainepäästön ja palautusveden elohopeapitoisuuden mukaan 0,1 – 0,5 mg/kg eli nykyinen pitoisuus mukaan lukien noin tasolle 0,9 – 1,3 mg/kg.
- Ruoppausten seurauksena eniten altistuvan kohderyhmän dioksiinien ja furaanien saanti kasvaisi vaihtoehdon 1 a ja 10 % kiintoainepäästön tilanteessa ilman kalastus- tai käyttörajoituksia kunnostusvuoden aikana noin 60 % nykytilanteesta. Altistuminen jäisi kunnostusvuodenkin aikana siedettäväksi.
- Elohopea muodostaa Kymijoen petokaloja runsaasti syöville nykyiselläänkin terveysriskin ja kunnostustoimenpiteiden aiheuttama lisäaltistuminen kasvattaa terveyshaittojen riskiä lyhyellä aikavälillä. EVIRA:n laatimia kalojen ravintokäyttöä koskevia suosituksia noudatettaessa siedettävän altistumisen ylittyminen on epätodennäköistä vaihtoehtojen 1b, 2a ja 2b tilanteissa. Vaihtoehdon 1a tilanteessa siedettävän saannin ylittyminen on mahdollista kalojen ravintokäytön suosituksia noudatettaessakin, jos elohopean liukoisuus ja metyloituminen ei jää erityisen vähäiseksi.
- Kunnostuksella saavutettava altistumisen ja vastaavasti terveysriskien vähentyminen jää vaatimattomaksi, koska kunnostuksella ei voida poistaa kuin osa haitta-aineista eikä kunnostuksella ole vaikutusta tausta-altistumiseen.

- Kaikissa kunnostusvaihtoehdoissa ruopattavilla alueilla elävä pohjaeliöstö tuhoutuu suurimmaksi osaksi, mutta palautuu vähitellen todennäköisesti nykytilannetta runsaammaksi. Kunnostustoimenpiteiden aiheuttama lisä-altistuminen kasvattaa vesieliöitä ravintonaan käyttäviin selkärangkaisiin eläimiin kohdistuvia riskejä lyhyellä aikavälillä. Riski kasvaa eniten vaihtoehdon 1a tilanteessa. Pitkällä aikavälillä eri kunnostusvaihtoehdoilla saavutetaan käytännöllisesti katsoen yhtä suuri ekologisia riskejä vähentävä vaikutus.
- Vaihtoehtoon 1b liittyy pitkällä aikavälillä esiintyvän rakenneaurion ja sitä kautta jonkinasteisen suoraan Kymijokeen kohdistuvan haitta-ainepäästön riski. Stabi-loinnin ansiosta riski on pieni.
- Koska elohopeaa esiintyy Kymijoessa laajalla alueella ja elohopean viipymä ravintoverkoissa on pitkä, ekologisten riskien suhteen kunnostuksella saavutettavat hyödyt alkavat toteutua pääosin vasta usean vuoden kuluttua kunnostuksen päätymisestä.
- Ruoppauksesta aiheutuvan päästön seurauksena Tammijärven sekä muiden alapuolisten laskeutumisaltainen pintasedimenttien PCDD/F-pitoisuudet nousisivat ruoppauksen jälkeen merkittävästi, jos ruoppauksessa karkaavan sedimentin määrä olisi 10 % ruopatusta sedimentistä. Jos ruoppauksessa karkaava osuus olisi 1 %, vaikutukset alapuolisilla sedimentaatioalueilla jäisivät vähäisiksi.
- Suunnitellun kunnostuksen jälkeen ruoppauksesta tulleen PCDD/F kuormituksen kompensointi vaatii aikaa neljästä kuukaudesta (kunnostusvaihtoehdot 1b, 2a ja 2b, 2 % kiintoainepäästö) neljään vuoteen (1a, 10 % päästöosuus). Vastaavasti ruoppauksesta aiheutuva elohopean lisäkuormitus tulisi parhaimmillaan kompensoitua vajaassa puolessa vuodessa kunnostusvaihtoehdoissa 1b, 2a ja 2b. Suurella karkaavan sedimentin osuudella (10 %) ja heikolla vedenkäsittelyn tehokkuudella laskettuna ruoppauksen aiheuttaman elohopeakuormituksen kompensointiin kuluisi vaihtoehdossa 1a yli kymmenen vuotta.
- Ruoppauksen aiheuttaman kuormitushuipun ja kunnostamattomilta alueilta tulevan kuormituksen takia kunnostuksen hyödyt haitta-aineiden kulkeutumisessa Suomenlahteen realisoituvat vasta hyvin pitkällä aikavälillä ja vielä 30 vuoden jaksolla kunnostuksen vaikutus kulkeutumaan on melko pieni.

## 6 POHDINTA JA EPÄVARMUUSTARKASTELU

Dioksiinien ja furaanien riskinarvioinnissa keskeinen ongelmakysymys on ollut mahdollinen syöpävaarallisuus. Viimeaikaisten tutkimusten perusteella syöpäriski ei näytä olevan tyypillisillä ympäristöperäisestä altistumisesta tulevilla saantimäärillä merkityksellinen (esim. Tuomisto ym. 2004). Kymijoen varrella vuonna 1980 asuneiden ihmisten yleisessä syöpäsairauksien määrässä ajalla 1981-2000 ei todettu eroa muuhun väestöön verrattuna (Verkasalo ym. 2004). Tutkimukseen sisältyi paljon epävarmuustekijöitä ja tutkijat totesivatkin, että Kymijoen lähellä asuvien, erityisesti maanviljelijöiden syöpäriski voi olla kohonnut, mutta tutkimukseen sisältyvien epävarmuustekijöiden takia tuloksia voidaan pitää vain viitteellisinä.

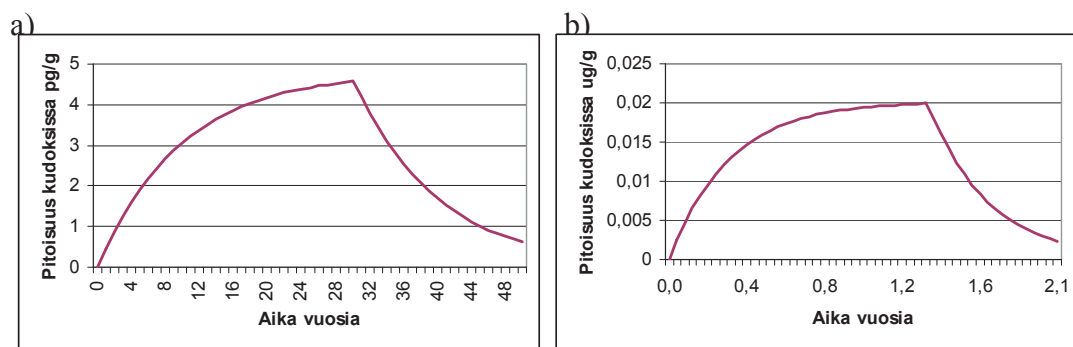
Ihmisellä sikiön ja vastasyntyneen lapsen kehityshäiriöt ovat nykyisin vallitsevan käsityksen mukaan herkimpiä vaikutuksia. Kymijoen sedimentissä ja kaloissa on useita myrkyllisiä aineita, joista dioksiinit ja furaanit sekä elohopea ovat myrkyllisyys huomioon ottaen vallitsevia. Näiden yhteisvaikutuksen mahdollisuutta ei voida nykytie-

tämyksellä sulkea kokonaan pois, mutta yhteisvaikutusta ei kuitenkaan pidetä todennäköisenä (Tuomisto 2004). Tässä selvityksessä orgaanisten klooriyhdisteiden ja elohopean kesken ei oletettu olevan yhteisvaikutusta ja riskit laskettiin eri aineryhmille erikseen.

Riskinarvion tulokset olivat yhteneviä väestötutkimuksissa (esim. Hölttä ym. 2001, Kiviranta ym. 2002, Verkasalo ym. 2004) saatujen tulosten kanssa. Yleistä terveysriskiä dioksiineista ja furaaneista ei Kymijoen alueella ole, mutta yksittäisillä maksimaalisesti altistuvilla yksilöillä turvamarginaali jää pieneksi. Voimakkaimmin pilaantunut jokiosuus on melko lyhyt ja kriittiseen kohderyhmään kuuluvien henkilöiden maksimaalinen altistuminen on epätodennäköistä. Elohopealle altistuminen oli las kennallisen tarkastelun perusteella ilman kalojen syönnin rajoittamista niin suurta, että terveyshaittoja voidaan pitää melko todennäköisinä.

Elohopealle altistumista oli tutkittu Pyhtään alueella 1980- ja 1990-luvuilla. Kalan suurkuluttajilla elohopeapitoisuuden keskiarvo oli vuonna 1981/82 hiuksissa 5,8 mg/kg ja vuonna 1994 pitoisuus oli 4,5 mg/kg (n=27). WHO:n viitearvon mukainen saanti vastaa noin 6 mg/kg pitoisuutta hiuksissa ja sen ylittäviä pitoisuuksia oli 29 %. Miehillä elohopean pitoisuus oli yleensä korkeampi kuin naisilla (Alfthan 1995). Tutkimustulos vastaa kohtalaisen hyvin tässä riskinarviossa saatuja tuloksia, sillä väestötutkimuksissa otos jää yleensä niin pieneksi, että eniten altistuviin henkilöihin kohdistuvaa terveysriskiä ei saada kattavasti mukaan. Tässä riskinarviossa tarkasteltiin eniten altistuvia henkilöitä, joiden ruokakala tuli kokonaan Kymijoesta. Terveyshaittoja laskettiin herkimpänä pidetylle kohderyhmälle ja muu väestö voi sietää selvästi suurempaa altistumista ilman todellisia haittavaikutuksia.

Dioksiinit ja furaanit kertyvät ihmiseen vähitellen pitkällä aikavälillä ja tasapainopitoisuuden saavuttamiseen menee teoreettisesti noin kolmekymmentä vuotta (kuva 16). Altistumisen loputtua dioksiinit ja furaanit poistuvat elimistöstä hitaasti. Elohopealla sekä kertyminen että poistuminen ovat huomattavasti lyhytaikaisempia tapahtumia. Elohopean suhteen terveysriski on siedettävän saannin lievästi ylityksessä mahdollinen jo noin vuoden altistumisen jälkeen, mutta dioksiineilla ja furaaneilla riski nousee merkitykselliseksi, kun siedettävän saannin lievästi ylittävää altistumista on jatkunut kymmenien vuosien ajan.



Kuva 16. PCDD/f-yhdisteiden (kuva a, altistumisaika 30 a ja puoliintumisaika 6,8 a) ja elohopean (kuva b, altistumisaika 1,4 a ja puoliintumisaika 0,22 a) kertyminen ihmisen elimistään ja poistuminen altistumisen loputtua.

Selkärangaisista eläimistä oli kalojen lisäksi analysoitu vain telkkien dioksiini- ja furaanipitoisuuksia. Telkät ovat muuttolintuja ja yhden kesän aikana dioksiini- ja furaanipitoisuudet eivät kerkeä nousta suuriksi. Elohopean kertyminen on suhteellisesti nopeampaa. Koska elohopea osoittautui muutenkin dioksiineja ja furaaneja suuremmaksi riskitekijäksi, lisääntymisen esimerkiksi vesilintujen lihan syömisestä voi olla terveystarpeiden suhteen merkityksellinen. Kalojen mädin ja maksan käyttö voi myös lisätä elohopean altistumisen laskettua suuremmaksi. Selkärangaisista eläimistä eniten altistuvat joen varrella läpi vuoden elävät ja joen eliöitä ravintonaan käyttävät eläimet. Saukon altistumista tarkasteltiin teoreettisilla laskelmilla ja tulosten perusteella elohopealle altistumisesta seuraisi haittavaikutuksia.

Selkärangattomilla pohjaeläimillä, etenkin surviaissääskillä on todettu suosien epämuodostumia, joiden esiintymistiheys korreloi sedimentin elohopea- ja PCDD/F-pitoisuuksien kanssa (Kiiski ym. 2005a). Epämuodostuneiden ja normaalien toukkien PCDD/F/E pitoisuudet eivät poikenneet toisistaan (Verta ym. 1999), mutta populaatiosuhteella surviaissääskien epämuodostumafrekvenssissä havaittiin tilastollinen yhteys kudoksista määritettyjen PCDD/F/E –pitoisuuksiin (Kiiski ym. 2005a, Lyytikäinen 2004). Pohjaeläinten elohopeapitoisuuksista tai sedimentin metyylielohopean pitoisuuksista ei ollut tietoja, joten elohopean suhteen tarkastelu jäi epävarmaksi. Yhteisötason tarkastelussa sedimentin haitta-ainepitoisuuksien ja fysikaalisten ominaisuuksien välinen tilastollinen riippuvuus vaikeutti yksittäisen muuttujan, kuten elohopean tai PCDD/F -pitoisuuden aiheuttaman vasteen osoittamista (Kiiski ym. 2004). Kymijoen sedimentissä esiintyvien haitta-aineiden vaikutusmekanismeja selkärangattomiin eläimiin ei tunneta kunnolla eikä haitta-aineiden mahdollisista yhteisvaikutuksista ole tietoa, mikä aiheuttaa epävarmuutta riskinarvioon. Useiden haitta-aineiden, esimerkiksi raskasmetallien ja hyönteismyrkkujen on todettu aiheuttavan surviasääskien toukilla suosien vaurioita (Vermeulen 1995). PCDD/F –yhdisteiden vaikutuksista epämuodostumien syntyyn ei kuitenkaan löytynyt tutkimustuloksia.

Ympäristön haitta-aineista aiheutuvien riskien arvioinnissa keskeinen epävarmuustekijä on eniten altistuvien kohderyhmien käyttäytyminen. Kymijoen sedimentin haitta-aineille altistumisesta valtaosa tuli kalasta. Kalojen syönnin jakautumisesta eri väestöryhmissä oli käytettävissä laaja aineisto, jonka perusteella voitiin tehdä tilastollinen epävarmuustarkastelu. Altistumislaskelmassa käytetty Kymijoen kalojen ravintokäytöarvo edusti käytännössä keskimääräistä pahempaa skenaariota, mutta kokonaisuutena kalaravinnon käytön määrään sisältyvä virhemahdollisuus ei osoittautunut ratkaisevaksi epävarmuustekijäksi. Finravinto 2002-tutkimuksessa (Männistö ym. 2003) 25-34 vuotiaiden naisten kalaruokien käytön keskiarvoksi oli laskettu 23 g/d keskihajonnan ollessa 47 g/d (n=263). Kun kalan osuutena kalaruoasta käytetään 67 %, suomalaisten 25-34 -vuotiaiden naisten kalan syönnin 95 % luottamuskäytökseen saadaan 12 – 19 g/d. Tutkimusjakson aikana kalaruokia syöneille laskettu keskiarvo oli keskimäärin 2,6 –kertainen koko aineiston keskiarvoon nähden. Lisäksi alueelliset erot olivat Finravinto 2002-tutkimuksessa huomattavia ja esimerkiksi Pohjois-Karjalassa 25-34 -vuotiaiden naisten kalaruokien käytön keskiarvo oli 53 g/d eli kalana noin 36 g/d. Kymenlaakson alueelta ei ollut tutkimustietoa kalaravinnon käytöstä. Edellä esitettyjen vertailuperusteiden mukaan tässä riskinarviossa käytettyä kalan syönnin määrää voidaan pitää realistisena ja varovaisuusperiaatteen mukaisena.

Kalaruokien käyttömääriä suurempi epävarmuustekijä oli paikallisten kalojen osuus ruokavaliossa, mikä voi vaihdella huomattavasti. Riskinarvio tehtiin varovaisuusperi-

aatetta noudattaen ja tarkastellussa kohderyhmässä kaiken kalan oletettiin tulevan Kymijoen likaantuneimmalta osalta. Keskimäärin suurin osa kalaruoista koostuu viljellyistä kaloista ja ulkomaisista kaloista, joissa haitta-ainepitoisuudet ovat pienempiä kuin Kymijoen kaloissa. Yli kerran viikossa kaloja syövästä nuorista naisista vain 3 %:lla kalaravinto koostui sisävesien kaloista (Valsta 2005). Muilta osin ihmisten erilaisiin toiminta- ja käyttäytymistapoihin liittyvää epävarmuutta jäi eniten vesilintujen lihan syönnin, rantasedimentin ”syönnin” sekä uintialtistumisen suhteen. Elohopealle altistumisessa vain vesilintujen lihan syönnistä ja uinnista tulevalla saannilla saattaa olla merkitystä.

Kalojen syöntisuositusten noudattamisesta ei ollut käytettävissä tutkimustietoa, joten tältä osin arvio jäi hypoteettiseksi. Laskelmat osoittivat kuitenkin selvästi, että dioksiinien ja furaanien suhteen hauen syönnin rajoittamisella ei ole oleellista vaikutusta altistumisen määrään. Sen sijaan elohopeasta aiheutuvien riskien hallinnassa hauen syönnin rajoittaminen osoittautui tehokkaaksi keinoksi. Dioksiineista ja furaaneista aiheutuvien riskien hallinnan suhteen tarvittava toimenpidejoukko on monista altistumisreiteistä johtuen laajempi kuin elohopealla.

Myös kalojen elohopea- sekä dioksiini- ja furaanipitoisuuksien epävarmuutta arvioitiin kvantitatiivisesti. Kaikkein pilaantuneimmilta aloilta oli käytettävissä niukasti analyysituloksia pitoisuuksista kaloissa. Epävarmuutta tulee muun muassa kalalajien ja kalojen koon vaihtelusta. Kalalajien vaikutus pyrittiin eliminoimaan koko aineistossa todettuja riippuvuussuhteita käyttäen. Elohopea-analyyseissä olleen aineiston mukaan kalojen keskipainot olivat edustavia. Dioksiini- ja furaanianalyyysien osalta kalojen painot eivät olleet tiedossa, mutta analyysit oli tehty kokoomanäytteistä, joissa oli eri kokoisia kaloja (Verta 2004).

Riskinarviossa dioksiinien ja furaanien altistumlaskelmat tehtiin toksisuusekvivalentteja käyttäen. Eri kongeneerien väliset erot otettiin kuitenkin huomioon siten, että eri vaiheissa käytettiin koko kirjoa parhaiten kuvaavan kongeneerin ominaisuuksia. Erot kokonaan yhdistekohtaisesti tehtyihin laskelmiin nähden jäivät ilmeisesti arvion kokonaistarkkuus huomioon ottaen vähäisiksi. Toksisuusekvivalentin laskennassa käytettävät kerroinjärjestelmät ovat melko karkeita ja esimerkiksi tyypillisen KY 5-kongeneerin 1234678-HpCDF kertoimen voidaan olettaa olevan välillä 0,005 - 0,025. Kerroinjärjestelmän epävarmuus voitaisiin ottaa mukaan tilastolliseen epävarmuusanalyysiin (esim. Holmes ym. 2003), mutta ilman tarkempaa tietoa todellisista vaikutuksista tuloksena olisi vain lisähajontaa. Riskinarviossa käytettiin WHO:n vanhaa kerroinjärjestelmää, koska analyysitulokset oli esitetty vanhan järjestelmän mukaisina. Uusi kerroinjärjestelmä antaa Kymijoen kongeneerijakaumalla käytännössä vastaavat tulokset, joten asia ei vaikuta arvioinnin tuloksiin.

Riskinarvion tarkkuutta voitaisiin lisätä muun muassa seuraavilla lisätiedoilla:

- elohopeapitoisuuksien analysointi kalojen (mateen) mädistä ja maksasta
- elohopeapitoisuuksien analysointi vesilinnuista ja vesilintujen munista
- elohopeapitoisuuksien analysointi pohjaeläimistä
- täydentävät analyysit dioksiinien ja furaanien sekä elohopean pitoisuuksista rantasedimentissä
- väestötutkimus elohopean pitoisuuksista.

Pitkän aikavälin muutosten ennustamista vaikeuttaa virtaamatilanteiden vaihtelun vaikutus joen kuljettamien haitta-aineiden määriin. Lievästi pilaantuneet alueet tunnetaan huonosti eikä niiden PCDD/F- tai elohopeasisällöstä ollut tehty laskelmia. Mallilaskelmien tulokset ja sedimenttikeräimistä tehtyjen analyysien perusteella lasketut PCDD/F-yhdisteiden ja elohopean kulkeuma-arviot poikkeavat selvästi toisistaan, joten lievemmin pilaantuneiden sedimenttien merkitys kulkeutumisessa voi olla merkittävä. Kulkeutumista on kuitenkin tutkittu eri menetelmillä useana vuotena, joten kulkeutumisarvioita voidaan pitää melko luotettavina. Koska pahimmin pilaantuneiden alueiden merkitystä haitta-aineiden kulkeutumiseen ei tunneta kunnolla, kunnostuksella saavutettavan riskien vähentymisen arviointi on erityisen ongelmallista. Myös haitta-aineiden kulkeutumisnopeus Keltistä Suomenlahteen ja hävikki matkalla on epävarmaa ja vaikeuttaa altistumisen muutosten arviointia pitkälle aikavälille.

Kunnostustoimenpiteisiin liittyvien riskien arvioinnissa erityistä ongelmaa aiheuttaa elohopean liukenemisen ja metyyloitymisen ennakointi. Tältä osin tulosten luotettavuutta voitaisiin lisätä elohopean liukoisuustutkimuksella. Myöskään ruoppausveden käsittelyssä saavutettavasta elohopean poistotehosta ei ollut tietoa. Ruoppauksessa veteen liettyvän sedimentin määrään liittyvä epävarmuus vaikuttaa lähinnä PCDD/F-yhdisteiden kulkeutumisarvioon, mutta ympäristö- ja terveysvaikutuksiin liittyvä epävarmuus on vähäinen.

## 7 YHTEENVETO

### 7.1 Nykytilanne

Erityisesti dioksiineilla ja furaaneilla voimakkaasti pilaantunutta sedimenttiä on Kymijoen välillä Kuusankoski – Keltti, missä pitoisuus on keskimäärin noin 169000 pg WHO-TEQ/g kuiva-ainetta. Pitoisuudet laskevat nopeasti alavirtaan ja Keltin – Myllykosken välillä keskimääräinen pitoisuus on alle 40000 pg/g. Sedimentin PCDD/F-yhdisteiden kirjo muistuttaa Ky 5 puunsuoja-aineen kirjoa. Koostumuksensa takia PCDD/F-yhdisteet ovat kertyneet kaloihin melko vähän verrattuna sedimentissä todettuihin pitoisuuksiin. Kaloissa on todettu pilaantuneimman sedimentin alueella noin 70 % suurempia PCDD/F pitoisuuksia kuin tausta-alueella. Kalojen PCDD/F-yhdisteiden kirjo poikkesi selvästi sedimentin kirjosta heijastaen eroja yksittäisten yhdisteiden kertymistapumuksissa.

Kymijoen veden pinta vaihtelee vain vähän ja sedimentin leviäminen ranta-alueille ei ole yleistä. Tutkittujen uimarantojen pohjien PCDD/F-pitoisuuksissa on ollut suuria eroja samojen jokiosuuksien sisälläkin. Suurin pitoisuus 5420 pg/g on määritetty epäviralliselta uimarannalta Koriolla.

Elohopean pitoisuus sedimentin pintakerroksessa on kohonnut taustaan nähden koko Kuusankosken alapuolisella jokialueella. Sedimentin huokosvedessä elohopean pitoisuus on kuitenkin ollut suurimmillaan pilaantuneen alueen yläpuolisella jokiosuudella, joten pilaantuneessa sedimentissä on ilmeisesti aineita, jotka sitovat elohopeaa liukenemattomaan muotoon. Jokiosuudella Kuusankoski – Keltti elohopean pitoisuus on keskimäärin 5,7 mg/kg-ka ja pitoisuus laskee melko nopeasti alajuoksulle päin. Joki-veden elohopeasta keskimäärin vajaa 30 % on ollut veteen liuenneena. Metyylieloho-

pean osuus kokonaiselohopeasta on vaihdellut paljon eikä selvää trendiä ollut havaittavissa. Pienimmillään metyylielohopean osuus on voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien alueella. Kalojen elohopeapitoisuus on pilaantuneen sedimentin alueella keskimäärin noin kolminkertainen Voikkaan yläpuolisiin alueisiin nähden. Kalojen keskimääräinen elohopeapitoisuus lisääntyy Voikkaalta alavirtaan tasaisesti ja on suurimmillaan Myllykosken alapuolella. Tammijärven kalojen elohopeapitoisuuksien keskiarvoksi laskettiin 0,69 mg/kg-tp ja keskiarvon 95 % luottamusvälin ylärajaksi 0,76 mg/kg-tp. Kalojen elohopeapitoisuus näyttää olevan Hurukselaa lukuun ottamatta laskussa. Hurukselassa hauen keskimääräiseksi elohopeapitoisuudeksi on vuonna 2010 määritetty 0,87 mg/kg-tp.

PCDD/F-aineista aiheutuvien terveyshaittojen todennäköisyys on riskinarvion mukaan melko pieni, mutta eniten altistuvilla henkilöillä ainakin teoreettisesti mahdollinen. Vastaavanlaisia tuloksia on saatu väestötutkimuksillakin. Riskinarvion laskelmien mukaan jokivarressa asuvien ja runsaasti Kymijoen pilaantuneimmilta alueilta pyydystettyä kalaa syövien nuorten naisten PCDD/F-yhdisteiden ja niiden kaltaisten PCB-aineiden saanti ylittää WHO:n määrittämän siedettävän saannin ylärajan 4 pg TEQ/kg/d noin 6 % todennäköisyydellä. Suomalaisten nuorten naisten kalaravinnon käyttö on keskimäärin vähäisempää kuin tässä riskinarviossa lähtökohtana käytetty kalaravinnon syönti. Alueelliset erot ovat kuitenkin suuria ja laskelma tehtiin varovaisuusperiaatetta noudattaen. Yleensä kalaravinnosta suurin osa koostuu viljellyistä kaloista ja ulkomailta tuoduista kaloista, joissa dioksiinipitoisuudet ovat pienempiä kuin Kymijoen pilaantuneen sedimentin alueen kaloissa. Tavanomaisella kalaravinnon käytön jakaumalla Kymijoen varren asukkaiden PCDD/F-yhdisteille altistuminen jää tyypilliselle keskieuropalaiselle tasolle (viite?).

Altistumista laskettiin nuorten naisten mukaan, sillä terveyshaittojen riskin arviointikohteena olivat ensisijaisesti sikiön kehityshäiriöt. Dioksiinien ja furaanien kertyminen ihmiseen on hidasta tapahtuma ja siedettävän päivittäisen saannin ylitymisestä aiheutuva terveysriski on merkityksellinen vain pitkän aikavälin altistumisessa. Suurin osa Kymijokeen liittyvästä PCDD/F-saannista kertyi kalasta, mutta myös suora kosketus sedimenttiin tai pilaantuneelta alueelta pyydettyjen riistalintujen lihan syönti lisää altistumista. Elintarvikeviraston suositusten mukainen hauen ravintokäytön rajoittaminen pienentää Kymijoesta tulevaa laskennallista PCDD/F-saantia noin 20 %, mutta tausta ja PCB-aineet huomioon ottaen vaikutus kokonaisaltistumiseen jää hieman reiluun 10 %:iin.

Kymijoen sedimentistä kaloihin kertynyt elohopea muodostaa selkeän terveysriskin runsaasti joen kaloja syöville riskiryhmien henkilöille. WHO:n määrittämä siedettävän saannin raja 0,23 µg/kg/d ylittyi riskinarvion kohderyhmällä noin 60 % todennäköisyydellä. Laskelmissa ei ollut mukana vesilintujen syöntiä ja laskettu saanti voi pahimmillaan olla hieman todellista saantia pienempi. Kaloissa on todettu korkeita elohopeapitoisuuksia laajalla alueella, mikä lisää terveyshaittojen todennäköisyyttä. Lisäksi elohopealle altistuminen voi nostaa elimistön elohopeapitoisuuden haitalliselle tasolle jo noin vuoden altistumisajalla. Koska elohopean pitoisuus on hauissa suurempi kuin muissa kaloissa, elintarvikeviraston suositusten mukaisella hauen ravintokäytön rajoittamisella Kymijoesta tuleva elohopean saanti vähenee yli 50 %. Taustakin huomioon ottaen vaikutus kokonaisaltistumiseen on lähes 50 %. Hauen syöntirajoitusta noudatettaessa elohopealle altistuminen jää todennäköisesti WHO:n raja-arvoa pienemmäksi ja terveyshaitat ovat epätodennäköisiä.



Myös ekologiset riskit osoittautuivat suuremmiksi elohopean kuin dioksiinien ja furaanien suhteen. Esimerkiksi saukkojen tai muiden vesieliöitä ravintonaan käyttävien läpi vuoden jokivarressa elävien selkärangaisten eläinten elinmahdollisuuksia sedimentin haitta-aineet voivat heikentää. PCDD/F –yhdisteiden ja elohopean vaikutuksia selkärangattomille vesieliöille ei tunneta kunnolla, mikä vaikeutti riskinarviointia selkärangattomien vesieliöiden suhteen. Selkärangattomilla pohjaeläimillä, etenkin surviaissäskillä on todettu suosien epämuodostumia, joiden esiintymistiheys korreloi sedimentin elohopea- ja PCDD/F-pitoisuuksien kanssa, mikä viittaa mahdolliseen toksisuusvaikutukseen.

## 7.2 Kunnostus

Kuusankosken ja Keltin väliltä alueelta kulkeutuu alavirtaan dioksiineja ja furaaneja 249 – 304 g/a (WHO-TEQ) ja edelleen Suomenlahteen 39,6 – 67,3 g/a. Elohopeaa kulkeutuu Keltin kohdalla 12 – 47 kg/a ja edelleen Suomenlahteen 26 – 32 kg/a. Kulkeutuminen vähenee ajan myötä ja pahimmin pilaantuneiden sedimenttien dioksiineista ja furaaneista 25-50 % ja elohopeasta 20-40 % kulkeutuu alavirtaan 30 vuoden kuluessa. Pitkällä aikavälillä dioksiinien ja furaanien sekä elohopean pitoisuudet Kuusankosken alapuolisen Kymijoen sedimentissä tasoittuvat vähitellen, mutta muutokset ovat hitaita eikä sedimentin haitta-aineiden muodostamisessa riskeissä tapahdu suuria muutoksia lähivuosina – vuosikymmeninä. Ilman muualta tulevaa kuormitusta dioksiinien ja furaanien kokonaismäärä todennäköisesti vähenee hitaasti Suomenlahden sedimentissä Kymijoen suistoalueella ja joka tapauksessa molempien haitta-aineiden pitoisuudet sedimentin pintakerroksessa pienenevät vähitellen.

Kymijoen kunnostamista on suunniteltu poistamalla voimakkaimmin pilaantuneet sedimentit Kuusaansaren ja Keltin väliltä. Kunnostusvaihtoehtoina ovat

- 1a) Sedimenttien imuruoppaus ja stabilointi vanhojen savikuoppien alueelle.
- 1b) Voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien alueelle rakennetaan ponttiseinäinen työallas, johon ulkopuoliset pilaantuneet sedimentit imuruopataan. Sedimentit stabiloidaan ja eristetään paikalleen joen reunaan.
- 2a) Voimakkaimmin pilaantuneiden sedimenttien alueelle rakennetaan ponttiseinäinen työallas, jonka sisältä sedimentit poistetaan kauharuoppauksella ja kuljetetaan käsiteltäviksi. Työaltaan ulkopuolelta pilaantuneet sedimentit imuruopataan altaaseen ja edelleen pois kuljetettaviksi. Sedimentit käsitellään termisesti.
- 2b) Kuten 2a, mutta sedimentit sijoitetaan erityiskaatopaikalle.

Imuruoppauksesta aiheutuva Kymijoen veden kiintoainepitoisuuden lisäys on ruoppauksen aikana ruoppausalueen lähellä alavirrassa karkaavan kiintoaineen määrän (2 – 10 %) mukaan 0,8 – 4,2 mg/l. Kiintoaine ei kuitenkaan sekoitu tasaisesti veteen, vaan paikoin on keskimääräistä suurempia ja pienempiä pitoisuuksia ja karkea kiintoaine laskeutuu pohjaan ruoppausalueen läheisillä sedimentaatioalueilla. Koska ruoppaus ei ole jatkuvaa, vuorokausikeskiarvona laskettu kiintoaineen lisäys on pienempi. Ruoppauksen aikana dioksiinien ja furaanien pitoisuus nousee joen vedessä 10 – 20-kertaiseksi nykytilanteeseen verrattuna. Elohopean päästön määrään vaikuttaa oleellisesti imuruoppauksen palautusveden käsittelyn taso. Jos jäännöspitoisuus on palautusvedestä noin 4 µg/l, elohopean pitoisuus joessa nousee ruoppauksen aikana 2 - 10 -kertaiseksi nykytilanteen keskimääräiseen pitoisuuteen verrattuna. Koska ruoppaus ei

ole jatkuvaa, keskimääräinen pitoisuuksien nousu jää huomattavasti pienemmäksi ol-  
len vuositasolla samaa suuruusluokkaa kuin joessa nykyisin esiintyvät pitoisuudet.

Ruoppauksen aikana veteen leviävät dioksiinit ja furaanit voivat aiheuttaa akuuttia  
haittaa kalojen nuoruusasteille, jos kiintoainepäästö on yli 2 % ruopattavasta massasta.  
Jos ruoppaus keskeytyy esimerkiksi yön ajaksi, haittavaikutusten todennäköisyys pie-  
nenee ja haitat ovat epätodennäköisiä vielä noin 5 % kiintoainepäästöllä. Ruoppauk-  
sen aikana vapautuvasta elohopeasta ei aiheudu akuuttia haittaa vesieliöille.

Ruoppauksen aikaiseksi teoreettiseksi PCDD/F-pitoisuuslisäykseksi jokiosuuden 2 ka-  
loissa laskettiin vuositasolla 0,7- 1,7 pg/g WHO-TEQ ja nykyinen pitoisuuskin 1,4  
pg/g huomioon ottaen PCDD/F-pitoisuus jää vuositasolle laskettuna alle ravintokäytön  
pitoisuusrajan 4 pg/g. Elohopean pitoisuus hauessa nousee Myllykosken alapuolella  
todennäköisesti enimmillään vajaan milligramman kilolle eli nykyinen pitoisuus mu-  
kaan lukien noin tasolle 1,5 mg/kg. Kunnostusvaihtoehdoissa 1b, 2a ja 2b elohopeapi-  
toisuus kaloissa nousisi kiintoainepäästön ja palautusveden elohopeapitoisuuden mu-  
kaan 0,1 – 0,5 mg/kg eli nykyinen pitoisuus mukaan lukien noin tasolle 0,9 – 1,3  
mg/kg.

Ruoppauksen seurauksena eniten altistuvan kohderyhmän dioksiinien ja furaanien  
saanti kasvaisi ilman kalastus- tai käyttörajoituksia noin 60 % nykytilanteesta. Altis-  
tuminen jäisi kuitenkin kunnostusvuodenkin aikana siedettäväksi. Elohopea muodos-  
taa Kymijoen petokaloja runsaasti syöville nykyiselläänkin terveysriskin ja kunnostus-  
toimenpiteiden aiheuttama lisääntymisen kasvattaa terveyshaittojen riskiä lyhyellä  
aikavälillä. EVIRA:n laatimia kalojen ravintokäyttöä koskevia suosituksia noudatetta-  
essa siedettävän altistumisen ylittyminen on epätodennäköistä vaihtoehtojen 1b, 2a ja  
2b tilanteissa. Vaihtoehdon 1a tilanteessa siedettävän saannin ylittyminen näyttää to-  
dennäköiseltä kalojen ravintokäytön suosituksia noudatettaessakin, jos elohopean liu-  
koisuus ja metyloituminen ei jää erityisen vähäiseksi.

Kaikissa kunnostusvaihtoehdoissa ruopattavilla alueilla elävä pohjaeliöstö tuhoutuu  
suurimmaksi osaksi, mutta palautuu vähitellen todennäköisesti nykytilannetta run-  
saammaksi. Kunnostustoimenpiteiden aiheuttama lisä-altistuminen kasvattaa vesieliöi-  
tä ravintonaan käyttäviin selkärangkaisiin eläimiin kohdistuvia riskejä lyhyellä aikavä-  
lillä. Riski kasvaa eniten vaihtoehdon 1a tilanteessa. Pitkällä aikavälillä kunnostus-  
vaihtoehdoilla 1b, 2a ja 2b saavutetaan käytännöllisesti katsoen yhtä suuri ekologisia  
riskejä vähentävä vaikutus. Vaihtoehtoon 1b liittyy kuitenkin pitkällä aikavälillä esiin-  
tyvän rakenneaurion ja sitä kautta jonkinasteisen suoraan Kymijokeen kohdistuvan  
haitta-ainepäästön riski. Koska elohopeaa esiintyy Kymijoen laajalla alueella ja elo-  
hopean viipymä ravintoverkoissa on pitkä, kunnostuksella saavutettavat hyödyt alka-  
vat toteutua pääosin vasta usean vuoden kuluttua kunnostuksen päättymisestä.

Ruoppauksesta aiheutuvan päästön seurauksena Tammijärven sekä muiden alapuolis-  
ten laskeutumisaltaiden pintasedimenttien PCDD/F-pitoisuudet nousisivat ruoppauk-  
sen jälkeen merkittävästi, jos ruoppauksessa karkaavan sedimentin määrä olisi 10 %  
ruopatusta sedimentistä. Jos ruoppauksessa karkaava osuus olisi 1 %, vaikutukset ala-  
puolisilla sedimentaatioalueilla jäisivät vähäisiksi. Suunnitellun kunnostuksen jälkeen  
ruoppauksesta tulleen PCDD/F kuormituksen kompensointi vaatii aikaa neljästä kuu-  
kaudesta (kunnostusvaihtoehdot 1b, 2a ja 2b; 2 % kiintoainepäästö) neljään vuoteen  
(1a; 10 % päästöosuus). Vastaavasti ruoppauksesta aiheutuva elohopean lisäkuormitus

tulisi parhaimmillaan kompensoitua vajaassa puolessa vuodessa kunnostusvaihtoehdoissa 1b, 2a ja 2b. Suurella karkaavan sedimentin osuudella (10 %) ja heikolla vedenkäsittelyn tehokkuudella laskettuna ruoppauksen aiheuttaman elohopeakuormituksen kompensointiin kuluisi vaihtoehdossa 1a yli kymmenen vuotta.

Pitkällä aikavälillä kunnostusvaihtoehdoilla 1b, 2a ja 2b saavutetaan käytännöllisesti katsoen yhtä suuri riskiä vähentävä vaikutus. Vaihtoehtoon 1b liittyy kuitenkin pitkällä aikavälillä esiintyvän rakenneaurion ja sitä kautta jonkinasteisen suoraan Kymijokeen kohdistuvan haitta-ainepäästön riski.

Riskinarvion tarkkuutta voitaisiin lisätä lisätutkimuksilla, joista keskeisimpiä ovat täydentävät tiedot elohopean pitoisuuksista ympäristössä ja ihmisissä. Kunnostusvaihtoehtojen riskien tarkentamiseksi tarvittaisiin tutkimustietoa elohopean liukenemisestä veteen sekoittuneesta sedimentistä sekä elohopean poistosta ruoppauksen palautusvedestä.

## KIRJALLISUUSVIITTEET

- Alaluusua, S., Lukinmaa, P-L., Torppa, J., Tuomisto, J. & Vartiainen, T. 1999. Developing teeth as biomarker of dioxin exposure. *Lancet* 353 (9148): 206-208.
- Alfthan, G. 1995. Kalan suurkuluttajien altistuminen kalan elohopealle Suomessa vuonna 1994. Helsinki. Kansanterveyslaitoksen julkaisuja, KTL B9/1995.30 s.
- Baars, A.J. Theelen, R., Janssen, P., Hesse, J., van Apeldoorn, Meijerink, M., Verdam, L. & Zeilmaker, M. 2001. Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM report 711701025.
- Bechtel Jacobs Company LLC 1998. Biota Sediment Accumulation Factors for Invertebrates: Review and Recommendations for the Oak Ridge Reservation. BJC/OR-112. Oak Ridge National Laboratory.
- Beckvar, N., Field, J., Salazar, S. & Hoff, R. 1996. Contaminants in Aquatic Habitats at Hazardous Waste Sites: Mercury. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 100. Seattle: Hazardous Materials Response and Assessment Division, National Oceanic and Atmospheric Administration.
- Boening, D.W. 1999. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* 40: 1335-1351.
- Branson, D.R., Takahashi, I.T., Parker, W.M. & Blau, G.E. 1985. Bioconcentration kinetics of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in rainbow trout. *Environmental Toxicology and Chemistry* 4: 779-788
- Brunstrom, B., Lund, B-O., Bergman, A., Asplund, L., Athanassiadis, I., Athanassiadou, M., Jensen, S. & Orberg, J. 2001. Reproductive toxicity in mink (*Mustella vison*) chronically exposed to environmentally relevant polychlorinated biphenyl concentrations. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20:2318-2327.
- Campbell, C., Teschke, K., Bert, J., Quintana, P. & Hertzman, C. 1996. Pharmacokinetic model of dioxin and furan levels in adipose tissue from sawmill work involving chlorophenolate fungicides. *Chemosphere* 33: 2373 – 2381.
- Chen, J., Quan, X., Yazhi, Z., Yan, Y. & Yang, F. 2001. Quantitative structure-property relationship studies on n-octanol/water partitioning coefficients of PCDD/Fs. *Chemosphere* 44: 1369 – 1374.
- Chiao, L., Currie, R., McKone, T. 1994. Intermedia transfer factors for contaminants found at hazardous waste sites. 2,3,7,8 –Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD). Risk Science Program (RSP). Department of toxicology. University of California. 30 s.
- Clarke, J., McFarland, V., Lutz, C., Jones, R. & Pickard, S. 2004. Analysis of uncertainty in estimating dioxin bioaccumulation potential in sediment –exposed benthos. DOER Technical Notes Collection (ERDC TN-DOER-R5). U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS:
- Crump, K., Canady, R. & Kogevinas, M. 2003. Meta-analysis of Dioxin Cancer Dose Response for Three Occupational Cohorts. *Environmental Health Perspectives* 111(5): 681-687.
- Davies, M. 1999. Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data. Task 7 – Ecotoxicology. European Commission DG Environment. UK Department of the Environment, Transport and the Regions (DETR). AEAT/EEQC/0016.7.

- Dung, M. & O'Keefe, P. 1992. Comparative Rates of Photolysis of Polychlorinated Dibenzofurans in Organic Solvents and in Aqueous Solutions. *Organohalogen Compounds* 8: 233 - 236.
- Eisler, R. 1986. Dioxin hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish and Wildlife Service, Biological Report 85 (1.8), Contaminant Hazard Reviews No. 8, 26 pp.
- Elintarvikevirasto 2004. Kalan syöntisuositukset. Elintarvikeviraston tiedote 28.04.2004. <http://www.elintarvikevirasto.fi/kuluttajalle/index.html?page=4017>.
- Endicott, D. & Cook, P. 1994. Modelling the Partitioning and Bioaccumulation of TCDD and Other Hydrophobic Organic Chemicals in Lake Ontario. *Chemosphere* 28:75-87.
- EPA1989. Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I -- Human Health Evaluation Manual, Part A. EPA/540/1-89/002.
- EPA 1995. Integrated Risk Information System. Mercuric chloride (HgCl<sub>2</sub>) (CASRN 7487-94-7). <http://www.epa.gov/iris/>
- EPA 1998. Ambient Water Quality Criteria Derivation Methodology. Human Health. Technical Support Document, EPA/822/B-98/005. Office of Science and Technology, Washington, DC 20460.
- EPA 2001. Mercury Update: Impact on Fish Advisories. Fact Sheet. EPA -823-F-01-011. Office of Water 4305.
- EPA 2004. Dioxin: Scientific Highlights from the NAS Review Draft of EPA's Dioxin Reassessment. Information Sheet 2. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. Washington, DC. Luettavana: <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=87843>.
- EVIRA 2005. Dioksiinien ja dioksiinien kaltaisten PCB:iden saanti elintarvikkeista 2005. [http://www.evira.fi/portal/fi/evira/asiakokonaisuudet/vierasaineet/tutkimukset\\_ja\\_projektit/dioksiinin\\_saanti/](http://www.evira.fi/portal/fi/evira/asiakokonaisuudet/vierasaineet/tutkimukset_ja_projektit/dioksiinin_saanti/)
- Finravinto-tutkimuksen työryhmä. 1998. Finravinto 1997 -tutkimus. The 1997 Dietary Survey of Finnish Adults. Kansanterveyslaitoksen julkaisuja B8/1998.
- Friesen, K., Loewen, M. & Foga, M. 1993. Environmental aquatic photodegradation of chlorinated dibenzofurans and their photoproducts. *Organohalogen Compounds* 12: 137 – 137.
- Geyer, H., Schramm, K.-W., Feicht, E., Beheci, A., Steinberg, C., Brüggeman, R., Poiger, H., Henkelmann, B. & Kettrup, A. 2002. Half-lives of tetra-, penta-, hexa-, hepta- and octachlorodibenzo-p-dioxin in rats, monkeys and humans – a critical review. *Chemosphere* 48: 631 – 644.
- Govers, H. & Kropp, H. 1998. Partition Constants of Chlorinated Dibenzofurans and Dibenzo-p-dioxins. *Chemosphere* 37:2139-2152.
- Harrad, S. & Smith, D. 1997. Evaluation of a Terrestrial Food Chain Model for Estimating Foodstuff Concentrations of PCDD/Fs. *Chemosphere* 34: 1723-1737.
- Havelková, M., Dušek, L., Némethová, D., Poleszczuk, G. & Svobodová, Z. 2008. Comparison of Mercury Distribution Between Liver and Muscle – A Biomonitoring of Fish from Lightly and Heavily Contaminated Localities. *Sensors* 2008: 4095-4109.

- Holmes, M., Hart, A. & Rose, M. 2003. Accounting for TEF Uncertainty in Dioxin Exposure Assessments. *Organohalogen Compounds* 60 – 65. Dioxin 2003 Boston, MA.
- Hulster, A., Muller, J. & Marschner, H. 1994. Soil-Plant Transfer of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans to Vegetables of the Cucumber Family (Cucurbitaceae). *Environ. Sci. Technol.* 28: 1110-1115.
- Hölttä, P., Kiviranta, H., Leppäniemi, A., Vartiainen, T., Lukinmaa, P-L. & Alaluusua, S. 2001. Developmental Dental Defects in Children Who Reside by a River Polluted by Dioxins and Furans. *Archives of Environmental Health* 56(6): 522 - 528.
- IARC 1997. IARC monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 69. Polychlorinated Dibenzo-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans.
- Isosaari, P. 2004. Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran Contamination of Sediments and Photochemical Decontamination of Soils. PhD Thesis. Publications of the National Public Health Institute A11/2004. 95 pp + app.
- Isosaari, P., Hallikainen, A., Kiviranta, H., Vuorinen, P.J., Parmanne, R., Koistinen, J. & Vartiainen, T. 2006. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, naphthalenes and polybrominated diphenyl ethers in the edible fish caught from the Baltic Sea and lakes in Finland. *Environmental Pollution* 141: 213 -225.
- JECFA 2003. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Sixty-first meeting, Rome, 10-19 June 2003 Summary and Conclusions. JECFA/61/SC.
- Kaakkois-Suomen ympäristökeskus 2002. Elohopea yhä ongelmana Kymijoen ja Hiihtolanjoen kaloissa. Kaakkois-Suomen ympäristökeskuksen tiedote nro 9 / 5.4.2002.
- Kannan, K., Kajiwara, N., Watanabe, M., Nakata, H., Thomas, N., Stephenson, M., Jessup, D. & Tanabe, S. 2004. Profiles of Polychlorinated Biphenyl Congeners, Organochlorine Pesticides, and Butyltins in Southern Sea Otters and Their Prey. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23: 49–56.
- Karickhoff, S. 1981. Semi-Empirical Estimation of Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Soils. *Chemosphere* 10: 833-846.
- Karvonen, T., Hepojoki, A., Nurminen, J., Verta, M., Salo, S. ja Malve, O. 2005. Matemaattisen mallin käyttö Kymijoen dioksiineilla ja furaaneilla sekä elohopealla saastuneiden pohjasedimenttien kunnostusvaihtoehtojen arvioinnissa. Luonnos 15.3.2005.
- Kiiski, A., Hämäläinen, H., Salo, S., Verta, M. and Kukkonen, J. 2004. Changes in benthic invertebrate assemblages and incidence of larval deformities in response to industrial pollution in River Kymijoki, Finland. Fifth Nordic Benthological meeting. Laerdal, Norway. Abstract book p. 51.
- Kiiski, A., Hämäläinen, H., Honkanen, J., Nyblom, J., Salo, S., Verta, M. & Kukkonen, J. 2005 a: Ecological risk assessment of contaminated river sediments by the incidence on morphological deformities in chironomid (*Chironomus* spp.) larvae. (käsikirjoitus)
- Kiiski, A., Hämäläinen, H., Alho, J., Kolehmainen, O., Salo, S. & Verta, M. 2005 b: A paleolimnological analysis of changes in incidence of midge (*Chironomus* spp.) larval deformities in response to industrial pollution. (käsikirjoitus)

- Kiviranta, H., Hallikainen, A., Ovaskainen, M.-L., Kumpulainen, J. & Vartiainen, T. 2001. Dietary intakes of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in Finland. *Food Additives and Contaminants* 18(11): 945 – 953.
- Kiviranta, H., Vartiainen, T., Verta, M., Tuomisto, J.T. & Tuomisto, J. 2002. Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls in Fishermen in Finland. *Environmental Health Perspectives* 110 (4):355-361.
- Koistinen, J. 2000. Polychlorinated Diphenyl Ethers (PCDE). In: Paasivirta, J. ed. *The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 3 Series: Anthropogenic Compounds. Vol. 3K: New Types of Persistent Halogenated Compounds.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN: 3-540-65338-6.
- Koistinen, J., Paasivirta, J., Suonperä, M. & Hyvärinen, H. 1995. Contamination of Pike and Sediment from the Kymijoki River by PCDEs, PCDDs and PCDFs: Contents and Patterns Compared to Pike and Sediment from the Bothnian Bay and Seals from Lake Saimaa. *Environ. Sci. Technol.* 29: 2541 – 2547.
- Korhonen, M., Verta, M., Lehtoranta, J., Kiviranta, H. & Vartiainen, T. 2001. Concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in fish downstream from a KY-5 manufacturing. *Chemosphere* 43: 587 – 593.
- Kuehl, D., Cook, P., Batterman, A., Lothenbach, D & Butterworth, B. 1987. Bioavailability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from contaminated Wisconsin sediment to carp. *Chemosphere* 16 (4): 667-679.
- Kurz, J. & Ballschmiter, K. 1999. Vapour pressures, aqueous solubilities, Henry's law constants, partition coefficients between gas/water ( $K_{gw}$ ), n-octanol/water ( $K_{ow}$ ) and gas/n-octanol ( $K_{go}$ ) of 106 polychlorinated diphenyl ethers (PCDE). *Chemosphere* 38: 573 – 586.
- Laatikainen, T., Tapanainen, H., Alftan, G., Salminen, I., Sundvall, J., Leiviskä, J., Harald, K., Jousilahti, P., Salomaa, V. & Vartiainen, E: 2003. *Finriski 2002. Kansanterveyslaitoksen julkaisuja B7/2003.*
- Lahti-Koski, M. & Kilkkinen, A. 2001. *Ravitsemuskertomus 2000. Kansanterveyslaitoksen julkaisuja B1/2001.*
- Leeuwen van, R., Feeley, M., Schrenk, D., Larsen, J., Farland, W. & Younes, M. 2000. Dioxins: WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited. *Chemosphere* 40:1095-1101.
- Liem, A. & Theelen, R. 1997. Dioxins: Chemical analysis, exposure and risk assessment. RIVM. The Netherlands. Ref. Yoshida, K. & Nakanishi, J. 2003.
- Lohman, R., Nelson, E., Eisenreich, S. & Jones, K. 2000. Evidence for Dynamic Air-Water Exchange of PCDD/Fs: A Study in the Raritan Bay/Hudson River Estuary. *Environ. Sci. Technol.* 34: 3086-3093.
- Loonen, H., Parsons, J. & Govers, H. 1994. Effect of sediment on the bioaccumulation of a complex mixture of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by fish. *Chemosphere* 28: 1433 - 1446.
- Lyytikäinen, M. 2004: Transport, bioavailability and effects of Ky-5 and CCA wood preservative components in aquatic environments. PhD thesis. Joensuun yliopiston julkaisuja no: 26.

- Lyytikäinen, M., Hirva, P., Minkkinen, P., Hämäläinen, H., Rantalainen, A.-L., Mikkelsen, P., Paasivirta, J. & Kukkonen, J. 2003. Bioavailability of Sediment – Associated PCDD/Fs and PCDEs: Relative Importance of Contaminant and Sediment Characteristics and Biological Factors. *Environ. Sci. Technol.* 37:3926-3934.
- Mackay, D., Shiu, W. & Ma, K. 1992. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans. Lewish Publishers. Chelsea MI.
- Mackie, D., Liu, J., Loh, Y-S & Thomas, V. 2003. No Evidence of Dioxin Cancer Threshold. *Environmental Health Perspectives* 111(9): 1145-1147.
- McCarty, L.S. & Mackay, D. 1993. Enhancing ecotoxicological modelling and assessment. *Environ. Sci. Technol.* 27( 9): 1719 – 1728.
- Muir, D.C.G., Yarechewski, A.L. , Knoll, A. & Webster, G.R.B. 1986. Bioconcentration and disposition of 1,3,6,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and octachlorodibenzo-p-dioxin by rainbow trout and fathead minnows. *Environmental Toxicology and Chemistry*5: 261-272.
- Muller, J., Hulster, A., Pöpke, O., Ball, M. & Marchsner, H. 1993. Transfer Pathways of PCDD/PCDF to Fruits. *Chemosphere* 27: 195-201.
- Mustaniemi, A., Hallikainen, A. & Witick, A. 1994. Elohopean saanti kalasta ja muusta ravinnosta. Helsinki. Elintarvikeviraston tutkimuksia 13/1994. 16 s. ja liitteet.
- Männistö, S., Ovaskainen, M-L. & Valsta, L. ( toim.) 2003. Finravinto 2002 - tutkimus. The National FINDIET 2002 Study. Kansanterveyslaitoksen julkaisuja B3/2003. Kansanterveyslaitos, Ravitsemusyksikkö. Helsinki. Luettavana [http://www.ktl.fi/portal/suomi/osastot/epidemiologia\\_ja\\_terveyden\\_edistaminen/yksikot/ravitsemusyksikko/julkaisut/finravinto\\_2002\\_-tutkimuksen\\_raportti/](http://www.ktl.fi/portal/suomi/osastot/epidemiologia_ja_terveyden_edistaminen/yksikot/ravitsemusyksikko/julkaisut/finravinto_2002_-tutkimuksen_raportti/)
- Niemi, A. 1998. Kalastajat, saaliit ja kalan käyttö Kymijoella ja sen edustan merialueella. KYPRO -projekti. Kymen TE -keskus, kalatalousyksikkö. Kouvola.
- Otte, P., Lijzen, J., Otte, J., Swartjes, F. & Versluijs, C. 2001. Evaluation and revision of the CSOIL parameter set. RIVM report 711701021.
- Pohl, H., DeRosa, C. & Holler, J. 1995. Public health assessment for dioxins exposure from soil. *Chemosphere* 31(1): 2437 – 2454.
- Porvari, P. & Verta, M. 1993: Elohopea ympäristössä ja tekoaltaissa -kirjallisuuskatsaus ja arvio Vuoksen tekoaltaan hauen elohopeapitoisuuden kehittymisestä. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja - sarja A 162.
- RAIS 2009. Risk Assessment Information System. Chemical-Specific Factors. <http://risk.lsd.ornl.gov/index.shtml>.
- Ramboll Finland Oy 2007. Kaakkois-Suomen ympäristökeskus. Kymijoen pilaantuneet sedimentit. Kunnostuksen yleissuunnitelma, 82116159, 1.6.2007.
- Ramboll Finland Oy 2009. Kaakkois-Suomen ympäristökeskus. Kunnostusvaihtoehdot. Kuusaansaari Keltti, 82122408, 24.4.2009.
- Rordorf, B. 1989. Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-five dibenzofurans by a vapor pressure correlation method. *Chemosphere* 18: 783 – 788.



- Rose, M., Thorpe, S., Kelly, M., Harrison, N. & Startin, J. 2001. Changes of concentration of five PCDD/F congeners after cooking beef from treated cattle. *Chemosphere* 43: 861 – 868.
- Ruby, M.V., Fehling, K. A., Paustenbach, D.J., Landenberger, B.D., & Holsapple, M.P. 2002. Oral Bioaccessibility of Dioxins/Furans at Low Concentrations (50 – 350 ppt Toxicity Equivalent) In Soil. *Environ. Sci. Technol.* 36: 4905 – 4911.
- Salo, S. 2004. Simo Salo. Suomen ympäristökeskus. Henkilökohtainen tiedonanto.
- Salo, S., Verta, M. & Korhonen, M. 2008. Kymijoen dioksiinien ja elohopean seurannan järjestäminen. Suomen ympäristökeskus, 11.01.2008.
- Sample, B. E., and Suter, G. W. 1999. Ecological risk assessment in a large river reservoir: 4. Piscivorous wildlife. *Environ. Toxicol. Chem.* 18(4): 610 - 620.
- Schroeder, P., Cheryl, L., Zappi, P. & Aziz, N. 1994. The Hydrologic Evaluation of Landfill Performance (HELP) Model: Engineering Documentation for Version 3. EPA/600/R-94/168b. Risk Reduction Engineering Laboratory –Cincinnati, OH
- Shiu, W-Y., Doucette, W., Gobas, F., Andren, A. & Mackay, D. 1988. Physical-Chemical Properties of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins. *Environ. Sci. Technol.* 22: 651-658.
- Sinkkonen, S. & Paasivirta, J. 2000. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modelling. *Chemosphere* 40: 943-949.
- Sormunen, A. Koistinen J. Leppänen M. and Kukkonen J., 2008. Desorption of sediment-associated polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, diphenyl ethers and hydroxy-diphenyl ethers from contaminated sediment. *Chemosphere* 72:1- 7.
- Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriö 2000: Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 461/2000.
- Suominen, K., Sasaki, E., Puurtinen, R. & Seppälä, A. 1999. Kymijoen saastuneiden sedimenttien vaikutukset joen käytölle ja tarpeellisten ympäristönsuojelutoimenpiteiden arviointi ja suunnittelu. Loppuraportti. Alueelliset ympäristöjulkaisut 120. Kaakkois-Suomen ympäristökeskus.
- SYKE 2009. Elohopean ja metyylielohopean kulkeutuminen Kymijossa. <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=11617&lan=fi>. Päivitys 18.12.2009.
- SYKE 2004: Kymijoen tutkimusraporttiluonnos 01.12.2004.
- Traas, T.P., Luttkik, R., Klepper, O., Beurskens, J., Smit, M., Leonards, P., van Hattum, A. & Aldenberg, T. 2001. Congener-specific Model for Polychlorinated Biphenyl Effects on Otter (*Lutra Lutra*) and Associated Sediment Quality Criteria. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20(1): 205 – 212.
- Trapp, S. & Matthies, M. 1997. Modelling Volatilization of PCDD/F from Soil and Uptake into Vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 31: 71-74.
- Trapp, S. & Matthies, M. 1998. *Chemodynamics and Environmental Modelling. An Introduction.* ISBN 3-540-63096-1. Springer-Verlag. 285 s.
- Trudel, M. & Rasmussen, J. 1997. Modeling the Elimination of Mercury by Fish. *Environ. Sci. Technol.* 31: 1716-1722.

- Tuomisto, J. 2002: Dioksiinit ja muut riskinarvioinnin kannalta ongelmalliset kemikaalit. *Ympäristö ja Terveys-lehti*. Supplementtinumero: Ympäristöterveys 2002. pp. 39 - 50.
- Tuomisto, J. 2004: Jouko Tuomisto. Kansanterveyslaitos. Henkilökohtainen tiedonanto.
- Tuomisto, J.T., Pekkanen, J., Kiviranta, H., Tukiainen, E., Vartiainen, T. & Tuomisto, J. 2004: Soft-tissue sarcoma and dioxin: A case-control study. *International Journal of Cancer* 108: 893 – 900.
- Valsta, L. 2005. Liisa Valsta, erikoistutkija, dos., ETT . Kansanterveyslaitos, ravitsemusyksikkö. Henkilökohtainen tiedonanto.
- Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A. T. C., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J. P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S. W., Kubiak, T., Larsen, J. C., van Leeuwen, F. X. R., Liem, A. K. D., Nolt, C., Peterson, R. E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Wærn, F. & Zacharewski, T. 1998. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives* **106**: 775-792.
- Vartiainen, T., Lampi, P., Tolonen, K. & Tuomisto, J. 1995. Polychlorodibenzo-p-Dioxin and Polychlorodibenzo-p-Furan Concentrations in Lake Sediments and Fish After a Ground Water Pollution with Chlorophenols. *Chemosphere* 30: 1439-1451.
- Verbruggen, E., Posthumus, R. & van Wezel, A. 2001. Ecotoxicological Serious Risk Concentrations for soil, sediment and (ground) water: updated proposals for first series of compounds. RIVM report 711701 020.
- Verkasalo, P., Kokki, E., Pukkala, E., Vartiainen, T., Kiviranta, H., Penttinen, A. & Pekkanen, J. 2004. Cancer Risk Near a Polluted River in Finland. *Environmental Health Perspectives* 112: 1026-1031.
- Verta, M. 2004. Matti Verta. Suomen ympäristökeskus. Henkilökohtainen tiedonanto.
- Verta, M., Matilainen, T., Porvari, P., Niemi, M., Uusi-Rauva, A. & Bloom, N. 1994. Methylmercury sources in boreal lake ecosystems. In: Watras, C.J. & Huckabee, J.W. (toim.). *Mercury Pollution, Integration and Synthesis*. Lewis Publishers: 119 - 138.
- Verta, M., Ahtiainen, J., Hämäläinen, H., Jussila, H., Järvinen, O., Kiviranta, H., Korhonen, M., Kukkonen, J., Lehtoranta, J., Lyytikäinen, M., Malve, O., Mikkelsen, P., Moisio, V., Niemi, A., Paasivirta, J., Palm, H., Porvari, P., Rantalainen, A-L., Salo, S., Vartiainen, T. & Vuori, K-M. 1999. Organoklooriyhdisteet ja raskasmetallit Kymijoen sedimentissä: esiintyminen, kulkeutuminen, vaikutukset ja terveysriskit. *Suomen Ympäristö* 334.
- Verta, M., Salo, S., Malve, O., & Kiviranta, H. 2003. Continued Transport of PCDD/F Contaminated Sediments from River Kymijoki to the Gulf of Finland, the Baltic Sea. *Organohalogen Compounds* 60 – 65. Dioxin 2003 Boston, MA.
- Verta, M., Salo, S., Malve, O., Karvonen, T., Hepojoki, A. & Nurminen, J. 2004. Matemaattisen mallin käyttö Kymijoen dioksiineilla ja furaaneilla sekä elohopealla saastuneiden pohjasedimenttien kunnostusvaihtoehtojen arvioinnissa. Raporttiluonnos 03.12.2004.
- Verta, M., Salo, S., Malve, O., Korhonen, M., Assmuth, T., Kiviranta, H., Koistinen, J., Ruokojärvi, P., Isosaari, P., Bergqvist, P-A., Tysklind, M., Cato, I., Vikelsøe, J. &

- Larsen, M. 2007. Dioxin concentrations in sediments of the Baltic Sea – A survey of existing data. *Chemosphere* 67: 1762–1775.
- Vesivalo, J. Salo, S., Mykkänen, E., Aunola, T., Hietapakka, U., Malve, O. & Verta, M. 2002. Kymijoen pilaantuneiden sedimenttien koeruoppaus Myllykoskella 2002. Alueelliset ympäristöjulkaisut 286. Kaakkois-Suomen ympäristökeskus.
- VnA 1994. Valtioneuvoston päätös juomaveden valmistamiseen tarkoitettujen pintaveden laatuvaatimuksista ja tarkkailusta. Valtioneuvoston asetukset 366/1994.
- West, C., Ankley, G., Nichols, J., Elonen, G. & Nessa, D. 1997. Toxicity and Bioaccumulation of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Long-term Tests with the Freshwater Benthic Invertebrates *Chironomus tentans* and *Lumbricus variegatus*. *Environ. Toxicol. Chem.* 16: 1287-1294.
- WHO 1998. WHO experts re-evaluate health risks from dioxins. Press Release WHO/45, 3 June 1998.
- WHO 1999. Air quality guidelines. World Health Organization, Geneva. Cluster of Sustainable Development and Healthy Environments (SDE).
- Vermeulen, A. 1995. Elaborating chironomid deformities as bioindicators of toxic sediment stress: the potential application of mixture toxicity concepts. *Ann. Zool. Fennici* 32: 265-285.
- Vollmuth, S., Zajc, A. & Niessner, R. 1994. Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans during the Photolysis of Pentachlorophenol-Containing Water. *Environ. Sci. Technol.* 28: 1145-1149.
- Yang, P., Chen, J., Chen, S., Yuan, X., Schramm, K.-W, & Kettrup, A. 2003. QSPR models for physicochemical properties of polychlorinated diphenyl ethers. *The Science of the Total Environment* 305: 65 – 76.
- Yoshida, K., Ikeda, S., Nakanishi, J. & Tsuzuki, N. 2001. Validation of modeling approach to evaluate congener-specific concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in air and soil near a solid waste incinerator. *Chemosphere* 45: 1209 – 1217.
- Zheng, G., Huang, W. & Lu, X. 2003. Prediction of n-oktanol/water partition coefficients for polychlorinated dibenzo-p-dioxins using a general regression neural network. *Anal. Bioanal. Chem.* 376: 680-685.
- Van den Berg, M. Birnbaum L. S. Denison M. De Vito M. Farland W. Feeley M. Fiedler H. Hakansson H. Hanberg A. Haws L. Rose M. Safe S. Schrenk D. Tohyama C. Tritscher A. Tuomisto J. Tysklind M. Walker N. & Peterson R., 2006. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicological Sciences* 93: 223–241.
- Martinez, E.A., Moore, B.C., Schaumlöffe, J. & Dasgupta, N. 2001. Induction of morphological deformities in *Chironomus tentans* exposed to zinc- and lead-spiked sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20: 2475–2481.
- Al-Shami, S., Rawi, C.S.M., Nor, S.A.M., Ahmad, A.H. & Ali, A. 2010. Morphological Deformities in *Chironomus* spp. (Diptera: Chironomidae) Larvae as a Tool for Impact Assessment of Anthropogenic and Environmental Stresses on Three Rivers in the Juru River System, Penang, Malaysia. *Environmental Entomology* 39:210-222.

Liite 1. Käsitteellinen malli kaaviona (0-vaihtoehto)

