

Iris Kallio

**SISÄVESIEN SEDIMENTTIEN
SISÄLTÄMÄ ELOHOPEA:
YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET JA
KUNNOSTUSMENETELMÄT**

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Marja Palmroth
Kesäkuu 2021

TIIVISTELMÄ

Iris Kallio : Sisävesien sedimenttien sisältämä elohopea: ympäristövaikutukset ja kunnostusmenetelmät
Mercury in inland waters: Environmental effects and remediation options
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma, Ympäristö- ja energiatekniikka
Kesäkuu 2021

Sedimentti eli järvien ja jokien pohjassa oleva kerrostumalla syntynyt maa-aines toimii useiden haitta-aineiden nieluna. Suomessa elohopeakuormitusta on kohdistunut vesistöihin ilmalaskeumasta ja erityisesti aiempina vuosikymmeninä teollisuuden jätevesistä. Osassa Suomen sisävesistöistä ja niiden pohjasedimenteistä onkin todettu kohonneita pitoisuuksia elohopeaa. Tämän työn tavoitteena on selvittää, millaisia ympäristövaikutuksia elohopealla on ja kuinka elohopealla pilaantuneita sedimenttejä voidaan kunnostaa. Lisäksi tarkastellaan, mistä lähteistä elohopeaa on päätynyt Suomen sisävesiin. Tutkimusmenetelmä on kirjallisuustutkimus.

Elohopeaa on päätynyt ympäristöön muun muassa fossiilisten polttoaineiden palamisesta syntyvien päästöjen ja niiden kaukokulkeutumisen ja laskeuman kautta. Lisäksi erityisesti kemiallisesta metsäteollisuudesta ja kloorialkaliteollisuudesta elohopeaa on päätyttyä vesistöihin jätevesien mukana. Elohopeakuormitus vesistöihin on vähentynyt vuosikymmenien aikana, mutta elohopean sitoutuessa sedimentteihin tehokkaasti voi sitä vapautua vielä vuosienkin jälkeen takaisin vesistöihin. Suomessa elohopealla pilaantuneita sedimenttejä ei ole valtakunnallisesti kartoitettu kovinkaan kattavasti.

Elohopean pysyvyyteen, kulkeutuvuuteen ja myrkyllisyyteen vaikuttaa sen esiintymismuoto. Elohopean esiintymismuodoista metyylielohopea, jota muodostuu epäorgaanisesta elohopeasta metylaatiassa, on merkittävin ympäristövaikutusten kannalta. Päätyessään eliöihin metyylielohopea kertyy ja rikastuu voimakkaasti. Kaikki vesistöissä oleva elohopea ei kuitenkaan päädy eliöihin, eli kaikki elohopea ei ole biosaatavassa muodossa. Biosaatavuuteen vaikuttaa muun muassa se, kuinka suuri osuus haitta-aineesta sitoutuu vedestä sedimentteihin. Jos elohopea on hautautunut syväälle sedimentteihin, se ei välttämättä ole kovinkaan biosaatavaa, mutta esimerkiksi ruoppaukset ja vesistöarakentaminen voivat vapauttaa elohopeaa takaisin veteen.

Metyylielohopean aiheuttamia haittavaikutuksia eläimissä ovat muun muassa häiriöt käyttäytymisessä, kasvussa ja lisääntymisessä. Myös ihmisille elohopea on hermomyrky ja voi olla erityisesti haitallinen sikiöiden ja pienten lasten kehitykselle. Elohopea voi aiheuttaa haittavaikutuksia myös muissa osissa elimistöä. Koska ihmiset saavat elohopeaa pääasiassa kalasta, on kalojen sisältämälle elohopealle asetettu EU:ssa enimmäispitoisuusrajoituksia.

Jos sedimenttien sisältämän elohopean arvioidaan muodostavan liian suuren riskin ympäristölle, voidaan sedimentti kunnostaa. Tyypillisin järvisedimenttien kunnostusmenetelmä on pilaantuneen sedimentin ruoppaus ja läjitys. Ruoppauksen haittapuolia ovat kuitenkin menetelmän kalteus ja haitta-aineiden mahdollinen vapautuminen sedimentistä vesifaasiin. Muita mahdollisia menetelmiä ovat muun muassa sedimentin peittäminen, monitoroitu luontainen puhdistuminen ja erilaiset *in situ*-menetelmät.

Avainsanat: Elohopea, sedimentti, pilaantuminen, ympäristövaikutukset, kunnostus

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO.....	1
2. ELOHOPEA SEDIMENTEISSÄ	3
2.1 Elohopean esiintymismuodot ja kiertokulku.....	3
2.2 Metyylielohopean muodostuminen	5
2.3 Biosaatavuus ja kulkeutuminen sedimenteissä	6
2.4 Myrkyllisyys ja ympäristövaikutukset	9
2.4.1 Elohopean vaikutukset luonnossa	9
2.4.2 Elohopean vaikutukset ihmisille.....	11
3. SISÄVESIEN SEDIMENTTIEN PILAANTUMINEN	13
3.1 Sedimenttien muodostuminen ja pilaantumiseen vaikuttavat tekijät.....	13
3.2 Elohopean päästölähteet vesistöihin	14
3.2.1 Kloorialkaliteollisuuden päästöt	17
3.2.2 Metsäteollisuuden päästöt	17
3.3 Vesistöjen nykytila elohopean osalta.....	18
4. KUNNOSTUSMENETELMÄT	20
4.1 Elohopealla pilaantuneiden sedimenttien kunnostukseen soveltuvat menetelmät	20
4.1.1 Ruoppaus sekä ruoppausmassojen käsittely ja läjitys.....	23
4.1.2 Sedimentin peittäminen	27
4.2 Tapauksena esimerkkinä sedimenttien kunnostuksesta.....	28
5. JOHTOPÄÄTÖKSET	30
LÄHTEET	32

1. JOHDANTO

Elohopea on raskasmetalli, jota esiintyy luonnostaan eri muodoissa ilmassa, vedessä, peruskalliossa ja mineraalimaassa. Elohopeaa päätyy vesistöihin muun muassa ilmalaskeumana sekä valunnan mukana orgaaniseen ainekseen sitoutuneena. (Aastrup et al. 1991, s. xii) Elohopeaa on lisäksi varsinkin aikaisempina vuosikymmeninä käytetty eri käyttötarkoituksiin esimerkiksi metsä- ja kemianteollisuudessa. Vesistöihin on Suomessa kohdistunut haitta-ainekuormitusta varsinkin 1960- ja 1970-luvuilla, jolloin teollisuuden ja yhdyskuntien jätevesiä yleisesti päästettiin vesistöihin sellaisenaan tai puutteellisesti puhdistettuna. (Jaakkonen 2011, s. 7)

Monissa suomalaisissa järvissä onkin todettu haitallisia pitoisuuksia elohopeaa. Elohopealle ominaista on sen muuntuminen metyylielohopeaksi, jonka haitallisuus liittyy erityisesti sen bioakkumulaatioon eli kertymiseen esimerkiksi vesieliöissä. Kun taas ravintoketjussa ylempänä olevat eläimet syövät eläimiä, joiden elimistössä on elohopeaa, puhutaan elohopean rikastumisesta: mitä korkeammalle ravintoketjussa nousee, sitä suurempi pitoisuus elohopeaa eliöillä on elimistössään. (Chattopadhyay & Randall 2013). Hermostolle ja varsinkin lasten ja sikiöiden kehitykselle haitallinen elohopea voi päätyä myös ihmisen ruokavalioon erityisesti runsaan kalansyönnin seurauksena, minkä vuoksi elintarvikkeeksi myytävän kalan elohopeapitoisuuksille on EU:ssa asetettu enimmäispitoisuusrajoja (Eloranta et al. 2015, s. 20).

Sedimentit muodostuvat mineraalien, orgaanisen materiaalin sekä maa-aineksen rapautumisen, eroosion, kulkeutumisen ja kerrostumisen seurauksena. Sedimentit ovat usein myös erilaisten haitta-aineiden viimeinen varastoituspaikka. (Agostini et al. 2006, s. 5–6) Vaikka vuosien myötä elohopeakuormitus vesistöihin on vähentynyt huomattavasti ja pahiten pilaantuneiden sedimenttien päälle on ehtinyt kasautua puhtaampia sedimenttikerroksia, niin riskinä on haitta-aineiden vapautuminen ympäristöön esimerkiksi ruoppausten, vesistörentämisen tai luonnollisten prosessien seurauksena (Jaakkonen 2011, s. 7; Chattopadhyay & Randall 2013). Suomessa vesistöjen ruoppauksien määrä on lisääntynyt muun muassa ranta- ja vesirakentamisen sekä väylien kunnostamisen vuoksi, ja sedimenttien tilan kartoittaminen olisikin tärkeää vesistösuojelun kannalta (Jaakkonen 2011, s. 7). Jos sedimentissä olevan elohopean pitoisuus on niin suuri, että sen arvioidaan muodostavan liian suuren riskin ympäristölle ja ihmisten terveydelle, voidaan sedimentti määritellä pilaantuneeksi, jolloin sedimentin kunnostustarpeen arviointi voi olla ajankohtaista.

Tässä työssä tarkastellaan, mistä lähteistä elohopeaa on päätenyt Suomen sisävesien sedimentteihin ja millaisia elohopean aiheuttamat ympäristövaikutukset ovat. Työn tavoitteena on myös selvittää elohopealla pilaantuneille sedimenteille soveltuvia kunnostusmenetelmiä. Tutkimusmenetelmä on kirjallisuustutkimus.

Työn toisessa luvussa syvennytään elohopean ja sen luonnossa esiintyvien muotojen, erityisesti metyylielohopean, ominaisuuksiin, kulkeutumiseen ja ympäristövaikutuksiin sisävesien sedimenteissä. Työn kolmas luku käsittelee Suomen sisävesien sedimenttien pilaantumiseen vaikuttaneita tekijöitä ja tieteellisissä artikkeleissa sekä raporteissa tutkittuja luonnollisia ja antropogeenisiä eli ihmisen aiheuttamia elohopean päästölähteitä. Mahdollisiin elohopealla pilaantuneiden sedimenttien kunnostukseen soveltuviin kunnostusmenetelmiin perehdytään neljännessä luvussa, ja luvussa esitellään lyhyesti myös kaksi tapaustutkimusesimerkkiä sedimenttien kunnostuksesta. Viimeisessä luvussa käsitellään johtopäätöksiä, joihin tutkimuksen aikana päädyttiin.

2. ELOHOPEA SEDIMENTEISSÄ

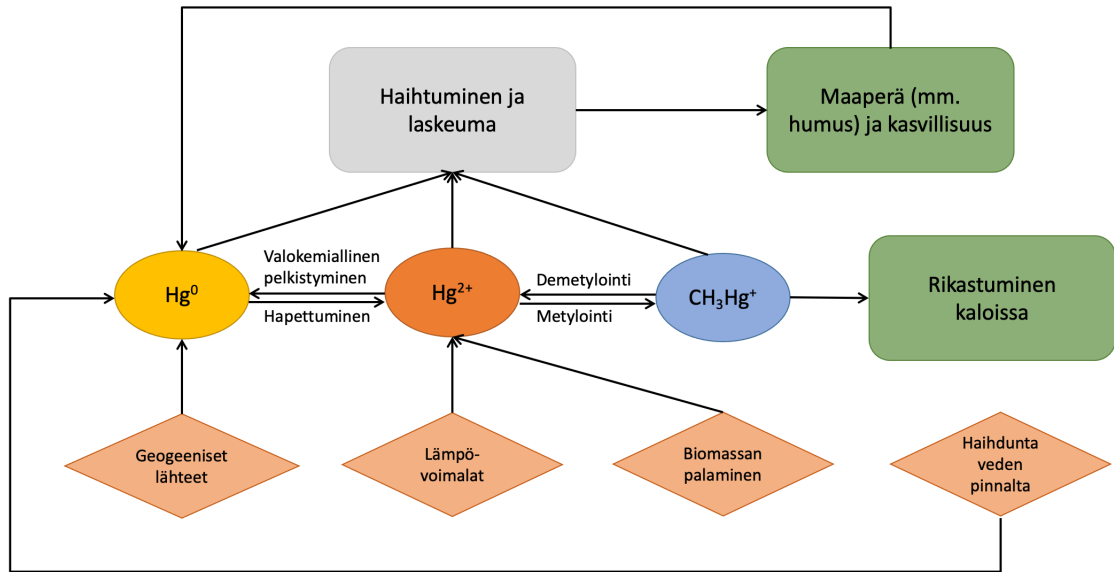
Tässä luvussa käsitellään elohopean ja sen esiintymismuotojen, erityisesti metyylielohopean, ominaisuuksia, kiertoa ympäristössä sekä kulkeutumista sedimenteissä. Lisäksi luvussa tarkastellaan sedimenttien sisältämän elohopean ympäristövaikutuksia, kuten rikastumista ravintoketjuissa ja terveyshaittoja eläimille ja ihmisille.

2.1 Elohopean esiintymismuodot ja kiertokulku

Elohopea (Hg) on metallinen, myrkyllinen alkuaine, joka on huoneenlämmössä neste-mäinen. Elohopean järjestysluku on 80 ja se luokitellaan raskasmetalliksi. Elohopeaa esiintyy ympäristössä sekä orgaanisina että epäorgaanisina yhdisteinä useilla eri hapetusasteilla, joita ovat metallinen alkuaine-elohopea Hg^0 ja ionimuotoiset Hg_2^{2+} ja Hg^{2+} . (Keating et al. 1997, s. 2-1) Ilmassa elohopea esiintyy tyypillisesti Hg^0 -muodossa ja peruskalliossa, mineraalimaassa sekä anaerobisessa sedimentissä taas sinooperi-nimisenä mineraalina eli elohopeasulfidina (HgS). Vedessä esiintyy tavallisesti Hg^{2+} :aa sekä sen kompleksisia muotoja. Orgaanista metyylielohopeaa (MeHg eli CH_3Hg^+) ja sen muotoja, kuten metyylielohopeakloridia (CH_3HgCl), taas esiintyy tyypillisesti eläimissä. (Porvari & Verta 1993, s. 9–10; Harris et al. 2003)

Erilaisten epäorgaanisten ja orgaanisten elohopeayhdisteiden ominaisuudet, kuten myrkyllisyys, vaihtelevat suuresti (Keating et al. 1997; Jaffe & Swartzendruber 2012, s. 4). Elohopean muoto ja sitoutuminen erilaisiin molekyyliin tai kiintoainekseen vaikuttaa lisäksi kulkeutumiseen ja pysyvyyteen ekosysteemin eri osissa (Aastrup et al. 1991, s. 7). Erityisen myrkyllisiä elohopeayhdisteistä ovat muun muassa metyylielohopea ja dimetyylielohopea, jotka ovat orgaanisia yhdisteitä ja merkittävässä roolissa elohopean biologisessa kierrossa (Jaffe & Swartzendruber 2012, s. 4).

Elohopean kierto ympäristössä on monimutkainen ilmiö, johon vaikuttavat useat ympäristön tekijät. Kuvassa 1 on havainnollistettu kolmen elohopean muodon (Hg^0 , Hg^{2+} ja CH_3Hg^+ eli metyylielohopea) eräitä päästölähteitä, kiertokulkua ja muuntumista ympäristössä. Kuva on yksinkertaistus, joten siinä ei ole esimerkiksi juurikaan esitetty, missä ekosysteemin osissa eri prosessit tapahtuvat.



Kuva 1. Yksinkertaistettu elohopean kiertokulku ympäristössä. Mukailtu lähteestä (Alloway 2013, Raj & Maiti 2019 mukaan)

Kuvassa 1 on havainnollistettu lähinnä elohopean ilmakehäästä kulkeutumista, ja merkittävä osuus ympäristöön päätyneestä elohopeasta johtuu ilmakehässä kulkeutuneen elohopean laskeumasta. Elohopean muoto ilmakehässä vaikuttaa sekä nopeuteen että mekanismiin, joilla elohopea laskeutuu maanpinnalle ja vesistöihin (Keating et al. 1997). Erään arvion mukaan alkuainemuotoinen elohopea Hg_0 vastaa noin 80–95 % ilmassa olevasta elohopeasta (Porvari & Verta 1993, s. 10) ja toisen arvion mukaan noin 95–100 % ilmassa olevasta elohopeasta (Aastrup et al. 1991, s. xii, 7). Alkuaine-elohopealla on raskasmetalliksi poikkeuksellisen korkea höyrynpaine eli se höyrystyy muita raskasmetalleja selvästi helpommin (Brown et al. 2008, Jaffe & Swartzendruber 2012, s. 4 mukaan). Manninen (1992, s. 12) mukaan Hg_0 ei kuitenkaan juurikaan huuhtoudu ilmakehästä laskeuman mukana. Hg_0 on stabiili: Sen elinikä ilmakehässä on 0,5–2 vuotta, ja se pystyy siten leviämään globaalissa mittakaavassa (Porvari 2003, s. 9). Elohopeapäästöistä ilmaan on kerrottu tarkemmin luvussa 3.2.

Elohopeaa esiintyy ilmakehässä myös pieninä määrinä ionimuotoisena, kahdenarvoisena Hg^{2+} :na sekä kiintoaineeseen sitoutuneena eli $Hg(P)$ -muotoisena (Selin 2012, s. 74). Ionimuotoinen, kahdenarvoinen Hg^{2+} -elohopea muodostaa erilaisia yhdisteitä ilmassa olevien aineiden kanssa (Manninen 1992, s. 12). Hg^{2+} :n elinikä ilmakehässä on huomattavasti lyhyempi kuin alkuaine-elohopean, arviolta joistakin päivistä kahteen viikkoon (Selin 2012, s. 74). Ionimuotoinen Hg^{2+} ja ilmakehässä esiintyvään kiintoaineeseen sitoutunut $Hg(P)$ voivat päätyä maan pinnalle ja vesistöihin laskeumana partikkeleiden mukana tai veteen liuenneena (Manninen 1992, s. 12; Schroeder & Munthe 1998, Porvari 2003 mukaan).

Ilmalaskeuman mukana kulkeutuva elohopea sitoutuu tehokkaasti havumetsävyöhykkeellä yleisen podsolimaannoksen humusrikkaisiin ylempiin kerroksiin. Maaperästä liuenut humus ja siten elohopea taas voi kulkeutua valunnan kautta vesistöihin. Kun elohopea kulkeutuu vesistöihin humukseen sitoutuneena, vesistöihin päätyvän elohopean määrään vaikuttavat muun muassa humusmateriaalin irtoaminen maaperästä, valumavesien humuspitoisuus ja maaperän elohopeapitoisuus (Aastrup et al. 1991, s. xii) Antropogeeninen, ilmaperäinen elohopeakuormitus on Skandinaviassa lisännyt humuskerroksen elohopeapitoisuutta ja siten valumavesien elohopeapitoisuutta (Kangas 2018, s. 46). Itä-Suomen yliopiston ja Luonnonvarakeskuksen tekemässä tutkimuksessa havaittiin, että humuspitoisten, tummavetisten järvien isoissa ahvenissa on enemmän elohopeaa kuin kirkasvetisten järvien ahvenissa, mikä osittain selittyy elohopean kulkeutumisella humuksen mukana. Tutkimuksessa myös arvioitiin, että turvesoiden suhteellinen osuus valuma-alueesta selittäisi 57 % kalojen elohopeapitoisuuksien vaihtelusta. (Strandberg et al. 2016, s. 312). Eloranta et al. (2015) mukaan valuma-alueilla olevat turvemaat voivat toisaalta lisätä kalojen elohopeapitoisuuksia, mutta toisaalta myös puskuroida elohopean kulkeutumista järveen.

Kahdenarvoinen elohopea Hg^{2+} on selvästi yleisempi vesistöissä kuin ilmakehässä. Elohopea voi vesistöissä esiintyä liuenneena tai partikkeleihin sitoutuneena ja voi erilaisten kemiallisten prosessien kautta muuntua vedessä ja pohjasedimenteissä eri muotoihin, kuten metyylielohopeaksi. Elohopean muuntuminen muodosta toiseen voi tapahtua erilaisten biologisten, kemiallisten sekä fysikaalisten prosessien kautta. Esimerkiksi erilaiset mikro-organismit voivat pelkistää Hg^{2+} :aa Hg^0 :ksi, hapettaa Hg^0 :aa Hg^{2+} :ksi, hajottaa orgaanisia elohopeayhdisteitä ja toisaalta muodostaa metyylielohopeaa Hg^{2+} :sta erilaisten prosessien kautta. Mikrobiologisten prosessien lisäksi elohopean muuntumisprosessit voivat tapahtua abiottisesti esimerkiksi erilaisten kemiallisten reaktioiden kautta. (Porvari 2003, s. 10)

Vesistöistä ja sedimenteistä elohopeaa voi päätyä ravintoketjuihin tai myös vapautua takaisin ilmakehään. Elohopeaa vähitellen poistuu kierrosta sen hautautuessa vuosisatojen kuluessa syvemmälle merien ja järvien sedimentteihin sekä maanalaisiin maalajeihin (UN Environment 2019, s. 6).

2.2 Metyylielohopean muodostuminen

Elohopean epäorgaaniset muodot voivat muuntua erilaisten prosessien kautta myrkylliseksi metyylielohopeaksi. Tätä metyyliiryhmän sitoutumista elohopeaan kutsutaan elohopean metylaatioksi. Muun muassa monet bakteeri- ja sienilajit voivat metyloidia kahdenarvoista elohopeaa. (Porvari 2003, s. 10) Elohopeaa metyloivat pääasiassa sulfaattia

pelkistävät bakteerit, mutta myös obligaatit eli ehdottomat anaerobiset bakteerit (Gilmour et al. 1998, Porvari 2003 mukaan). Gilmour et al. (1992) mukaan makean veden vesistöjen tapauksessa metylaatio on yhteydessä sulfaattien pelkistykseen. On arvioitu, että elohopean tuotto sulfaattia pelkistävien bakteerien toiminnan seurauksena tapahtuu pääasiassa hapettomissa olosuhteissa sedimenteissä (Shao et al. 2012).

Bakteeritoiminnan lisäksi metyylielohopeaa voi myös muodostua erilaisten kemiallisten prosessien kautta (Porvari 2003, s. 11). Kahdenarvoinen elohopea Hg^{2+} voi metyloitua muun muassa valokemiallisesti tai tiettyjen happojen, tarkemmin sanottuna humus- ja fulvohappojen, vaikutuksesta (Weber et al. 1998).

Metyylielohopean muodostumisen nopeuteen vaikuttavat monet eri tekijät, kuten veden pH, lämpötila ja hapetus-pelkistyspotentiaali, ravinteiden saatavuus sekä elohopeaioneihin sitoutuvien kemiallisten yhdisteiden eli kompleksinmuodostajien määrä vedessä (Abdrashitova et al. 2010, s. 274). Metylaation nopeus tyypillisesti nousee pH:n laskiessa. Mitä korkeampi lämpötila, sitä nopeammin metyylielohopeaa muodostuu. Kompleksinmuodostajien määrän noustessa syntyvän metyylielohopean määrä tyypillisesti taas laskee. Myös orgaanisen aineksen määrä vaikuttaa metylaation nopeuteen riippuen siitä, voivatko mikro-organismit hyödyntää orgaanista ainesta ravintonaan (jolloin metylaatio voi olla nopeampaa) vai sitoutuuko elohopea orgaaniseen ainekseen (jolloin metylaatio voi hidastua). (Andersen et al. 2015, s. 448–449)

Metyylielohopean pitoisuus riippuu sen tuotannon ja hajoamisen tasapainosta. Kuten metylaatio myös metyylielohopean hajoaminen voi tapahtua erilaisten biologisten tai kemiallisten mekanismien kautta. (Porvari 2003, s. 11) Esimerkkejä erilaisista metyylielohopean hajoamismekanismeista ovat valokemiallinen hajoaminen sekä bakteerien aikaansaama hapettava demetylaatio eli metyyliiryhmän poistaminen (Barkay 2000, Porvari 2003, s. 10 mukaan).

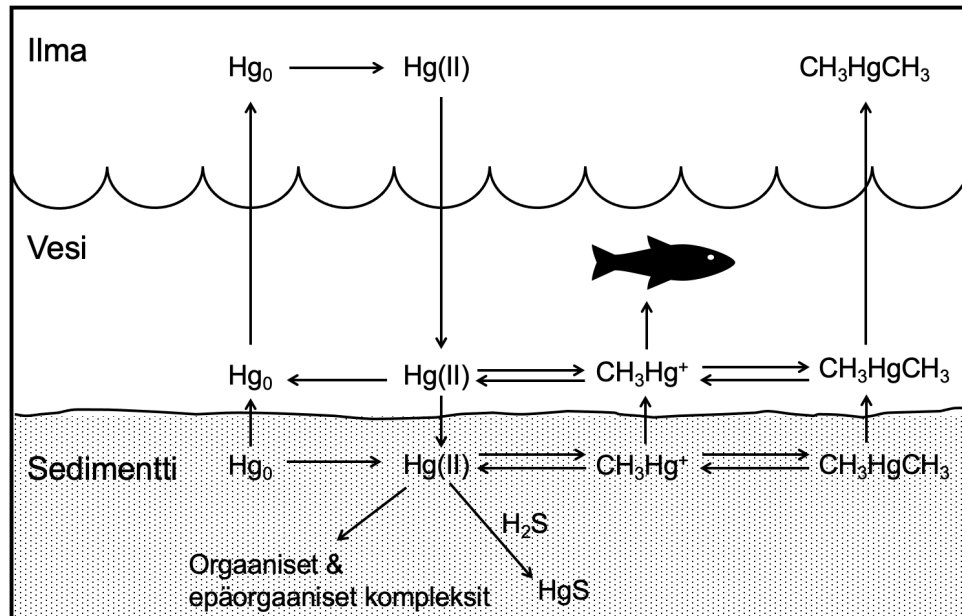
2.3 Biosaatavuus ja kulkeutuminen sedimenteissä

Kun tarkastellaan sedimenttien kunnostustarvetta ja mahdollisia kunnostustoimenpiteitä, on tärkeää arvioida, kuinka kulkeutuvaa ja biosaatavaa sedimentissä oleva elohopea on. Biosaatavuus kuvaa sitä, kuinka suuri osuus haitta-aineesta voi siirtyä vedestä tai sedimentistä eliöihin ja voi siten aiheuttaa eliölle haittavaikutuksia. Sedimentissä kaikki elohopea ei siis ole biosaatavassa muodossa, vaan biosaatavuuteen vaikuttavat sedimentin ja haitta-aineen pidätys- ja pidättymisominaisuudet, eli esimerkiksi kuinka voimakkaasti haitta-aine sitoutuu sedimenttiainekseen. Biosaatavuus myös heikkenee ajan kuluessa.

(Ympäristöministeriö 2015, s. 23) Erityisesti biosaatavuuteen ja kulkeutumiseen vaikuttaa elohopean muoto (Chattopadhyay 2006, s. 1).

Koska elohopea sitoutuu melko vahvasti kiintoainepartikkeleihin ja orgaaniseen ainekseen, se tyypillisesti keräytyy sedimentteihin. Elohopean kulkeutuvuudesta sedimenteissä on kuitenkin ollut kirjallisuudessa jonkin verran erimielisyyksiä. (Johannessen et al. 2005, s. 4361)

Kuvassa 2 on havainnollistettu merkittävimpiä elohopean muuntumisprosesseja vedessä ja sedimentissä. Kuvassa on esitetty, että elohopeaa päätyy vesistöihin pääasiassa kahdenarvoisen elohopean muodossa. Metyylielohopeaa harvemmin päätyy suoraan vesistöihin, vaan sitä muodostuu järvestä (sekä järven valuma-alueella) kahdenarvoisesta elohopeasta metylaation kautta. (Winfrey & Rudd 1990, s. 854)



Kuva 2. Elohopean kiertokulku makean veden järvissä. Hg_0 on elohopean alkuainemuoto, $Hg(II)$ kahdenarvoinen ionimuotoinen elohopea, CH_3Hg^+ metyylielohopea, CH_3HgCH_3 dimetyylielohopea, HgS elohopeasulfidi ja H_2S rikkivety. Muokailtu lähteestä (Winfrey & Rudd 1990, s. 854).

Metylaatio on vain yksi osaprosessi laajemmassa elohopean kierrossa (Winfrey & Rudd 1990, s. 854). Kuten kuvassa 2 on havainnollistettu, kahdenarvoinen, epäorgaaninen elohopea myös muodostaa sedimenteissä muun muassa erilaisia orgaanisia ja epäorgaanisia komplekseja sekä elohopeasulfidia (HgS). Biosaatavan metyylielohopean määrään vaikuttavat siis metyylielohopean muodostumisen ja hajoamisen nopeuden lisäksi ne prosessit, jotka vaikuttavat metylaation lähtöaineen eli epäorgaanisen elohopean määrään (Winfrey & Rudd 1990, s. 854). Metyylielohopeasta voi muodostua myös dimetyylielohopeaa, tosin tämä prosessi esiintyy enimmäkseen vain korkeassa (>7) pH:ssa (Fagerstrom & Jernelov 1972, Winfrey & Rudd 1990, s. 854 mukaan).

Haitta-aineen jakautumista maaperän ja sen sisältämän huokosveden välillä voidaan kuvata maa-vesi-jakautumiskertoimella K_d . Kerroin kuvaa siten haitta-aineen kulkeutuvuus- ja kiinnittymispotentiaalia. Mitä pienempi haitta-aineen maa-vesi-jakautumiskertoimen arvo on, sitä herkemmin se kulkeutuu maaperässä. (Reinikainen 2007, s. 20; Ympäristöministeriö 2007, s. 111, 179) Epäorgaanisen elohopean maa-vesi-jakautumiskerroin on SYKE:n (Reinikainen 2007, s. 94) mukaan 3 300 l/kg, joten se luokitellaan maaperässä kulkeutumattomaksi (Ympäristöministeriö 2007, s. 179). Epäorgaaninen elohopea siis sitoutuu melko voimakkaasti maa-ainekseen, mikä vähentää sen biosaatavuutta (Ympäristöministeriö 2015, s. 23). K_d :n arvot voivat kuitenkin vaihdella huomattavastikin maaperän ominaisuuksista, kuten pH:sta, orgaanisen aineen määrästä ja muista läsnäolevista kemikaaleista riippuen (Lyon et al. 1997). Esimerkiksi SYKE on käyttänyt ekologisten ja terveysperusteisten viitearvojen laskennassa huomattavasti alhaisempia arvoja metalleille (elohopealle 500 l/kg), joiden on arvioitu vastaavan paremmin niiden liukoisuuskäyttäytymistä suomalaisessa maaperässä (Reinikainen 2007, s. 69). Myös tätä alhaisempaa K_d :ta käyttäen epäorgaaninen elohopea voidaan luokitella kulkeutumattomaksi (Ympäristöministeriö 2007, s. 179). Maaperälle sovellettavat jakautumiskertoimet eivät kuitenkaan välttämättä päde täysin sedimenteille, ja myös kulkeutuvuus tietyllä maa-vesi-jakautumiskertoimella saattaa poiketa sedimenteissä. Ideaalisinta olisi, jos jakautumiskertoimet ja aineen kulkeutuvuus pystyttäisiin määrittämään tapauskohtaisesti. Lyon et al. (1997, s. 791) arvioi, että kahdenarvoisen elohopean maa-vesi-jakautumiskertoimet vaihtelevat kirjallisuudessa välillä 3 300–60 000 l/kg. Metyylielohopealle K_d :ksi taas on arvioitu 20–6 700 l/kg, mikä tarkoittaisi sitä, että riippuen maaperän ominaisuuksista metyylielohopea olisi hieman kulkeutuva, heikosti kulkeutuva tai kulkeutumaton. (Lyon et al. 1997, s. 791; Ympäristöministeriö 2007, s. 179). Pohjasedimentissä kahdenarvoisen elohopean jakautumiskertoimen arvioidaan olevan välillä 5 700–990 000 l/kg ja metyylielohopean jakautumiskertoimen välillä 650–110 000 l/kg (Sorensen et al. 1991, Lyon et al. 1997, s. 791 mukaan). Koska elohopea sitoutuu melko vahvasti kiintoainekseen, sen käyttäytymistä vesistössä sääntelee vedessä olevan kiintoaineksen kulkeutuminen, levittäytyminen ja sedimentoituminen (Förstner et al. 2002). Elohopealla pilaantuneet jokisedimentit voivat esimerkiksi kulkeutua pitkiäkin matkoja joen alajuoksulle (Jaakkonen 2011, s. 7).

Sedimenttien kerrostuminen vaikuttaa haitta-aineiden kulkeutumiseen. Jos pinnalle on kertynyt puhtaampaa sedimenttiä, se saattaa osin estää haitta-aineiden vapautumista vesistöön. Pilaantuneet sedimentit eivät siis välttämättä edellytä välitöntä kunnostusta. Haitta-aineita, kuten elohopeaa, voi kuitenkin päätyä takaisin kiertoon esimerkiksi ruop-

pausten tai vesistö rakentamisen seurauksena. (Jaakkonen 2011, s. 40) Myös luonnolliset prosessit kuten vedenalaiset virtaukset, pohjaeläinten toiminta, molekyyli diffuusio ja kemialliset muodonmuutokset voivat vapauttaa elohopeaa sedimenteistä (Chattopadhyay & Randall 2013). Esimerkiksi joessa pohjasedimentin ja siten haitta-aineiden liikkeelle lähtöön voivat vaikuttaa muun muassa muutokset virtaamassa ja jää- ja suvanepatojen syntyminen sekä niiden aiheuttama eroosio (Laasonen 2000, s. 27).

Koska elohopean pysymisaika maa-aineksessa on pitkä, voi sedimenttiin sitoutunutta elohopeaa vapautua takaisin vesiekosysteemiin jopa vuosikymmenien ajan (Keating et al. 1997). Elohopealla pilaantuneen vesistön tapauksessa voikin kestää kauan ennen kuin elohopean pitoisuus pintasedimentissä ja vedessä laskee suhteellisen turvalliselle tasolle (Chattopadhyay & Randall 2013).

2.4 Myrkyllisyys ja ympäristövaikutukset

Kasvit, eläimet ja ihmiset voivat altistua elohopealle suorassa kontaktissa pilaantuneisiin maa-aineksiin, syömällä elohopealla saastunutta ruokaa tai juomalla elohopealla saastunutta vettä (Keating et al. 1997, s. 2-4). Vaikutusten osalta tässä luvussa keskitytään erityisesti metyylielohopeaan, koska se on erityisen merkittävä elohopean biologisessa kierrossa.

Eryteisesti metyylielohopean haitallisuus johtuu sen bioakkumulaatiosta eli kertymisestä eliöihin sekä rikastumisesta ravintoketjussa. Kaikki elohopean muodot voivat kertyä eliöihin joissain määrin, mutta metyylielohopea akkumuloituu kudoksiin erityisen nopeasti ja tehokkaasti (Porvari 2003, s. 14). Kun suuremmat, ravintoketjussa ylempänä olevat eläimet syövät alempana ravintoketjussa olevia eläimiä ja alempana ravintoketjussa olevat eliöt taas muun muassa planktonia, elohopea siirtyy ravinnon mukana eteenpäin ravintoketjussa (Keating et al. 1997, s. 2-4). Mitä korkeammalle ravintoketjussa siirrytään, sitä suuremmaksi elohopean pitoisuus eläimissä kasvaa (Chattopadhyay & Randall 2013). Tätä kutsutaan elohopean rikastumiseksi. On arvioitu, että orgaanisen metyylielohopean voimakas rikastuminen epäorgaaniseen elohopeaan verrattuna johtuu muun muassa sen suuremmasta rasvaliukoisuudesta, kyvystä kulkeutua kudosten välillä ja pitkää puoliintumisajasta kudoksissa (Bryan & Langston 1992, US EPA 2000 mukaan).

2.4.1 Elohopean vaikutukset luonnossa

Kaloissa elohopea aiheuttaa lisääntymisongelmia, heikentynyt kasvua ja kehitystä sekä poikkeavuuksia käyttäytymisessä, ja elohopealle altistuminen voi pahimmillaan koitua myös kuolemaksi (Keating et al. 1997, s. 2-6). Eryteisesti metyylielohopea sitoutuu

kalojen kudoksiin, kuten lihaskudokseen, ja lähes 100 % elohopeasta kaloissa on metyylielohopean muodossa (Keating et al. 1997, s. 2-5, 3-21). Kudoksissa metyylielohopea sitoutuu enimmäkseen proteiinien rikkiä sisältäviin tioliryhmiin (Porvari 2003, s. 14). Metyylielohopean puoliintumisaika kaloissa vaihtelee kuukausista useisiin vuosiin, joten sen poistuminen kalan kudoksista on erittäin hidasta (Keating et al. 1997, s. 2-5). Elohopean määrään vaikuttavat yksilön tasolla muun muassa kalan ikä, kasvunopeus, ravintokäyttäytyminen sekä ruokailualue. Vanhempiin kaloihin elohopeaa on ehtinyt kertyä enemmän. Myöskin hitaasti kasvavissa kaloissa on tyypillisesti enemmän elohopeaa kuin nopeasti kasvavissa, koska hitaasti kasvavien kalojen täytyy kuluttaa enemmän ravintoa painoonsa nähden. (Verta 1990, Eloranta et al. 2015, s. 15 mukaan) Esimerkiksi hauki ja suurikokoinen ahven ovat kaloja, joihin elohopea rikastuu helposti (Eloranta et al. 2015, s. 21).

Kuten kalat, myös linnut ja nisäkkäät voivat kärsiä elohopean vuoksi lisääntymisongelmista, heikentyneestä kasvusta ja käyttäytymisen poikkeavuuksista. Vakavia haittavaikutuksia linnuilla ja nisäkkäillä ovat muun muassa vauriot maksassa ja munuaisissa sekä erilaiset neurobehavioraaliset oireet eli keskushermoston vaurioitumisesta johtuvat käyttäytymisen häiriöt. Myös linnuille ja nisäkkäille elohopea voi olla tappavaa. (Keating et al. 1997, s. 2–6) Erityisesti pitkäikäiset ja kalaa syövät nisäkkäät ja linnut voivat elinaikanaan altistua haitallisille määrille metyylielohopeaa. Esimerkiksi vaikutuksia kuikkalintuihin on tutkittu Yhdysvalloissa ja Kanadassa, ja kohonneiden elohopeapitoisuuksien on havaittu heikentävän näiden lintujen lisääntymistä. (Scheuhammer et al. 2007) Yhdysvalloissa tehdyssä tutkimuksessa alueilla, joissa elohopeapitoisuus kuikkien veressä ylitti 3,0 mg/kg, lentokykyisten poikasten määrä oli 40 % pienempi kuin alueilla, joissa elohopeapitoisuus veressä oli alle 1,0 mg/kg (Evers et al. 2004, Scheuhammer et al. 2007 mukaan). Metyylielohopean on myöskin esitetty osittain vaikuttaneen vesilintujen määrän jyrkkään laskuun esimerkiksi Etelä-Floridassa (Zabala et al. 2020).

Metyylielohopean myrkyllisyys eläimille vaihtelee huomattavasti eri lajien välillä riippuen erityisesti siitä, mikä osuus siitä pidättäytyy aivoihin (Berlin et al. 2015, s. 1053). Ei-tappavia haittavaikutuksia voi ilmetä herkimmissä kalalajeissa elohopeapitoisuuden ollessa 1,4 µg/g tuorepainoa kohden, tappavia haittavaikutuksia taas pitoisuuden ollessa 5–10 µg/g tuorepainoa kohden (Spry & Wiener 1991, Andersen et al. 2015 mukaan). Haittavaikutuksia linnuissa on arvioitu ilmenevän ravinnon elohopeapitoisuuden ollessa 0,3 µg/g tuorepainoa kohden (Scheuhammer 1991, Andersen et al. 2015 mukaan). Ulospäin näkyviä haittavaikutuksia ja kuolemia taas on arvioitu ilmenevän aikuisten lintujen kudoksien elohopeapitoisuuden ollessa yli 15 µg/g painoa kohden (Wiener et al. 1996, Scheuhammer et al. 2007 mukaan).

Eläinten lisäksi elohopea on haitallista myös kasveille ja aiheuttaa muun muassa kasvien kuolemia ja kasvun hidastumista. Vesikasveissa elohopea aiheuttaa myös muun muassa vanhenemista ja klorofyllin eli lehtivihreän vähenemistä, ja maakasveissa taas muun muassa vaurioita lehdissä ja juurissa. (Keating et al. 1997, s. 2-6)

2.4.2 Elohopean vaikutukset ihmisille

Ihmiset altistuvat metyylielohopealle pääasiassa kalan syönnin kautta (Porvari 2003, s. 8). Metyylielohopeaa voi päätyä elimistöön myös muun muassa saastuneen veden juomisen kautta tai ihon läpi imeytymällä, mutta nämä altistumistavat eivät ole yhtä merkittäviä (Keating et al 1997, s. 2–5). Altistuminen elohopealle kalan syönnin kautta riippuu muun muassa syödyn kalan määrästä, ihmisen painosta syödyn kalan määrään verrattuna ja syödystä kalalajista, koska ravintoketjussa korkeammalla olevissa kaloissa elohopean pitoisuus on tyypillisesti korkeampi (Keating et al. 1997, s. 3-21).

Sekä alkuaine-elohopea, epäorgaaniset elohopeayhdisteet että orgaaniset elohopeayhdisteet voivat riittävän suurina pitoisuuksina olla haitallisia ihmisille, mutta erityisen haitallinen elohopean muodoista on ihmistenkin tapauksessa metyylielohopea. Metyylielohopea imeytyy nopeasti elimistöön ruuansulatuskanavasta ja voi siten kulkeutua ympäri elimistöä. Se myös kulkeutuu helposti istukan lävitse ja pystyy läpäisemään veri-aivoesteeseen, joka rajoittaa aineiden pääsyä aivoihin. Metyylielohopea on hermostomyrky ja voi aiheuttaa erilaisia neurologisia oireita. Esimerkkejä erilaisista kriittisistä vaikutuksista ovat muun muassa erilaiset tahdonalaisen liikkeen koordinaation häiriöt (ataksia) ja tuntoaistimuksen häiriöt (parestesia). Erityisesti metyylielohopea voi olla haitallinen hermoston kehitykselle, minkä vuoksi varsinkin sikiöt ja pienet lapset ovat alttiita metyylielohopean haittavaikutuksille. Näitä voivat olla muun muassa viivästynyt kävelyn ja puheen oppiminen, CP-oireyhtymä ja vaikutukset lihaskuntoon. Hermoston lisäksi elohopealla voi olla haitallisia vaikutuksia esimerkiksi hengitys-, ruuansulatus-, immuuni- sekä sydän- ja verenkiertojärjestelmissä. Metyylielohopea on elimistössä suhteellisen stabiili ja hajoaminen kahdenarvoiseksi elohopeaksi on hidasta. (Keating et al. 1997, s. 3-22–3-23)

Annos-vastesuhteen avulla voidaan arvioida vaikutuksia, jonka tietty annos haitta-ainetta aiheuttaa eliössä. Ihmisten tapauksessa annos-vastesuhteita voi olla vaikea arvioida. Altistumisen suuruutta voidaan arvioida muun muassa ruokavaliota tai hiusten elohopeapitoisuuksia tutkimalla, mutta kaikkiin metodeihin liittyy epävarmuuksia. Altistumisen aiheuttamat vaikutukset taas riippuvat saadun annoksen lisäksi myös muun muassa ihmisen iästä, terveydentilasta ja geeneistä. (National Research Council et al. 2000, s. 6–7).

Elohopean haitallisuuden vuoksi sen pitoisuudelle kalassa on asetettu enimmäisrajoja. Euroopan komission asetuksessa 1881/2006 tiettyjen elintarvikkeissa olevien vieraiden aineiden enimmäismäärien vahvistamisesta on säädetty elohopean enimmäismääräksi kalassa 0,50 mg/kg tuorepainoa. Poikkeuksena ovat tietyt asetuksessa mainitut kalalajit, kuten hauki ja tonnikalat, joille raja on 1,0 mg/kg. (EY 1881/2006) Euroopan elintarvike-turvallisuusviranomaisen EFSA on määrittänyt epäorgaanisen elohopean siedettävän viikkosaannin enimmäisarvoksi 4,0 µg ruumiin painokiloa kohden ja metyylielohopean siedettävän viikkosaannin enimmäisarvoksi 1,3 µg ruumiin painokiloa kohden (EFSA CONTAM Panel 2012). Lisäksi Ruokavirasto (2021) on antanut erilaisia syöntisuosituk-sia kalalle. Elohopeasaastumisen vuoksi on vesistöalueille jouduttu jopa asettamaan ka-lastusrajoituksia, kuten Suomessa 1980-luvun alussa monille järvi- ja merialueille (Lode-nius 1985, Lodenius 2012, s. 80 mukaan).

3. SISÄVESIEN SEDIMENTTIEN PILAANTUMI- NEN

Vesistöjen pohjalle kerrostunut maa-aines, sedimentti, on tärkeä osa vesiekosysteemiä, ja sedimenttejä tutkimalla voidaan tehdä päätelmiä vesistön ja valuma-alueen käytöstä ja ominaisuuksista. Tässä luvussa käsitellään sedimentin muodostumista ja sen pilaantumiseen vaikuttavia tekijöitä sekä lähteitä, joista elohopeaa on Suomessa päätynyt vesistöihin ja sitä kautta sedimentteihin. Lisäksi luvussa käydään läpi vesistöjen nykytilaa elohopean kannalta.

3.1 Sedimenttien muodostuminen ja pilaantumiseen vaikuttavat tekijät

Sedimentit muodostuvat erilaisten geologisten prosessien seurauksena. Vesistöjä ympäröivällä valuma-alueella mineraaleja, orgaanista ainesta ja maalajeja, kuten soraa, hiekkaa, savea, humusta tai turvetta, irtoaa rapautumisen ja eroosion seurauksena, ja virtaava vesi kuljettaa tätä ainesta mukanaan. Kun veden virtausnopeus hidastuu alavammalla alueella, veden mukana kulkeutunut sedimenttiaines laskeutuu ja kerrostuu joen tai järven pohjaan ja rantatörmille. Tätä prosessia kutsutaan sedimentaatioksi. Samalla vesistöön voi päätyä erilaisia haitta-aineita, jos niitä on sitoutuneena valuma-alueen maa-ainekseen tai jos esimerkiksi ympäröiviltä teollisuus- tai asuinalueilta puretaan haitta-aineita sisältäviä jätevesiä ympäristöön. Nämä haitta-aineet voivat kertyä sedimentteihin ja pysyä siellä pitkiäkin aikoja, ja sedimentit toimivatkin tyypillisesti haitta-aineiden nieluna. (Agostini et al. 2006, s. 5–6) Sedimenttien kerrostumia tutkimalla voidaan tehdä päätelmiä esimerkiksi ilmaperäisen elohopean aiheuttamasta saastumisesta historian aikana (Simola et al. 1989).

Sedimentit ovat koostumukseltaan melko heterogeenisiä ja niitä voidaan karakterisoida raekokojakauman, tiheyden, vesipitoisuuden ja orgaanisen aineen määrän avulla (Mulligan et al. 2001). Haitta-aineet tyypillisesti absorboituvat helpommin pienemmän raekoon sedimenttiin johtuen partikkeleiden suuremmasta kokonaispinta-alasta ja korkeammasta orgaanisen aineen pitoisuudesta (Zagula & Beltinger 1993, Mulligan et al. 2001 mukaan).

Haitta-aineiden esiintymiseen sedimenteissä vaikuttavat useat eri tekijät, kuten aineen historialliset käyttömäärät, -tavat- ja -kohteet. Mitä enemmän ja laaja-alaisemmin haitta-ainetta on teollisuudessa käytetty, sitä todennäköisemmin sitä myös esiintyy merkittäviä määriä sedimentissä. Myös aineen pysyvyys ja kulkeutuvuus ympäristössä vaikuttavat

sedimentin pilaantumiseen. Haitallisimpia aineita ovat ne, jotka jo pienissä pitoisuuksissa aiheuttavat ekotoksikologisia vaikutuksia, ovat pysyviä ja/tai kertyvät eliöihin rikastuen ravintoketjuissa, ja elohopea on esimerkki tällaisesta aineesta. (Ympäristöministeriö 2015, s. 22)

Elohopealle herkissä ekosysteemeissä epäorgaaninen alkuainemuotoinen elohopea muuntuu tehokkaasti orgaaniseksi metyylielohopeaksi, ja siten verrattain pienetkin lisäykset kokonaiselohopean määrässä johtavat kohonneisiin metyylielohopean pitoisuuksiin. Tunnettuja herkkiä ekosysteemejä ovat muun muassa kosteikkojen vieressä olevat pintavedet sekä alhaisen alkaliniteetin tai pH:n järvet. (Eisler 2007, s. 428). Metylaation nopeuteen vaikuttavista tekijöistä kerrottiin tarkemmin luvussa 2.2.

Suomessa sisävesien pilaantuneita sedimenttejä ja niiden aiheuttamia riskejä ei ole valtakunnallisesti kartoitettu kovinkaan kattavasti. Jaakkonen (2011, s. 7) mukaan mahdollisesti pilaantuneiden järvi- ja rannikkosedimenttien sijaintia ja määrää on selvitetty niin sanotussa SUSASE (Suomen saastuneiden sedimenttien kartoitus) -hankkeessa 1990-luvulla, mutta sedimenttien pilaantumisesta ja pilaantumisen laajuudesta ei kuitenkaan saatu hankkeessa varmuutta. Tämän hankkeen lisäksi sedimenttien pilaantumista on selvitetty tarkemmin yksittäisillä, rajatumilla alueilla Suomessa (Jaakkonen 2011, s. 7).

3.2 Elohopean päästölähteet vesistöihin

Elohopeaa päätyy vesistöihin sekä luonnollisista lähteistä että ihmisen toiminnan seurauksena. Luonnollisten prosessien kautta elohopeaa päätyy ympäristöön muun muassa mineraaliesiintymistä höyrystymällä, tuliperäisen toiminnan päästöjen seurauksena, kahdenarvoisen vesistöissä esiintyvän elohopean valokemiallisessa pelkistyksessä sekä alkuainemuotoisen elohopean tai mahdollisesti dimetyylielohopean biologisessa muodostumisessa (Aastrup et al. 1991, s. 30). Elohopeaa päätyy ilmakehään myös muun muassa metsäpalojen seurauksena (Brunke et al. 2001, s. 1483–1486).

Ilmakehässä kulkeutuva elohopea on Pohjoismaissa merkittävin ekosysteemien elohopeapilaantumisen aiheuttaja (Munthe et al. 2007, s. 4). Elohopean laskeuma onkin ollut eräs tekijä, joka on nostanut järvien elohopeapitoisuuksia syrjäisemmälläkin alueilla (Porvari et Verta 1993, s. 9). Laskeuman mukana elohopea siirtyy ilmakehästä maaperään ja vesistöihin ja sitä kautta sedimentteihin, kuten luvussa 2.2 kerrottiin tarkemmin.

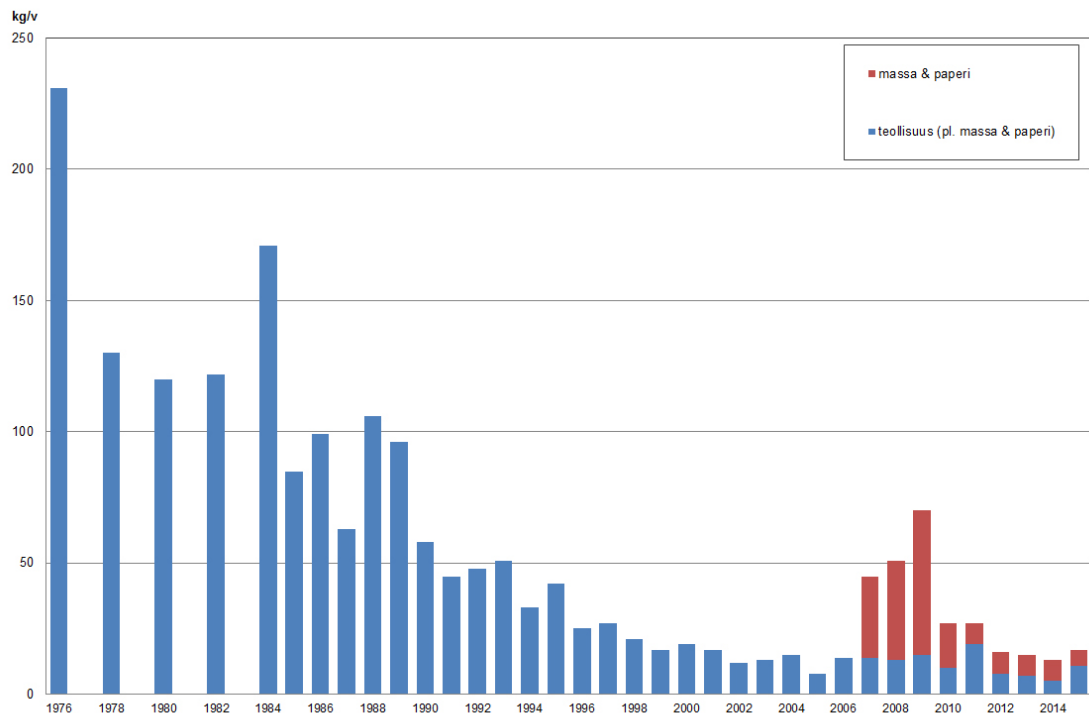
Vuodelle 2015 arvioitiin, että noin 30 % elohopeapäästöistä ilmakehään syntyi ihmistoiminnan seurauksena. 60 % oli seurausta luonnollisista prosesseista, joista niistäkin monet liittyivät aikaisemmin ihmistoiminnan seurauksena ympäristöön päätyneen elohopean kiertoon. (UN Environment 2019, s. 11) Globaalisti suurimpia antropogeenisiä eli

ihmistoiminnan aiheuttamia elohopean päästölähteitä ilmaan ovat muun muassa hiilen ja turpeen poltto, pienimuotoinen kullan louhinta, sementin valmistus, kloorialkalitehtaat, jätteenpolttolaitokset sekä metallin sulatot (Aastrup et al. 1991, s. xii; UN Environment 2019, s. 10).

Skandinaviassa elohopean laskeuman on tutkittu olevan tyypillisesti suurempi eteläosissa kuin pohjoisosissa. Syynä tähän on todennäköisesti Euroopasta ja erityisesti Keski-Euroopasta kulkeutuvat päästöt. (Munthe et al. 2007, s. 9) Vuonna 2010 arviolta noin 30 % antropogeenisestä elohopealaskemasta Suomessa oli peräisin kotimaisista lähteistä, eli suurin osa antropogeenisestä elohopealaskemasta oli peräisin ulkomailta (Travnikov et al. 2012, s. 40). Toisen arvion mukaan kaukokulkeuman osuus olisi Suomessa jopa yli 95 % (Kangas 2018, s. 63). Elohopean päästöt ovat vuosien aikana vähentyneet Suomessa ja Euroopassa, mutta tästä huolimatta elohopean pitoisuudet ilmassa ovat pysyneet elohopeamittausten perusteella jokseenkin samana (Kyllönen 2020, s. 54). Johtuen pitkäaikaisesta ilmaperäisestä elohopeakuormituksesta vesistöjen elohopeakuormituksen on arvioitu olevan Suomessa 2–4-kertainen verrattuna luonnontilaiseen kuormitukseen (Kangas 2018, s. 63).

Ilmalaskeuman lisäksi elohopeaa on päätyntä vesistöihin muun muassa teollisuuden jätevesistä. Teollisuuden haitta-ainekuormitus oli suurimmillaan 1960- ja 1970-luvuilla, jolloin jätevesiä yleisesti laskettiin vesistöihin puhdistamattomina tai puutteellisesti puhdistettuina. (Jaakkonen 2011, s. 7) Esimerkkejä Suomessa vesistöjä elohopealla kuormittaneista teollisuudenaloista ovat muun muassa metsäteollisuus, metallinjalostus, kloorialkaliteollisuus sekä ammusteollisuus. Metsäteollisuuden prosesseista elohopeaa on päätyntä vesistöihin erityisesti sellun kloorivalkaisun jätevesistä sekä elohopean biosidikäytön seurauksena, ja kloorialkaliteollisuuden elohopeapäästöt taas johtuvat elohopeakennomenetelmän käytöstä kloorin valmistuksessa (Jaakkonen 2011, s. 10, 21). Näistä kahdesta päästölähteestä on kerrottu tarkemmin alaluvuissa 3.2.2 ja 3.2.3. Metallinjalostuksessa elohopeapäästöjä aiheutuu muun muassa sulfidimalmien jalostuksen jätevesistä, koska näissä malmeissa elohopeaa esiintyy yhdessä päämetallin kanssa muiden haitallisten aineiden ohessa (Jaakkonen 2011, s. 16). Elohopeaa ja muita raskasmetalleja on päätyntä vesistöihin myös ammusteollisuudesta: esimerkiksi Keski-Suomessa Laukaassa sijaitsevan Vihtajärven sedimenttiin on kertynyt lyijyä ja elohopeaa sinne laskettujen jätevesien sekä 1950-luvulle saakka järveen upotettujen viallisien räjäytysnallien vuoksi (Jaakkonen 2011, s. 26). Lisäksi suoraa elohopeapäästöjä vesistöihin on aiheutunut aikaisemmin muun muassa orgaanisten elohopeayhdisteiden käytöstä peittäusaineena eli siemenviljan tuholaisten torjunnassa, mutta käyttö tähän tarkoitukseen loppui vuonna 1992 (Lodenius 2012, s. 79).

Kuvassa 2 on esitetty teollisuuden sekä kaivostoiminnan elohopeakuormituksia pintaveisiin aikavälillä 1976–2015. Kuvasta on huomioitava se, että massa- ja paperiteollisuuden metallipäästöistä tietoa on saatavilla vasta vuodesta 2007 lähtien (SYKE 2018).



Kuva 3. Teollisuuden ja kaivostoiminnan elohopeakuormitus pintavesiin Suomessa vuosina 1976–2015. (SYKE 2018)

Kuten kuvasta 2 huomataan, kaivostoiminnan ja teollisuuden elohopeapäästöt pintavesiin ovat vähentyneet huomattavasti vuosikymmenien aikana. Toisaalta vaikka elohopeapäästöt ovatkin vähentyneet selvästi, vesistöjen elohopeapitoisuudet eivät välttämättä tule laskemaan kovin nopeasti johtuen elohopean tehokkaasta sitoutumisesta maaperään ja sedimentteihin (Porvari & Verta 1993, s. 9).

Myös valuma-alueella tehtävät toimenpiteet voivat vaikuttaa elohopean päätymiseen vesistöihin ja myös metylaation nopeuteen vesistöissä. Esimerkiksi metsähakkuiden on havaittu lisäävän elohopean ja metyylielohopean kulkeutumista vesistöihin, koska hakkuut voivat vaikuttaa valuma-alueen hydrologiaan. Vaikutukset metylaatiassa selittyvät muun muassa vesistön hapetus-pelkistysolosuhteiden muutoksella. (Eklöf et al. 2016) Myös turvealueiden tehokäytön on arvioitu lisäävän vesistöjen elohopeapitoisuuksia merkittävästi, koska tällöin turpeeseen sitoutunut elohopea pääsee vapautumaan veteen (Elo-ranta et al. 2015, s. 17).

3.2.1 Kloorialkaliteollisuuden päästöt

Kloorialkaliteollisuus on ollut kemianteollisuuden aloista merkittävimpiä elohopean käyttäjiä ja elohopeakuormituksen aiheuttajia Suomessa (Jaakkonen 2011, s. 20–21) Kloorialkaliteollisuus tuottaa nimensä mukaisesti klooria sekä lisäksi muun muassa lipeää ja vetyä (Mihaiescu et al. 2012, s. 172).

Vanhin kloorin valmistamisessa käytetty menetelmä on niin sanottu elohopeakennomenetelmä (Mihaiescu et al. 2012, s. 170). Menetelmässä elohopea toimii katodina, kun klooria valmistetaan natriumkloridiliuoksesta elektrolyysin avulla (Jaakkonen 2011, s. 21). Elohopea ei kulu kennoprosessissa, mutta sitä joudutaan säännöllisesti lisäämään prosessiin vuotojen takia. Elohopeakennomenetelmästä syntyy elohopeapäästöjä sekä ilmaan että veteen, ja elohopeaa voi esiintyä sekä lopputuotteissa että syntyvissä jätteissä. (Mihaiescu et al. 2012, s. 171–172) Suomessa elohopeaa on käytetty kloorialkaliteollisuuden katalyyttinä Oulussa, Kuusankoskella ja Äetsässä (Lodeniuss 2012, s. 78). Elohopeaa koskevassa Minamatan yleissopimuksessa (64/2017) on säädetty, että elohopean käyttö kloorialkaliteollisuudessa tulisi lopettaa vuoteen 2025 mennessä.

3.2.2 Metsäteollisuuden päästöt

Metsäteollisuus on ollut Suomen historian aikana yksi suurimmista teollisuudenaloista ja onkin ollut myös merkittävä vesistökuormituksen aiheuttaja. Erityisesti kemiallisen metsäteollisuuden päästöt ovat olleet ympäristövaikutuksiltaan mekaanisen metsäteollisuuden päästöjä suurempia ja laaja-alaisempia (Jaakkonen 2011, s.10).

Kemiallisen metsäteollisuuden piiriin kuuluva massa- ja paperiteollisuus on tyypillisesti sijoittunut vesistöjen äärelle, sillä näin on helposti saatu prosesseihin tarvittava vesi ja puuta on voitu kuljettaa tehokkaasti uittamalla. Lisäksi jätevedet on ollut helpompi purkaa vesistöihin. Elohopeakuormitusta on vesistöihin aiheutunut muun muassa kemiallisen massavalmistuksen eli sellunkeiton jätevesistä ja erityisesti sellun valkaisun jätevesistä. Vuoteen 1992 saakka sellua valkaistiin alkuainekloorilla, ja kloorin valmistaminen taas tapahtui yleisesti elohopeamenetelmällä (alaluku 2.3.1). Vuoden 1993 jälkeen siirryttiin kloorivalkaisusta vaihtoehtoisiin menetelmiin, mikä vähensi elohopeakuormitusta vesistöihin, mutta valkaisun jätevedet ovat edelleen sellutehtaiden merkittävimpiä jätevesikuormituksen aiheuttajia. (Jaakkonen 2011, s. 10)

Ennen vuotta 1968 elohopeaa myös käytettiin kemiallisessa metsäteollisuudessa biosidina. Biosidejä tarvitaan kiertovesijärjestelmissä homeen- ja limantorjuntaan, ja niiden käytön tarkoituksena on ehkäistä järjestelmien tukkeutumista sekä suojella massoja, täyte- ja pinnoituslietteitä pilaantumiselta. (Jaakkonen 2011, s. 11)

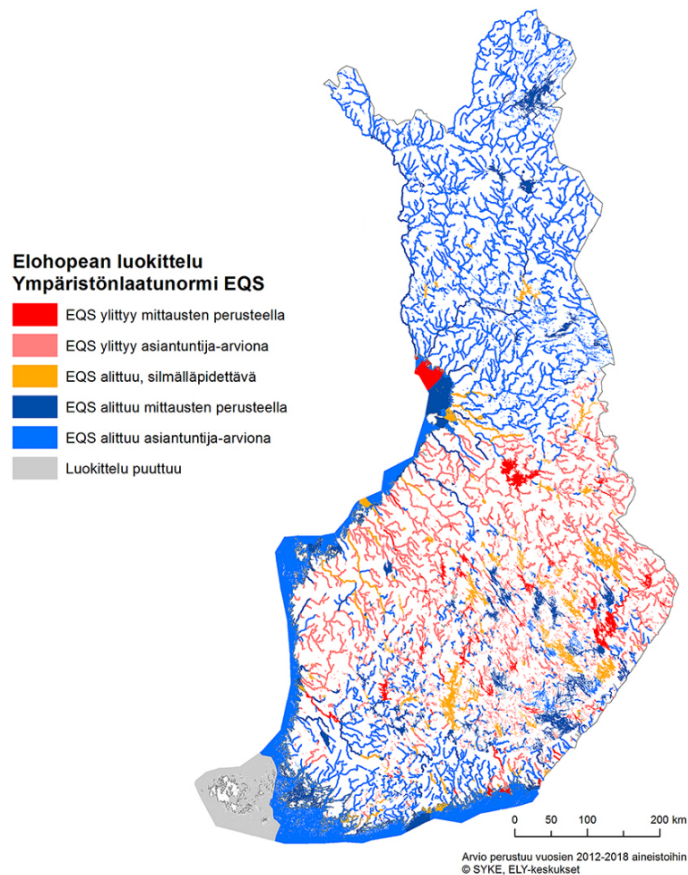
Jätevesipäästöjen seurauksena kemiallisen metsäteollisuuden tehtaiden alapuolisten vesistöjen sedimenteissä onkin todettu elohopeaa (Jaakkonen 2011, s.11). Esimerkiksi sellun kloorivalkaisun jätevesien ja elohopean biosidikäytön vuoksi elohopealla pilaantuneesta vesistöistä on Kaakkois-Suomessa sijaitseva Kymijoen vesistön laskujoki Kymi-joki (Hanski et al. 2008), josta on kerrottu hieman lisää alaluvussa 4.4.

3.3 Vesistöjen nykytila elohopean osalta

Ympäristön tilaa haitta-aineen osalta voidaan tarkastella vertailemalla haitta-aineen pitoisuutta niin sanottuun ympäristölaatunormiin (EQS). Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivissä 2000/60/EY yhteisön vesipolitiikan puitteista on määritelty, että ympäristölaatunormilla ”tarkoitetaan sellaisia tiettyjen pilaavien aineiden pitoisuuksia vedessä, sedimentissä tai eliöstössä, joita ei saa ylittää ihmisten terveyden tai ympäristön suojelemiseksi”. Saastuneille sedimenteille ei tosin ole asetettu ympäristölaatunormeja tai muitakaan kansallisia normeja, toisin kuin esimerkiksi pintavesille (Kangas 2018, s. 33).

Sisä- ja rannikkovesillä veden ympäristölaatunormi määritetään elohopean tapauksessa ahvenesta (Kangas 2018, s. 33). Valtioneuvoston asetuksessa 1090/2016 vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun valtioneuvoston asetuksen liitteen 1 muuttamisesta on elohopean ympäristölaatunormiksi määritelty 20 µg/kg. Tämä arvo kuitenkin tyypillisesti ylittyy Suomessa luontaisestikin (Kangas 2018, s. 100).

Sovellettava laatunormi muodostuu aineen myrkyllisyyteen perustuvasta testiarvosta sekä ympäristön luontaisesta taustapitoisuudesta, johon sedimenttienkin elohopeapitoisuudet voivat vaikuttaa. Kun taustapitoisuudet otetaan huomioon, elohopean laatunormiksi ahvenelle ja silakalle on määritetty 200 µg/kg vähähumuksisissa järvissä ja joissa, 220 µg/kg humusjärvissä ja -joissa sekä 250 µg /kg runsashumuksisissa järvissä ja joissa. (Kangas 2018, s. 33, 35–36) Elohopean pitoisuus kalassa ylittää ympäristölaatunormin noin puolessa vesistöistä Suomessa (Junttila et al. 2019, s. 91). Tämä selittyy osittain sillä, että kalojen elohopeapitoisuus on luontaisestikin korkea verrattuna ympäristölaatunormiin. Myös muun muassa ilmaperäisen elohopean aiheuttama lisääntynyt kuormitus selittää kalojen verrattain korkeita elohopeapitoisuuksia. (Kangas 2018, s. 35) Kuvassa 4 havainnollistetaan Suomen pintavesien kemiallista tilaa elohopean osalta vuonna 2020, ja myös kuvan perusteella voidaan todeta, että suuressa osassa Suomen järvistä elohopean ympäristölaatunormi EQS ylittyy tai on vähintäänkin silmälläpidettävä.



Kuva 4. Pintavesien kemiallinen tila vuonna 2020 elohopean osalta. (SYKE & ELY-keskukset 2020)

Veden elohopeapitoisuuksia ei voida suoraan arvioida kalan pitoisuuksista johtuen useista eri syistä, muun muassa siitä, että kaloissa ja vedessä elohopea esiintyy yleensä eri muodoissa (Kangas 2018, s. 64). Kuvasta 4 ei myöskään todennäköisesti voida päätellä suoraan, kuinka paljon sedimenteissä on elohopeaa. Sedimenttien tilasta Kangas (2018, s. 64) kertoo, että pintasedimenttien elohopeapitoisuus on Etelä-Suomessa noin 3–5-kertainen luonnontilaiseen pitoisuuteen verrattuna, ja pitoisuudet ovat pohjoisemmillakin alueilla noin kaksinkertaisia luonnontilaan verrattuna. Jos vesistöön tiedetään kohdistuneen elohopeakuormitusta esimerkiksi teollisuudesta ja sedimentit ovat mahdollisesti pilaantuneet, voi olla tarpeellista tehdä tarkempia tutkimuksia varsinkin, jos alueella tehdään ruoppauksia tai vesistö rakentamista (Jaakkonen 2011, s. 41).

4. KUNNOSTUSMENETELMÄT

Jos sedimentti arvioidaan pilaantuneeksi, se voidaan määrätä kunnostettavaksi. Elohopealla pilaantuneiden sedimenttien kunnostukseen soveltuvia menetelmiä on useita, mutta erityisesti tässä luvussa keskitytään sedimenttien ruoppaukseen ja ruoppausmassan läjitykseen kunnostusmenetelminä. Ruoppausmassan käsittelymenetelmiä esitellään lyhyehkösti. Luvussa käsitellään hieman myös sedimentin peittämistä ja monitoroitua luontaista puhdistumista (engl. Monitored Natural Recovery, MNR) sekä fyto-remediaatiota.

4.1 Elohopealla pilaantuneiden sedimenttien kunnostukseen soveltuvat menetelmät

Kunnostusmenetelmän valintaan vaikuttavat muun muassa sedimentin pilaantuneisuus ja vesistön olosuhteet, ja lisäksi on arvioitava muun muassa kunnostuksesta aiheutuvia kustannuksia ja ympäristövaikutuksia. Elohopealla pilaantuneen sedimentin kunnostukseen liittyy useita erilaisia haasteita: Kunnostettavat sedimenttimäärät voivat olla suuria, ja kunnostuksen kesto ja laajuus saattavat olla vaikeita ennakoida. Kunnostuksen kustannukset voivat myös nousta korkeiksi, ja kunnostusstrategiassa voidaan joutua tekemään odottamattomia muutoksia tilanteesta riippuen. (Chattopadhyay & Randall 2013)

Koska elohopeaa ei voi hajottaa ympäristössä, kunnostus täytyy toteuttaa joko poistamalla elohopea sedimentistä tai saattamalla elohopea kulkeutumattomaksi (Wang et al. 2012, He et al. 2015 mukaan). Pilaantuneita sedimenttejä voidaan kunnostaa *in situ* eli maa-ainesta siirtämättä, *on site* eli paikan päällä tai *off site* eli siirtämällä maa-aines muualle käsiteltäväksi (Penttinen 2001, s. 8). Kunnostusmenetelmät voidaan yleisesti jakaa niihin, joissa sedimentti ruopataan ja ruoppausmassa mahdollisesti käsitellään, sekä niihin, joissa sedimenttiä ei ruopata. Jos sedimenttiä ei ruopata, se voidaan joko eristää peittämällä, käsitellä paikan päällä tai jättää kokonaan käsittelemättä. (Hanski 2007, s. 21)

Chattopadhyay & Randall (2013) mainitsemia elohopealla pilaantuneiden sedimenttien kunnostukseen soveltuvia menetelmiä ovat: Ruoppaus ja ruoppausmassan kuivaus ja käsittely; ruoppausmassojen kunnostus fysikaalisilla, kemiallisilla ja biologisilla prosesseilla; sedimenttien peittäminen *in situ* tai *off site* yhdistettynä ruoppaukseen; sedimenttien peittäminen *in situ* tai *off site* niin, että haitta-aineet pidättyvät erilaisten kemiallisten ja biologisten prosessien kautta; pilaantuneen sedimentin säilytys soveltuvissa laitoksissa tai kaatopaikalla; vesistön monitoroitu luontainen puhdistuminen (engl. monitored

natural recovery, MNR); ja fytoremediaatio. Lisäksi mainittuja kunnostusmenetelmiä voidaan yhdistellä. (Chattopadhyay & Randall 2013) Kunnostusmenetelmää valittaessa tulee kuitenkin arvioida eri menetelmien soveltuvuutta juuri Suomen olosuhteisiin ja käsiteltävään järveen tai jokeen.

Sedimentti voidaan jättää käsittelemättä, jos voidaan olettaa, että alue peittyy ja suojautuu luonnollisesti puhtaamman sedimentin kasautuessa pilaantuneiden sedimenttien päälle. Käsitely voidaan myös jättää tekemättä, jos arvioidaan, että haitallisia aineita sisältävää sedimenttiainesta ei pääse lähtemään liikkeelle tai haitallisten aineiden laimenneminen on nopeaa. (Laasonen 2000, s. 26)

Sedimentin sisältämien haitta-aineiden biosaatavuutta tai myrkyllisyyttä voidaan myös hallita tai vähentää niin sanotun MNR:n eli monitoroidun luontaisen puhdistumisen avulla (Khan & Husain 2002, Chattopadhyay 2006, s. 5 mukaan). MNR on tässä työssä käännetty monitoroiduksi luontaiseksi puhdistumiseksi, joka on oikeastaan suomenkielinen käänös samankaltaiselle kunnostusmenetelmälle eli MNA:lle (engl. monitored natural attenuation). MNR:n ja MNA:n erona on kuitenkin, että MNA ilmeisesti koskee yleisemmin pilaantunutta pohjavettä ja maaperää, ja MNA-kunnostuksessa hyödynnetyt prosessit myös eroavat jonkin verran MNR:n prosesseista (US EPA 2005, s. 4-1).

Monitoroidussa luontaisessa puhdistumisessa voidaan käyttää erilaisia biologisia, kemiallisia ja fysikaalisia mekanismeja haitta-aineiden hallinnassa, esimerkiksi metylaation nopeutumisen vähentämisessä. MNR soveltuu ekologisesti herkille alueille, joissa elohopeaa ei ole kovin korkeissa pitoisuuksissa ja se on vahvasti sitoutuneena sedimentteihin. Menetelmän etuja ovat alhaiset kustannukset ja vähäiset ympäristövaikutukset esimerkiksi ruoppaamiseen verrattuna, koska sedimenttiainesta ei vapaudu. Toisaalta elohopea jää tällöin edelleen paikalleen ja voi mahdollisesti vapautua takaisin vesistöön pitkänkin ajan jälkeen. (Chattopadhyay 2006, s. 8; Azcue et al. 1998, s. 324)

Myös monien *in situ*-kunnostusmenetelmien etuna on verrattain alhaiset ympäristövaikutukset ja mahdollisesti alhaiset kustannukset. Nämä menetelmät ovat kuitenkin vielä melko kehitysvaiheessa (He et al. 2015). Tässä työssä käsitelty fytoremediaatio on esimerkki elohopealla pilaantuneelle sedimentille mahdollisesti soveltuvasta *in situ*-kunnostusmenetelmästä, ja sen etuja ja haittapuolia on esitelty muiden kunnostusmenetelmien ohella taulukossa 1. Fytoremediaation lisäksi muita mahdollisia *in situ*-käsitelymenetelmiä ovat He et al. (2015) mukaan muun muassa elektrokineettiset menetelmät ja *in situ*-stabilointi.

Taulukko 1. Eräitä elohopealla pilaantuneiden sedimenttien kunnostusmenetelmiä.

Menetelmä	Edut	Haittapuolet
Ruoppaus	Saadaan poistettua pysyviä haitta-aineita ¹ Mahdollista kunnostaa tehokkaasti voimakkaastikin pilaantuneita sedimenttejä ¹	Kalleus ² Haitta-aineiden vapautuminen (riippuen menetelmästä) ja muut haitalliset ympäristövaikutukset ³
<i>In situ</i> -peittäminen	Estetään haitta-aineiden vapautuminen vesistöön ¹ Alhaisemmat kustannukset ⁴ Soveltuvuus monille haitta-aineille ³ Pienempi riski haitallisille ympäristövaikutuksille ³	Pitkäaikaiset ympäristövaikutukset arvioitava: mahdollinen elohopean vapautuminen ¹ Suojauksen mahdollinen rikkoutuminen ja eroosio ⁵ Mahdollisesti haastava pehmeiköillä ⁵
MNR (Monitored Natural Recovery, monitoroitu luontainen puhdistuminen)	Alhaiset kustannukset, ei vaadi rakennustöitä tai infrastruktuuria ¹ Ei itsessään vapauta sedimenttiainesta vesistöön ⁶ Pohjaelin ympäristö ei häiriinny ⁶	Elohopea jää paikoilleen, vaatii monitorointia ⁶ Ei välttämättä sovellu alueille, joilla on kunnostusruoppausta ja vesistörakentamista ⁶ Palautuminen voi kestää kauan ¹
Fytoremediaatio (<i>in situ</i>)	Alhaiset kustannukset ⁷ Ympäristöystävällisyys ⁸ Voidaan käyttää laajalle alueelle ⁸	Pitkä käsittelyaika ⁷ Jatkotutkimusten tarve Suomessa ⁶ Vuodenaikojen aiheuttamat rajoitukset ⁶ Haitta-aineita keränneet kasvit käsiteltävä ⁶

¹ Chattopadhyay & Randall 2013; ² Mykkänen et al. 2005, s. 213; ³ Ympäristöministeriö 2015, s. 25–26; ⁴ Azcue et al. 1998, s. 324; ⁵ Laasonen 2000, s. 99; ⁶ Garbaciak et al. 1998; ⁷ Penttinen 2001, s. 18; ⁸ He et al. 2015

Taulukossa 2 esitellyistä menetelmistä hieman perinteisempiä ovat ruoppaus, peittäminen sekä monitoroitu luontainen puhdistuminen (Chattopadhyay & Randall 2013). Taulukossa 2 mainitussa fytoimediaatioissa sedimenttiä kunnostetaan kasvien avulla. Kasvit voivat esimerkiksi kerätä haitta-aineita, erityisesti raskasmetalleja, juurillaan, mitä kutsutaan fytoakkumulaatioksi. Tällöin raskasmetallit varastoituvat kasvin osiin, ja kun kasvi tulee kyllästyneeksi metalleilla, se voidaan kerätä pois ja jatkokäsittellä. (Penttinen 2001, s. 18) Elohopean tapauksessa tämän menetelmän haasteena on kuitenkin elohopean vahva sitoutuminen sedimenttiainekseen (He et al. 2015). Kasvit voivat myös esimerkiksi vähentää haitta-aineiden kulkeutuvuutta ja liukoisuutta vaikuttamalla maa-aineksen ominaisuuksiin, mitä kutsutaan fytostabiloinniksi (Penttinen 2001, s. 18).

Fytoimediaation etuja ovat muun muassa sen alhaiset pääoma- ja käyttökustannukset sekä ympäristöystävällisyys esimerkiksi ruoppaukseen verrattuna (Penttinen 2001, s. 18; He et al. 2015) Menetelmä on kuitenkin vielä melko kokeellinen ainakin Suomessa, ja esimerkiksi tutkimustiedot Keski-Euroopasta tai Pohjois-Amerikasta fytoimediaatioon soveltuvista kasvilajeista eivät välttämättä ole suoraan sovellettavissa Suomen olosuhteisiin ja järvisedimentteihin. Fytoimediaatioon liittyy muitakin haasteita, kuten pitkä käsittelyaika ja vuodenaikojen asettamat rajoitukset. Menetelmä saattaisi kuitenkin soveltua muun muassa lievästi pilaantuneille alueille. (Penttinen 2001, s. 18–19)

4.1.1 Ruoppaus sekä ruoppausmassojen käsittely ja läjitys

Eräs tyypillisimpiä pilaantuneen sedimentin käsittelymenetelmiä on sedimentin ruoppaus ja ruoppausmassan läjitys. Sedimentin ruoppauksella ja läjityksellä tarkoitetaan sedimenttimassan irrottamista vesialueen pohjasta ja kuljettamista ja varastointia läjissä vesi- tai maa-alueella sijaitsevassa läjityspaikassa (Ympäristöministeriö 2015, s. 17). Ruoppaukset voidaan laajuuden ja tavoitteiden perusteella jakaa laajoihin kunnostusruoppauksiin ja pienruoppauksiin. Suurin osa Suomessa tehtävistä vesistöjen ruoppauksista on kooltaan pieniä: Ruoppauksen kustannukset voivat nousta korkeiksi pinta-ala-yksikköä kohden, joten kokonaisen järven kunnostus ruoppaamalla on harvinaista. (Mykkänen et al. 2005, s. 213) Tyypillisiä ruoppausmenetelmiä ovat muun muassa kauharuoppaus ja imuruoppaus. Ruoppausmenetelmän valinnassa ja ruoppauksen suunnittelussa tulee huomioida sedimentin ominaisuudet ja käyttäytyminen, ruoppauskohteen olosuhteet kuten vesisyvyys, haitta-aineen ominaisuudet ja käyttäytyminen sedimentissä sekä lainsäädännölliset tekijät (USEPA 1993, Laasonen 2000, s. 30 mukaan).

Kauharuoppauksissa sedimenttimassa irrotetaan mekaanisesti kuokka-, pisto- tai kahmarikauhalla, ja massa saadaan tyypillisesti irrotettua kuivempana kuin imuruoppauksessa. Kauharuoppauksessa voi kuitenkin vapautua kiintoainesta muun muassa kauhan

laskemisen ja noston yhteydessä, ja tärkeää olisikin pyrkiä minimoimaan haitallisten aineiden leviäminen veteen ruoppauksen yhteydessä. Tarvittaessa voidaan joutua eristämään ruoppausalue. Haitta-aineiden leviämistä voidaan vähentää käyttämällä suljettua kauharakennetta eli kuokka- tai kahmarikauhaa, joka vähentää massan huuhtoutumista kauhasta. (Ympäristöministeriö 2015, s. 19) Kauharuoppaus soveltuu koheesiomaalajien, kuten saven ja siltin, sekä soran ja hiekan ruoppaamiseen, ja kauharuoppaus voidaan tehdä rannalta, matalasta rantavedestä, kelluvalta lautalta tai jään päältä (Laasonen 2000, s. 32; Mykkänen et al. 2005, s. 213).

Imuruoppauksissa sedimentin irrotus tapahtuu hydraulisesti pumppaamalla. Imuruoppaustekniikat soveltuvat erityisesti niin sanottujen löyhien sedimenttien kunnostamiseen, mutta nämä menetelmät ovat herkkiä roskille ja muille vesistön pohjalla oleville kappaleille, kuten kiville, ja laitteistot voivat tukkeutua herkästi. Imuruoppauksen haasteena on myös ruoppausmassan suuri kosteuspitoisuus. Kauharuoppauksen ja imuruoppauksen etuja on pyritty yhdistämään niin sanotuissa erikoisruoppaajissa. Ruoppaus voidaan tehdä myös niin sanotulla hopperikalustolla, jolloin ruoppausmassa aluksi imetään ruumaan ja tämän jälkeen tyhjennetään läjitysalueelle pumppaamalla tai pohjaluukkujen kautta pudottamalla (Ympäristöministeriö 2015, s. 19–20).

Ruopattu massa voidaan siirtää kauhalla, proomulla, puskulevyllä työntämällä tai putkea pitkin pumppaamalla läjityspaikkaan tai mahdollisesti välivarastointipaikkaan (Ympäristöministeriö 2015, s. 19). Ruoppausmassa voidaan läjittää maalle tai veteen, mutta pilaantuneiden sedimenttien kunnostuksessa veteen läjittäminen ei yleensä ole kovinkaan tarkoituksenmukaista, sillä tällöin haitta-aineet voisivat vapautua takaisin veteen (Mykkänen et al. 2005, s. 211). Suomessa sisävesillä ruopatut massat siirretään muutenkin pääasiallisesti maalle (Ympäristöministeriö 2015, s. 20).

Ennen loppusijoitusta ruoppausmassa voidaan kuivata ja käsitellä. Pilaantuneiden sedimenttien tapauksessa ruoppausmassa pyritään kuivaamaan mahdollisimman alhaiseen vesipitoisuuteen. Vettä voidaan poistaa esimerkiksi laskeutus- tai saostusaltaissa tai suodattamalla, mutta haitallisia aineita sisältävä kuivatusvesi on käsiteltävä niin, ettei siitä aiheudu merkittävää ympäristöhaittaa. Kuivatustarve riippuu ruoppausmenetelmästä. Ruoppausmassa voidaan lisäksi seuloa hienoaineksen erottamiseksi karkeammasta aineksesta, sillä haitta-aineet ovat tyypillisesti sitoutuneet hienoainekseen. (Ympäristöministeriö 2015, s. 20; Mulligan et al. 2001)

Erilaisilla menetelmillä voidaan hallita ruoppausmassan sisältämän elohopean vapautumista tai vähentää ruoppausmassassa olevan elohopean määrää. Haitta-aineiden vapautumista ruoppausmassasta voidaan pyrkiä estämään esimerkiksi ruoppausmassan

peittämisellä tai säilömällä pilaantunutta sedimenttiä esimerkiksi geotuubeissa. (Mulligan et al. 2001; Chattopadhyay & Randall 2013) Peittämisestä on kerrottu hieman tarkemmin luvussa 4.3. Ruopattu massa voidaan myös stabiloida tai kiinteyttää. Tavoitteena on tällöin vähentää haitta-aineiden kulkeutuvuutta lisäämällä sedimenttiin kiinteyttäviä aineita, kuten kalkkia, lentotuhkaa tai sementtiä. (Mulligan et al. 2001)

Eräitä Mulligan et al. (2001) mainitsemia kunnostusmenetelmiä, joita voitaisiin käyttää elohopeaa ja muita raskasmetalleja sisältävien ruoppausmassojen käsittelyssä, ovat muun muassa sedimentin pesu, lämpökäsittely ja elektrokineettinen kunnostuskäsittely. Sedimentin pesussa käytetään liuosta, joka siirtää haitta-aineet sedimentistä pesuliuokseen. Pesun edellytyksenä on kuitenkin, että metallit ovat heikosti sitoutuneita, ja menetelmä soveltuu parhaiten karkeille maalajeille. Lämpökäsittely, jossa metalleja poistetaan korkean lämpötilan avulla, taas soveltuu raskasmetalleista parhaiten juuri elohopealle, koska elohopea on erittäin haihtuvaa. Menetelmän haittapuoli on sen kalleus erityisesti kosteiden sedimenttien tapauksessa. Elektrokineettisissä prosesseissa käytetään sähkövirtaa erottamaan sedimenttiin liuenneita ja sitoutuneita metalli-ioneja ja sähköisesti varautuneita partikkeleita elektrolyysin avulla. Näiden menetelmien lisäksi ruoppausmassaa voidaan käsitellä esimerkiksi fyto-remediaation avulla, josta kerrottiin hieman tarkemmin *in situ*-kunnostuksen näkökulmasta luvussa 4.1. (Mulligan et al. 2001)

Ruopatun massan läjitys voidaan toteuttaa esimerkiksi paikan päällä sijaitsevissa läjitysaltaissa. Satamarakentamisen yhteydessä ruopattuja haitta-aineita sisältäviä massoja on myös käytetty stabiloituina esimerkiksi satamarakenteissa. (Hanski 2007; Ympäristöministeriö 2015, s. 20) Läjitysalue valitaan ruoppaussuunnitelmaa tehdessä, ja valintaan vaikuttavat muun muassa etäisyys kunnostettavalta alueelta ja ruoppausmassan laatu. Läjitysalueen suunnittelussa tulee huomioida se, ettei kuivatusvesiä ja haitta-aineita pääse takaisin vesistöön tai ympäristöön. (Mykkänen et al. 2005, s. 211)

Ruoppauksen on arvioitu olevan tehokas kunnostusmenetelmä voimakkaasti elohopealla saastuneiden sedimenttien tapauksessa (Wang et al. 2004). Haittapuolena ruoppaukselle on korkeiden kustannuksien lisäksi siitä aiheutuvat ympäristövaikutukset: Ruoppauksella voidaan poistaa pysyviä haitta-aineita vesiympäristöstä lopullisesti, mutta se itsessään voi aiheuttaa elohopean vapautumista sedimentistä takaisin vesistöön (Chattopadhyay & Randall 2013). Ruoppaustöiden ajan vesi samentuu paikallisesti ja veden kiintoainespitoisuus nousee. Sedimentin elohopeapitoisuuden ollessa yli 0,6 mg/kg kuiva-ainetta tulisi kiintoaineksen leviämisen rajoittamiseen kiinnittää erityistä huomiota. Myös veden samentumisen vaikutus mahdolliseen lähellä tapahtuvaan vedenottoon tulee huomioida. Lisäksi ruoppaus voi erityisesti kesällä muun muassa haitata

kalojen kutemista ja pohjaeläinten ravinnonsaantia, tuhota pohjakasvillisuutta ja lisätä ravinteiden määrää vedessä. (Ympäristöministeriö 2015, s. 25–26, 41)

Läjäytystoiminnasta aiheutuvat ympäristövaikutukset riippuvat läjityspaikasta ja ovat mahdollisesti myös ruoppaustoiminnan ympäristövaikutuksia laajempia ja pysyvämpiä. Esimerkiksi läjitys veteen voi vaikuttaa veden laatuun ja kalojen esiintymiseen. Pilaantuneita ruoppausmassoja ei tule läjittää paikoille, joissa haitta-aineiden merkittävä kulkeutuminen on todennäköistä. (Ympäristöministeriö 2015, s. 47–51)

Ruoppauksessa ja läjityksessä ympäristölle aiheutuvat haittavaikutukset tulee minimoida käyttämällä hankkeissa parasta käyttökelpoista tekniikkaa (BAT, engl. best available technology) ja ympäristön kannalta parhaita käytäntöjä (BEP, engl. best environmental practice). Ruoppaamisen aikana voidaan vähentää kiintoaineen leviämistä niin sanotun siltti- tai kuplaverhon tai vastaavan tekniikan avulla, ruopattavan massan määrän minimoimisella ja sopivalla ruoppausnopeudella. Ruoppausta tulisi myös rajoittaa veden virtauksen ollessa voimakasta, ja suojaustoimenpiteisiin olisi tärkeä varautua jo ennen työn aloittamista. Sedimenttien läjityksessä taas tulisi ottaa huomioon muun muassa se, että läjitysjärjestyksessä pinnalle jäävä sedimenttiaines olisi puhtaampaa eikä kovin altista eroosiolle. (Ympäristöministeriö 2015, s. 18, 26, 53)

Ruoppaus- ja läjitystoimintaan sovelletaan Suomessa useita erilaisia säännöksiä, erityisesti vesi-, jäte- ja ympäristönsuojelulainsäädäntöä. Ruoppaukseen ja läjitykseen tarvitaan yleensä hyväksyntä viranomaiselta vesilainsäädännön mukaan: Vesialueen ruoppaamiseen tarvitaan aina aluehallintoviraston myöntämä lupa ruoppausmassan määrän ollessa yli 500 m³, lukuun ottamatta julkisen kulkuväylän kunnossapitoa varten tehtävää ruoppausta, jolloin luvanvaraisuus määräytyy tapauskohtaisesti. Lupa voidaan vaatia mahdollisten haitallisten vaikutusten perusteella myös pienempien ruoppausten tapauksessa. Silloinkin, kun lupaa ei pienten ruoppauksen tapauksessa vaadita, täytyy pienruoppauksesta tehdä ilmoitus paikalliselle ELY-keskukselle. Myös ruoppausmassojen sijoittaminen Suomen aluevesille vaatii luvan silloin, kun ruoppausmassan määrä ei ole merkityksettömän pieni. Ruoppausmassan sijoittamiseen toisen maa-alueelle tarvitaan myöskin alueen omistajan suostumus tai aluehallintaviraston myöntämä käyttöoikeus. Muita ruoppausta ja läjitystä koskevia säädöksiä ovat muun muassa luonnon ja muinaismuistojen suojelua koskeva säätely, maankäyttö- ja rakennuslain säädökset, ympäristövaikutusten arviointia koskeva menettely, vesien- ja merienhoitosuunnitelmat sekä erilaiset kansainväliset sopimukset. (Ympäristöministeriö 2015, s. 8–9)

Ruoppausmassaa läjittäessä tulee arvioida sen läjityskelpoisuus. Vapaaseen veteen (eli ei esimerkiksi suojapenkereen taakse) läjitettäessä on täytettävä ympäristöhallinnon sedimenttien ruoppaus- ja läjitysohjeessa määritellyt pitoisuustasot. Läjitettäessä ruoppausmassaa maalle, läjitysaltaaseen tai vesialueelle suojapenkereen taakse voidaan läjityskelpoisuutta arvioida muun muassa valtioneuvoston maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista annetun asetuksen (214/2007) ohjearvoja käyttämällä sekä erilaisten liukoisuustestien avulla. (Ympäristöministeriö 2015, s. 21)

4.1.2 Sedimentin peittäminen

Ruoppaamisen lisäksi toinen tyypillinen pilaantuneiden sedimenttien kunnostusmenetelmä on pilaantuneen sedimentin peittäminen (engl. capping). Peittämisellä tarkoitetaan vedenalaisen peitteen tai eristävien materiaalien asettamista pilaantuneen sedimentin päälle (Chattopadhyay & Randall 2013). *In situ* -peittämisen tarkoituksena on vähentää haitallisten aineiden siirtymistä sedimentistä vesipatsaaseen, eristää pilaantunut sedimentti vesistön pohjaympäristöstä ja stabiloida sedimentti niin, ettei saastunutta sedimenttiainesta pääse kulkeutumaan muille alueille. Jotta nämä tavoitteet saavutettaisiin ainakin osittain, täytyy peittäminen ja siihen käytettävä materiaali suunnitella hyvin, asettaa peittomateriaali oikein ja huolehtia sen ylläpidosta. (Palermo 1998, s. 316) Peittämismateriaaleina voidaan käyttää puhtaita sedimenttejä, hiekkaa, soraa, luonnollista tai synteettistä reaktiivista materiaalia tai esimerkiksi geotekstiilejä. Myös ruopattu massa voidaan peittää (*off site*), jolloin pyritään minimoimaan elohopean vapautuminen ympäristöön ruoppausmassasta. (Wang et al. 2004; Chattopadhyay & Randall 2013)

In situ -peittämisen edellytyksiä ovat muun muassa riittävän tukeva pohja ja soveltuvan peittomateriaalin saatavuus sekä se, että alueen virtausolosuhteet eivät tule muuttumaan olennaisesti. Edellytykset peittämiselle voivat olla olemassa myös silloin, kun ruoppauksen ja ruoppausmassan käsittelyn kustannusten ja ympäristövaikutusten arvioidaan koituvan liian suuriksi, mutta aluetta ei myöskään voida jättää kunnostamatta. Toisaalta myös peittämisen vaikutusta sedimentin ja haitta-aineiden vapautumiseen ja leviämiseen tulee arvioida, sillä esimerkiksi peitetä asetettaessa elohopeaa saattaa vapautua veteen. (USEPA 1993, Laasonen 2000, s. 28 mukaan; Chattopadhyay & Randall 2013) Peittäminen voidaan toteuttaa myös niin, että sedimenttejä aluksi poistetaan ruoppamalla tiettyyn syvyyteen saakka, jonka jälkeen jäljelle jäävät sedimentit peitetään (Chattopadhyay & Randall 2013).

Peittämisen merkittävimpiä etuja ovat verrattain alhainen hinta muihin kunnostusmenetelmiin nähden, soveltuvuus sekä orgaanisille että epäorgaanisille haitta-aineille ja melko

alhainen riski haitallisille ympäristövaikutuksille (Azcue et al. 1998). Käytettäessä peittämistä *in situ*-kunnostusmenetelmänä on huomioitava mahdolliset pitkäaikaiset vaikutukset. On mahdollista, että elohopea pääsee vapautumaan peittomateriaalin lävitse takaisin vesistöön erilaisten prosessien, kuten diffuusion, kautta, tai jos ihmistoiminta ja luonnolliset prosessit uurtavat peitettä. (Chattopadhyay & Randall 2013)

4.2 Tapaustutkimusesimerkkejä sedimenttien kunnostuksesta

Eräs esimerkki elohopealla pilaantuneesta vesistöstä Suomessa on Kymijoki. 1940-luvun ja vuoden 1971 välillä arviolta 30 tonnia elohopeaa päätyi Kymijokeen, joista kaksi kolmasosaa oli peräisin massa- ja paperiteollisuudesta ja yksi kolmasosa kloorialkalituo- tannosta. Kymijoesta haitta-aineita päätyy myös Suomenlahteen. (Hanski et al. 2008) Elohopean lisäksi joessa oli huomattavia pitoisuuksia orgaanisia klooriyhdisteitä. Kaloihin kertyneen elohopean arvioitiin muodostavan selvän terveysriskin joesta saatua kalaa runsaasti syöville ihmisille. Toisaalta pohjalla olevista haitta-aineista ei arvioitu koituvan kovinkaan suurta terveysriskiä alueen väestölle. Haitallisten aineiden pitoisuudet olivat suurimmat Kuusankoski-Keltti-välillä: Elohopean pitoisuudeksi pintasedimentissä mitattiin Kuusankosken alapuolella jopa 13,8 mg/kg. Korkeimmat pitoisuudet sedimentissä olivat 0,3–0,2 m syvyydessä. Koska järvi- ja jokisedimenteille ei ole Suomessa asetettu ohje- tai raja-arvoja pilaantuneisuuden arvioimiseksi, käytettiin pilaantuneisuuden arvioinnissa apuna muun muassa maaperän ohjearvoja. (Hanski 2007, s. 1, 6, 16)

Kymijoen tapauksessa Rambollin tekemässä selvityksessä todettiin, että imuruoppaus, lieteveden jatkokäsittely ja kuivatun lietteen loppusijoitus soveltuisivat pilaantuneiden sedimenttien kunnostusmenetelmiksi Kuusankoski-Keltti- ja Keltti-Myllykoski-väleillä, Myllykoskessa, Koskenalusjärvessä ja Tammijärven voimakkaimmin pilaantuneilla alueilla. Loppusijoitus suositeltiin toteutettavasti alueesta riippuen joko ympäristöluvan omaavassa laitoksessa tai paikan päällä esimerkiksi stabiloituna jokisuvantojen reuna-alueille eristettäviin altaisiin. Riskinarvioinnin perusteella oli kuitenkin myös todettu, ettei koko joen nopealle kunnostamiselle olisi tarvetta. Selvityksessä todettiin myös, että koko Kymijoen kunnostaminen olisi taloudellisesti mahdotonta, ja Kuusankoski-Keltti-osuus suositeltiin kunnostettavaksi ensin. (Hanski 2007, s. 1, 16, 56–58) Ympäristövaikutusten arviointimenettelyssä päädyttiin luopumaan kunnostustoimenpiteistä, koska kunnostuksen aikaisten riskien nähtiin olevan liian suuria saavutettaviin hyötyihin nähden ja joen tilanne arvioitiin vakaaksi (Kaakkois-Suomen ELY-keskus 2012).

Ruotsissa Tukholmasta lounaaseen sijaitseva Turingen-niminen järvi oli pilaantunut elohopealla paperitehtaan jätevesipäästöjen seurauksena vuosien 1946 ja 1966 välillä, ja hauen elohopeapitoisuus oli 1960-luvulta lähtien ollut noin 2 mg/kg tuorepainoa kohden.

Järvi kunnostettiin vuosituhannen vaihteessa kolmessa eri vaiheessa. Kunnostukseen sisältyi ruoppausta sekä sedimenttien peittämistä geotekstiileillä, hiekalla ja soralla sekä keinotekoisella sedimentillä. Myös tämän järven tapauksessa arvioitiin, että koko 100 hehtaarin kokoisen järven ruoppaus olisi ollut liian kallista ja teknisesti hankalaa. Vain pieni osuus järvestä päätettiin ruopata, koska riskinä olisi myös ollut haitta-aineiden vapautuminen veteen, ja ruopatut alueet olisivat saattaneet vaatia myös peittämistä kunnostustavoitteiden saavuttamiseksi. Myös pelkkien perinteisten materiaalien, kuten hiekan, käyttäminen koko järven peittämisessä nähtiin kannattamattomana. (Chattopadhyay 2006, s. 59–61)

Vuosien 1999–2004 aikana noin 4 hehtaarin alue, joka sisälsi 40 % järven sisältämästä elohopeasta, ruopattiin kauharuoppaajilla osittain ja peitettiin tämän jälkeen geotekstiilillä ja hiekalla. Noin 80 % lopuista pohjasedimenteistä kunnostettiin vuosien 2002–2003 aikana peittämällä alumiinihydroksidista valmistetulla keinotekoisella sedimentillä. Ruoppaus- ja peittämisoperaatioista aiheutuvaa kiintoaineksen leviämistä onnistuttiin rajoittamaan siltiverhojen (engl. silt screen) avulla. Kunnostustoimenpiteiden arvioitiin onnistuneesti rajoittaneen elohopean vapautumista veteen ja laskeneen siten veden elohopeapitoisuuksia. (Chattopadhyay 2006, s. 59, 65)

5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Elohopeaa on päätyntä Suomen sisävesiin erityisesti kemiallisen metsäteollisuuden ja kloorialkaliteollisuuden jätevesistä, mutta jätevesien elohopeakuormitus on vähentynyt vuosikymmenien aikana 1960–1970-lukujen huippuvuosista. Kuormitusta on myös aiheutunut ja aiheutuu jonkin verran edelleenkin elohopean ilmalaskeumasta, joka on seurausta muun muassa fossiilisten polttoaineiden poltosta. Suomessa ilmaperäisen kuormituksen on arvioitu olevan suurempaa eteläosissa kuin pohjoisosissa.

Elohopea sitoutuu melko voimakkaasti sedimenttiainekseen, ja sedimentit toimivatkin elohopean nieluna. Vuosien aikana pinnalle voi kertyä puhtaampaa sedimenttiainesta, mutta elohopeaa voi myös vapautua sedimenteistä luonnollisten prosessien ja ihmistoiminnan seurauksena. Elohopeaa esiintyy ympäristössä eri muodoissa, joiden kulkeutuvuus, pysyvyys ja myrkyllisyys vaihtelevat. Ympäristövaikutusten kannalta tässä työssä keskityttiin erityisesti metyylielohopeaan, joka kertyy ja rikastuu eliöissä erityisen voimakkaasti. Kaloissa ja linnuissa elohopea voi aiheuttaa muun muassa lisääntymisongelmia, käyttäytymisen häiriöitä ja kasvun hidastumista, ja korkeissa pitoisuuksissa elohopea on tappavaa. Rikastumisen vuoksi elohopean pitoisuudet ovat tyypillisesti suurempia pitkäikäisissä, ravintoketjussa korkealla olevissa eläimissä. Ihmiset saavat elohopeaa pääasiassa kalasta. Elohopea voi aiheuttaa haittavaikutuksia eri osissa elimistöä, ja erityisesti se voi olla haitallinen hermoston kehitykselle ja aiheuttaa erilaisia neurologisia oireita. Varsinkin sikiöt ja pienet lapset ovat alttiita elohopean haittavaikutuksille.

Elohopealla pilaantuneiden sedimenttien kunnostuksessa pyritään estämään elohopean vapautuminen vesistöön tai poistamaan se sedimentistä. Mahdollisia kunnostusmenetelmiä on useita, ja erilaisia menetelmiä voidaan myös yhdistellä. Tässä työssä käsiteltiin mahdollisista menetelmistä vain muutamaa. Kunnostusmenetelmää valittaessa harkittavia tekijöitä ovat sedimentin elohopeapitoisuuden lisäksi muun muassa vesistön olosuhteet ja käyttö sekä kunnostusmenetelmästä aiheutuvat ympäristövaikutukset ja kustannukset. Eräitä perinteisempiä menetelmiä ovat muun muassa ruoppaus, sedimentin peittäminen ja monitoroitu luontainen puhdistuminen (MNR). Ruoppaus on tyypillinen järvi-sedimenttien kunnostusmenetelmä, mutta sen haittapuolina ovat elohopean mahdollinen vapautuminen veteen ja menetelmän kalleus. Peittämällä sedimentti esimerkiksi puhtaalla maa-aineksella tai geotekstiileillä voidaan estää elohopean vapautumista veteen, mutta myös tähän menetelmään liittyy omat haasteensa. Monitoroitu luontainen puhdistuminen voi soveltua alueille, joissa elohopeaa ei vapaudu vesistöön voimakkaasti. Myös

erilaisilla *in situ*-menetelmillä, kuten fytoimediaatiolla, on selkeitä etuja esimerkiksi ruoppaukseen nähden, mutta moni näistä menetelmistä vaatii vielä jatkoselvityksiä.

Suomessa laajoja selvityksiä sisävesien sedimenttien tilasta ei ole tehty kovinkaan paljoa. Sedimenttien tila olisi syytä selvittää, jos tiedetään, että alueen vesistöön on kohdistunut voimakasta elohopeakuormitusta, ja varsinkin jos riskinä on elohopean vapautuminen vesistöön esimerkiksi ruoppausten tai vesistörakentamisen seurauksena.

LÄHTEET

- Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Håkanson, L., Iverfeldt, Å., Johansson, K., Lindqvist, O., Meili, M. & Timm, B. (1991). *Mercury in the Swedish environment — Recent research on causes, consequences and corrective methods*. Water, Air, and Soil Pollution, Vol. 55, pp. xi–261.
- Abdrashitova, S. A., Ullrich, S. M. & Tanton, T. W. (2001). *Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Vol. 31, pp. 241-293.
- Agostini, P., Apitz, S.E., Brils, J., Critto, A., Dercová, K., Hucko, P., Kočan, A., Kusnir, P., Lánčzos, T., Marcomini, A., Micheletti, C., Petrík, J., Pippa, R., Scanferla, P. & Zuin, S. (2006). *Approaches and Frameworks for Managing Contaminated Sediments - A European Perspective*. In: Reible D., Lánčzos T. (eds.) Assessment and Remediation of Contaminated Sediments. Nato Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences, Vol. 73. Springer, Dordrecht.
- Andersen, C. B. I., Andersen, O. & Bjerregaard, P. (2015). *Ecotoxicology of Metals – Sources, Transport and Effects on the Ecosystem*. In: Nordberg, G., Fowler, B. A., & Nordberg, M. (eds.) Handbook on the toxicology of metals. Academic Press. London, England. 1382 p.
- Azcue, J. M., Zeman, A. J., Mudroch, A., Rosa, F., & Patterson, T. (1998). *Assessment of sediment and porewater after one year of subaqueous capping of contaminated sediments in Hamilton Harbour, Canada*. Water Science and Technology, Vol. 37, pp. 323-329.
- Berlin, M., Zalups, R. K., & Fowler, B. (2015). *Mercury*. In: Nordberg, G., Fowler, B. A., & Nordberg, M. (eds.) Handbook on the toxicology of metals. Academic Press. London, England. 1382 p.
- Brunke, E., Labuschagne, C., & Slemr, F. (2001). *Gaseous mercury emissions from a fire in the Cape Peninsula, South Africa, during January 2000*. Geophysical Research Letters, Vol. 28, pp. 1483-1486.
- Chattopadhyay, S. (2006). *Management of Mercury Contaminated Sediments: Research, Observations, and Lessons Learned*. United States Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory. Cincinnati, Ohio, USA. 76 p.

- Chattopadhyay, S. & Randall, P. M. (2013). *Mercury contaminated sediment sites—An evaluation of remedial options*. Environmental Research, Vol. 125, pp. 131-149.
- EFSA CONTAM Panel. (2012). *Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food*. EFSA Journal 2012, Vol. 10: 2985-241 p.
- Eisler, R. (2007). *19.5.6 Soils*. Eisler's encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals. Elsevier. 428 p.
- Eklöf, K., Lidskog, R., & Bishop, K. (2016). *Managing Swedish forestry's impact on mercury in fish: Defining the impact and mitigation measures*. Ambio, Vol. 45, pp. 163–174.
- Elohopeaa koskeva Minamatan yleissopimus 64/2017. Annettu Helsingissä 17.8.2017.
- Eloranta, A., Koistinen, A., Mykrä, M. & Olkio, K. (2015). *Hauen elohopeapitoisuudet Keski-Suomessa*. (2015). Keski-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. Raportteja 17/2015. Jyväskylä. 22 s.
- Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2000/60/EY, annettu 23. lokakuuta 2000, yhteisön vesipolitiikan puitteista. Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=celex:32000L0060>
- Förstner, U., Burden, F. R., McKelvie, I. D & Guenther, A. (2002). *Environmental Monitoring Handbook. Sediments and soils: Integrated process studies, Chapter 16*. McGraw-Hill.
- Garbaciak Jr, S., Spadaro, P., Thornburg, T., & Fox, R. (1998). *Sequential risk mitigation and the role of natural recovery in contaminated sediment projects*. Water Science and Technology, Vol. 37, pp. 331–336.
- Gilmour, C. C., Henry, E. A., & Mitchell, R. (1992). *Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments*. Environmental Science & Technology, Vol. 26, pp. 2281–2287.
- Hanski, A. (2007). *Kymijoen pilaantuneet sedimentit – Kunnostuksen yleissuunnitelma*. Kaakkois-Suomen ympäristökeskus, Ramboll Finland Oy.
- Hanski, A., Kiviranta, H., Korhonen, M., Malve, O., Päätaalo, K., Rossi, E., Ruokojärvi, P., Salo, S., Vartiainen, T., Verkasalo, P. K. & Verta, M. (2008). *A decision framework for possible remediation of contaminated sediments in the river Kymijoki, Finland*. Environmental Science and Pollution Research International, Vol. 16, pp. 95-105.
- Harris, H. H., Pickering, I. J., & George, G. N. (2003). *The chemical form of mercury in fish*. Science, Vol. 301, pp. 1203.

- He, F., Gao, J., Pierce, E., Strong, P., Wang, H., & Liang, L. (2015). *In situ remediation technologies for mercury-contaminated soil*. Environmental Science and Pollution Research International. Vol. 22, pp. 8124–8147.
- Jaakkonen, S. (2011). *Sisävesien pilaantuneet sedimentit*. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11/2011. Helsinki. 49 p.
- Jaffe, D. & Swartzendruber, P. (2012). *Sources and Transport: A Global Issue*. In: Bank, M. S. (ed.) *Mercury in the Environment: Pattern and Process*. University of California Press. ProQuest Ebook Central. 344 p.
- Johannessen, S. C., Macdonald, R. W., & Eek, K. M. (2005). *Historical trends in mercury sedimentation and mixing in the strait of Georgia, Canada*. Environmental Science & Technology, Vol. 39, pp. 4361-4368.
- Junttila, V., Lehtonen, K. K., Mannio, J., Siimes, K., & Vähä, E. (2019). *Haitalliset aineet Suomen vesissä*. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 8/2019. Suomen ympäristökeskus. Helsinki. 128 s.
- Kaakkois-Suomen ELY-keskus. (2012). *Kymijoen pilaantuneiden sedimenttien kunnostamisesta jokiosuudella Kuusaansaari-Keltti on päätetty luopua*. Saatavissa (viitattu 4.5.2021): https://www.ely-keskus.fi/tiedotarkisto/-/asset_publisher/7ROIM7O3Zwq2/content/kymijoen-pilaantuneiden-sedimenttien-kunnostamisesta-jokiosuudella-kuusaansaari-keltti-on-paatetty-luopua
- Kangas, A. (2018). *Vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita koskevan lainsäädännön soveltaminen*. Ympäristöministeriö. 169 s. Saatavissa: https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/160990/YMra_19_2018_Vesiymparistolle_vaarallisiajahaitallisia.pdf
- Keating, M. H., Mahaffey, K. R., Schoeny, R., Rice, G. E. & Bullock, O. R. (1997). *Mercury study report to congress. Volume 1. Executive summary*. USA. 80 p.
- Komission asetus (EY) N:o 1881/2006, annettu 19. päivänä joulukuuta 2006, tiettyjen elintarvikkeissa olevien vierasaineiden enimmäismäärien vahvistamisesta (ETA:n kanalta merkityksellinen teksti). Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/fi/ALL/?uri=CELEX:32006R1881>
- Kyllönen, K. (2020). *Fluxes, trends and source characterisation of atmospheric trace elements*. University of Helsinki. Saatavissa: <http://hdl.handle.net/10138/320505>
- Laasonen, J. (2000). *Saastuneiden sedimenttien käsittelymahdollisuudet Kymijossa ja kenttäkokeiden suunnittelu*. VTT Technical Research Centre of Finland. VTT Julkaisuja – Publikationer, Vol. 843. 115 s.

- Lodenius, M. (2012). *Accumulation and fluxes of mercury in terrestrial and aquatic food chains with special reference to Finland*. European Journal of Environmental Sciences (on-Line), Vol. 2, pp. 77–83.
- Lyon, B. F., Ambrose, R., Rice, G., & Maxwell, C. J. (1997). *Calculation of soil-water and benthic sediment partition coefficients for mercury*. Chemosphere, Vol. 35, pp. 791–808.
- Manninen, P. (1992). *Järvien eliöstön, lähinnä kalojen kohonneet elohopeapitoisuudet sekä pitoisuuksiin vaikuttavat tekijät - Kirjallisuuskatsaus*. Vesi- ja ympäristöhallitus. Helsinki. 25 s. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/168976/VYH_monistesarja_376.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Mihaiescu, T., Mihaiescu, R. & Odagiu, A. (2012). *Environmental issues within the chlor-alkali manufacturing industry –Mercury cell process*. Bulletin UASVM Agriculture, Vol. 69/2012. Print ISSN 1843-5246; Electronic ISSN 1843.
- Mulligan, C. N., Yong, R. N., & Gibbs, B. F. (2001). *An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 85, pp. 145–163.
- Munthe, J., Wangberg, I., Rognerud, S., Fjeld, E., Verta, M., Porvari, P. & Meili, M. (2007). *Mercury in Nordic ecosystems*. IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd. 37 p.
- Mykkänen, E., Ulvi, T. & Viinikkala, J., (2005). *Ruoppaus*. In: Ulvi, T. & Lakso, E. (eds.), *Järvien kunnostus*. Edita & Suomen ympäristökeskus. Helsinki. 334 p. Saatavissa: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/41746>
- National Research Council, Commission on Life Sciences, Board on Environmental Studies and Toxicology, Committee on the Toxicological Effects of Methylmercury & National Academy of Sciences (2000). *Toxicological effects of methylmercury*. National Academies Press. Washington, DC. USA. ProQuest Ebook Central. 364 p.
- Palermo, M. R. (1998). *Design considerations for in-situ capping of contaminated sediments*. Water Science and Technology, Vol. 37, pp. 315–321.
- Penttinen, R. (2001). *Maaperän ja pohjaveden kunnostus - Yleisimpien menetelmien esittely*. Suomen ympäristökeskuksen moniste 227. Suomen ympäristökeskus. Helsinki. 49 s.
- Porvari, P. (2003). *Sources and fate of mercury in aquatic systems*. Monographs of the boreal environment research no. 23. Finnish Environment Institute. Helsinki. 52 p.

- Porvari, P. & Verta, M. (1993). *Elohopea ympäristössä ja tekoaltaissa: Kirjallisuuskatsaus ja arvio Vuotoksen tekoaltaan hauen elohopeapitoisuuden kehittymisestä*. Vesi- ja ympäristöhallitus. Helsinki.
- Raj, D., & Maiti, S. K. (2019). *Sources, toxicity, and remediation of mercury: An essence review*. Environmental Monitoring and Assessment, Vol. 191, pp. 566.
- Reinikainen, J. (2007). *Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittämisperusteet*. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristö 23/2007. 164 s.
- Ruokavirasto. (2021). *Turvallisen käytön ohjeet*. Saatavissa (viitattu 2.4.2021): <https://www.ruokavirasto.fi/turvallisenkaytonohjeet>
- Scheuhammer, A. M., Meyer, M. W., Sandheinrich, M. B. & Murray, M. W. (2007). *Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish*. Ambio, Vol. 36, pp. 12–8.
- Selin, N. E. (2012). *Atmospheric Chemistry, Modeling, and Biogeochemistry of Mercury*. In: Bank, M. S. (ed.) Mercury in the Environment: Pattern and Process. University of California Press. ProQuest Ebook Central. 344 p.
- Shao, D., Kang, Y., Wu, S., & Wong, M. H. (2012). *Effects of sulfate reducing bacteria and sulfate concentrations on mercury methylation in freshwater sediments*. Science of the Total Environment, Vol. 424, pp. 331–336.
- Simola, H., Tolonen, K. & Verta, M. (1989). *History of heavy metal pollution in Finland as recorded by lake sediments*. Science of the Total Environment, Vol. 87-88, pp. 1–18.
- Strandberg, U., Palviainen, M., Eronen, A., Piirainen, S., Laurén, A., Akkanen, J. & Kankaala, P. (2016). *Spatial variability of mercury and polyunsaturated fatty acids in the European perch (Perca fluviatilis) – Implications for risk-benefit analyses of fish consumption*. Environmental Pollution, Vol. 219, pp. 305–314.
- SYKE. (2018). *Teollisuuden metallipäästöt pintavesiin*. Saatavissa (viitattu 11.3.2021): https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kartat_ja_tilastot/Vesistojen_kuormitus_ja_luonnon_huuhoutuma/Teollisuuden_vesistokuormitus/Teollisuuden_metallipaastot_pintavesiin
- SYKE & ELY-keskukset. (2020). *Vesistöjen kemiallinen tila on edelleen huono*. Saatavissa (viitattu 9.3.2021): [https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Meri/Vesistojen_kemiallinen_tila_on_edelleen_\(58390\)](https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Meri/Vesistojen_kemiallinen_tila_on_edelleen_(58390))
- Travnikov, O., Ilyin, I., Rozovskaya, O., Varygina, M., Aas, W., Uggerud, H. T., Mareckova, K. & Wankmueller, R. (2012). *Long-term changes of heavy metal transboundary pollution of the environment (1990-2010)*. EMEP Status Report 2/2012. 63 p.

- UN Environment. (2019). *Global mercury assessment 2018*. UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch Geneva, Switzerland. 58 p. Saatavissa: <https://www.unep.org/resources/publication/global-mercury-assessment-2018>
- US EPA. (2000) *Bioaccumulation testing and interpretation for the purpose of sediment quality assessment*. U. S. Environmental Protection Agency, Bioaccumulation Analysis Workgroup. Washington, DC. 111 p.
- US EPA. (2005). *Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, DC. 236 p.
- Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007. Annettu Helsingissä 1. päivänä maaliskuuta 2007.
- Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun valtioneuvoston asetuksen liitteen 1 muuttamisesta 1090/2016. Annettu Helsingissä 8. päivänä joulukuuta 2016.
- Wang, Q., Kim, D., Dionysiou, D. D., Sorial, G. A., & Timberlake, D. (2004). *Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems—a literature review*. Environmental Pollution, Vol. 131, pp. 323-336.
- Weber, J., Evans, R., Jones, S., & Hines, M. (1998). *Conversion of mercury(II) into mercury(0), monomethylmercury cation, and dimethylmercury in saltmarsh sediment slurries*. Chemosphere (Oxford), Vol. 36, pp. 1669–1687.
- Winfrey, M., & Rudd, J. (1990). *Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes*. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 9, pp. 853–869.
- Ympäristöministeriö. (2007). *Maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi*. Ympäristöhallinnon ohjeita 2/2007. Edita Prima Oy. Helsinki. 210 s.
- Ympäristöministeriö. (2015). *Sedimenttien ruoppaus- ja läjitysohje*. Ympäristöhallinnon ohjeita 1/2015. Edita Prima Oy. Helsinki. 72 s.
- Zabala, J., Trexler, J. C., Jayasena, N. & Frederick, P. (2020). *Early breeding failure in birds due to environmental toxins: A potentially powerful but hidden effect of contamination*. Environmental Science & Technology, Vol. 54, pp. 13786–13796.