

Pro gradu -tutkielma

**Happamien sulfaattimaiden metallikuormituksen
ekotoksikologinen riskinarviointi Suomen länsirannikon
jokisuistoissa**

Jaana Wallin



Jyväskylän yliopisto

Bio- ja ympäristötieteiden laitos

Ympäristötiede ja -teknologia

16.4.2013

JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO, Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta
Bio- ja ympäristötieteiden laitos
Ympäristötiede ja -teknologia

Wallin Jaana: Happamien sulfaattimaiden metallikuormituksen ekotoksikologinen riskinarviointi Suomen länsirannikon jokisuistoissa
Pro gradu -tutkielma: 58 s., 2 liitettä (4 s.)
Työn ohjaajat: dosentti Kari-Matti Vuori ja professori Aimo Oikari
Tarkastajat: professori Aimo Oikari ja FT Leena Sivula
Huhtikuu 2013

Hakusanat: Happamat sulfaattimaat, metallit, murtovesi, riskinarviointi, sedimentti, suisto, vedenlaatu.

TIIVISTELMÄ

Happamat sulfaattimaat (HS-maat) ovat luonnostaan rikkiä sisältäviä entisiä merisedimenttejä. HS-maiden suurimmat esiintymisalueet ovat trooppisilla rannikkoseuduilla. Euroopan laajimmat HS-maat sijaitsevat Suomessa Pohjanmaan rannikkoalueilla. HS-maiden kuivattaminen salaojittamalla johtaa pohjaveden pinnan laskuun, sulfidien hapettumiseen ja happamuuden sekä metallien liukenemiseen HS-mailta. Happamuus ja metallit kulkeutuvat sadannan ja tulvien yhteydessä valuma-alueelta jokivesistöjä pitkin suistoihin. HS-maiden vaikutukset jokivesistöihin tunnetaan melko hyvin, mutta suistoalueilta on vähän tietoa.

Happamilta sulfaattimailta tulevan happamuuden ja metallikuormituksen aiheuttamia ekotoksikologisia riskejä arvioitiin Kyrönjoen, Maalahdenjoen ja Lapväärtinjoen suistoissa. Kyrönjoen ja Maalahdenjoen suistoissa oli kolme havaintopistettä eri etäisyyksillä jokisuusta ja Lapväärtinjoen suistossa yksi. Riskinarvioinnissa tarkasteltiin sedimentin ja veden metallipitoisuuksia, veden happamuutta, sedimenttien toksisuutta *Vibrio fischeri* -valobakteerille ja *Chironomus riparius* -surviaissäskien toukalle sekä pohjaeläimistön laatua pohjaeläinindeksien avulla. Sedimenttien metallipitoisuuksia verrattiin ruotsalaisiin sedimentin laatukriteereihin ja suomalaisen ruoppaus- ja läjitysohjeen pitoisuustasoihin. Veden metallipitoisuuksia verrattiin ympäristölaatunormeihin sekä alumiini-, kadmium- ja sinkkipitoisuuksille laskettiin riskisuhteet.

Sedimenttien metallipitoisuudet olivat suurempia kuin vertailualueiden metallipitoisuudet kaikissa tutkimuskohteissa. Kadmiumin ympäristölaatunormi (0,1 µg/l) ylittyi Kyrönjoen ja Maalahdenjoen suistoissa. Riskisuhteista havaittiin, että alumiini voi olla ongelma kaikissa tutkimuskohteissa. Tutkimuskohteiden pH-minimit vaihtelivat 4,6 – 6,8. Sedimentit olivat toksisia valobakteerille (*V. fischeri*), mutta surviaissäskikokeissa toksista vastetta ei havaittu. Surviaissäskikokeiden koasetelma mahdollisesti aliarvioi toksisuuden. Pohjaeläinindeksin mukainen pohjan laatu oli välttävä kaikissa suistoissa. Ekotoksikologinen riski arvioitiin kohtalaisen suureksi Kyrönjoen suistossa ja kohtalaiseksi Maalahdenjoen ja Lapväärtinjoen suistoissa.

UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ, Faculty of Mathematics and Science
Department of Biological and Environmental Science
Environmental Science and Technology

Wallin Jaana: Ecotoxicological risk assessment of river estuaries affected by metal load leached from acid sulphate soils in western Finland.
Master thesis: 58 pp., 2 appendices (4 p.)
Supervisors: Docent Kari-Matti Vuori and Professor Aimo Oikari
Inspectors: Professor Aimo Oikari and PhD Leena Sivula
April 2013

Key words: Acid sulphate soils, brackish water, environmental risk assessment, estuary, metals, sediment, water quality.

ABSTRACT

Acid sulphate (AS) soils are naturally sulphur-rich former marine sediments that consist of sulphidic clay. Most AS soils occur in tropical coastal regions. In Europe, the largest AS soils are found in Finland in the coastal areas of Ostrobothnia. Draining of AS soils for agricultural and forestry uses enhances oxidation of sulphidic material and consequent formation of sulphuric acid and leaching of metals. Acid run-off and leached metals are transported to estuary during high-water flow. While the impacts of AS soils to river ecosystems are fairly well known, knowledge of impacts on estuaries is scarce.

Ecotoxicological risks of acidity and metal loads from AS soils were assessed in the estuaries of River (R.) Kyrönjoki, R. Maalahdenjoki and R. Lapväärtinjoki. There were three sample sites at the estuaries of R. Kyrönjoki and R. Maalahdenjoki at different distances from the mouth of the river and one sample site at the estuary of R. Lapväärtinjoki. Risk assessment accounted for sediment and water metal concentrations, water acidity, sediment toxicity to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri* and the midge *Chironomus riparius*, and the estimation of benthic invertebrate community quality. Sediment metal concentrations were compared to Swedish sediment quality criteria and Finnish guideline of dredging and depositing of sediments. Water metal concentrations were compared to environmental quality standards (EQSs) and hazard quotients (HQs) were calculated to the aluminum, cadmium and zinc concentrations.

When compared to reference conditions, sediment metal concentrations were elevated at the all studied estuaries. The EQS of cadmium (0,1 µg/l) was exceeded at the estuaries of R. Kyrönjoki and R. Maalahdenjoki. The pH-minima varied from 4,6 to 6,8. Sediments were toxic to *V. fischeri* but toxic response was not observed in the chironomid toxicity test, the latter one apparently due to experimental setting which underestimated the toxicity. Benthic invertebrate quality indexes indicated that the quality of benthic invertebrate community was passable. The overall ecotoxicological risk was assessed as moderately high at the estuary of R. Kyrönjoki and as moderate at the estuaries of R. Maalahdenjoki and Lapväärtinjoki.

Sisällysluettelo

1 JOHDANTO	1
1.1 Työn tausta	1
1.2 Happamien sulfaattimaiden määritelmä, muodostuminen ja sijainti	2
1.3 Happamien sulfaattimaiden ympäristövaikutukset	6
1.4 Työn tavoitteet.....	10
2 AINEISTO JA MENETELMÄT	11
2.1 Tutkimuskohteet ja aineisto.....	11
2.2 Riskinarviointi	13
2.3 Näytteenotto ja analyysit	14
2.4 Sedimenttien toksisuuskokeet	15
2.5 Jokisuistojen fysikaalis-kemiallisen tilan arviointi	19
2.6 Tilastollinen tarkastelu	20
2.7 Muut riskinarvioinnit ja yhteenvedon kokoaminen.....	20
3 TULOKSET	23
3.1 Sedimenttien analyysit ja toksisuustestit.....	23
3.2 Suistoveden metallipitoisuudet ja fysikaalis-kemiallinen laatu	30
3.3 Riskisuhteet (HQ) ja pohjaeläimistön laatu.....	33
3.4 Riskinarvioinnin yhteenveto.....	33
4 TULOSTEN TARKASTELU	35
4.1 Näytteenoton ja tutkimusmenetelmien tarkastelu	35
4.2 Suistosedimenttien ominaisuuksien ja metallipitoisuuksien tarkastelu.....	37
4.3 Suistosedimenttien metallipitoisuuksien vertailu eri laatukriteereihin	41
4.4 Suistoveden ominaisuuksien ja metallipitoisuuksien tarkastelu	43
4.5 Suistoveden metallipitoisuuksien riskisuhdetarkastelu ja vertailu ympäristölaatunormeihin.....	45
4.6 Toksisuustestien tulosten tarkastelu	47
4.7 Pohjaeläinindeksin tarkastelu	49
4.8 Riskinarvioinnin yhteenvedon tarkastelu	50
5 JOHTOPÄÄTÖKSET	52
KIITOKSET	53
KIRJALLISUUS	54
LIITTEET	

LYHENNELUETTELO

a	<i>annus</i> , vuosi
AA	annual average, vuosikeskiarvo
BBI	brackish water benthic index, rannikkovesien pohjaeläinindeksi
DI	deformity index, epämuodostumaindeksi
EC	effective concentration, vaikuttava pitoisuus
EPA	Environmental Protection Agency, Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto
EQS	environmental quality standard, ympäristölaatunormi
dw	dry weight, kuiva-ainepitoisuus
HQ	hazard quotient, riskisuhde
HS-maa	hapan sulfaattimaa
L:D	light:dark, valon ja pimeän suhde, valorytmi
LOI	loss on ignition, hehkutushäviö
mol	mooli, ainemäärän yksikkö
n	tilastoyksiköiden määrä aineistossa
OC	organic carbon, orgaaninen hiili
ppb	parts per billion, miljoonasosa
SQC	sediment quality criteria, sedimentin laatukriteeri
TOC	total organic carbon, orgaaninen kokonaishiili
v/v	volume/volume, tilavuuksien suhde
w/v	weight/volume, massan osuus tilavuutta kohden

1 JOHDANTO

1.1 Työn tausta

Happamat sulfaattimaat (HS-maat) ovat luonnostaan rikkiptoisia ja rautasulfideja sisältäviä entisiä sedimenttejä (Dent & Pons 1995). HS-maat heikentävät vesistöjen ekologista tilaa, kun niitä muokataan ja rautasulfidit hapettuvat. Tunnetuimmat vaikutukset liittyvät happamoitumisen aiheuttamiin haittoihin ja metallikuormitukseen. HS-maita sijaitsee Suomessa eniten länsirannikolla, jossa niitä yhä muodostuu maankohoamisen seurauksena.

Suurin osa maailman HS-maista sijaitsee trooppisilla rannikkoalueilla Afrikassa ja Aasiassa (Andriess & van Mensvoort 2006). Laajoja HS-maiden esiintymisalueita on kartoitettu muun muassa Afrikan länsirannikolta, Indonesiasta, Thaimaasta ja Vietnamista. HS-maita on merkittävästi myös Latinalaisessa Amerikassa sekä Australiassa. Euroopassa on HS-maita Suomen lisäksi lähinnä Ruotsissa.

HS-maiden vaikutukset jokivesistöissä tunnetaan melko hyvin. Niiden tutkimukseen on panostettu erityisesti viimeisen kymmenen vuoden ajan, joten vesistövaikutuksia on raportoitu runsaasti. Vaikutuksia on havaittu kaikilla vesiekosysteemien tasoilla perustuottajista selkärangkaisiin. HS-maiden metallikuormitus on suurempi kuin koko Suomen teollisuuden metallipäästöt vesistöihin (Sundström ym. 2002). Tunnetuimmat vaikutukset liittyvät kalojen joukkokuolemiin. Massiivisia kalakuolemia esiintyi lukuisissa jokivesistöissä viimeksi vuonna 2006 (Sutela ym. 2012).

Jokivesiin kohdistuneet haitat tunnetaan siis melko hyvin, mutta suistoalueilta on vain vähän tutkimusta. Suistoalueet ovat herkkiä murtovesiympäristöjä. Suistoalueille kasautuvat valuma-alueilta peräisin olevien moninaisten ympäristöpaineiden ongelmat, joten riskinarviointi alueella on ajankohtainen. Tutkimuksen ajankohtaisuuteen vaikuttavat myös Euroopan unionin (EU:n) direktiivit yhteisön vesipolitiikan puitteista (2000/60/EY) sekä ympäristölaatonormeista vesipolitiikan alalla (2008/105/EY). Direktiivi ympäristölaatonormeista (2008/105/EY) ohjeistaa jäsenvaltioita laatimaan EU:n vesipolitiikan alan prioriteettiaineille (2455/2001/EY) ympäristölaatonormit myös sedimenteille. Maa- ja metsätalousministeriö ja Ympäristöministeriö ovat myös julkaisseet strategian HS-maiden aiheuttamien haittojen vähentämisen suuntaviivoiksi vuoteen 2020 (MMM 2011).

Työ toteutettiin EU:n Life+ -ohjelmaan kuuluvassa CATERMASS (Climate Change Adaptation Tools for Environmental Risk Mitigation of Acid Sulphate Soils) -hankkeessa (www.ymparisto.fi/syke/catermass). Projekti päättyi vuoden 2012 lopussa.

1.2 Happamien sulfaattimaiden määritelmä, muodostuminen ja sijainti

HS-maat voidaan luokitella usealla eri tavalla, joten arviot HS-maiden esiintymisestä vaihtelevat. Kansainvälisiä maaperän luokittelujärjestelmiä ovat esimerkiksi Yhdistyneiden Kansakuntien (YK) FAO:n (Food and Agriculture Organization) luokittelujärjestelmä ja EU:n käyttämä World Reference Base (WRB) -järjestelmä (Joukainen & Yli-Halla 2003). Kansainväliset luokittelujärjestelmät on kehitetty tunnistamaan trooppisten alueiden HS-maat. Esimerkiksi riisinviljelyyn HS-maita ei tarvitse kuivata syvältä trooppisilla rannikkoalueilla. Suomessa viljelyskäytössä olevat HS-maat voivat hapettua jopa yli kahden metrin syvyydeltä, sillä salaojia käytettäessä pellot kuivataan yli metrin syvyydeltä (Joukainen & Yli-Halla 2003). Suomalaisissa HS-maiden maannoskerroksissa rikkipitoinen aines voi sijaita niin syvällä, etteivät kansainvälisten luokittelujärjestelmien HS-maiden kriteerit täyty. Esimerkiksi Yli-Halla ym. (1999) ja Joukainen & Yli-Halla (2003) ovat tutkineet ja vertailleet tarkemmin eri luokittelujärjestelmillä saatavia HS-maiden esiintymisarvioita Suomessa. Haittoja voidaan havaita, vaikka kansainvälisten luokittelujärjestelmien HS-maiden kriteerit eivät täyty (Joukainen & Yli-Halla 2003). Jos kansainvälisten järjestelmien halutaan tunnistavan kaikki suomalaiset HS-maat, kriteereitä on muokattava, sillä esimerkiksi yli 150 senttimetrin syvyydellä sijaitsevat sulfidimateriaalit on huomioitava. HS-maat eivät siis ole yhtenäinen ryhmä, vaan erityyppisten HS-maiden kirjo on laaja (Yli-Halla ym. 1999). Ominaisuuksiltaan erilaiset HS-maat aiheuttavat myös erilaisia vesistöhaittoja.

HS-maat muodostuivat Itämeren jääkauden jälkeisen Litorinameren aikana 4000 – 8000 vuotta sitten pääasiassa matalille rannikkoalueille (Palko 1994). Maankohoamisen seurauksena sedimentti nousi merenpinnan yläpuolelle ja tuli osaksi mannerta. Maankohoaminen jatkuu yhä, joten nuorimmat sulfaattimaat sijaitsevat lähellä rannikkoa ja niitä syntyy edelleen lisää. Lähellä rannikkoa sijaitsevat HS-maat sijaitsevat lähempänä maanpintaa kuin kauempana rantaviivasta sijaitsevat vanhemmat HS-maat.

HS-maat koostuvat sulfidipitoisesta siltti- ja savimaasta. Suomessa HS-maiden rikkipitoisuus on pieni trooppisten alueiden HS-maihin verrattuna, mutta myös maaperän puskurointikyky on yleensä heikko (Yli-Halla ym. 1999). Sulfidisaven mineraalirakenne koostuu

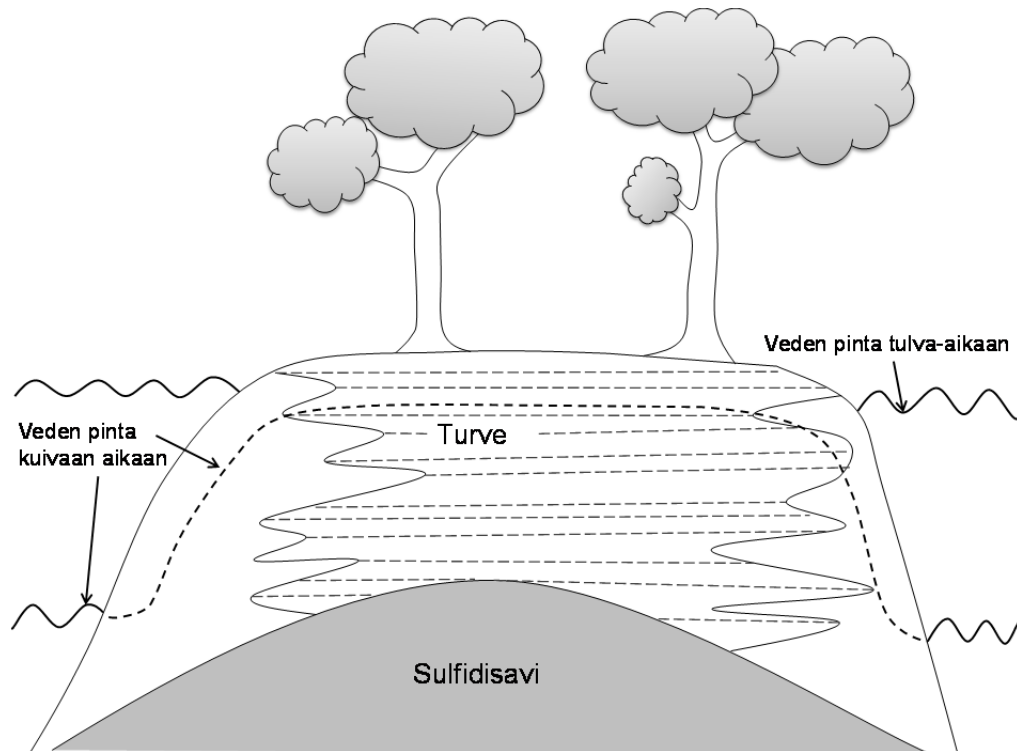
levymäisistä kerroksista (Mälkki 1998). Mineraalien rakenne on kemiallisesti vahva, sillä kerrokset ovat kovalenttisesti sitoutuneita. Levymäinen rakenne muodostuu, kun eri kerrokset ovat toisissaan kiinni heikkojen vetysidosten ja van der Waals -sidosten avulla. Saven rakenne aiheuttaa heikon negatiivisen varauksen, joten rakenne adsorboi kationeja, kuten metalleja (Mälkki 1998). Myös vesi pääsee levymäisen rakenteen väleihin, jolloin savimineraali paisuu. Vedenpidätysominaisuudet kuitenkin vaihtelevat eri savimineraalien välillä. Esimerkiksi hiekkaan verrattuna saven vedenpidätyskyky on parempi.

Nimensä mukaisesti sulfidisavi on rikkiä sisältävä. Maaperässä rikki (S) voi esiintyä eri hapetusluvulla -II – +VI, ja se voi olla epäorgaanisessa tai orgaanisessa muodossa. Raudan hapetusluvut ovat +II ja +III. Yleensä rikki esiintyy maaperässä pyriittinä (FeS_2) pelkistävissä olosuhteissa (Dent & Pons 1995). Suomen HS-mailla rikkiä on myös rautasulfideina (FeS_{1+x}), joiden hapetusreaktioiden kinetiikka on nopeampi kuin pyriitillä (Boman ym. 2008). Keskimääräiseksi raudan ja rikin suhteeksi on määritetty $\text{FeS}_{1.1}$. Rautasulfidien koostumus ei ole yhtenäinen, vaan rautasulfidiaines koostuu eri sulfidimineraalien seoksesta (Boman ym. 2008). Sedimenttien tumma väri on peräisin kiinteistä rautasulfideista (FeS_{1+x}). Sulfidit ovat peräisin meriveden sulfaateista, jotka pelkistyivät bakteerien toiminnan seurauksena anaerobisissa tai vähähappisissa olosuhteissa (Dent & Pons 1995). Bakteerien aineenvaihdunta tuottaa rikkivetyä (H_2S), joka on välituote sulfaattien pelkistysreaktioissa. Rickardin (1995) mukaan rautasulfidien saostumista voidaan kuvata kahdella kilpailevalla reaktioyhtälöllä (1) ja (2):



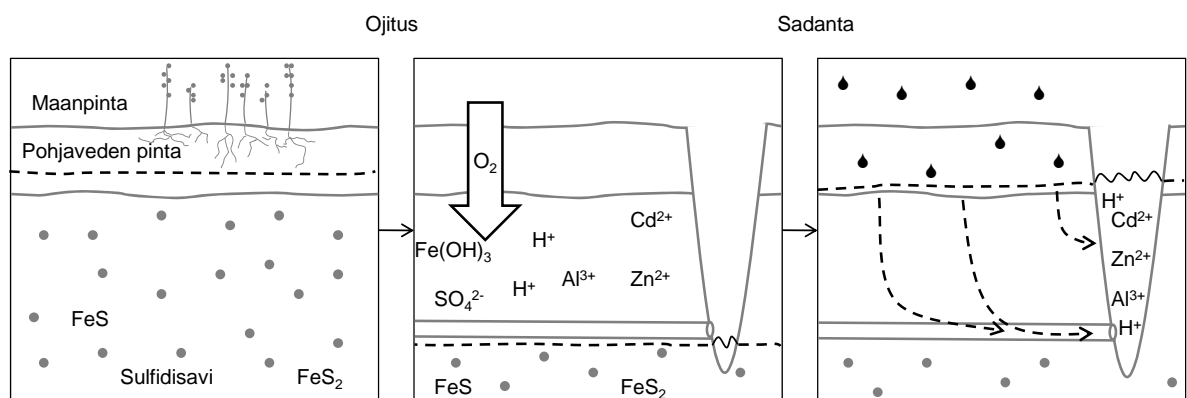
Osa metastabiilista rautasulfidista (FeS_{1+x}) muuntuu pyriitiksi (FeS_2) maaperässä, jolloin hapettimena toimivat sekä happi (O_2) että alkuainerikki (S_8). HS-mailla rikkiä ei juuri esiinny vapaana alkuainemuodossa tai orgaanisena yhdisteenä (Boman ym. 2008). Maaperässä rikin eri muodot vaihtelevat maaperän koostumuksen ja syvyyden mukaan.

Rautasulfidit FeS_{1+x} ja FeS_2 ovat rikin pääasiallisia esiintymismuotoja syvissä maakerroksissa, jotka ovat hapettomia ja pohjaveden pinnan alapuolella (Boman ym. 2008). Jos maaperä pysyy luonnontilaisena, sulfidisaven pinnalle muodostuu alavilla mailla tyypillisesti turvekerros (kuva 1) (Dent & Pons 1995).



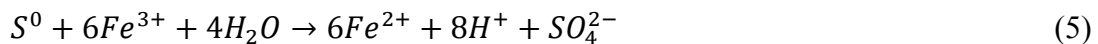
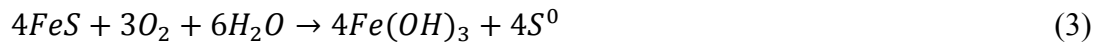
Kuva 1. Maaperä pysyy myös kuivaan aikaan vedellä kyllästyneenä ja sulfidisavi hapettomissa oloissa, kun sen pinnalla on koskematon turvekerros. Kuva Dentin ja Ponsin (1995) mukaan.

Sulfidisavi ei aiheuta haittoja, kun se on pohjaveden pinnan alapuolella (Dent & Pons 1995). Tällainen tilanne vallitsee luonnontilaisilla turvemaiden peittämällä alueilla. Jos maaperää kuivuu, pohjaveden pinta laskee ja sulfaattipitoinen maa-aines paljastuu (kuva 2).

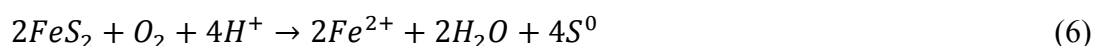


Kuva 2. Happamalla sulfaattimailla sulfidisavi ei aiheuta haittoja, kun se on hapettomissa oloissa pohjaveden pinnan alapuolella (vasen osakuva). Maaperän kuivattaminen esimerkiksi salaojittamalla johtaa pohjaveden pinnan laskuun, sulfidien hapettumiseen ja metallien liukenemiseen (keskellä). Happamuus ja liuenneet metallit siirtyvät sadevesien mukana vesistöihin (oikea osakuva).

Kuivuvaan maaperään pääsee happea, jolloin vesifaasin pH laskee ja metalleja liukenee sedimentistä hapettumisen reaktionopeuden ylittäessä maaperän puskurointikyvyn. Rautasulfidi (FeS_{1+x}) reagoi hapen (O_2) kanssa nopeasti ja eri välivaiheiden kautta syntyy muun muassa rikkihappoa (H_2SO_4) (reaktioyhtälöt 3 – 5) (Palko 1994, Burton ym. 2006, Boman ym. 2008).



Pyriitin (FeS_2) hapettuminen maaperässä on hitaampaa kuin metastabiilin rautasulfidin (FeS_{1+x}) (reaktioyhtälö 6) (Palko 1994). Rautasulfideista vapautunut kahdenarvoinen rauta hapettuu samalla kolmenarvoiseksi (reaktioyhtälö 7). Kolmenarvoinen rauta muuttuu liukoiseksi ja hapettaa pyriittiä, kun pH laskee alle 4 (reaktioyhtälö 8) (Palko 1994). Tällöin kasvuolosuhteet muuttuvat *Thiobacillus ferrooxidans* -bakteerille sopiviksi ja bakteerien toiminta katalysoi raudan hapettumista (reaktioyhtälö 7). Yhtälöiden (7) ja (8) reaktiot siis ruokkivat toisiaan. Mitä ylemmäs pohjaveden pinnasta tullaan, sitä enemmän on rikkiä sulfaattina (Boman ym. 2008). Todelliseksi happamaksi sulfaattimaaksi kutsutaan maakerrosta, jossa sulfidi on hapettunut pääosin sulfaatiksi. Vastaavasti voidaan erottaa potentiaalisiksi happamiksi sulfaattimaiksi syvemmät maakerrokset, joissa rikki on hapettomissa oloissa. Happamissa oloissa myös metallien liukoisuus lisääntyy ja ne kulkeutuvat vesistöön.



Suomessa on eri arvioiden ja määritelmien mukaan happamia sulfaattimaita noin 1600 – 3400 km² (Palko 1994, Andriessse & van Mensvoort 2006), ja niistä on viljelyskäytössä arvioitu olevan noin 420 – 1300 km² (Yli-Halla ym. 1999). Läntisessä Suomessa HS-maiden rikkipitoisuuden mediaaniksi on määritetty 0,54 % (dw) ja maksimiksi 1,74 % (dw) (Åström & Björklund 1997, Åström & Rönnback 2005). Euroopassa on happamia sulfaattimaita merkittävästi myös Ruotsissa, noin 500 – 1400 km² (Andriessse & van Mens-

voort 2006, Fältmarsch ym. 2008). HS-maita on runsaimmin Pohjanmaan alueella. Nämä alueet ovat voimakkaasti asutettuja ja riippuvaisia maataloudesta. Ensimmäisenä onkin tiedostettu HS-maiden haitat viljelyskäytössä.

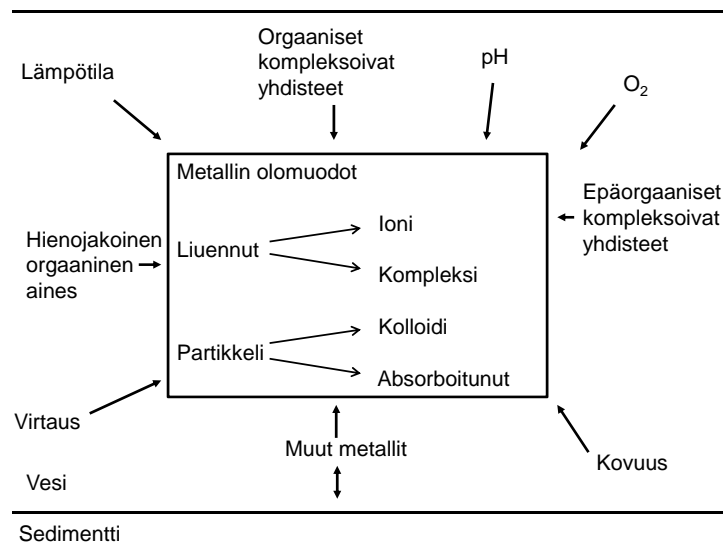
1.3 Happamien sulfaattimaiden ympäristövaikutukset

Happamien sulfaattimaiden ympäristövaikutuksia on tutkittu verrattain vähän, vaikka ongelmia on havaittu eri puolilla maailmaa jo pitkään. Varsinkin metallikuormituksen riskit tunnetaan huonosti (Fältmarsch ym. 2008). Metallien käyttäytyminen ja niiden esiintymismuodoissa tapahtuvat muutokset tunnetaan huonosti HS-mailla (Åström & Corin 2000, Fältmarsch, ym. 2008, Sutela ym. 2012). Tämän vuoksi HS-maiden vaikutuksia valuma-alueen vesistöissä ei osata ennustaa hyvin.

Maatalous on HS-maiden suurin ympäristöhaittojen aiheuttaja. Kun maaperää kuivataan nykyisin erityisesti salaojittamalla (kuva 2), jotta se sopisi maatalouskäyttöön, maaperä happamoituu ja pH laskee jopa tasolle 2,5 – 4,5 (Fältmarsch ym. 2008). Pintamaa saadaan viljelyskelpoiseksi säännöllisellä kalkituksella. Metsäalueiksi soveltuvia maita voidaan puolestaan kuivata avo-ojin. Haitat korostuvat, kun pitkien ja kuivien ajanjaksojen jälkeen tulee sateinen kausi. Tällöin hapan vesi huuhtoutuu sateen mukana alapuolisiin vesistöihin. Happamoituminen on pahimmillaan suurten tulvien yhteydessä, toisin sanoen tulva-aikaan syksyisin ja keväisin lumien sulaessa (Saarinen ym. 2010). Happamien sulfaattimaiden maiden alueilla vesistöjen pH:t ovat alhaisia ja alueiden läpi virtaavien jokien pH-minimit vaihtelevat noin 4,4 – 5,0 (Åström & Åström 1997, Edén ym. 1999). Maaperästä ojastoihin valuvien kuivatusvesien pH voi olla jopa 3,5 (Joukainen & Yli-Halla 2003).

Happamuuden lisäksi metallien kasvava huuhtoutuminen ja niiden kemiallisissa esiintymismuodoissa tapahtuvat muutokset aiheuttavat ongelmia. Metallien biosaatavuus useimmille vesieliöille kasvaa ionisessa muodossa (Gerhardt 1993). Metallien toksisuuteen ja esiintymismuotoon vaikuttavat liukoisen pitoisuuden lisäksi muun muassa muiden metallien saatavuus, orgaaninen aines ja saliniteetti (kuva 3). Luonnossa eliöt altistuvat metallien seoksille, joten metallien seosvaikutukset sekä yhteisvaikutukset happamuuden kanssa voivat olla additiivisia, synergistisiä tai antagonistisia (Gerhardt 1993, Wang 1987). Erityisesti alumiinin, kadmiumin, koboltin, kuparin, mangaanin, nikkelin, sinkin ja rikin tiedetään huuhtoutuvan HS-mailta (Åström & Björklund 1997, Åström & Corin 2000, Åström & Spiro 2000, Nordmyr ym. 2008ab, Boman ym. 2010). Sen sijaan arseeni, rauta, vanadii-

ni, kromi ja lyijy eivät ole kovin liukoisia happamissa olosuhteissa, ja niiden ei tiedetä huuhtoutuvan merkittävästi HS-mailta.



Kuva 3. Metallien esiintymismuotoihin vaikuttavat tekijät vesistöissä Gerhardtin (1993) mukaan.

Itämereen laskevien jokien sualueilla ei esiinny vuorovettä. Kun hapan jokivesi kulkeutuu suistoalueelle, se sekoittuu lievästi emäksiseen (pH 7 – 8) ja suolaisempaan murto- tai merveteen (Nordmyr ym. 2008a). Liuenneet metallit saostuvat, kun pH nousee ja vesi neutraaloiuu. Tällöin suurin osa metalleista päättyy vesifaasista sedimenttiin.

Helposti HS-mailta huuhtoutuvat metallit. Happamalla sulfaattimailla alumiini on maaperässä ei-dissosioituneessa muodossa silikaatteina sekä hydroksideina (Fältmarsch ym. 2008). Happamissa oloissa (pH < 5) alumiini kuitenkin liukenee silikaattien rapautuessa ja hydroksidien liuetessa, ja se päättyy jokivesistöön ionisessa muodossa (Åström & Corin 2000, Fältmarsch ym. 2008). Alumiini esiintyy HS-maiden jokivesissä pääasiassa ionisessa muodossa ja kolloidiseen orgaaniseen ainekseen sitoutuneena (Nystrand 2012). Mitä happamampaa jokivesi on, sitä enemmän alumiinia on ionisessa muodossa. Kun jokiveden pH on yli 5, alumiini voi esiintyä taas hydroksidina tai sitoutua esimerkiksi fluoridin kanssa muodostaen niukkaliukoisia yhdisteitä (Åström & Corin 2000). Tämä pienentää alumiinin toksisuutta. Jokisuistoissa pH:n ja saliniteetin kohotessa alumiini saostuu sitoutuessaan orgaaniseen ainekseen, ja se sedimentoituu lähellä jokisuuta.

Alumiinin tavoin myös mangaani huuhtoutuu vesistöihin HS-mailta. Mangaani on HS-mailta sitoutuneena sulfideihin, mutta se vapautuu sulfidien hapettuessa (Åström 1998). HS-maiden jokivesissä mangaani esiintyy kahdenarvoisena hydratoituneena ionina

($\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$) liukoisessa muodossa, eikä se sitoudu orgaaniseen ainekseen (Åström & Corin 2000). Alumiiniin verrattuna mangaani sedimentoituu kauempana suistossa, sillä se pysyy liukoisessa muodossa pidempään pH:n noustessa (Nystrand 2012). Mangaani sedimentoituu suistossa todennäköisesti oksihydroksideina.

Alumiinin ja mangaanin tavoin myös kadmium, koboltti, nikkeli ja sinkki liukenevat HS-mailta, ja vapautuvat sulfidien hapetusreaktiossa (Åström 1998, Åström & Corin 2000). HS-maiden jokivesissä ne ovat pääosin (> 85 %) kationisessa muodossa hydratoituneina metalli-ioneina, mutta voivat myös muodostaa kolloidisia yhdisteitä sulfaatin kanssa (Åström & Corin 2000, Nystrand 2012). Kadmium, koboltti, nikkeli ja sinkki sedimentoituvat todennäköisesti mangaanin kanssa oksihydroksideina kauempana jokisuusta alumiiniin verrattuna.

Myös kupari esiintyy kationisena, ja suurin osa kuparista on liukoisessa ionimuodossa (Cu^{2+}) HS-maiden jokivesissä (Åström & Corin 2000, Nystrand 2012). Muita liukoisia muotoja ovat esimerkiksi $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ja CuSO_4^0 . Kuparin liukoista biosaatavuutta pienentää edellä mainittuja metalleja voimakkaampi vuorovaikutus orgaanisen aineksen kanssa ja sitoutuminen kolloidiseen orgaaniseen ainekseen (Åström & Corin 2000, Nystrand 2012). Kuparia vapautuu muita edellä mainittuja raskasmetalleja vähemmän happamilta sulfaattimailta (Åström 1998). Kupari sedimentoituu orgaanisen aineksen kanssa lähellä jokisuuta alumiinin tavoin (Nystrand 2012).

Niukasti HS-mailta huuhtoutuvat metallit. Arseenin ja kromin kemia on monimutkaista, eivätkä ne juuri vapaudu happamilta sulfaattimailta (Åström 1998, Åström & Corin 2000). Arseeni ja kromi voivat esiintyä sekä anionisina että kationisina yhdisteinä HS-maiden jokivesistöissä (Åström & Corin 2000). Arseenia on sekä liukoisena että partikkelimuodossa (Nystrand 2012). Suurin osa arseenista on dissosioituneessa muodossa arsenaattina (H_2AsO_4^-) happamissa oloissa pH:n ollessa pienempi kuin 6,2. Arsenaatti sitoutuu raudan oksihydroksideihin. Suistossa pH:n kohotessa (pH 6 – 8) arseenia voi vapautua sedimentoituneista raudan oksihydroksideista ja veden liukoinen arseenipitoisuus voi nousta. Kromin pääasialliset esiintymismuodot HS-maiden jokivesissä ovat $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ja CrSO_4^+ (Åström & Corin 2000). Kolmenarvoinen kromi kompleksoituu myös humus- ja fulvohappojen kanssa.

Rannikkoalueen sisävesissä happamuus vaikuttaa kalakantoihin sekä muiden vesieliöiden lajirunsauteen ja yhteisörakenteeseen (Gerhardt 1993, Hudd 2000). Happamuudelle herkkimmät lajit, kuten simpukat, kotilot ja äyriäiset, häviävät ensimmäisinä. Helpoimmin tunnistettava merkki happamuudesta on kalakuolemat, joita huomataan ajoittain rannikkoalueilla (Sutela ym. 2012). Kalakuolemia havaitaan pitkien ja kuivien ajanjaksojen jälkeen runsaiden sateiden ja tulvien yhteydessä. Tosin kalakuolemia todetaan vain, jos joen kalakanta pääsee elpymään happamien ajanjaksojen välillä. Jos happamoituminen on voimakasta ja jatkuvaa ($\text{pH} < 6$) sekä vedenlaatu kaloille huono, kalat eivät elä joessa (Sutela ym. 2012). Happamoituminen voi jopa tuhota joen kalayhteisön, kun lisääntyminen epäonnistuu happamissa oloissa. Taimen (*Salmo trutta*), särki (*Rutilus rutilus*) ja made (*Lota lota*) ovat happamuudelle herkimpää lajeja, kun taas kiiski (*Acerina cernua*) ja hauki (*Esox lucius*) ovat kestävimpiä (Sutela ym. 2012). Ajoittaiset happamuuspiikit vaikuttavat myös edempänä suistossa lisääntyviin kaloihin, sillä varsinkin alkiopoikasvaiheet ovat herkkiä happamuudelle (Hudd 2000).

Suistosedimenttien rakenne vaihtelee syvyyden mukaan. HS-maiden suistoissa sedimenttien pintakerros (noin 0 – 10 cm) koostuu vaaleasta ja hapellisesta sedimentistä. Sedimentin pintarakenne on irtonainen, ja veden virtaukset vaikuttavat sedimentin kulkeutumiseen. Syvemmissä osissa (> 10 cm) sedimentin rakenne tiivistyy, väri muuttuu tummaksi ja sedimentti on hapetonta. Metallin jakaantumista vesi- ja sedimenttifaasin välille on vaikea ennustaa, sillä systeemi on kemiallisesti ja fysikaalisesti epätasapainossa. Yleispäteviä metallien jakaantumiskertoimia vesi- ja sedimenttifaasin välille on mahdoton luoda, sillä jokainen vesiympäristö on omanlaisensa fysikaalis-kemiallisilta ominaisuuksiltaan (Lyman 1995). Sedimenttien metallipitoisuuksia tutkittaessa voidaan kuitenkin selvittää alueen pidempiaikaista kuormitushistoriaa. Esimerkiksi varsinaisen Itämeren pohjoisosaan (pohjoinen Gotlannin allas) päätyvästä kadmiumista jopa 90 % sedimentoituu (Borg & Jonsson 1996). Jos metallipitoisuuksia analysoidaan vain vedestä, tulokset kertovat näytteenottoajankohdan hetkellisen tilanteen. Esimerkiksi metallien pitoisuushuiput voivat helposti jäädä näytteenottoajankohtien ulkopuolelle.

Ilmastonmuutoksen oletetaan lisäävän HS-maiden ympäristövaikutuksia, sillä maksimivirtaamat kasvavat sateisuuden lisääntyessä ja talvien lyhentyessä (Saarinen ym. 2010). Jos kesien kuivat jaksot pidentyvät, sulfidisavi hapettuu useammin ja syvemmältä. Tällöin jo-

kivesien happamuus kasvaa, ja metallien liukoisuus lisääntyy. Jokien ja suistojen vedenlaatu huononee eli ongelmat pahenevat nykytilanteeseen verrattuna.

Suomessa suistojen tutkimus on ollut vähäistä, vaikka happamien sulfaattimaiden joet ja niiden valuma-alueet tunnetaan melko hyvin. Suurten jokien vedenlaadusta on tietoa jopa usealta vuosikymmeneltä. Suomen rannikon suistoalueet ovat erityislaatuisia, sillä ne sijaitsevat murtovesialueella, jossa veden saliniteetti on matala ja varsin vakioinen vuorovesirannikoiden saliniteettiin verrattuna. Toisaalta metallien toksisuudesta Suomen merisuistoalueilta on myös vähän tietoa ja lisätutkimusta tarvitaan.

1.4 Työn tavoitteet

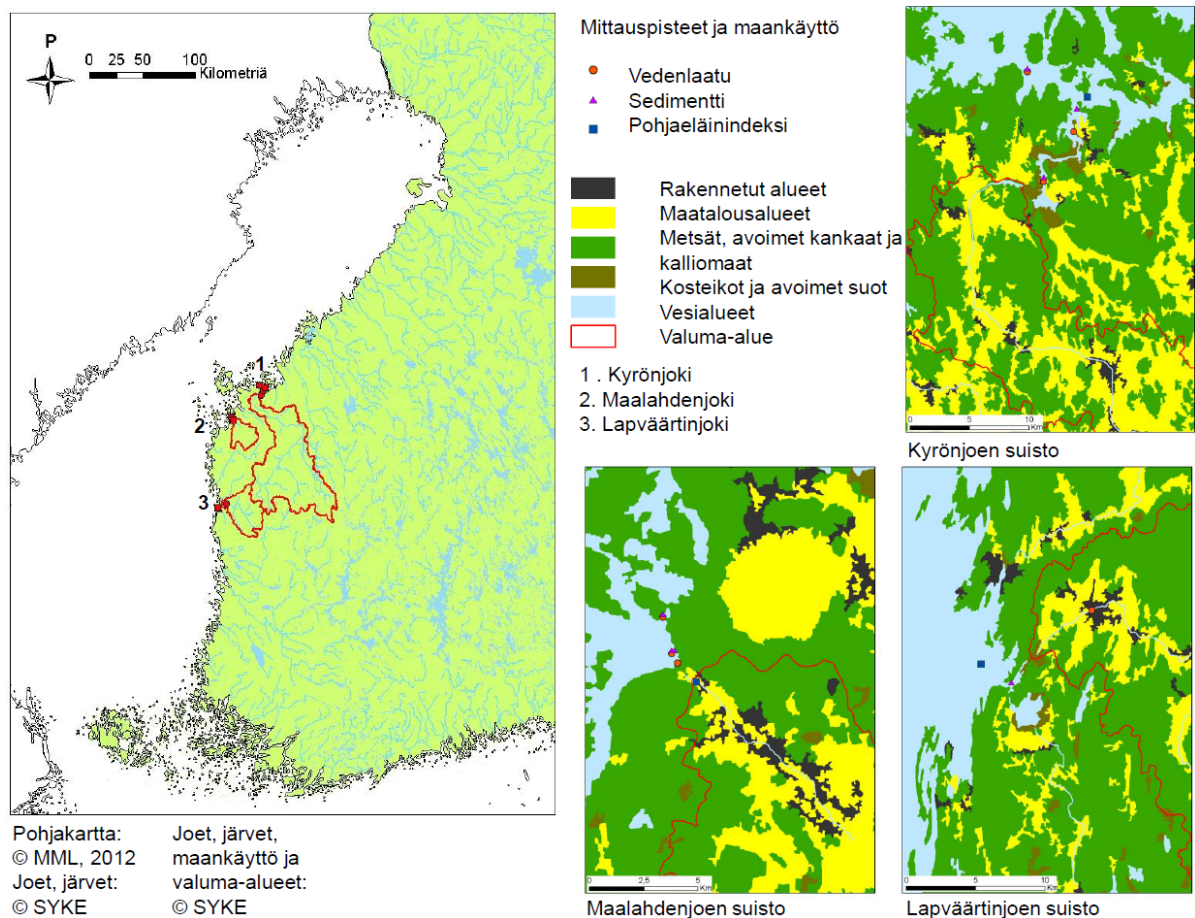
Työssä tarkasteltiin Kyrönjoen, Maalahdenjoen ja Lapväärtinjoen suistoalueita, ja tavoitteena oli:

1. Arvioida millaisia ja miten suuria riskejä happamien sulfaattimaiden vaikutuspiirissä oleviin suistoekosysteemeihin kohdistuu.
2. Tarkastella vedenlaatua ja verrata metallipitoisuuksia ympäristölaatunormeihin.
3. Selvittää millaisille metallipitoisuuksille sedimentissä elävät eläimet altistuvat sekä verrata metallipitoisuuksia sedimentin laatukriteereihin.
4. Tutkia suistosedimenttien toksisuutta *Vibrio fischeri* -valobakteerille ja *Chironomus riparius* -surviaissääsken toukalle sekä selvittää, onko toksisuudessa eroja kolmen jokisuiston välillä tai suiston sisällä eri etäisyyksillä jokisuusta.

2 AINEISTO JA MENETELMÄT

2.1 Tutkimuskohteet ja aineisto

Tutkimuskohteiksi valittiin kolme suistoaluetta - Kyrönjoki, Maalahdenjoki sekä verrokki-kohteeksi Lapväärtinjoki (kuva 4, liite 1). Näistä Lapväärtinjoki on vähiten HS-maiden vaikutuspiirissä. HS-maiden tarkkoja esiintymisalueita ei ole tiedossa, mutta Geologian tutkimuskeskus (GTK) kartoittaa HS-maiden todennäköisiä esiintymisalueita ja joitakin vanhoja tutkimuksia kohteista löytyy (www.ymparisto.fi/syke/catermass).



Kuva 4. Kyrönjoen, Maalahdenjoen ja Lapväärtinjoen suistojen sijainti, jokien valuma-alueet sekä maankäyttö. Maankäyttökuviin on merkitty myös sedimenttien näytteenotto-paikat sekä vedenlaadun ja pohjaeläinindeksien havaintopaikat. (Kuva: Tino Hovinen & Jaana Wallin)

Kyrönjoki on noin 134 kilometrin pituisena Etelä-Pohjanmaan suurin joki (Rautio ym. 2009). Joen valuma-alue on noin 5000 km², josta lähes neljännes on peltoaluetta (taulukko 1). Kyrönjoki laskee mereen Vassorinlahdessa Mustasaassa Merenkurkun kohdalla. HS-maiden osuudeksi arvioidaan 7 – 8 % Kyrönjoen valuma-alueen pinta-alasta, mikä kattaa sekä pelto-, suo- että metsäalueet (Erviö 1975). Peltoalueella sijaitsevien HS-maiden

osuus on 5,4 % valuma-alueen pinta-alasta, mikä vastaa noin 26 400 hehtaaria. Noin 19 % Kyrönjoen valuma-alueen viljelysalueista sijaitsee HS-mailla. HS-maista 80 % sijaitsee 15 – 45 metrin korkeudella merenpinnan tasosta, mutta Kyrönjoen valuma-alueella on löydetty HS-maita jopa 90 metrin korkeudella.

Taulukko 1. Tutkimuskohteiden yläpuolisten jokien valuma-alueiden pinta-ala (km²) ja peltoisuus hehtaareina (ha) sekä prosenttiosuutena (%) valuma-alueen pinta-alasta Corine2000-aineiston mukaan.

Valuma-alue	Pinta-ala		Peltoa
	km ²	ha	%
Kyrönjoen vesistöalue	4923	116038	23,6
Maalahdenjoen vesistöalue	500	7401	14,8
Lapväärtinjoen vesistöalue	1098	14115	12,9

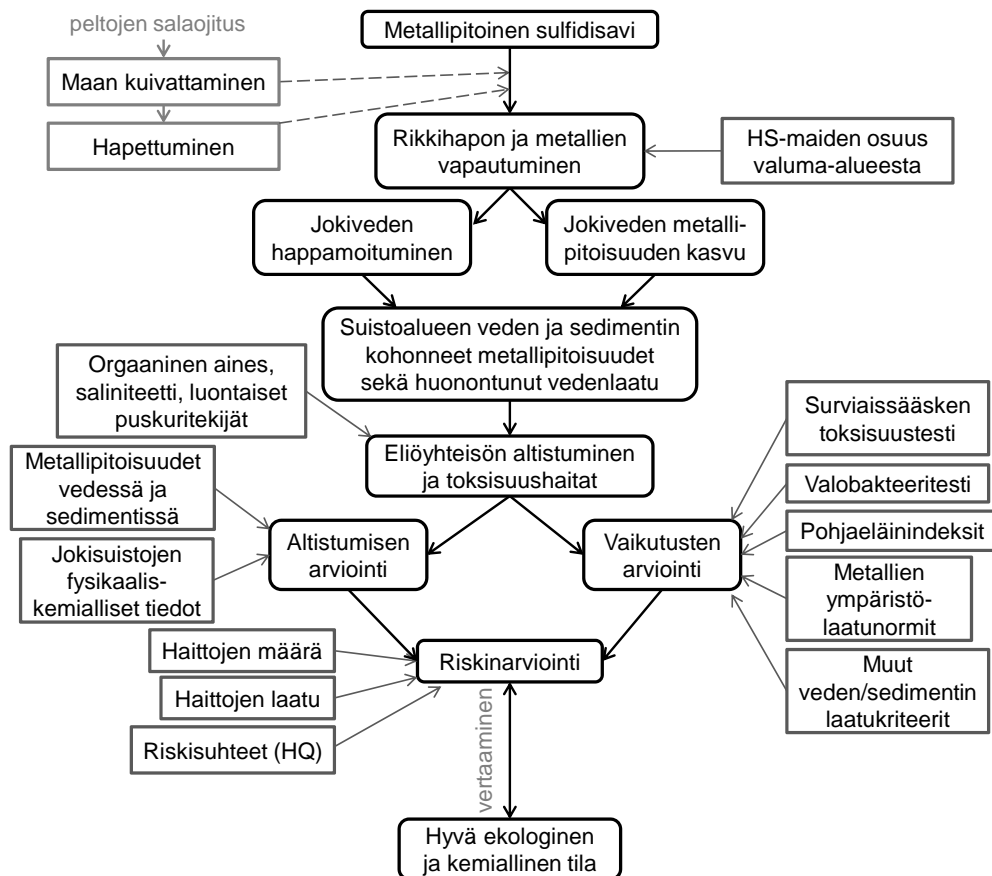
Maalahdenjoki sijaitsee Pohjanmaalla ja laskee Pohjanmereen Maalahdessa noin 15 kilometriä Vaasan eteläpuolella. Vesistöalue on pieni verrattuna Kyrönjokeen, sillä Maalahdenjoki on vain noin 13 km pitkä ja sen valuma-alue on noin 500 km² (E-P:n ELY 2011c). Alue on tulvaherkkä, sillä se on lähes järvetön. Maalahdenjoki on monihaarainen ja sen uomarakennetta kuvataan viuhkamaiseksi. Alueen korkeuserot ovat pieniä (E-P:n ELY 2011c). Maalahdenjoen valuma-alueen korkeimmat alueet sijaitsevat 55 – 115 metrin korkeudella merenpinnan tasosta valuma-alueen kaakkoisosassa. Vajaa kuudennes valuma-alueen pinta-alasta on peltoaluetta (taulukko 1). HS-maiden osuudeksi arvioidaan yhteensä yli 10 % (E-P:n ELY 2011a).

Vertailukohteena oli Lapväärtinjoki, joka virtaa pääosin Pohjanmaalla ja Etelä-Pohjanmaalla. Lapväärtinjokea kutsutaan myös Isojoeksi Isojoen kunnassa. Lapväärtinjoki on noin 75 km pitkä ja sen valuma-alueen pinta-ala on 1098 km² (taulukko 1). Valuma-alueen maasto on kumpuilevampaa Kyrönjoen ja Maalahdenjoen valuma-alueisiin verrattuna. Suurin osa Lapväärtinjoen valuma-alueesta sijaitsee yli 90 metrin korkeudella merenpinnan tasosta (E-P:n ELY 2011b). Vaikka Lapväärtinjoki on edellä mainittuja jokia vähemmän HS-maiden vaikutuspiirissä, ajoittaisia happamuusongelmia on havaittu Lapväärtinjoen alueella ainakin 1980-luvulta alkaen (Palko & Saari 1987). HS-maita on kartoitettu noin 200 hehtaaria Lapväärtinjokeen laskevan Kärjenjoen varrella Storsjön järviuivioalueella, jossa HS-maat sijaitsivat noin 35 metrin korkeudella merenpinnan tasosta. Jokea luonnehtii myös humushappamuus. Lapväärtinjoen valuma-alueella on suh-

teessa vähemmän peltoalueita kuin Kyrönjoen ja Maalahdenjoen valuma-alueilla (taulukko 1). Peltojen osuus on noin 13 % valuma-alueen pinta-alasta.

2.2 Riskinarviointi

Tutkimuksessa sovellettiin ekologisen riskinarvioinnin mukaista viitekehystä (ecological risk assessment, ERA) (Suter 2007, Vuori ym. 2009a). ERA rakentuu ongelman muotoilusta, analyysivaiheesta sekä riskin luonteen ja merkityksen määrittelystä. Ongelman muotoilu koostuu tiedon hankinnasta ja arvioinnista, riskinarvioinnin muuttujien ja kriteerien määrittämisestä sekä hypoteesien laadinnasta. Lisäksi suunniteltiin tarvittavan aineiston hankinta ja käsittely.



Kuva 5. Käsitteellinen malli riskinarvioinnista.

Ongelman muotoilun tueksi laadittiin käsitteellinen malli, jolla kuvattiin riskitekijöitä ja riskinarvioinnin etenemistä (kuva 5) (Suter 2007, Vuori ym. 2009a). Riskinarvioinnin kriteereiksi valittiin jokisuiston *hyvä* ekologinen ja kemiallinen tila, eli tutkittavien suistojen eri muuttujien arvoja verrattiin *hyvän* laatukriteerit täyttäviin rannikkovesien arvoihin tai

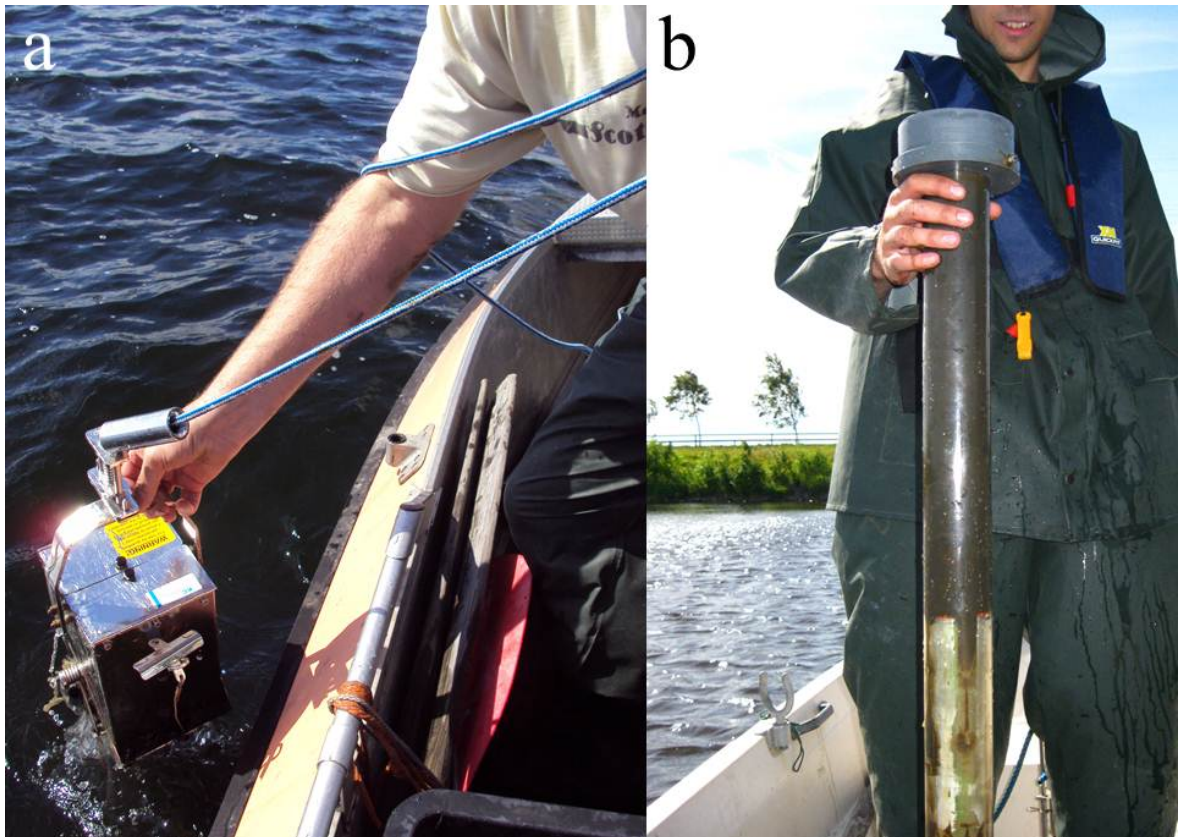
luonnollisiin taustapitoisuuksiin (Vuori ym. 2009b). Kadmium, lyijy ja nikkeli kuuluvat EU:n prioriteettiaineisiin, ja niiden pintavesien pitoisuuksille on säädetty ympäristölaatu-
normit (2008/105/EY). Jos ympäristölaatu-
normit ylittyvät, vesistön kemiallinen tila on
hyvää huonompi.

2.3 Näytteenotto ja analyysit

Sedimenttinäytteet kerättiin kahdella eri noutimella kesän ja syksyn 2010 aikana. Jokaisesta näytepisteestä otettiin Ekman-noutimella yksi pinta-alaltaan noin 230 cm²:n sedimenttinäyte surviaissääsken (*Chironomus riparius*) toksisuustestaukseen (kuva 6a). Sedimenttiä otettiin noin 100 ml näytteen pinnasta noin 0 – 3 cm syvyydeltä pakasterasiaan. Sedimenttinäytteitä ei homogenisoitu. Lisäksi otettiin kolme rinnakkaista pinta-alaltaan noin 50 cm²:n laajuista näytettä Sandman-putkinoutimella metallianalyyseihin ja valobakteeritestaukseen (*Vibrio fischeri*) (kuva 6b). Sandman-näytteistä otettiin vastaavasti 3 cm:n viipale pintakerroksesta muoviseen uudelleensuljettavaan pakastepussiin. Kukin näyte säilytettiin erillään. Näytteet säilöttiin maastossa kylmälaukkuun ja laboratoriossa näytteet siirrettiin pakastimeen (- 80 °C) säilytykseen. Kyrönjoen suistoalueen näytteet olivat jokisuulta (n. 0 km), noin 6 km jokisuusta ja noin 12 km jokisuusta. Maalahdenjoen suistoalueelta oli myös kolme näytettä, jotka olivat jokisuulta (n. 0 km) sekä noin 0,5 km ja 2 km etäisyydeltä ensimmäisestä näytepisteestä. Lapväärtinjoen suulta (n. 0 km) oli yksi näyte. Jokisuun näytteet otettiin ensimmäisestä akkumulaatiosyvän-teestä, jonka sijainti oli alustavasti valittu karttatarkastelun perusteella. Kauempana jokisuusta sijaitsevat näytepisteet ovat suistojen vakiintuneita seurantanäytepisteitä.

Sandman-noutimella otetut näytteet lähetettiin metalli- ja valobakteeritutkimuksiin SYKEN laboratorioon (Hakuninmaa, Helsinki) pakastettuina. Jokaisesta putkinoudinnäytteestä määritettiin erikseen kuiva-ainepitoisuus (dw) (105 °C 24 h), hehkutushäviö (LOI) (800 °C 1 h), metallien kokonaispitoisuudet ja toksisuus valobakteerille. Hehkutushäviötä käytettiin arviona sedimentin orgaanisen aineksen osuudesta (sediment organic matter, SOM). Metallianalyyseihin ja valobakteerikokeisiin käytettiin kylmäkuivattua sedimenttiä. Kuivasta sedimentistä määritettiin alumiinin (Al), arseenin (As), kadmiumin (Cd), koboltin (Co), kromin (Cr), kuparin (Cu), raudan (Fe), mangaanin (Mn), nikkelin (Ni), lyijyn (Pb) ja sinkin (Zn) kokonaispitoisuudet. Metallianalyysejä edelsi mikroaaltoavusteinen käsittely (CEM Mars Xpress) typpihapolla (HNO₃), ja itse loppumittaus tehtiin plasma-massaspektrometrillä (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) (Perkin-

Elmer Elan DRC II). Surviaissäskitesteihin näytteet saapuivat Jyväskylään 14.6.2011 Vaasasta ja ne olivat sulaneet matkan aikana. Näytteet laitettiin heti takaisin pakastimeen (-20 °C).



Kuva 6. Näytteenottoa suistoissa Ekman- (a) ja Sandman-noutimilla (b).

2.4 Sedimenttien toksisuuskokeet

Sedimenttien toksisuutta arvioitiin lyhytkestoisella *V. fischeri* valobakteeritestillä sekä kroonisella surviaissäskien (*C. riparius*) toukkien toksisuustestauksella. Surviaissäskikokeissa muuttujiksi valittiin kehitysaika, aikuistuneiden osuus sekä neljännen toukkavaiheen (IV instar) pääkapselin suosan (mentum) epämuodostumat.

Valobakteeritestausta tehtiin standardin mukaisesti (ISO 2010) SYKE:n Helsingin laboratoriossa. Menetelmän mukaisesti noin 1 g tarkasti punnittua kylmäkuivattua näytettä uutettiin 5 millilitralla 2 % NaCl-liuosta, ja uutteen valmistettiin laimennossarja. Jokaisesta Sandman-noutimella otetusta sedimenttinäytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista uuttoa, eli jokaista näytteenottopistettä kohden tuli yhteensä kuusi vesiuutetta. Erona standardimenetelmään käytettiin natriumbikarbonaattia (NaHCO_3 , 250 mg/l) jolla pH saatiin pysymään tasaisena (pH n. 7) uuton aikana. Vaikuttavat pitoisuudet (effective concentrations, EC) ilmoitettiin

prosenttiosuuksina testattua vesiutetta. Osa valobakteerimäärityksistä epäonnistui, ja Kyronjoen suiston 12 km:n näytepisteen sedimenteistä saatiin kolme, Maalahdenjoen 0,5 km:n näytepisteen sedimenteistä neljä ja Maalahdenjoen 2 km:n näytepisteen sedimenteistä viisi määritystulosta.

Surviaissääsken toksisuustutkimukseen käytettiin Joensuun yliopistosta tuotua kantaa, jonka kasvatus aloitettiin Jyväskylässä 7.6.2011 kuudesta munaryhmästä. Surviaissääskikanta on todennäköisesti sekoitus Hollannista vuonna 1991 ja Saksasta vuonna 2008 saapuneista kannoista (Leppänen 2012). Surviaissääsken toksisuustestaus suoritettiin standardia (OECD 2004) mukailleen.

Altistusastiaksi valittiin borosilikaattilasinen purkki, jonka pohjan pinta-ala oli noin 24 cm². Altistusastiaan merkittiin viivat noin 1,5 senttimetrin ja 6 senttimetrin korkeudelle. Pohjalle kaadettiin hyvin sekoitettua ja dekantoitua näytesedimenttiä 1,5 cm, joka edusti noin kolmen senttimetrin kerrosta suistojen näytteistä. Kontrollina käytettiin orgaanisen aineen lähteenä luonnosedimenttiä (Toivakka, Palosjärvi, Myllylahti) valmistettaessa standardin (OECD 2004) mukaista keinosedimenttiä. Keinosedimentin orgaanisen aineksen määrä arvioitiin hehikutushäviön avulla, ja se säädettiin vastaamaan viittä prosenttia sedimentin kuiva-ainepitoisuudesta. Sedimentin päälle kaadettiin varovasti vettä astian reunoja pitkin ylempään merkkiin saakka, jolloin sedimentin ja veden suhteeksi tuli 1:4 (v/v) standardin mukaisesti (OECD 2004) (kuva 7b). Altistusastioita ilmastettiin lasisen Pasteur-pipetin kautta, ja ilmastuksen voimakkuudeksi säädettiin noin 1 – 5 kuplaa sekunnissa (kuva 7a). Ilmastuspipetti asetettiin 2 – 3 cm sedimentin pinnan yläpuolelle standardin (OECD 2004) mukaisesti. Ilmastuksen voimakkuus ja korkeus säädettiin niin, että ilmastus sekoitti sedimentin pintaa mahdollisimman vähän. Ilmastus sekoitti sedimenttiä enintään millimetrin syvyydeltä, ja osassa altistusastioissa vesifaasi sameutui kokeen aikana. Altistusastioiden annettiin stabiloitua kahdeksan vuorokautta, jotta mikrobitoiminnan mahdollisesti muodostama ammoniakki poistuisi vesifaasiin (Moore ym. 1997). Seitsemäntenä vuorokautena poistettiin ilmastus, jotta sedimentin pinta laskeutui. Stabilointivesi poistettiin vesi-imulla, ja sedimentistä mitattiin pH (taulukko 2). Altistusastiat täytettiin 6 senttimetrin merkkiin standardin (OECD 2004) mukaan valmistetulla keinotekoisella makealla vedellä (M7-vedellä), johon oli lisätty B-vitamiinit juuri ennen käyttöä. Altistusastiat laitettiin takaisin ilmastukseen.

Altistusastioista mitattiin kahden vuorokauden kuluttua veden pH, happisaturaatio, kokonaiskovuus ja ammoniumpitoisuus (taulukko 2). Kokonaiskovuus määritettiin aina yhdestä rinnakkaisesta näytteestä ja neljästä kontrollista. Muut määrytykset tehtiin jokaisesta altistusastiasta. Kovuus- ja ammoniummittauksiin otettu vesi korvattiin saman erän M7-vedellä (OECD 2004), jossa oli tuoreet vitamiinit. Jos veden pinta ei yltänyt täyttömerkkiin, korvattiin haihtunut vesi ultrapuhtaalla MilliQ[®]:lla (TOC < 5 µg/l). Altistusastioista poistettiin ilmastus. Havaittiin, että yhteen altistusastiaan (KV R2) oli unohdettu lisätä vesi ja sedimentti oli kuivunut. Täytettiin myös KV R2 M7-vedellä ja laitettiin ilmastus päälle. Jokaiseen altistusastiaan siirrettiin 10 noin kahden vuorokauden ikäisiä surviaissääsken toukkia. KV R2:n osalta vesimäärytykset ja ilmastuksen poisto tehtiin juuri ennen toukkien lisäystä. Jokaiseen altistusastiaan lisättiin yksi pisara 10 mg/ml jauhetuista TetraMin[®]-hiutaleista valmistettua ruokasuspensiota.

Taulukko 2. Altistusten lukumäärät (lkm) sekä sedimentin ja veden pH:n, happisaturaation (O₂ %), veden ammoniumpitoisuuden (NH₃/NH₄⁺) ja veden kovuuden (°dH) vaihtelu (min – max) surviaissääsken (*C. riparius*) toksisuustestauksessa. Suluissa on ilmoitettu havaintojen kokonaismäärä (n).

Jokisuisto	Altistusten lkm	pH, sedimentti	pH, vesi	O ₂ saturaatio, %	NH ₃ /NH ₄ ⁺ , mg/l	Kovuus, °dH
		min - max (n)				
Kontrolli	6	5,53 - 6,31 (12)	5,66 - 7,13 (12)	52,6 - 90,6 (12)	0 - 10 (21)	14 - 19 ^a (4)
Kyrönjoki 1	3	4,90 - 5,40 (6)	5,31 - 7,06 (6)	73,0 - 89,3 (6)	0 - 10 (12)	16 ^b (1)
Kyrönjoki 2	3	5,64 - 6,53 (6)	5,71 - 7,03 (6)	70,0 - 83,4 (6)	0 - 5 (12)	14 ^b (1)
Kyrönjoki 3	3	6,32 - 7,34 (6)	6,08 - 7,66 (6)	56,0 - 85,1 (6)	0 - 5 (12)	18 ^b (1)
Maalahdenjoki 1	3	5,66 - 6,79 (8)	5,86 - 7,29 (8)	59,8 - 82,8 (8)	0 - 5 (15)	14 ^b (1)
Maalahdenjoki 2	5	5,74 - 6,95 (10)	5,83 - 7,73 (10)	57,0 - 84,8 (10)	0 - 5 (18)	16 ^b (1)
Maalahdenjoki 3	4	6,07 - 7,17 (6)	5,38 - 7,39 (6)	59,7 - 81,2 (12)	0 - 5 (12)	17 ^b (1)
Lapväärtinjoki	3	5,60 - 6,92 (6)	5,77 - 7,26 (6)	39,4 - 82,8 (6)	0 - 10 (12)	15 ^b (1)

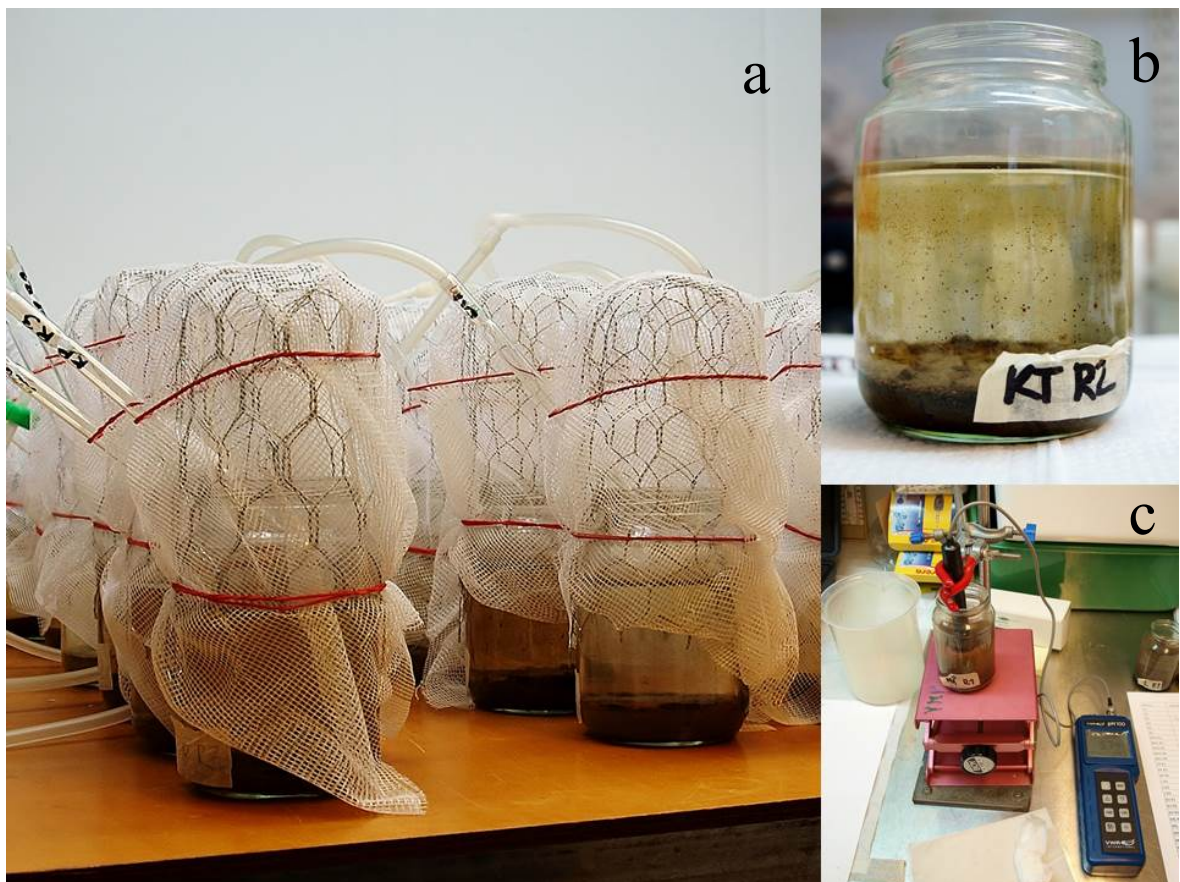
a = Mitattu neljästä rinnakkaisesta näytteestä kokeen alussa

b = Mitattu yhdestä rinnakkaisesta näytteestä kokeen alussa

Altistusastiat sijoitettiin lämpötilasäädelyyn huoneeseen 20 – 22 °C:n lämpötilaan. Huoneessa oli 16:8 (L:D) valorytmi. Astioita alettiin ilmastaa 24 tunnin kuluttua kokeen aloituksesta. Ensimmäisen kymmenen vuorokauden ajan toukkia ruokittiin 500 mikrolitralla/astia TetraMin[®]-ruokasuspensiolta kolmesti viikossa. Tämän jälkeen ruokin-

nan taso nostettiin 1000 mikrolitraan ruokintakertaa kohden. Altistustilanne jätettiin ruokkimatta kokeen lopussa, jos ruokaa oli näkyvässä sedimentin pinnalla. Haihtunut vesi korvattiin ruokinnan yhteydessä Milli-Q[®]:lla. Altistusastioita tarkkailtiin päivittäin ja ilmastusta säädettiin tarvittaessa. Lämpötilaa seurattiin kirjaamalla lämpötilasäädellyn huoneen huonelämpötila ilmasta päivittäin. Ammoniumpitoisuus mitattiin kokeen aikana kolmesti jokaisesta altistusastiasta.

Ensimmäisten aikuistuneiden yksilöiden havaitsemisen jälkeen altistusastioiden pahvikansi korvattiin häkillä (kuva 7a). Aikuistuneet laskettiin ja poistettiin häkeistä kerran vuorokaudessa ja samalla korvattiin haihtunut vesi Milli-Q[®]:lla. Samalla kerättiin havaitut toukkanahkoihin jääneet pääkapselit talteen. Koe lopetettiin 28 vuorokauden kuluttua toukkien lisäyksestä, jolloin myös tehtiin samat vesimääritykset kuin kokeen alussa (kuva 7c, taulukko 2). Sedimenttien pinnalta poistettiin ensin vesi, ja sedimentti säilöttiin 91,2-prosenttiseen etanoliin.



Kuva 7. Surviaissääsken (*C. riparius*) toksisuustutkimuksen altistusastiat aikuistumishäkeineen (a), sedimentin ja veden suhde sekä sedimentin rakenne kokeen lopussa (b) ja työkuva pH:n mittauksesta (c).

Aikuistuneiden yksilöiden pääkapselit erotettiin sedimentistä. Neljän viimeisen satunnaisen altistusastian osalta pääkapselien erottamiseen käytettiin 10 % kaliumhydroksidia (KOH), jolla saatiin orgaaninen aines hajotettua. Menetelmä tuli tietooni vasta erotteluprosessin lopussa, joten sitä ehdittiin hyödyntämään vain osaan altistuksista. Hajotuksen jälkeen sedimentti siivilöitiin huokoskooltaan 100 mikrometrin siivilän läpi ja neljännen toukkavaiheen pääkapselit poimittiin. Pääkapseleista tehtiin preparaateit ja mentumin epämuodostumat tarkasteltiin mikroskooppisesti 40 -kertaisella suurennoksella. Epämuodostumat luokiteltiin joko kehitysvaurioiksi tai mekaanisiksi vaurioiksi. Epämuodostumafrekvenssi (DI) laskettiin yhtälöllä 1 (Hämäläinen 1999):

$$DI = \frac{d}{n} \quad (1)$$

jossa d on epämuodostuneiden pääkapselien lukumäärä ja n on havaintojen kokonaismäärä. Mekaanisille vaurioille (MI) määritettiin indeksi vastaavalla tavalla.

2.5 Jokisuistojen fysikaalis-kemiallisen tilan arviointi

Jokisuistojen veden fysikaalis-kemiallinen tieto kerättiin ympäristöhallinnon Hertta[©]-ympäristötietokannasta (versio 5.5). Metallien kokonaispitoisuuksia on analysoitu lähinnä 2000-luvulla, ja tarkastelussa keskityttiin sedimenttinäytteidenoton ajankohtaan ja sitä edeltäneeseen vuoteen. Tarkasteluajanjaksoksi valittiin 1.3.2009 – 30.9.2010. Jos vedenlaadusta ei ollut tietoa suistoalueelta, valittiin lähin joessa ylävirtaan oleva vedenlaadun tarkkailupaikka. Valuma-alueiden Corine2000 maankäyttöaineistosta lasketut tilastot saatiin Suomen ympäristökeskuksen paikkatietopalvelimen hakemistosta.

Pohjaeläimistön laadun arviointiin käytettiin vesienhoidon ensimmäisellä suunnittelukaudella (2004 – 2009) määritettyjä pohjaeläinindeksejä (Vuori ym. 2009b). Myös pohjaeläinindeksit saatiin Hertta[©]-ympäristötietokannasta. Jos murtovesialueille määritettyä pohjaeläinindeksiä ei ollut, käytettiin lähimmälle jokipaikalle määritettyjä pohjaeläinindeksejä. Kyrönjoen ja Maalahdenjoen suistoissa pohjaeläimistön laatua oli arvioitu vain yhdellä etäisyydellä jokisuistossa. Lopullisessa riskinarvioinnin yhteenvedossa käytettiin samaa indeksiä eri etäisyyksillä jokisuusta pohjaeläimistön laadun arvioinnissa. Maalahdenjoen alaosan pohjaeläinindeksi perustui kolmeen potkuhaavinäytteeseen vuodelta 2006 ja yhteen potkuhaavinäytteeseen vuodelta 2007. Kyrönjoen ja Lapväärtinjoen suistojen pohjaeläinindeksin taustatietoja ei ollut ilmoitettu.

2.6 Tilastollinen tarkastelu

Tilastollisessa käsittelyssä käytettiin SPSS-ohjelman versioita 15.0.1. ja 20.0.0. Sedimentin metallipitoisuuksien, *V. fischeri* EC₅₀-arvojen ja hehkutushäviön korrelaatioita tutkittiin Spearmanin korrelaatioanalyysillä, sillä kaikki muuttujat eivät olleet normaalisti jakaantuneita. Sedimenttikokeissa aikuistuneiden surviaissääskien (*C. riparius*) naaraiden ja koiraiden suhteiden eroavaisuuksia tutkittiin parametrittomalla Mann-Whitneyn U-testillä. Sukupuolifrekvenssin ja mentumin epämuodostumien vertailussa käytettiin yksisuuntaista varianssianalyysiä tai epäparametrasta Kruskal-Wallis testistä, jos tutkittu jakauma ei ollut normaalisti jakaantunut tai varianssit eivät olleet yhtä suuria. Kaplan-Meierin eloonjäämistaulukoita ja logrank-korrelaatiota käytettiin surviaissääsken aikuistumisaikojen mediaanien vertailuun. Kaplan-Meierin eloonjäämistaulukot edustavat rinnakkaisista altistuksista yhdistettyjä havaintoja.

2.7 Muut riskinarvioinnit ja yhteenvedon kokoaminen

Riskinarvioinnissa tarvittava tieto kadmiumin, sinkin ja alumiinin vaikuttavista pitoisuuksista saatiin EPA:n toksisuustietokannasta (EPA ECOTOX versio 4.0). Näitä käytettiin riskisuhteiden (hazard quotient, HQ) laskennassa (kuva 5). ECOTOX-tietokannasta koostettiin HQ:n laskentaan happamuuspiikin aikaan relevantit EC/LC₅₀-arvot. Oletuksen mukaan happamuuspiikin aikana humus-rauta -yhdisteet saostuvat, joten orgaaninen aines ei tällöin puskuroi murtovedessä toksisuutta vastaan sitomalla metalleja. Oletus on, että happamuuspiikin aikaan suurin osa metalleista on vapaassa ionisessa muodossa vedessä. Kriteereiksi koosteeseen valittiin koeveden kovuus alle 0,5 mmol/l tai 50,5 mg/l CaCO₃ ja pH alle 5,9. Valintakriteerien ehdot täyttävissä toksisuustuloksissa testausolosuhteiden lämpötila vaihteli 8 – 25 ° ja orgaanisen aineksen pitoisuus 0 – 6,7 mg/l. Orgaanisen aineksen osuutta ei kuitenkaan ilmoitettu suurimmassa osassa ECOTOX-tietokannan toksisuustuloksissa. Toksisuustestit oli suoritettu keinotekoisessa makeassa vedessä, pohjavedessä tai vesijohtovedessä. Päivänkorennot (Ephemeroptera), vesiperhoset (Trichoptera), surviaissääsket (Chironomidae), kirjolohi (*Oncorhynchus mykiss*), taimen (*Salmo trutta*), rasvapäämutu (*Pimephales promelas*), katka (*Hyaella azteca*), vesikirppu (*Ceriodaphnia dubia*) ja yksisoluinen viherlevä (*Pseudokirchinella subcapitata*) valikoituivat lajeiksi lopulliseen koosteeseen. Jos muuttujan EC/LC₅₀-arvolle oli ilmoitettu vaihteluväli, otettiin koosteeseen ääripäiden keskiarvo (puolen välin havainto). Jos tulos oli muotoa suurempi kuin (>) tai pienempi kuin (<), se jätettiin pois koosteesta. Valituista toksisuusravoista laskettiin metal-

leittain viides persentiili. Persentiili eli prosenttipiste ilmoittaa muuttujan arvon, jonka alapuolelle jää ilmoitettu prosenttiosuus jakaumasta (Tilastokeskus 2013).

Riskisuhteiden (HQ) laskennassa otettiin huomioon taustapitoisuus, jota arvioitaessa ideaalinen lähtökohta on tietää tutkittujen jokien valuma-alueiden luonnontila ennen ihmistoinnin vaikutuksia. Luonnolliset taustapitoisuudet vaihtelevat kohteittain muun muassa alueen geologian mukaan. Kattavaa tietoa vertailupaikaksi soveltuvien jokien metallipitoisuuksista tai geologisista taustatiedoista ei kuitenkaan ole saatavissa, joten taustapitoisuuksien luokittelu esimerkiksi jokityypeittäin on haasteellista (Verta ym. 2010). Verta ym. (2010) mukaan turvemaiden jokien metallien luonnollisia taustapitoisuuksia (Cd, Ni, Pb) voidaan soveltaa HS-maiden jokiin. Tämän perusteella kadmiumin taustapitoisuudeksi oletettiin ympäristölaatunormin mukainen arvo 0,02 µg/l (Verta ym. 2010, VNA 868/2010). Koska suistoalueilla ei ole tehty kattavaa tutkimusta veden taustapitoisuuksien arvioimiseksi, käytettiin muiden metallien osalta laajaan aineistoon (n = 249) perustuvia GTK:n purovesiaineiston mediaaneja lähimmältä näytteenottovuodelta (2006) (Tenhola & Tarvainen 2008). Taustapitoisuus lisättiin toksisuusarvoista johdettuun 5. persentiiliin. Riskisuhde (HQ) laskettiin yhtälöllä 2:

$$HQ = \frac{EC_{max}}{P_{5EC50} + C_b} \quad (2)$$

jossa EC_{max} on metallin maksimipitoisuus havaintojaksolla suistovedessä tai jokivedessä, jos tietoa suistosta ei ollut saatavilla, P_{5EC50} on EPA:n toksisuusarvoista (EC/LC₅₀) johdettu 5. persentiili ja C_b on taustapitoisuus.

Sedimenttien taustapitoisuuksien arviointiin koottiin kolme eri lähdettä: maaperäkairausnäytteet HS-mailta, yksi Vöyrinjoen suistoalueelta tehty syväkairaus tutkimus ja Geologian tutkimuskeskuksen orgaanisten purosedimenttien aineisto (Åström & Björklund 1997, Nordmyr ym. 2008a, Tenhola & Tarvainen 2008).

Veden metallipitoisuuksia verrattiin kansallisiin ympäristölaatunormeihin (EQS) (VNA 868/2010). Vedenlaadun tarkastelujakson (1.3.2009 – 30.9.2010) pH-minimit määritettiin näytepisteittäin. Kirjallisuudesta arvioitiin sedimenttien savipitoisuudeksi noin 25 % (Nordmyr ym. 2008a). Sedimenttien metallipitoisuudet normalisoitiin arvioidun savipitoisuuden ja hehkutushäviön kautta vastaamaan ruoppaus- ja läjitysohjeen mukaista standardisedimenttiä (YM 2004). Sedimenttien kokonaismetallipitoisuuksia verrattiin ruotsalaisiin

sedimenttien laatukriteereihin (SQC), sillä ruotsalaisten rannikkosedimenttien laadun oletettiin vastaavan suomalaisia rannikkosedimenttejä (Naturvårdsverket 1999).

Riskinarvioinnin yhteenvedossa lopputuloksena oli summamuuttuja, joka muodostui käytetyistä riskinarvioinnin osamenetelmistä: sedimenttien metallipitoisuuksien vertailusta ruotsalaisiin laatukriteereihin (Naturvårdsverket 1999) ja ruoppaus- ja läjitysohjeeseen (YM 2004), veden metallipitoisuuksien vertailusta ympäristölaatonormeihin (VNA 868/2010), veden metallipitoisuuksien riskisuhteiden (HQ) määrittämisestä, veden pH-minimistä, valobakteerikokeiden ja surviaissääskikokeiden toksisuustuloksista sekä pohjaeläinindeksistä. Jokaisen osamenetelmän saamat arvot pisteytettiin (taulukko 9). Osamenetelmän saama summa jaettiin neljään samansuuruiseen luokkaan, ja luokat pisteytettiin 0 – 3 tutkimuskohteittain. Ruotsalaisten sedimentin laatukriteerien (Naturvårdsverket 1999) ylitykset pisteytettiin metalleittain seuraavasti: 3. luokan pitoisuus sai yhden pisteen, 4. luokan kaksi pistettä ja 5. luokan kolme pistettä. Ruoppaus- ja läjitysohjeen (YM 2004) tasojen ylityksistä tuli yksi piste 1. tason ylityksestä ja kolme pistettä 2. tason ylityksestä. Jokivedelle asetettujen ympäristölaatonormien ylityksestä sai yhden pisteen metallia kohden. Vedelle laskettujen riskisuhteiden ylityksestä ($HQ > 1$) sai myös yhden pisteen metallia kohden. Happamuus jaoteltiin kolmeen luokkaan havaintojakson pH-minimin mukaan, ja pH-arvot 5,5 – 5,1 saivat yhden pisteen, pH-arvot 5,0 – 4,6 kaksi pistettä ja pH-arvot $\leq 4,5$ kolme pistettä. Pohjaeläinindeksien laatu luokitus pisteytettiin seuraavasti: yksi piste tyydyttävästä luokasta, kaksi pistettä välttävistä ja kolme pistettä huonosta. Surviaissääsken (*C. riparius*) toksisuustestin ja valobakteeritestin (*V. fischeri*) tuloksille luokkia ei asetettu. Surviaissääskitestin tuloksista ei annettu pisteitä, ja valobakteeritestin positiivisista tuloksista annettiin yksi piste jokaiselle tutkimuskohteelle.

Yhteenvedo laadittiin tutkimuskohteittain siten, että eri osamenetelmien luokkapisteet summattiin ja summa jaettiin neljään samansuuruiseen luokkaan. Lopullinen riskiluokka arvoitettiin plus-merkein. Suurimpaan riskiluokkaan määräytyivät suistot, joilla havaittiin useissa muuttujissa poikkeamia luonnollisesta tilasta tai poikkeamat olivat suuria yksittäisten muuttujien kohdalla.

3 TULOKSET

3.1 Sedimenttien analyysit ja toksisuustestit

Metallien suurimmat kokonaispitoisuudet havaittiin Kyrönjoen suistossa 12 km jokisuulta ja Maalahdenjoen suistossa 2 km jokisuulta. Metallien kokonaispitoisuudet olivat pienimmät Maalahdenjoen suistossa noin 0,5 km jokisuulta. Hehkutushäviö vaihteli välillä 7,3 – 19,6 %, ja sen keskiarvo oli 14,0 % (taulukko 3). Hehkutushäviö korreloi alumiini-, kadmium-, kupari-, nikkeli- ja lyijypitoisuuksien kanssa merkitsevyystasolla $p < 0,01$ sekä koboltti- ja sinkkipitoisuuksien kanssa merkitsevyystasolla $p < 0,05$ (parametrittomat korrelaatiot) (taulukko 4). Suistosedimenttien metallipitoisuudet olivat suurentuneet ruotsalaisiin sedimentin laatukriteereihin (Naturvårdsverket 1999) verrattuna (taulukko 3).

Kun verrataan tuloksia sedimenttien ruoppaus- ja läjitysohjeeseen (YM 2004), sedimenttien normalisoidut metallipitoisuudet olivat paikoitellen suuria, ja poikkeamat olivat vastaavanlaisia normalisoimattomiin pitoisuuksiin nähden (kuva 8). Arseeni-, kadmium-, nikkeli- ja sinkkipitoisuudet ylittivät ruoppaus- ja läjitysohjeen (YM 2004) ensimmäisen tason paikoitellen, ja nikkelpitoisuus ylitti myös toisen tason Maalahdenjoen suistossa 2 km jokisuusta. Ruoppaus- ja läjitysohjeen (YM 2004) mukaisiin tasoihin verrattuna kromi-, kupari- ja lyijypitoisuuksilla ei havaittu pitoisuusylytyksiä.

Taulukko 3. Vuonna 2010 kerättyjen pintasedimenttien (0 – 3 cm) kokonaismetallipitoisuudet kuiva-ainetta (dw) kohden ja hehkutushäviöt (LOI). Keskihajonta (SD) edustaa kolmen rinnakkaisen sedimentinäytteen metallipitoisuuden keskiarvon hajontaa. Värit vaaleimmasta tummimpaan edustavat ruotsalaisia sedimentin laatukriteeriluokkia 3 – 5 (Naturvårdsverket 1999). Alumiini-, rauta- ja mangaanipitoisuuksille ei ole laatukriteerejä.

Jokisuisto	Etäisyys suistosta*	Sedimentin metallipitoisuus, mg/kg dw (± SD)											LOI (SD)
		Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
Kyrönjoki	1	25586 (± 1732)	8,3 (± 0,18)	0,27 (± 0,04)	23,0 (± 1,9)	48,9 (± 4,4)	19,9 (± 2,2)	34950 (± 2659)	444 (± 40)	36,4 (± 2,6)	10,2 (± 0,7)	146 (± 8)	7,3 (± 0,4)
Kyrönjoki	2	30605 (± 1661)	9,3 (± 0,7)	0,66 (± 0,07)	31,3 (± 2,8)	49,3 (± 2,6)	35,5 (± 1,8)	35967 (± 2028)	596 (± 75)	53,2 (± 3,8)	10,8 (± 0,6)	210 (± 17)	12,0 (± 0,6)
Kyrönjoki	3	35552 (± 198)	27,2 (± 0,8)	0,72 (± 0,04)	58,8 (± 1,9)	53,3 (± 0,1)	35,7 (± 1,1)	41133 (± 601)	4193 (± 323)	64,5 (± 2,5)	14,0 (± 0,3)	315 (± 9)	14,7 (± 0,2)
Maalahdenjoki	1	30526 (± 772)	5,3 (± 0,1)	0,48 (± 0,03)	15,4 (± 0,4)	39,1 (± 0,7)	37,1 (± 0,4)	28015 (± 185)	302 (± 8)	38,4 (± 1,0)	10,2 (± 0,1)	123 (± 5)	18,2 (± 0,6)
Maalahdenjoki	2	18284 (± 389)	3,8 (± 0,3)	0,36 (± 0,03)	11,0 (± 0,6)	26,6 (± 0,8)	22,3 (± 1,1)	17855 (± 966)	472 (± 83)	23,5 (± 0,9)	6,8 (± 0,3)	78 (± 3)	10,7 (± 2,0)
Maalahdenjoki	3	40189 (± 1973)	14,1 (± 0,4)	1,67 (± 0,14)	121,9 (± 6,0)	44,5 (± 0,8)	44,2 (± 1,2)	38360 (± 409)	4008 (± 409)	125,6 (± 5,2)	16,9 (± 0,4)	500 (± 17)	19,6 (± 0,1)
Lapväärtinjoki	1	30480 (± 333)	7,1 (± 0,2)	0,96 (± 0,06)	33,7 (± 0,9)	52,3 (± 0,5)	27,4 (± 0,4)	35934 (± 911)	533 (± 47)	51,2 (± 1,4)	14,8 (± 0,4)	235 (± 4)	15,5 (± 0,6)

* 1 = lähin näytteenottopiste jokisuulta 3 = kauimmainen näytteenottopiste jokisuulta merelle päin

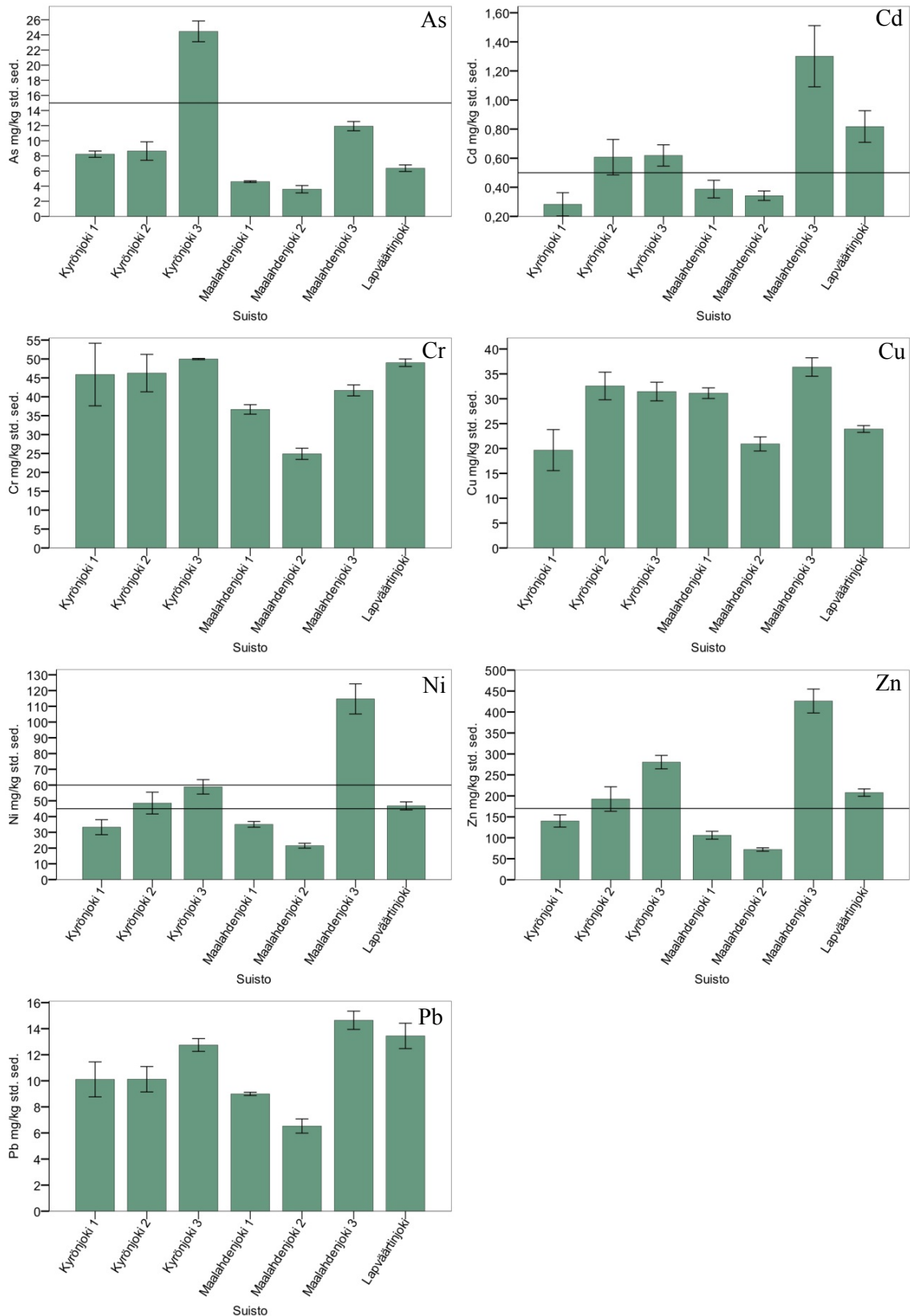
Laatukriteeriluokat: Luokka 3 Luokka 4 Luokka 5

Taulukko 4. Parametrittomat Spearmanin korrelaatiokertoimet Pohjanlahden jokien suistosedimenttien (0 – 3 cm) yksittäisten metallipitoisuuksiin, hehkutushäviön (LOI, %) ja sedimenttiuutteiden valobakteeritestauksen EC₅₀-arvojen välillä. Korrelaatiot on määritetty yksittäisten mittaus tulosten välille.

	EC ₅₀ , %	Metallipitoisuus mg/kg dw											LOI, %
		Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
EC ₅₀ , %	1	0,185	-0,072	0,175	-0,004	-0,209	0,221	0,025	0,191	0,087	0,021	0,016	0,29
Al		1	0,774**	0,805**	0,871**	0,453*	0,814**	0,818**	0,683**	0,957**	0,831**	0,865**	0,691**
As			1	0,519*	0,862**	0,695**	0,404	0,934**	0,791**	0,843**	0,644**	0,853**	0,189
Cd				1	0,835**	0,354	0,673**	0,610**	0,647**	0,865**	0,906**	0,840**	0,748**
Co					1	0,647**	0,517*	0,908**	0,791**	0,957**	0,917**	0,999**	0,494*
Cr						1	-0,047	0,782**	0,488*	0,573**	0,554**	0,649**	-0,066
Cu							1	0,379	0,339	0,697**	0,569**	0,509*	0,847**
Fe								1	0,794**	0,882**	0,772**	0,904**	0,262
Mn									1	0,781**	0,633**	0,788**	0,233
Ni										1	0,896**	0,953**	0,594**
Pb											1	0,923**	0,663**
Zn												1	0,502*
LOI, %													1

** Korrelaation merkitsevyytaso $p < 0,01$

* Korrelaation merkitsevyytaso $p < 0,05$



Kuva 8. Suistosedimenttien (0 – 3 cm) orgaanisen aineksen suhteen normalisoidut metallipitoisuudet (10 % LOI ja 25 % savi, std. sed.) ja pitoisuuksien vertailut kansalliseen ruoppaus- ja läjitysohjeeseen (YM 2004). Alempi vaakaviiva edustaa mahdollisesti pilaantuneen ruoppausmassa alarajaa (taso 1). Ylemmän vaakaviivan (taso 2) ylittävät pitoisuudet luokitellaan pilaantuneiksi. Kromin taso 1 on 65 mg/kg, kuparin 50 mg/kg ja lyijyn 40 mg/kg. Tasoja ei ole merkitty kuviin, jos pitoisuusylityksiä ei havaittu.

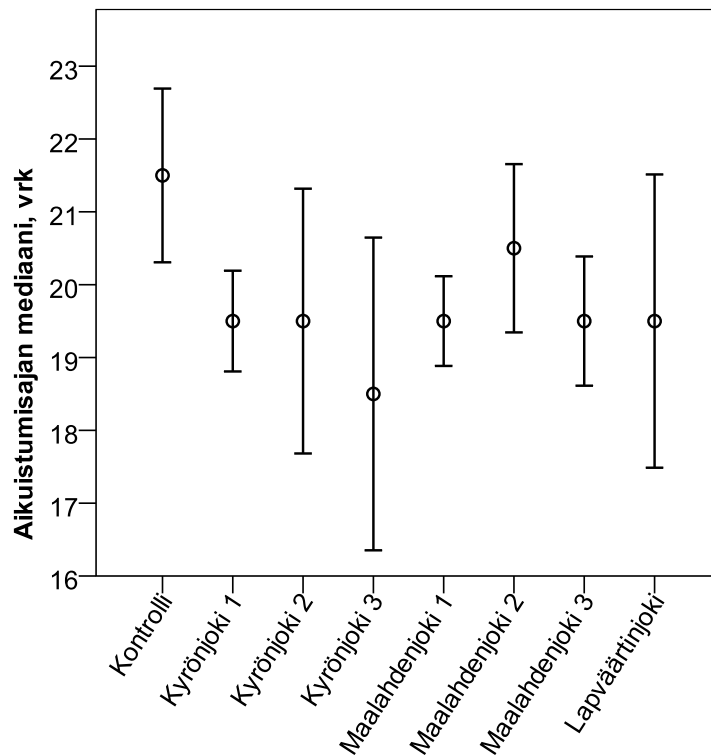
Kaksiprosenttiseen natriumkloridiliuokseen uutetut kylmäkuivatut sedimenttinäytteet olivat toksisia *V. fischeri*-valobakteerille ja 30 minuutin EC₅₀-arvot vaihtelivat 0,13 – 7,97 % (taulukko 5). Kyrönjoen jokisuun sedimenttiuute oli toksisin (EC₅₀ = 0,13 %), ja Kyrönjoen 12 kilometrin etäisyydellä jokisuusta sijaitsevan näytepisteen sedimenttiuute oli vähiten toksinen (EC₅₀ = 7,97 %). Toksisimman sedimenttiuutteen EC₅₀-arvo (0,13 %) oli noin 1,6 prosenttia vähiten toksisen sedimenttiuutteen EC₅₀-arvosta (7,97 %). EC₅₀-arvoille lasketut keskihajonnat olivat suuria sekä näytepisteiden kolmesta eri sedimenttinäytteestä valmistettujen vesiuutteiden että yksittäisestä sedimenttinäytteestä valmistettujen rinnakkaisten vesiuutteiden välillä, sillä hajonnat olivat yli 30 % EC₅₀-arvosta. Maalahdenjoen suiston 0,5 km:n näytepisteen neljän EC₅₀-arvon keskiarvoksi saatiin 5,84 %. Kuitenkin saman näytepisteen yksi vesiuute osoittautui ei-toksiseksi, sillä sen valontuoton maksimi-inhibitio oli 36 % ja EC₅₀-arvoa ei voitu määrittää käytetyllä laimennossarjalla. Referenssiaineena käytetyn sinkkisulfaatin toksisuus oli 2,8 – 8,0 mgZn/l, mikä vastasi testauslaboratoriossa normaalisti saatavia toksisuusarvoja (Schultz 2011). Valobakteeritestin EC₅₀-arvot eivät korreloineet yksittäisten metallipitoisuuksien tai hehkutushäviön kanssa (taulukko 5).

Taulukko 5. Kyrönjoen, Maalahdenjoen ja Lapväärtinjoen suistojen pintasedimenttiuutteiden (0 – 3 cm) toksisuus valobakteerille (*V. fischeri*). EC₅₀-arvot ja keskihajonnat (SD) on ilmoitettu prosentiosuuksina (%) testattua vesiuutetta. Kuivaa sedimenttiä uutettiin 2 % NaCl-liuoksella suhteessa 1:5 (w/v). Uutteiden lukumäärä (lkm) kuvaa onnistuneiden määrittysten määrää. Vesiuutteita tehtiin kolmesta sedimenttinäytteestä näytepistettä kohden ja jokaisesta sedimenttinäytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista vesiuutetta.

Jokisuisto	Etäisyys suistosta*	Uutteiden lkm	<i>V. fischeri</i> EC ₅₀ (SD), %
Kyrönjoki	1	6	0,13 (± 0,04)
Kyrönjoki	2	6	0,22 (± 0,21)
Kyrönjoki	3	3	7,97 (± 3,27)
Maalahdenjoki	1	6	2,36 (± 2,60)
Maalahdenjoki	2	4	5,84 (± 1,74)
Maalahdenjoki	3	5	2,26 (± 1,84)
Lapväärtinjoki	1	6	0,71 (± 0,52)

* 1 = lähin näyteenottopiste jokisuulta 3 = kauimmaisn näyteenottopiste jokisuulta merelle päin

Vaikka sedimenttiutteet olivat toksisia valobakteerille, selkeää vastetta ei havaittu surviaissääsken (*C. riparius*) kroonisessa toksisuustestissä. Aikuistumisprosentit vaihtelivat 70 – 100 % eivätkä ne eronneet tilastollisesti merkitsevästi altistusten välillä tai kontrolliin verrattuna (Kruskal-Wallis testi, $p = 0,139$). Puolet kontrolleista täytti standardin (OECD 2004) mukaiset edellytykset hyväksyttävälle testille eli 70 % aikuistuminen 12 – 23 vuorokauden kuluessa kokeen aloituksesta. Koiraiden ja naaraiden osuudet aikuistuneista eivät eronneet altistuksissa tai kontrollissa (Kruskal-Wallis testi, $p = 0,557$) (taulukko 5). Kaplan-Meierin eloonjäämisanalyysi osoitti, että aikuistumisaikojen mediaanit olivat yhtenäiset eri altistuksissa (kuva 9). Aikuistumisaika oli pisin kontrolleissa ja lyhyin Kyrönjoen suiston kauimmaisessa (12 km) näytepisteessä.



Kuva 9. Surviaissääsken (*C. riparius*) aikuistumisaikojen mediaanit ja 95 % luottamusvälit kontrollissa, Kyrönjoen, Maalahdenjoen ja Lapväärtinjoen suistosedimenteissä (0 – 3 cm). Kontrollit aikuistuvat hitaammin kuin altistukset, ja vain puolet kontrollikokeista (yhteensä 6 kpl) täytti standardin mukaisen (OECD 2004) aikuistumisen.

Surviaissääsken toksisuustestauksessa kerätyistä neljännän toukkavaiheen mentumeissa havaittiin useita mekaanisia vaurioita, mutta varsinaisia kehitysvaurioita havaittiin vain muutamia (taulukko 6). Katkenneet ja kuluneet hampaat olivat tyypillisiä mekaanisia vaurioita (kuva 10b). Kehitysvauriot koostuivat keskiahampaan epämuodostumista sekä ylimääräisestä tai puuttuvasta lateraalihampaasta (kuva 10c). Mentumin mekaaniset vauriot, kehitysvauriot sekä molemmat vauriotyypit yhdessä olivat yhdenmukaisia altistuksissa ja

kontrolleissa (DI: Kruskal-Wallis test, $p = 0,57$; MI: ANOVA, $p = 0,678$; DI+MI: ANOVA, $p = 0,468$).

Taulukko 6. Surviaissääsken (*C. riparius*) aikuistumisprosenttien ja aikuistuneiden sukupuolten suhteiden keskiarvot, neljännen toukkavaiheen mentumin epämuodostumafrekvenssit (DI, MI, DI+MI) sekä keskihajonnat (SD). Lisäksi taulukossa on esitetty erillisten altistusten lukumäärät (lkm). Jokaisessa altistuksessa oli 10 toukkaa.

Jokisuisto	Altistusten lkm	Aikuistuneet, % (SD)	Sukupuolten suhde, f/m (SD)	MI (SD)	DI (SD)	MI + DI (SD)
Kontrolli	6	90,0 (± 12,6)	2,2 (± 2,3)	0,32 (± 0,12)	0,11 (± 0,14)	0,35 (± 0,10)
Kyrönjoki 1	3	93,3 (± 11,5)	2,6 (± 1,7)	0,44 (± 0,06)	0,05 (± 0,08)	0,48 (± 0,10)
Kyrönjoki 2	3	100,0 (± 0,0)	1,0 (± 0,0)	0,34 (± 0,32)	0,00 (± 0,00)	0,34 (± 0,32)
Kyrönjoki 3	3	100,0 (± 0,0)	0,7 (± 0,3)	0,18 (± 0,22)	0,00 (± 0,00)	0,18 (± 0,22)
Maalahdenjoki 1	3	90,0 (± 8,2)	1,4 (± 0,7)	0,36 (± 0,25)	0,03 (± 0,06)	0,39 (± 0,25)
Maalahdenjoki 2	5	84,0 (± 11,4)	1,4 (± 1,0)	0,25 (± 0,11)	0,02 (± 0,05)	0,27 (± 0,11)
Maalahdenjoki 3	4	96,7 (± 5,8)	1,3 (± 0,6)	0,39 (± 0,21)	0,03 (± 0,05)	0,42 (± 0,17)
Lapväärtinjoki	3	100,0 (± 0,0)	0,7 (± 0,3)	0,24 (± 0,13)	0,00 (± 0,00)	0,24 (± 0,13)

f/m = naaraat/koiraat

MI = mekaaniset vauriot

DI = Kehitysvauriot

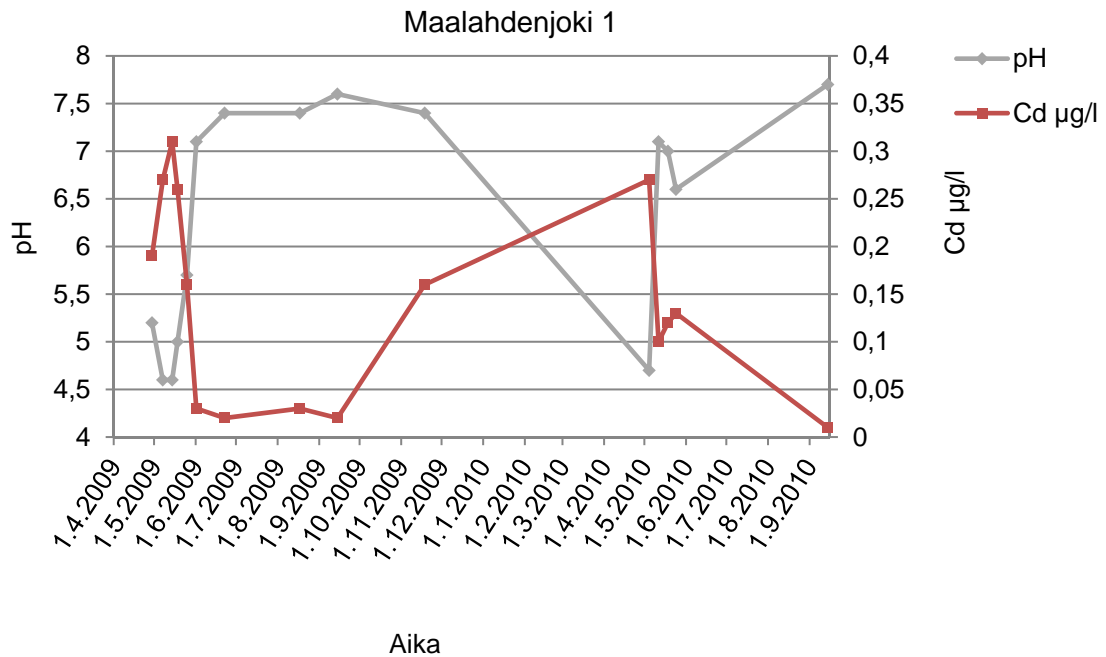
MI + DI = mekaaniset ja kehitysvauriot



Kuva 10. Surviaissääsken (*C. riparius*) toukan neljännen toukkavaiheen mentum. Kuvassa (a) on normaali ja symmetrinen mentum. Kuvassa (b) voidaan havaita katkennut lateraalihammas oikealla puolella. Kuvassa (c) näkyy vasemmanpuoleisen katkenneen hampaan lisäksi epäsymmetriset ja epämuodostuneet keskihampaat (kehitysvaurio).

3.2 Suistoveden metallipitoisuudet ja fysikaalis-kemiallinen laatu

Veden kadmiumpitoisuus ylitti kansallisen ympäristölaatunormin neljässä kohteessa (taulukko 7). Nikkeli- ja lyijypitoisuuksissa laatunormin ylityksiä ei havaittu. Minimi-pH oli 5,0 tai pienempi kolmessa kohteessa ja tason 5,5 alitus havaittiin yhdessä kohteessa. HS-mailta liukoisten metallien korkeimmat pitoisuudet havaittiin pääsääntöisesti happamuuspiikin (pH-minimi) aikaan (kuva 11).



Kuva 11. Veden kadmiumpitoisuuden ja pH:n vaihtelu havaintojaksolla 1.3.2009 – 30.9.2010 Maalahdenjoen suistossa lähimpänä jokisuuta.

Taulukko 7. Veden alkaliniteetti, metallipitoisuudet (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn), johtokyky, orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (TOC) ja saliniteetti havaintojaksolla (1.3.2009 – 30.9.2010) sekä pH-minimit Kyrönjoen, Maalahdenjoen ja Lapväärtinjoen suistoissa (Hertta[®]-ympäristötietokanta) . Ympäristölaatunormin (AA-EQS) keskiarvon ylitykset on korostettu tummalla. Tyydyttävään (pH ≤ 5,5) ekologisen tilan luokkaan kuuluvat pH-minimit on korostettu vaalealla ja välttävään (pH ≤ 5,0) luokkaan kuuluvat pH-minimit on korostettu tummalla. pH:n keskiarvo laskettiin oksoniumionipitoisuuden perusteella ja sille ei määritetty keskihajontaa.

Jokisuisto		Alkalin. mmol/l	Al µg/l	As µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Pb µg/l	Ni µg/l	Zn µg/l	Johtokyky mS/m	TOC mg/l	Saliniteetti ‰	pH
Kyrönjoki 1	n	14	14	14	14	14	14	0	14	14	14	14	6	0	14
	min	0,01	500	0,71	0,01	0,7	0,6	-	0,2	7	4	14	16	-	5,0
	max	0,46	2100	1,80	0,22	13,0	11,0	-	0,9	31	230	63	22	-	7,2
	keskiarvo	0,16	1281	1,03	0,11	6,5	3,1	-	0,5	18	46	23	18	-	5,8
	(SD)	(±0,16)	(±503)	(±0,38)	(±0,06)	(±3,8)	(±3,4)	-	(±0,2)	(±6)	(±55)	(±15)	(±2)	-	-
Kyrönjoki 2	n	14	14	14	14	14	14	0	14	14	14	72	12	6	72
	min	0,01	330	0,47	0,01	0,6	0,6	-	0,0	5	4	12	10	0,25	5,0
	max	0,70	2000	3,70	0,27	14,0	15,0	-	0,9	30	62	450	22	2,20	7,8
	keskiarvo	0,22	1184	1,36	0,12	6,4	4,9	-	0,5	16	28	115	16	1,01	6,1
	(SD)	(±0,24)	(±599)	(±0,93)	(±0,06)	(±4,0)	(±4,0)	-	(±0,2)	(±8)	(±17)	(±129)	(±3)	(±0,96)	-
Kyrönjoki 3	n	15	15	15	15	15	15	0	15	15	15	25	12	12	25
	min	0,18	26	0,05	0,01	0,1	0,2	-	0,0	2	1	120	6	0,86	6,4
	max	0,88	1300	3,80	0,15	8,5	16,0	-	0,5	20	230	660	17	3,7	7,8
	keskiarvo	0,56	470	1,90	0,08	3,0	4,6	-	0,3	9	29	446	9	2,93	7,1
	(SD)	(±0,27)	(±464)	(±1,32)	(±0,05)	(±2,9)	(±4,5)	-	(±0,1)	(±6)	(±57)	(±174)	(±3)	(±0,75)	-

Taulukko 7 (jatkuu). Veden alkaliniteetti, metallipitoisuudet (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn), johtokyky, orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (TOC) ja saliniteetti havaintojaksolla (1.3.2009 – 30.9.2010) sekä pH-minimit Kyrönjoen, Maalahdenjoen ja Lapväärtinjoen suistoissa (Hertta[®]-ympäristötietokanta) . Ympäristölaatunormin (AA-EQS) keskiarvon ylitykset on korostettu tummalla. Tyydyttävään (pH ≤ 5,5) ekologisen tilan luokkaan kuuluvat pH-minimit on korostettu vaalealla ja välttävään (pH ≤ 5,0) luokkaan kuuluvat pH-minimit on korostettu tummalla. pH:n keskiarvolle ei määritetty keskihajontaa.

Jokisuisto		Alkalin. mmol/l	Al µg/l	As µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Pb µg/l	Ni µg/l	Zn µg/l	Johtokyky mS/m	TOC mg/l	Saliniteetti ‰	pH
Maalahdenjoki 1	n	15	15	15	15	15	15	0	15	15	15	15	6	0	15
	min	0,01	110	0,05	0,01	0,4	0,2	-	0,0	3	2	17	10	-	4,6
	max	1,10	3400	4,90	0,31	14,0	12,0	-	0,9	32	65	780	28	-	7,7
	keskiarvo	0,48	1597	2,19	0,14	6,6	5,2	-	0,4	17	31	337	18	-	5,2
	(SD)	(±0,44)	(±1258)	(±1,70)	(±0,10)	(±5,3)	(±3,7)	-	(±0,2)	(±11)	(±25)	(±289)	(±7)	-	-
Maalahdenjoki 2	n	15	15	15	15	15	15	0	15	15	15	15	6	0	15
	min	0,11	95	0,05	0,03	0,5	0,2	-	0,0	3	1	84	9	-	5,8
	max	1,10	3000	7,00	0,17	10,0	28,0	-	1,0	23	46	810	27	-	8,0
	keskiarvo	0,69	1109	3,10	0,10	4,2	6,9	-	0,4	11	18	507	15	-	6,6
	(SD)	(±0,35)	(±979)	(±1,74)	(±0,05)	(±3,5)	(±7,4)	-	(±0,2)	(±8)	(±16)	(±224)	(±7)	-	-
Maalahdenjoki 3	n	15	15	15	15	15	15	0	15	15	15	15	6	0	15
	min	0,32	52	0,05	0,01	0,5	0,2	-	0,0	2	1	280	9	-	6,8
	max	1,10	1700	7,30	0,18	5,7	36,0	-	1,8	15	29	770	18	-	8,3
	keskiarvo	0,74	566	3,20	0,07	2,2	7,1	-	0,3	8	10	523	14	-	7,3
	(SD)	(±0,26)	(±541)	(±1,79)	(±0,06)	(±1,8)	(±9,4)	-	(±0,4)	(±4)	(±9)	(±155)	(±4)	-	-
Lapväärtinjoki	n	22	22	22	22	0	22	22	22	22	22	23	22	0	23
	min	0,05	180	0,45	0,01	-	0,4	0,6	0,2	0,9	2	3	8	-	5,5
	max	0,56	1500	1,2	0,05	-	3,7	3,3	1	5	48	9	32	-	7,3
	keskiarvo	0,21	739	0,63	0,03	-	1,2	2,0	0,4	3	10	6	18	-	6,2
	(SD)	(±0,16)	(±342)	(±0,17)	(±0,01)	-	(±0,7)	(±0,6)	(±0,2)	(±1)	(±9)	(±2)	(±6)	-	-

3.3 Riskisuhteet (HQ) ja pohjaeläimistön laatu

EPA:n ECOTOX-toksisuustietokannan koosteesta laskettiin EC/LC₅₀-arvojen 5. persentiili, joka oli alumiinilla 88 µg/l (n = 2), kadmiumilla 0,68 µg/l (n = 30) ja sinkillä 97 µg/l (n = 13) (liite 2). Riskisuhteista (HQ) havaittiin, että alumiini oli voi olla ongelma kaikissa tutkimuskohteissa (taulukko 8). Kyrönjoen suistossa myös sinkki voi olla ongelmallinen.

Murtovesialueille määritetty pohjaeläinindeksi (BBI) oli saatavana Kyrönjoen sekä Lapväärtinjoen suistolle ja Maalahdenjoen suistossa käytettiin yläpuolisen joen alimmalle osalle määritettyä pohjaeläinindeksiä. Pohjaeläimistön laadun arviointiin käytettiin vesienhoidon ensimmäisellä suunnittelukaudella (2004 – 2009) määritettyjä Hertta[®]-ympäristötietokannasta saatuja pohjaeläinindeksejä, jotka kuvaavat pohjaeläimistön monimuotoisuuden tasoa (Vuori ym. 2009b). Pohjaeläinindekseistä havaittiin, että pohjaeläimistön arvioitu laatu oli hyvää huonompi kaikissa tutkimuskohteissa. Pohjaeläimistön laatu oli arvioitu välttäväksi Kyrönjoen ja Lapväärtinjoen suistoissa sekä Maalahdenjoen alaosassa vesienhoidon ensimmäisellä suunnittelukaudella (2004 – 2009).

Taulukko 8. Kyrönjoen, Maalahdenjoen ja Lapväärtinjoen suistojen veden alumiini-, kadmium-, ja sinkkipitoisuuksien maksimien sekä EPA:n ECOTOX-tietokannan toksisuustulosten avulla lasketut riskisuhteet (HQ). Jos arvo on suurempi kuin 1,0, se ilmaisee riskin toteutumisen mahdollisemmaksi kuin sitä pienemmät arvot.

Jokisuisto	Al	Cd	Zn
Kyrönjoki 1	12,1	0,3	2,3
Kyrönjoki 2	11,5	0,4	0,6
Kyrönjoki 3	7,5	0,2	2,3
Maalahdenjoki 1	19,6	0,4	0,6
Maalahdenjoki 2	17,3	0,2	0,5
Maalahdenjoki 3	9,8	0,3	0,3
Lapväärtinjoki	8,6	0,1	0,5

3.4 Riskinarvioinnin yhteenveto

Riskinarvioinnin yhteenvetotaulukosta voidaan huomata, että kaikissa tutkimuskohteissa HS-maiden haitat olivat havaittavissa suistoalueilla sedimenttien ja veden metallipitoisuuksien, happamuuden ja pohjaeläimistön laadun perusteella (taulukko 9). Kyrönjoen kaikki suistopisteet (0 – 12 km) ja Maalahdenjoen ensimmäinen suistopiste (n. 0 km) olivat suurimmassa riskiluokassa (kohtalaisen suuri riski). Maalahdenjoen keskimäinen (0,5 km) ja kauimmainen (2 km) suistopiste sekä verrokkikohteeksi valittu Lapväärtinjoen suisto kategorisoituivat kohtalaisen riskin luokkaan.

Taulukko 9. Riskinarvioinnin yhteenveto. Riskiluokat tutkituille suistoalueille pintasedimenttien (0 – 3 cm) metallipitoisuuksien, veden metallipitoisuuksien ja happamuusminimin, valobakteerin (*V. fischeri*) ja surviaissääsken (*C. riparius*) sedimenttitoksisuustestien tulosten sekä pohjaeläinindeksien perusteella. Sedimenttien metallipitoisuuksia verrattiin ruotsalaisiin sedimentin laatukriteereihin (Naturvårdsverket 1999) ja suomalaisen ruoppaus- ja läjitysohjeen tasoihin (YM 2004). Veden metallipitoisuuksia verrattiin ympäristölaatunormeihin (VNA 868/2010) ja alumiini-, kadmium- ja sinkkipitoisuuksille laskettiin riskisuhteet (HQ). Ekotoksikologiset riskiluokat jaoteltiin seuraavasti: +/- = riskiä ei havaittu, + = vähäinen riski, ++ = kohtalainen riski ja +++ = kohtalaisen suuri riski

Riskinarvioinnin osamenetelmä									
Jokisuisto	Ruots. SQC:t	Ruop. Ohje	Veden EQS:t	Veden HQ:t	pH min.	<i>V. fischeri</i>	<i>C. riparius</i> ¹	Pohjaeläinindeksi	Yhteenveto
Kyrönjoki 1	+	+/-	+	++	++	+	+/-	++	+++
Kyrönjoki 2	+	+	+	+	++	+	+/-	++	+++
Kyrönjoki 3	++	+	+/-	++	+/-	+	+/-	++	+++
Maalahdenjoki 1	+	+/-	+	+	++	+	+/-	++	+++
Maalahdenjoki 2	+/-	+/-	+	+	+/-	+	+/-	++	++
Maalahdenjoki 3	++	+	+/-	+	+/-	+	+/-	++	++
Lapväärtinjoki	+	+	+/-	+	+	+	+/-	++	++

1 = Alustava kartoitustulos, joka tulkittiin negatiiviseksi kaikissa kohteissa.

4 TULOSTEN TARKASTELU

4.1 Näytteenoton ja tutkimusmenetelmien tarkastelu

Suistojen pohjan ja sedimenttien rakenne sekä ominaisuudet vaihtelevat paljon, sillä esimerkiksi virtaava vesi ja pohjaeläimet muokkaavat sedimenttiä. Luotettavien tulosten saamiseksi olisi tarvittu useita sedimenttinäytteitä, jotta näytteet olisivat olleet edustavia. Metallimääritykset ja valobakteerikoe tehtiin kolmesta rinnakkaisesta putkinoudinnäytteestä, mutta surviaissääskikokeissa käytettiin vain yhdestä Ekman-näytteestä saatua sedimenttiä. Näytteiden lukumäärä ja tilavuus olivat pieniä, joten ne edustavat pientä pistemäistä aluetta suistoista. Putkinoudinnäytteiden näytesyvyys (0 – 3 cm) on myös tarkempi kuin Ekman näytteen pinnalta otettu vastaava viipale. Sedimentit pakastettiin näytteenoton jälkeen, ja niitä säilytettiin noin vuosi ennen analyysijä ja toksisuuskokeita. Säilytys on todennäköisesti muuttanut sedimenttien rakennetta (Sae-Ma ym. 1998). Jotta säilytys ei vaikuttaisi sedimenttien ominaisuuksiin, sedimenttien analysoinnissa ja toksisuustestauksessa tulee käyttää mahdollisimman tuoreita sedimenttinäytteitä (Sae-Ma ym. 1998). Tällöin sedimenttinäytteet vastaavat paremmin näytteenottoaikan oloja.

Sedimenteistä määritettiin metallien kokonaispitoisuudet. Kokonaispitoisuuksia mittaamalla ei saada tietoa metallien kemiallisista esiintymismuodoista ympäristössä (Gerhardt 1992, Riba ym. 2003, Nystrand 2012). Kemiallisen muodon tunteminen on tärkeää toksisia vaikutuksia arvioidessa, sillä ne vaikuttavat metallien toksisuuteen. Sedimenteissä olevien metallien biosaatavuutta ja vapautumista voidaan arvioida, kun esimerkiksi tiedetään, mihin yhdisteisiin metallit ovat sitoutuneet (Riba ym. 2003).

Tässä työssä sedimenttien kokonaismäärä oli vähäinen ja määrä vaihteli näytteenottopisteittäin. Surviaissääskikokeissa altistusastioiksi valittiin standardin (OECD 2004) mukaista altistusastiaa pienempi astia (pohjan halkaisija 5,5 cm), jotta jokaisesta näytepisteestä saatiin vähintään kolme rinnakkaista koetta. Maalahdenjoen keskimmäisestä näytepisteestä (0,5 km jokisuusta) saatiin neljä ja kauimmaisesta näytepisteestä (2 km jokisuusta) viisi rinnakkaista koeyksikköä, muista näytteenottopisteistä kolme. Sedimentit laskeutettiin ennen altistusastiaan kaatamista surviaissääsken toksisuustestissä, sillä sedimentti oli hyvin vesipitoista ja tarvittavan sedimenttimäärän annostelu oli vaikeaa. Sedimenttejä stabiloitiin noin viikon ajan, jotta mahdollisesti muodostuva ammoniakki poistuisi vesifaasiin. Sedimenttien esikäsittelyt ovat todennäköisesti poistaneet niin sanotut helppoliukoisimmat me-

tallit (Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni ja Zn) (Åström & Björklund 1997, Åström & Corin 2000, Åström & Spiro 2000, Nordmyr ym. 2008a,b, Boman ym. 2010). Dekantoidusta vedestä tai niin sanotusta stabilointivedestä ei määritetty metallipitoisuuksia, joten veden mukana poistuneita metalliosuuksia ei tunneta. Todellisia metallipitoisuuksia, joille surviaissäasken toukat ovat altistuneet, on näin ollen vaikea arvioida.

Suistoveden laadun tarkastelu sisälsi myös epävarmuuksia. Havaintojaksoksi oli valittava yli vuosi (1.3.2009 – 30.9.2010), jotta eri metallipitoisuuksista saatiin riittävästi havaintoja. Vedenlaatutieto haettiin Hertta[®]-ympäristötietokannasta, ja se koostuu seurantatiedosta. Ympäristötietokannan metallipitoisuudet oli myös ilmoitettu kokonaispitoisuuksina, joten niiden kemiallisista esiintymismuodoista ei ole tietoa. Seurantatiedon hyvänä puolena on, että tietoa saadaan enemmän ja pidemmältä ajalta verrattuna esimerkiksi sedimenttinäytteenoton ajankohtaan ajoitettuun vesinäytteenottoon.

Vaikka kyse oli suistotutkimuksesta, veden saliniteetista saatiin vähän tietoa. Saliniteetti oli määritetty ainoastaan Kyrönjoen suistossa kuuden ja kahdentoista kilometrin etäisyyksillä jokisuusta. Vedenlaadun seurantaan suistoissa tulisikin yhdistää myös saliniteettimääritys, sillä pH:n ohella saliniteetti vaikuttaa suistossa suuresti metallien esiintymismuotoihin (Riba ym. 2003). Kaikki vesinäytenpisteet eivät vastanneet maantieteellisesti täysin samoja paikkoja kuin sedimenttinäytteenottopisteet. Lapväärtinjoen suiston murtovedestä ei ollut määritetty metallipitoisuuksia, joten tietoa vedenlaadusta haettiin lähinnä jokisuuta sijaitsevasta jokinäytteenottopisteestä.

Ongelmana oli löytää asianmukaiset vertailuarvot sedimenttien metallipitoisuuksille. Myös Suomessa tulee kehittää rannikkosedimenteille sopivat laatukriteerit, jotka perustuvat luotettaviin ja Suomen rannikkovesistöjä kuvaaviin ekotoksikologiseen tietoon. Vaikka yksittäisten metallipitoisuuksien vertaaminen ennalta määrättyihin tiukkoihin raja-arvoihin ei yksistään riitä tieteellisessä riskinarvioinnissa, sedimenttien metallipitoisuuksien vertaaminen laatukriteereihin voi luoda edes karkean arvion alueen saastuneisuudesta.

Yhdysvaltojen ympäristöviraston (EPA:n) ECOTOX-tietokannasta koostetun toksisuustiedon avulla veden alumiini-, kadmium- ja sinkkipitoisuuksille määritettiin riskisuhteet (HQ), joilla pyrittiin huomioimaan suistokohteiden vedenlaatu. Riskisuhteiden laskennassa oli tehtävä myönnytyksiä valintakriteerien osalta, jotta kooste toksisuustiedoista ei supistunut liian pieneksi. Oletettiin, että veden kovuus ja pH ovat tärkeimmät tuloksiin vaikuttavat

muuttujat. Saliniteettia ei voitu huomioida, sillä EPA:n ECOTOX-tietokannasta koostettu toksisuustieto sisälsi vain makeassa vedessä tehtyjen toksisuuskokeiden tuloksia. Riskisuhteiden laskentaan pyrittiin kokoamaan aineisto, jonka toksisuustulokset kuvasivat happamuuspiikin kaltaista tilannetta suistossa ylivirtaaman aikana. Tällöin suistovesi eniten vastaa ominaisuuksiltaan suolatonta eli makeaa jokivettä. Lämpötilan ja orgaanisen aineksen kohdalla tuloksia rajaavia kriteerejä ei voitu soveltaa, sillä tällöin toksisuustulosten havaintomäärä olisi jäänyt liian pieneksi kaikkien metallien osalta tilastollista käsittelyä varten. Alumiinille määritettyjen riskisuhteiden epävarmuus on suurin, sillä koosteeseen saatiin vain kaksi toksisuustulosta alumiinin osalta (liite 2). Molemmista toksisuustuloksissa koelajina oli kirjolohi (*Oncorhynchus mykiss*). Kadmiumin osalta koosteeseen saatiin kohtalaisesti havaintoja ($n = 30$), ja sinkillä havaintomäärä oli 13. Todennäköisesti laajalla kirjallisuuskatsauksella löydettäisiin lisää toksisuustuloksia tutkituista metalleista, sillä kaikkia toksisuustutkimuksia ja -tuloksia ei ole viety EPA:n toksisuustietokantaan. Lisätietoa tarvitaankin kuitenkin happamissa, Suomen lämpötilaoloja vastaavissa ja matalassa saliniteetissa (1 – 2 ‰ S) tehdyistä altistuksista, jotta tulva-ajan ääritilanteiden vaikutuksia suiston sisäosissa voidaan arvioida.

4.2 Suistosedimenttien ominaisuuksien ja metallipitoisuuksien tarkastelu

Kyrönjoen, Maalahdenjoen ja Lapväärtinjoen suistojen sedimenteistä analysoitiin näytteen noin kolme ylintä senttimetriä. Kyrönjoen suistossa sedimentoituvan aineksen määräksi on arvioitu noin 1 cm/a ja Vöyrinjoen suistossa jopa 4 – 5 cm/a, joten sedimenttinäytteet ja niiden metallipitoisuudet edustivat korkeintaan noin kolmea edellistä vuotta näytteenottohetkestä (Heikkilä 1999, Nordmyr ym. 2008a). Kyrönjoen jokisuun näytepisteen orgaanisen aineksen määrä kuivatussa sedimentissä (LOI 7,3 %) oli matala ja vastasi syvempien tai kauempana merellä sijaitsevien sedimenttien orgaanisen aineksen määrää (Nordmyr ym. 2006, 2008a). Esimerkiksi Vöyrinjoen suistossa viiden kilometrin etäisyydellä jokisuusta pintasedimenttien hehkutushäviöksi on määritetty 20 – 30 % (Nordmyr ym. 2008a). Sedimenttien syvissä osissa sekä noin 10 km jokisuulta hehkutushäviö vaihteli 5 – 7 %. Vöyrinjoen suiston sedimenttien jaottelu pintasedimentteihin ja syvempiin osiin perustui hehkutushäviöön, ja näiden kahden osan raja sijaitsi 20 – 200 cm:n syvyydellä näytteenotto paikasta riippuen (Nordmyr ym. 2008a).

Maalahdenjoen suisto on rakenteeltaan avoimempi kuin Kyrönjoen suisto, joten happamina ajanjaksoina jokivesi sekoittuu murtoveteen lähempänä jokisuuta kuin Kyrönjoen suistossa

(kuva 4). Tällöin myös pH nousee, ja Maalahdenjoen suistossa pH vaihtelee alueella 6,8 – 8,3 kahden kilometrin päässä jokisuulta. Todennäköisesti metallit sedimentoituvat Maalahdenjoen edustalla lähempänä jokisuuta Kyrönjoen suistoon verrattuna. Happamat ajankaksot ajoittuvat yleensä keväisin huhtikuun ja toukokuun vaihteeseen. Syksyisin happamuuspiikkejä havaitaan syyskuun ja marraskuun välillä. Kaikki Maalahdenjoen suiston näytepisteet sijaitsivat lähellä jokisuuta (0 – 2 km), kun taas Kyrönjoen suiston näytepisteiden etäisyydet olivat suuremmat (0 – 12 km). Kyrönjoen suistossa sedimenttien metallipitoisuudet kasvoivat kauemmaksi jokisuusta siirryttäessä, ja suurimmat metallipitoisuudet havaittiin 12 km etäisyydellä jokisuusta (näytepiste 3). Pienimmät tässä työssä mitatut metallipitoisuudet havaittiin Maalahdenjoen suistossa 0,5 km:n etäisyydellä jokisuusta, ja suurimmat metallipitoisuudet 2 km:n etäisyydellä jokisuusta. Sedimenttien orgaaninen aines (LOI) käyttäytyi samoin, ja tutkituissa näytepisteissä orgaanisen aineksen määrä oli myös suurin kauimpana jokisuistosta. Erilaiset sedimentoitumistavat johtuvat todennäköisesti suistojen erilaisista rakenteista. Esimerkiksi Maalahdenjoen suiston rakenne voi olla sellainen, että joesta tuleva kuormitus ei sedimentoidu vielä 0,5 km:n etäisyydellä jokisuusta. Tällöin kyseessä oleva näytepiste ei olisi edustanut Maalahdenjoen valuma-alueen kuormitusta, ja HS-maiden vaikutuksia ei havaita.

Jokisuistojen sedimenttien metallipitoisuudet osoittivat, että valuma-alueelta tuleva metallikuormitus päätyy suistosedimentteihin ja ympäristölaatumormit ylittyvät paikoitellen. HS-mailta helpoimmin liukenevien metallien (Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni ja Zn) (Åström & Björklund 1997, Åström & Corin 2000, Åström & Spiro 2000, Nordmyr ym. 2008a,b, Boman ym. 2010) pitoisuudet olivat pääsääntöisesti suuria. Todennäköisesti pH:n ja saliniteetin nousu suistossa on johtanut metallien saostumiseen ja sedimentoitumiseen. Sedimenttien kokonaismetallipitoisuudet sekä orgaanisen aineksen mukaan normalisoidut metallipitoisuudet jakaantuivat samankaltaisesti kaikissa suistokohteissa.

Nordmyr ym. (2008a) ovat tutkineen Vöyrinjoen suiston sedimenttien metallipitoisuuksia useilta eri syvyyksiltä. Vöyrinjoen valuma-alue on HS-maiden vaikutuspiirissä, ja Vöyrinjoen suisto sijaitsee maantieteellisesti lähellä Kyrönjoen suistoa. HS-mailta liukenevien metallien todettiin rikastuvan sedimentin pintaosiin (Nordmyr ym. 2008a). Vöyrinjoen suiston sedimentin pintaosien kadmiumpitoisuus vaihteli 0,7 – 1,4 mg/kg, kobolttipitoisuus 29 – 101 mg/kg, kuparipitoisuus 28 – 63 mg/kg, nikkelpitoisuus 38 – 81 mg/kg ja sinkkipitoisuus 200 – 444 mg/kg. Vöyrinjoen suiston sedimenttinäytteiden syvempien osien me-

tallipitoisuuksien oletettiin vastaavan luonnollisia pitoisuuksia (Nordmyr ym. 2008a). Syvempien osien kadmiumpitoisuus vaihteli 0,1 – 0,3 mg/kg, kobolttipitoisuus 18 – 37 mg/kg, kuparipitoisuus 20 – 22 mg/kg, nikkelpitoisuus 26 – 40 mg/kg ja sinkkipitoisuus 92 – 178 mg/kg. Jääkauden jälkeisistä HS-maiden merisedimenteistä on myös määritetty syväkairausnäytteiden avulla maatyypin luonnollisia taustapitoisuuksia (Åström & Björklund 1997). Sen mukaan HS-mailla esiintyy luonnostaan kadmiumia 0,1 mg/kg, kobolttia 13 mg/kg, kuparia 27 mg/kg, nikkeliä 31 mg/kg ja sinkkiä 90 mg/kg. Nordmyrin ym. (2008a) määrittämät taustapitoisuuksien suurimmat arvot ovat suurempia kuin Åströmin ja Björklundin (1997) määrittämät HS-maiden luonnolliset pitoisuudet. Tässä työssä saadut pintasedimenttien kadmium-, koboltti-, kupari-, nikkeli-, ja sinkkipitoisuudet vastaavat hyvin Vöyrinjoen suiston pintasedimenttien kohonneita metallipitoisuuksia, mikä osoittaa näiden metallien kuormittavan suistoa.

Nordmyr ym. (2008a) ovat määrittäneet Vöyrinjoen suiston sedimenttien alumiinipitoisuuksiksi 18 000 – 54 000 mg/kg sedimentin pintaosissa ja 14 000 – 20 000 mg/kg sedimentinäytteen syvemmissä osissa. Alumiinia esiintyy tyypillisesti HS-mailla noin 20 000 mg/kg (Åström & Björklund 1997). Suomalaisten orgaanisten puresedimenttien alumiinin mediaanipitoisuuksiksi on määritetty 9 700 – 11 200 mg/kg, joten alumiinia esiintyy luonnostaan HS-mailla kansallisia jokisedimenttien keskipitoisuuksia enemmän (Tenhola & Tarvainen 2008). Maalahdenjoen suistossa noin 0,5 km:n etäisyydellä jokisuusta sedimentin alumiinipitoisuudeksi määritettiin noin 18 000 mg/kg, joka vastaa HS-mailla tyypillistä tasoa. Muissa näytepisteissä sedimentin alumiinipitoisuuksiksi määritettiin 26 000 – 40 000 mg/kg, mikä osoittaa tutkittujen jokien valuma-alueilta tulevan alumiinin kuormittavan suistosedimenttejä. Orgaanisten puresedimenttien taustapitoisuuksiin verrattuna alumiinin maksimipitoisuudet olivat noin kolminkertaiset Kyrönjoen ja Lapväärtinjoen suistoissa. Maalahdenjoen suistossa alumiinipitoisuudet olivat kahdesta neljään kertaa niin suuria kuin taustapitoisuus.

Aiemmissä tutkimuksissa sedimentin pintaosissa on todettu kohonneita mangaanipitoisuuksia (1 006 – 8 773 mg/kg) Vöyrinjoen suistossa (Nordmyr ym. 2008a), vastaten tässä työssä Kyrönjoen ja Maalahdenjoen suistojen kauimmaisista näytepisteistä (12 km ja 2 km) määritettyjä mangaanipitoisuuksia (4 008 – 4 193 mg/kg). Vöyrinjoen suistosedimentin syvemmissä osissa mangaanipitoisuus vaihteli 676 – 1 103 mg/kg. HS-maiden luonnolliseksi mangaanipitoisuudeksi on päätelty 448 mg/kg (Åström & Björklund 1997).

Orgaanisten purosedimenttien mangaanin mediaanipitoisuudeksi vaihtelevat 489 – 1 330 mg/kg (Tenhola & Tarvainen 2008). Mangaanipitoisuudet olivat taustapitoisuuksien tasolla Kyrönjoen jokisuulla ja 6 km:n etäisyydellä jokisuusta, Maalahdenjoen jokisuulla ja 0,5 km:n etäisyydellä jokisuusta sekä Lapväärtinjoen jokisuulla.

Alumiinin ja kuparin on havaittu Vöyrinjoen suistossa sedimentoituvan nimenomaan orgaanisen aineksen mukana suiston sisäosissa lähellä jokisuuta sedimentin pintaosien ja sedimenttikeräimiin laskeutuvan partikkeliaineksen metallipitoisuuksien perusteella (Nordmyr ym. 2008a,b). Tarkkoja ikämäärytyksiä ei edellä mainituissa töissä tehty, mutta sedimenttien pintaosat määriteltiin orgaanisen aineksen perusteella (LOI > 7 %) ja sedimenttikeräimiä käytettiin avoveden ajan. Tässä työssä kuparipitoisuus korreloi voimakaimmin hehkutushäviön kanssa ($r = 0,847$, $p < 0,01$), mikä osoittaa sitoutumisen orgaanisen aineksen kanssa. Myös alumiinipitoisuuden ja hehkutushäviön välinen korrelaatio oli selkeä ($r = 0,691$, $p < 0,001$). Alumiinin ja kuparin onkin todettu liikkuvan orgaanisen fraktion mukana (Nordmyr ym. 2008a,b), mutta tässä työssä selkeitä sedimentoitumista jokisuulla tai suiston sisäosissa ei havaittu. Kyrönjoen suiston sedimenttien (0 – 3 cm) alumiinipitoisuudet olivat lähes samalla tasolla kaikissa näytepisteissä, ja alumiinia sedimentoitui jopa kauimmaisessa näytepisteessä 12 km jokisuulta. Maalahdenjoen Kyrönjokea avoimemmassa suistossa alumiini sedimentoitui jo noin kahden kilometrin matkalla jokisuulta. Kupari sedimentoitui alumiinia selkeämmin Kyrönjoen suiston näytepisteissä, jotka sijaitsivat 6 ja 12 km jokisuusta. Maalahdenjoen suistossa kupari sedimentoitui jokisuun (n. 0 km) näytepisteessä ja kauimmaisessa näytepisteessä noin kahden kilometrin etäisyydellä jokisuusta.

Kadmiumin, koboltin, mangaanin, nikkelin ja sinkin on havaittu sedimentoituvan suiston keskivaiheilla tai kauempana suistossa (Nordmyr ym. 2008a,b). Tässä työssä vastaavaa sedimentoitumista havaittiin selkeimmin mangaanipitoisuuksissa, jotka olivat yhdeksänkertaiset Kyrönjoen suistossa 12 km jokisuusta ja 13-kertaiset Maalahdenjoen suistossa 2 km jokisuusta jokisuun näytepisteeseen verrattuna. Sedimentin kobolttipitoisuus oli kolminkertainen Kyrönjoen ja kahdeksankertainen Maalahdenjoen suiston kauimmaisissa näytepisteissä (12 km ja 2km) jokisuun kobolttipitoisuuksiin verrattuna. Kadmiumin, nikkelin ja sinkin pitoisuudet kohosivat jokisuun pitoisuuksia kahdesta neljään kertaa niin suuriksi kuin kauimmaisissa (12 km ja 2km) näytepisteissä Kyrönjoen ja Maalahdenjoen suistoissa.

Heikosti HS-mailta liukenevien metallien (As, Cr, Fe ja Pb) (Åström & Björklund 1997, Åström & Corin 2000, Åström & Spiro 2000, Nordmyr ym. 2008a,b, Boman ym. 2010) pitoisuuksissa oli tässä työssä vähemmän vaihtelua eri näytepisteiden välillä helposti HS-mailta liukeneviin metalleihin verrattuna. Näistä metalleista vain lyijyn pitoisuus korreloi orgaanisen aineksen kanssa ($r = 0,663$; $p < 0,05$). Lyijyn ei ole todettu aina korreloivan orgaanisen aineksen kanssa (Müller 1999). Vaikka korrelaatio on merkitsevä, se ei ole erityisen voimakas. Heikosti HS-mailta liukenevat metallit eivät kulkeudu valuma-alueelta tulevan orgaanisen fraktion mukana jokivesistöissä, joten tulos oli odotettu lyijyä lukuun ottamatta (Åström & Åström 1997, Müller 1999, Nordmyr ym. 2006)

Orgaanisten purosedimenttien mediaanirautapitoisuudeksi on määritetty 25 000 – 30 000 mg/kg (Tenhola & Tarvainen 2008). Sedimenttien syväkairausnäytteissä kromin ja raudan pitoisuuksien on havaittu pysyvän lähes vakiona kaikissa näytesyvyyksissä Vöyrinjoen suistossa (Nordmyr ym. 2008a). Tarkkoja ikämäärytyksiä ei edellä mainitussa työssä kuitenkaan tehty, mutta sedimenttien syvimät osat olivat satoja vuosia vanhoja. Tämä osoittaa, että kromi ja rauta eivät normaaliolosuhteissa liukene merkittävästi HS-mailta eivätkä ne rikastu suistosedimentteihin. Nordmyrin ym. (2008a) mukaan sedimenttien kromin kokonaispitoisuudet vaihtelivat 40 – 50 mg/kg ja raudan 30 000 – 40 000 mg/kg Vöyrinjoen suistosedimenteissä kaikissa näytesyvyyksissä, mitkä vastaavat tässä työssä havaittuja kromi- (26 – 53 mg/kg) ja rautapitoisuuksia (18 000 – 42 000 mg/kg). Luonnostaan kromia esiintyy HS-mailla noin 48 mg/kg, rautaa 38 000 mg/kg ja lyijyä 12 mg/kg (Åström & Björklund 1997). Voidaan olettaa, että kromin, raudan ja lyijyn pitoisuudet olivat HS-maiden maannostyypille tavanomaisia.

Pienimmät kromi-, rauta- ja lyijypitoisuudet havaittiin Maalahdenjoen suistossa 0,5 km jokisuusta, jossa pitoisuudet olivat jopa luonnollisia keskimääräisiä pitoisuuksia (Åström & Björklund 1997, Tenhola & Tarvainen 20018) pienemmät. Korkeimmat kromi- ja rautapitoisuudet havaittiin Kyrönjoen suistossa 12 km jokisuusta ja korkein lyijypitoisuus Maalahdenjoen suistossa 2 km jokisuusta. Vaikka nämä pitoisuudet ovat korkeammat kuin luonnolliset taustapitoisuudet, poikkeama on pieni ja suuruusluokka taustapitoisuuksien tasolla.

4.3 Suistosedimenttien metallipitoisuuksien vertailu eri laatukriteereihin

Useilla valtioilla on kansallisia sedimenttien laatukriteerejä. Esimerkiksi Kanadalla ja Norjalla on säännöt merisedimenttien saastuneisuuden arviointiin. Vertaaminen näihin ei

kuitenkaan ollut mielekästä, sillä sekä kanadalaiset että norjalaiset merisedimenttien metallipitoisuuksien raja-arvot on normalisoitu standardisedimentin suhteen, jossa orgaanisen kokonaishiilen määrä on 1 % (CEQG 2002, SFT 2007, Bakke ym. 2010). Merisedimentit ovat orgaanisen aineksen suhteen köyhempiä kuin murtovesisuistojen sedimentit. Ruotsalaiset sedimentin laatukriteerit eivät ole sidottuja orgaanisen aineksen määrään, vaan ne on ilmoitettu kokonaispitoisuuksina kuiva-ainetta kohde (Naturvårdsverket 1999). Tällöin on helppoa verrata määritettyjä metallipitoisuuksia viisiportaiseen luokitteluun. Ensimmäinen luokka on määritetty luonnolliseksi taustapitoisuudeksi, ja se on johdettu Ruotsin rannikkoalueiden noin 55 cm syvyydestä otettujen sedimentinäytteiden metallipitoisuuksien 50. persentiilistä (Naturvårdsverket 1999). Muut rajat on johdettu pintasedimenttien metallipitoisuuksista, ja 4. ja 5. luokan välinen raja kuvaa 95. persentiiliä pintasedimenttien metallipitoisuusdatasta. Ruotsalaiset sedimentin laatukriteerit ovat 14 vuotta vanhoja ja todennäköisesti tarvitsevat päivitystä, sillä luokittelu ei esimerkiksi huomioi ekotoksikologista tietoa. Kuitenkin ruotsalaisten raja-arvojen arvioitiin soveltuvan melko hyvin sedimenttien osaksi sedimenttien metallipitoisuuksien riskinarviointia.

Suomessa ei vielä ole ympäristölaatunormeja sedimenttien haitta-ainepitoisuuksille. Sedimenttien metallipitoisuuksiin liittyvä lainsäädäntö kuitenkin ohjaa ruoppausmassojen läjityskelpoisuutta merialueille (YM 2004). Vaikka ruoppaus- ja läjitysohjeen (YM 2004) tasot on sidottu paremmin Suomen rannikoiden orgaanista ainesta kuvaavaan määrään (10 % LOI), normalisointi sisälsi epävarmuuksia saviaineksen osuuden suhteen. Tässä työssä sedimenteistä ei määritetty raekokojakaumaa, joten saviaineksen osuus otettiin kirjallisuuslähteestä (Nordmyr ym. 2008a). Saviaineksen osuus voi joissakin kohteissa olla yliarvioitu, jolloin normalisoidut pitoisuudet ovat pienempiä ja kokonaisriski aliarvioidaan. Ruoppaus- ja läjitysohjeen kaksiportainen pitoisuusluokittelu ei ole riittävä sedimenttien toksisuuden arviointiin, sillä ohjetta ei ole laadittu riskinarvioinnin tueksi.

Lähes kaikissa tämän työn tutkimuskohteissa sedimenttien kadmium-, koboltti-, kupari-, nikkeli- ja sinkkipitoisuudet luokittuivat ruotsalaisten sedimenttien laatukriteerien (Naturvårdsverket 1999) selkeän poikkeaman laatukriteeriluokkaan (luokka 3) tai suurempaan. Orgaanisen aineksen suhteen normalisoidut kadmium-, nikkeli- ja sinkkipitoisuudet ylittivät myös ruoppaus- ja läjitysohjeen tason 1 tai tason 2 (YM 2004). Maalahdenjoen suiston kauimmaisen näytepisteen (2 km) nikkelpitoisuus ylitti ruoppaus- ja läjitysohjeen (YM 2004) tason 2, jolloin se luokitellaan pilaantuneeksi ruoppausmassaksi. Vaikka kadmium-

pitoisuudet alittivat ruotsalaisen selkeän poikkeaman laatukriteeriluokan (luokka 3) (Naturvårdsverket 1999) sekä ruoppaus- ja läjitysohjeen (YM 2004) alemman tason kolmessa näytepisteessä, kadmiumpitoisuudet olivat koholla taustapitoisuuksiin verrattuna. Ainoastaan Kyrönjoen jokisuulla ja 0,5 km etäisyydellä Maalahdenjoen suusta kadmiumpitoisuudet vastasivat luonnollisia pitoisuuksia tai olivat korkeintaan kolminkertaisia taustapitoisuuksiin verrattuna. Sedimentin alumiini- ja mangaanipitoisuuksille ei ole raja-arvoja, joihin sedimentin pitoisuuksia voidaan verrata.

Heikosti HS-mailta liukenevista metalleista (As, Cr, Fe ja Pb) (Åström & Björklund 1997, Åström & Corin 2000, Åström & Spiro 2000, Nordmyr ym. 2008a,b, Boman ym. 2010) ainoastaan arseenin pitoisuus ylitti raja-arvoja, ja se luokitui ruotsalaisten sedimenttien selkeän poikkeaman laatukriteeriluokkaan (luokka 3) Kyrönjoen kauimmaisessa näytepisteessä 12 km jokisuulta. Vastaavasti siellä myös ruoppaus- ja läjitysohjeen mukainen taso 1 ylittyi. Yksittäiset poikkeamat voivat johtua esimerkiksi alueen geologiasta ja luonnostaan korkeista metallipitoisuuksista (Verta ym. 2010). Osa arseenikuormasta voi olla peräisin myös teollisuuden päästöistä.

Sedimentin kromipitoisuudet alittivat ruoppaus- ja läjitysohjeen (YM 2004) tason 1 (65 mg/kg std. sed.). Lyijypitoisuudet olivat yli puolet pienempiä kuin ruoppaus- ja läjitysohjeen (YM 2004) taso 1 (40 mg/kg std. sed.), ja ne vaihtelivat 7 – 17 mg/kg. Ruoppaus- ja läjitysohjeessa (YM 2004) tai ruotsalaisessa laatuluokituksessa (Naturvårdsverket 1999) ei ole rautapitoisuuksille sedimentin laatukriteerejä.

4.4 Suistoveden ominaisuuksien ja metallipitoisuuksien tarkastelu

HS-mailta tuleva happamuus kuormitti selvästi kaikkia tutkittuja suistoja. Suistojen veden pH oli matala erityisesti lähellä jokisuuta verrattuna murtovesiulappaan. Matalin pH havaittiin Maalahdenjoen jokisuussa (pH 4,6). Kyrönjoen suistossa happamuutta huomattiin jopa usean kilometrin säteellä jokisuusta, sillä havaintojaksolla (1.3.2009 – 30.9.2010) huomattiin pH-minimi 5,0 kuuden kilometrin etäisyydellä Kyrönjoen jokisuusta. Kyrönjoen ja Maalahdenjoen suistojen jokisuiden pH:n keskiarvot (pH:t 5,8 ja 5,2) olivat myös happaman puolella, joten happamuuspiikit olivat suuria ja niitä havaittiin usein.

Saliniteetti vaikuttaa pH:n ohella metallien kemiallisiin esiintymismuotoihin suistoalueella. Saliniteettia oli kuitenkin määritetty tutkituissa näytepisteissä vain Kyrönjoen suistossa, jossa sen keskiarvo oli 1 ‰ S 6 km:n ja 3 ‰ S 12 km:n etäisyydellä jokisuusta. Saliniteetti

vaikuttaa pH:n ohella todennäköisesti ainakin alumiinin sedimentoitumiseen lähellä jokisuuta (Nystrand 2012).

Jokiveden vaikutus on suurimmillaan lähellä jokisuuta, ja vesi on hapanta varsinkin tulva-aikoina keväisin ja syksyisin (Sutela ym. 2012). Tällöin myös metallit ovat liukoisessa muodossa vesifaasissa. Kun jokiveteen sekoittuu murtovettä ja pH nousee, metallit saostuvat ja poistuvat vesifaasista (Nystrand 2012). Kyrönjoen näytepisteessä 12 km jokisuulta veden pH-minimi oli 6,4 ja vastaavasti Maalahdenjoen näytepisteessä 2 km jokisuulta pH oli 6,8, toisin sanoen lähellä neutraalia. Osa kadmiumista saostui ennen etäisimpiä näytepisteitä. Lapväärtinjoen pH-minimi oli 5,5, mutta kadmiumia havaittiin vedessä vain 0,03 µg/l. Lapväärtinjoen suistossa kadmiumpitoisuus ei siis korreloinut happamuuden kanssa samoin kuin esimerkiksi Maalahdenjoen suistossa (kuva 10). Lapväärtinjoen valuma-alueen vaikutuspiirissä on vähemmän HS-maita kuin Kyrönjoen ja Maalahdenjoen valuma-alueilla, jolloin myös niiltä tuleva kuormitus on pienempi. Ajoittaiset happamuuspiikit räsittivät kuitenkin myös Lapväärtinjokea. Turvemaiden jokien nikkelin luonnollinen taustapitoisuus on 1 µg/l (Verta ym. 2010), joten suistojen nikkelpitoisuudet olivat 3 – 18 kertaa suuremmat kuin taustapitoisuus. Veden nikkelpitoisuudet pienenevät tutkimuskohteissa kuten kadmiumpitoisuudet pH:n noustessa.

Lyijyä ei liukene merkittävästi HS-mailta, kuten edellä jo sedimenttien metallipitoisuuksien tarkastelussa todettiin. Sama voidaan havaita veden lyijypitoisuuksia tarkastellessa. Turvemaiden jokien lyijyn luonnollinen taustapitoisuus on 0,5 µg/l (Verta ym. 2010). Tähän verrattuna veden lyijypitoisuudet olivat havaintojaksolla (1.3.2009 – 30.9.2010) taustapitoisuuden tasolla tai jopa taustapitoisuutta pienempiä kaikissa suistokohteissa. Myöskään etäisyydellä jokisuusta ei ollut vaikutusta veden lyijypitoisuuteen.

Koboltti, kupari ja sinkki liukenevat HS-mailta (Åström & Björklund 1997, Åström & Corrin 2000, Åström & Spiro 2000, Nordmyr ym. 2008a,b, Boman ym. 2010). Suomalaisissa jokivesistöissä kobolttipitoisuudet ovat vaihdelleet 0,14 – 0,24 µg/l, kuparipitoisuudet 0,55 – 0,65 µg/l ja sinkkipitoisuudet 2,05 – 3,58 µg/l vuosina 1990 – 2006 (Tenhola & Tarvainen 2008). Kotimaisten jokivesistöjen pitoisuuksiin verrattuna kobolttipitoisuudet olivat Kyrönjoen suistossa noin 20-kertaisia ja 10 – 20-kertaisia Maalahdenjoen suistossa havaintojaksolla (1.3.2009 – 30.9.2010). Lapväärtinjoen näytepisteestä ei määritetty kobolttipitoisuuksia. Sen sijaan kuparipitoisuuksia oli määritetty ainoastaan Lapväärtinjoen näytepisteestä, jossa ne olivat noin kaksinkertaiset suomalaisten jokivesistöjen keskimää-

räisiin pitoisuuksiin verrattuna (Tenhola & Tarvainen 2008). Suomalaisten jokivesistöjen pitoisuuksiin verrattuna sinkkipitoisuudet olivat noin 10 – 15-kertaiset Kyrönjoen suistossa, 5 – 10-kertaiset Maalahdenjoen suistossa ja viisinkertaiset Lapväärtinjoen näytepisteessä. Koboltti- ja sinkkipitoisuudet olivat selvästi suurempia kuin suomalaisissa jokivesistöissä keskimäärin, joten HS-maiden metallikuormitus on selvästi havaittavissa suistoalueiden metallipitoisuuksista.

Arseenipitoisuus on vaihdellut 0,30 – 0,37 µg/l ja kromipitoisuus 0,40 – 0,51 µg/l suomalaisissa jokivesistöissä vuosina 1990 – 2006 (Tenhola & Tarvainen 2008). Näihin pitoisuuksiin verrattuna arseenipitoisuudet olivat tutkimuskohteissa havaintojaksolla (1.3.2009 – 30.9.2010) noin kolminkertaiset Kyrönjoen suistossa, seitsemänkertaiset Maalahdenjoen suistossa ja samalla tasolla Lapväärtinjoen näytepisteessä. Kromipitoisuudet olivat noin kahdeksankertaiset Kyrönjoen suistossa, kolmetoistakertaiset Maalahdenjoen suistossa ja kaksinkertaiset Lapväärtinjoen näytepisteessä. Vaikka arseeni ja kromi eivät liukene helposti HS-mailta, niiden pitoisuudet olivat suistokohteissa korkeampia keskimääräisiin jokivesien pitoisuuksiin verrattuna.

4.5 Suistoveden metallipitoisuuksien riskisuhdetarkastelu ja vertailu ympäristölaatuunormeihin

Tässä tutkimuksessa suistojen vedenlaadun aineisto koostui ympäristöhallinnon Hertta[©]-ympäristötietokannasta kerätystä seurantapaikkatiedosta. Lisäksi riskisuhteiden (HQ) laskemiseen tarvittava tieto metallien vaikuttavista pitoisuuksista saatiin EPA:n ECOTOX-toksisuustietokannasta. Vedenlaadun tarkastelussa keskityttiin EU:n prioriteettiaineiden luetteloon (2455/2001/EY) kuuluviin metalleihin sekä metalleihin, joille määritettiin riskisuhteet. Veden alumiini-, kadmium- ja sinkkipitoisuuksien riskisuhteiden (HQ) määrittämiseen käytettiin metallien maksimipitoisuuksia. Alumiini osoittautui ongelmalliseksi, sillä riskisuhteet olivat suuria ja ne vaihtelivat 8,6 – 19,6. Alumiinin suurimmat riskisuhteet havaittiin Kyrönjoen ja Maalahdenjoen jokisuilla. Tämä tarkoittaa, että alumiinipitoisuudet aiheuttavat todennäköisesti haittavaikutuksia suistojen eliöyhteisöissä. Riskisuhteet olivat suuria myös Kyrönjoen ja Maalahdenjoen kauimmaisissa suistopisteissä sekä Lapväärtinjoen näytepisteessä, joten HS-maiden alumiinikuormitus on riski koko suistoalueelle. Haittavaikutuksia voi siis esiintyä, vaikka joen valuma-alueen HS-maiden osuus on pieni, kuten Lapväärtinjoen suistossa.

Myös sinkin maksimipitoisuuksien haittavaikutusten riski oli kohtalainen Kyrönjoen jokisuussa ja 12 km jokisuusta, sillä näiden näytepisteiden sinkin riskisuhde oli 2,3. Sinkin riskisuhteet olivat pienempiä kuin yksi Kyrönjoen suistossa 6 km jokisuusta, Maalahdenjoen suiston kaikissa näytepisteissä (0 – 2 km) sekä Lapväärtinjoen jokisuun näytepisteessä. Havaitut maksimipitoisuudet eivät yksistään näyttäisi aiheuttavan suurentunutta riskiä eliöyhteisössä havaittaville haittavaikutuksille. Kadmiumin osalta tulos oli samansuuntainen kuin sallittuna enimmäispitoisuutena ilmaistun ympäristölaatonormin alitusten kanssa. Vaikka yksittäiset maksimipitoisuudet eivät aiheuttaneet kohonnutta riskiä suistoissa, jatkuvalla taustapitoisuuksia suuremmalla metallikuormituksella voi olla vaikutuksia pitkällä aikavälillä.

Suistojen kadmium-, nikkeli- ja lyijypitoisuuksia verrattiin myös turvemaiden jokien ympäristölaatonormeihin, joissa on huomioitu taustapitoisuus (Verta ym. 2010, VNA868/2010). Suistojen metallipitoisuudet ovat korkeimmillaan tulva-aikoina keväisin ja syksyisin, jolloin lähisuistovesien ominaisuudet vastaavat jokivesiä. Kadmiumpitoisuuden vuosikeskiarvona ilmaistu ympäristölaatonormi (AA-EQS) on 0,1 µg/l ja sallittuna enimmäispitoisuutena ilmaistu ympäristölaatonormi (MAC-EQS) on 0,45 µg/l (Verta ym. 2010, VNA 868/2010). Nikkelipitoisuudelle asetettu vuosikeskiarvona ilmaistu ympäristölaatonormi on 21 µg/l ja lyijypitoisuudelle 7,7 µg/l. Nikkelille ja lyijylle ei ole sallittuna enimmäispitoisuutena ilmaistua ympäristölaatonormia.

Ainoastaan kadmiumpitoisuudet ylittivät vuosikeskiarvona ilmaistun ympäristölaatonormin 0,1 µg/l (VNA 868/2010) Kyrönjoen ja Maalahdenjoen suistoissa. Ylitykset havaittiin havaintojaksolla (1.3.2009 – 30.9.2010) Kyrönjoen suistossa jokisuulla ja 6 km jokisuusta sekä Maalahdenjoen suistossa jokisuulla ja 0,5 km jokisuusta. Sallittuna enimmäispitoisuutena ilmaistu ympäristölaatonormi 0,45 µg/l (VNA 868/2010) ei ylittynyt tutkimuskohteissa, sillä kadmiumin suurin pitoisuus oli 0,31 µg/l havaintojaksolla (1.3.2009 – 30.9.2010) Maalahdenjoen jokisuussa.

Veden nikkelpitoisuudet olivat taustapitoisuutta suurempia, vaikka vuosikeskiarvona ilmaistu ympäristölaatonormi 21 µg/l (VNA 868/2010) ei ylittynyt. Kyrönjoen ja Maalahdenjoen jokisuun näytepisteissä (0 km) nikkelin keskiarvopitoisuudet olivat lähellä ympäristölaatonormia (18 ja 17 µg/l).

4.6 Toksisuustestien tulosten tarkastelu

Kylmäkuivattuja suistosedimenttejä uutettiin 2 % NaCl-liuoksella suhteessa 1:5 (w/v). Kaikki vesiuutteet olivat valobakteerille (*V. fischeri*) toksisia, mutta toksisuuden aiheuttajaa ei selvitetty. Toksisuuden välillä ei havaittu eroja suistojen välillä tai eri etäisyyksillä jokisuusta, koska EC₅₀-arvojen hajonnat olivat suuria ja luotettavia tuloksia ei voitu laskea. Valobakteeritestauksen EC₅₀-arvot eivät korreloineet yksittäisten metallipitoisuuksien kanssa. Valobakteeritestauksen EC₅₀-arvoja ei käytetty riskisuhteiden (HQ) laskennassa, sillä EC₅₀-arvot edustivat prosentuaalista osuutta sedimenttiuutteesta. Prosentuaalisten arvojen laskeminen takaisin metallipitoisuuksiksi ei ollut mielekäästä, sillä uutuneiden metallien tarkkaa määrää oli vaikea arvioida.

Surviaissääsken (*C. riparius*) toksisuustestissä kontrollisedimentti osoittautui ongelmalliseksi. Standardin (OECD 2004) mukaan kannan herkkyys on odotuksen mukaisella tasolla, kun kontrolleista 70 % aikuistuu 12 – 23 vuorokauden kuluttua kokeen aloituksesta. Vain puolet (3 kpl) kontrollikokeista täytti standardin (OECD 2004) vaatimukset. Vaikka kokeen lopussa kontrolleista aikuistui yli 70 %, aikuistuminen oli hitaampaa altistuksiin verrattuna. Vastaavaa ongelmaa ei havaittu esikokeissa, joissa keskimääräinen aikuistumisaika vaihteli 16,6 – 19,8 vuorokauden välillä ja toukkia aikuistui 80 – 90 prosenttia kontrolleissa. Esikokeissa keinosedimentin valmistukseen käytetty Palosjärven luonnonsedimentti oli tuoreempaa. Keinosedimentin valmistukseen käytettiin saman erän luonnonsedimenttiä sekä esi- että varsinaisissa kokeissa. Standardin (OECD 2004) mukaan valmistetun kontrollisedimentin orgaanisen aineksen määrä olisi oltava noin 5 % kuiva-aineesta hehkutus-häviön avulla ilmaistuna. Orgaanisen aineksen määrä on pieni verrattuna altistuksiin, joissa orgaanisen aineksen määrä vaihteli 7,3 – 19,6 %. Kontrollien aikuistumiseen liittyvät vaihtelut ovat tavallisia laboratorioskantoja käytettäessä. Ongelmat voivat johtua esimerkiksi sedimentin valmistukseen käytetyn orgaanisen aineksen määrästä ja laadusta, sedimentin liian karkeasta mineraaliaineksesta, sedimentin säilytysajasta ja ruokinnasta (Lacey ym. 1999, Ristola ym. 1999, Haas ym. 2002).

Suistosedimenteissä lähes kaikki altistetut toukat aikuistuivat, ja pienin aikuistuneiden yksilöiden prosenttiosuus (84 %) havaittiin Maalahdenjoen suistossa 0,5 km jokisuusta. Aikuistumisaikojen mediaaneissa ei havaittu eroa eri altistusten välillä. Koska *C. riparius* on opportunistinen laji, saatavilla olevan ruuan laatu ja määrä vaikuttavat lajin selviytymiseen ja toksisten yhdisteiden vasteisiin (Haas ym. 2002). Tämä oli todennäköistä altistuksissa,

sillä lähes kaikki toukat aikuistuvat, ja aikuistuminen oli kontrolleja nopeampaa mahdollisista haitta-aineista huolimatta. Metallipitoisuuksia ei määritetty surviaissäskikokeisiin käytetyistä sedimenteistä. Lisäksi sedimenttien ominaisuuksiin vaikuttivat sedimenttien säilytys pakkasessa ja helpoimmin liukenevien metallien (Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni ja Zn) ilmeinen poistuminen niin sanotun stabilointiveden mukana, eli testatut sedimentit eivät vastanneet luonnontilaisia sedimenttejä. Suistosedimenttien altistusten aikuistumisajat olivat standardin (OECD 2004) mukaisen normaalin kannan tasolla. Haas ym. (2002) ehdottivat, ettei *C. riparius* -toukkaa tule käyttää sedimenttien toksisuustestauksessa. Vaikka laji ei ilmennä toksisia vasteita helposti optimaalisessa elinympäristössä, se voi kuitenkin akkumuloida haitallisia yhdisteitä ja toimia niiden välittäjänä vesistöjen ravintoverkostoissa. Surviaissäskien standarditoksisuustestiä voidaan myös kehittää vastaamaan koealueen oloja lämpötilan sekä veden saliniteetin ja happamuuden suhteen. Tällöin sedimenttien riskinarviointiin saadaan paremmin luonnonolosuhteita vastaavia tuloksia (Airas ym. 2008). Esimerkiksi surviaissäskien standarditestissä (OECD 2004) lämpötila on vakioitu 20 °C:ksi, ja testiveden happisaturaatio yli 60 %:ksi. Edellä mainitut lämpötilaehdot toteutuvat harvoin Suomen vesistöissä (Airas ym. 2008). Suistosedimenttien pintakerrokset ovat yleensä hapekkaita (Airas ym. 2008, Nordmyr ym. 2008a), mutta esimerkiksi syvänteissä pintasedimenttikin voi olla vähähappista tai hapetonta veden lämpötilakerrostuneisuuden vuoksi.

Surviaissäskikokeiden aikana olosuhteita tarkkailtiin, mutta esimerkiksi veden kovuuden ja ammoniumin määrittämiseen oli käytettävissä ainoastaan puolikvantitatiiviset pikatestit. Näiden tulokset ovat suuntaa antavia, ja veden kovuuden 14 – 19 °dH oletettiin vastaavan standardin (OECD 2004) mukaista veden kovuutta (< 400 mgCaCO₃/l). Standardin (OECD 2004) mukaan happisaturaation tulee olla 60 prosenttia. Happisaturaatio laski alle 60 prosentin osassa altistuksia kokeen loppua kohden, sillä ilmastus ei ollut riittävän voimakas. Tällä ei todennäköisesti ollut vaikutusta tuloksiin, sillä toukat selviytyvät pitkään vähähappisissa olosuhteissa (Airas ym. 2008). Yksistään happisaturaation laskemisella 40 prosenttiin ei ole havaittu vastetta *C. riparius* -toukan aikuistumiseen tai selviytymiseen (Airas ym. 2008).

Surviaissäskien neljännen toukkavaiheen pääkapselien mentumien epämuodostuneiden osuus oli kontrollissa 11 %, ja kontrolleissa havaittiin eniten epämuodostumia. Epämuodostuneiden osuus oli 3 % Maalahdenjoen suiston jokisuun näytepisteessä, kun taas samal-

ta paikalta luonnosta kerätyistä yksilöistä epämuodostumafrekvenssiksi havaittiin 47 % (Sivil ym. 2010). Luonnosta kerättyjen surviaissääskien (Chironomidae) epämuodostumaindeksiksi on määritetty noin 2 % (Burt ym. 2003), mikä vastaa surviaissääskien mentumin epämuodostumien luonnollista taustafrekvenssiä. Laboratoriokannoissa on havaittu enemmän epämuodostumia kuin luonnosta kerätyistä aineistoista. Laboratoriokantojen epämuodostumaindeksi voi vaihdella jopa 7 – 34 % (Langer-Jaesrich ym. 2010). Tässä työssä saatu kontrollin 11 %:n epämuodostumaindeksi vastasi laboratoriokantojen epämuodostumaindeksiä. Kokonaishavaintomäärä (n = 270) ja havaintomäärät eri altistuksissa (n = 26 – 54) jäivät pieneksi, joten luotettavia tuloksia ei saatu. Tutkittavia yksilöitä tulee olla enemmän kuin tässä kokeessa. Epämuodostumien käyttö ympäristön stressoreiden vasteina onkin saanut kritiikkiä, sillä epämuodostumia aiheuttavia yksittäisiä toksisia yhdisteitä tai pitoisuuksia ei tunneta (Hämäläinen 1999, Langer-Jaesrich ym. 2010). Toisaalta metallialtistus on liitetty kohonneeseen epämuodostumaindeksiin sekä maasto- että laboratorio-olosuhteissa (Janssens de Bisthoven, ym. 1998, Di Veroli ym. 2012).

Pääkapselien epämuodostumien tulkinta on haasteellista, sillä tulokset eroavat helposti eri mittajien välillä. Haasteena onkin saada yhtenevä mielipide epämuodostumien tulkinnasta ja luokittelusta (Hämäläinen 1999). Kehitysvaurioiden erottaminen mekaanisista vaurioista ja kulumista voi myös olla vaikeaa varsinkin aloittelevalle tutkijalle. Epämuodostumaindeksi on siis herkkä tulkintavirheille. Luonnossa havaitaan myös erityyppisiä epämuodostumia, ja eri vaurioiden erottaminen toisistaan on helpompaa luonnosta kerätystä aineistoista.

4.7 Pohjaeläinindeksin tarkastelu

Murtovesialueille kehitetty BBI on Itämeren murtovesialueille kehitetty indeksi, joka huomioi esimerkiksi saliniteetin, syvyyden ja rannikkoalueiden luonnostaan köyhän pohjaeläindiversiteetin (Perus ym. 2007, Vuori ym. 2009b). BBI soveltuu erinomaisesti pohjaeläinyhteisön laadun tarkkailuun, sillä se olettaa pohjaeläimistön diversiteetin pienevän ympäristön stressitekijöiden kasvaessa (Vuori ym. 2009b). Suistoalueille olisikin hyvä määrittää erikseen BBI joen alaosan pohjaeläinindeksin lisäksi.

Pohjaeläinindeksejä oli yhteensä vain kolme vesienhoidon ensimmäiseltä suunnittelukaudelta (2004 – 2009), sillä kullekin suistoalueelle oli määritetty yksi indeksi. Maalahdenjoen suistolle ei ole määritetty murtovesialueen pohjaeläinindeksiä (BBI), joten Maalahdenjoen suiston pohjaeläinyhteisöä arvioitiin Maalahdenjoen alaosalta määritetyn indeksin avulla.

Loppuyhteenvedossa käytettiin samaa indeksin arvoa eri etäisyyksillä jokisuusta Kyrönjoen ja Maalahdenjoen suistoissa, sillä indeksi sisällytettiin riskinarvioinnin yhteenvedoon ja muita asiantuntija-arvioita ei ollut saatavilla. Tämä aiheutti virhettä tuloksiin, sillä vaikutukset pohjaeläinyhteisöön arvioidaan samanlaisiksi eri etäisyyksillä.

4.8 Riskinarvioinnin yhteenvedon tarkastelu

Suistosedimentit luokiteltiin vähäisen tai kohtalaisen riskin luokkiin, kun metallipitoisuuksia verrattiin ruotsalaisiin sedimentin laatukriteereihin (Naturvårdsverket 1999). Ruoppaus- ja läjitysohjeen (YM 2004) raja-arvoihin vertailu tuotti vähäisen riskin tai riskiä ei voitu tunnistaa metallikuormituksen perusteella. Ympäristölaatunormeihin (VNA 868/2010) verrattuna suistoveden metallipitoisuudet luokiteltiin vähäisen riskin luokkiin Kyrönjoen suistossa aivan jokisuulla ja 6 km:n etäisyydellä jokisuusta sekä Maalahdenjoen suistossa jokisuulla ja 0,5 km jokisuusta. Veden metallipitoisuuksien riskisuhteiden perusteella kaikki suistokohteet luokiteltiin vähäisen tai kohtalaisen riskin luokkiin. Happamuuden todettiin aiheuttavan vähäisen riskin Lapväärtinjoen suistossa ja kohtalaisen riskin Maalahdenjoen jokisuulla sekä Kyrönjoen jokisuulla ja 6 km:n etäisyydellä jokisuusta. Surviaissääskikokeen tulosten perusteella riskiä ei havaittu, mutta valobakteerikokeen tulosten perusteella riski arvioitiin pieneksi. Valobakteerikokeen hajonnat olivat suuria ja tilastollisesti merkitsevää eroa ei havaittu eri näytepisteiden EC₅₀-arvojen välillä. Pohjaeläinindeksit osoittivat pohjaeläimistön laadun välttäväksi kaikissa suistokohteissa, joten metallikuormituksen riski luokiteltiin kohtalaiseksi.

Yhteenvedossa kaikki suistokohteet luokiteltiin kohtalaisen tai kohtalaisen suuren riskin luokkiin (taulukko 9). Johtopäätös oli, että HS-mailta tuleva metalli- ja happamuuskuorma aiheuttaa todennäköisesti haitta-vaikutuksia tutkituissa suistoekosysteemeissä. Vaikka joi-tain havaintoja esimerkiksi metallien käyttäytymisestä eri etäisyyksillä jokisuistosta tehtiin, tilastollisesti merkitsevää eroa ei havaittu yhdenkään muuttujan osalta eri etäisyyksillä jokisuistossa tai jokisuistojen välillä. Loppuyhteenvedossa havaittiin, että kaikki Kyrönjoen näytepisteet (0 – 12 km) luokittuivat kohtalaisen suuren riskin luokkiin. Maalahdenjoen jokisuulla riskiluokka oli suurempi kuin 0,5 km tai 2 km jokisuusta (taulukko 9). Kyrönjoen ja Maalahdenjoen jokisuilla lopullinen riskiluokka muodostui pääasiassa veden metallipitoisuuksien ja pH:n perusteella. Sen sijaan kauimmaisissa näytepisteissä 12 km jokisuusta Kyrönjoen suistossa ja 2 km Maalahdenjoen suistossa sedimenttien metallipitoisuudet vaikuttivat lopulliseen riskiluokkaan. Lapväärtinjoen suisto valittiin verrokkikoh-

teeksi, sillä sen valuma-alue on vähemmän HS-maiden vaikutuspiirissä Kyrönjoen ja Maalahdenjoen valuma-alueisiin verrattuna. Yllättävää oli, että myös Lapväärtinjoen suisto luokiteltiin kohtalaisen riskin luokkaan. Lapväärtinjoki on aiemmin ryhmitelty joen alaosan veden metallipitoisuuksien perusteella vähän HS-maiden vaikutuspiirissä olevaksi joeksi (Roos & Åström 2005). Roosin & Åströmin (2005) perustui veden metallipitoisuuksien mittaamiseen mahdollisimman lähellä jokisuuta. Veden metallipitoisuudet mitattiin kahdeksasti vuosina 2002 – 2003, ja mittausajankohdat pyrittiin vuodenajan osalta ajoittamaan korkean ja matalan virtaaman aikaan. Kadmiumia lukuun ottamatta metallipitoisuudet Lapväärtinjoen veden metallipitoisuudet olivat tässä työssä kasvaneet tai pysyneet samalla tasolla Roosin & Åströmin (2005) tutkimukseen verrattuna. Esimerkiksi veden alumiinipitoisuus oli tässä työssä noin 2,4 kertaa korkeampi. Tutkimusten välillä valuma-alueen maankäyttö on voinut muuttua. Metallipitoisuudet myös vaihtelevat vuosittain. Veden metallipitoisuuksien tarkastelun lisäksi tässä työssä riskiluokan määrittelyyn käytettiin myös muita muuttujia, kuten sedimenttien metallipitoisuuksien tarkastelua ja pohjaeläinindeksejä. Maalahdenjoki luokiteltiin erittäin voimakkaasti ja Kyrönjoki melko voimakkaasti HS-maiden vaikutuspiirissä olevaksi joeksi veden metallipitoisuuksien perusteella (Roos & Åström 2005). Tulokset ovat samansuuntaisia tämän työn suistoalueiden riskinarvioinnin kanssa.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Pohjanlahden jokisuistojen sedimenttien metallipitoisuudet osoittivat happamien sulfaattimaiden (HS-maiden) kuormittavan selkeästi Kyrönjoen, Maalahdenjoen ja Lapväärtinjoen suistoja. Korkeimmat metallipitoisuudet havaittiin 2 km:n etäisyydellä jokisuusta Maalahdenjoen suistossa ja 12 km:n etäisyydellä Kyrönjoen suistossa. HS-mailta helposti liukenevien metallien (Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni ja Zn) pitoisuudet olivat suistosedimenteissä suurempia kuin luonnon taustapitoisuudet. Pitoisuudet olivat jopa kymmeniä kertoja taustapitoisuuksia suurempia. Sen sijaan heikosti HS-mailta liukenevien metallien (As, Cr, Fe ja Pb) pitoisuudet olivat pääosin taustapitoisuuksien tasolla tai korkeintaan lievästi koholla.

Vedenlaatu vaihteli HS-maiden vaikutuspiirissä olevissa jokisuistoissa. Kuten HS-mailta helposti liukenevien metallien pitoisuudet jokisuun suistovedessä, myös happamuus (pH:t 4,6 – 5,5) oli suurin lähellä jokisuuta. Veden metallipitoisuudet kasvoivat happamuuspiikkien aikaan. Metallit sedimentoituiivat todennäköisesti pH:n neutraloituessa noin 2 km:n etäisyydellä jokisuusta Maalahdenjoen suistossa ja 12 km:n etäisyydellä Kyrönjoen suistossa, kun valuma-alueelta tulevaan happamaan jokiveteen sekoittui emäksistä (pH 7 – 8) murtovettä.

Surviaissääskän (*C. riparius*) testimenetelmä vaatii kehittämistä, jos testillä halutaan huomioida suomalaisten suistovesistöjen erityispiirteet. Sedimenteistä valmistetut vesiutteen olivat puolestaan toksisia valobakteerille (*V. fischeri*). Toksisuustestien tulokset eivät olleet yhtenäisiä, joten ekotoksikologisessa riskinarvioinnissa tulee käyttää useita eri menetelmiä luotettavimpien tulosten saamiseksi.

Vaikka riskinarviointi sisälsi epävarmuuksia, HS-mailla osoitettiin olevan merkittäviä vaikutuksia kaikilla tutkituilla suistoalueilla. Suistoalueet tarvitsevat lisätutkimusta, kun tulevaisuudessa halutaan huomioida myös ilmastonmuutoksen vaikutukset HS-maihin. Myös Suomessa tulee kehittää EU:n direktiivin (2008/105/EY) mukaiset sedimenttien ympäristölaatonormit hyvin matalan saliniteetin suistoalueille, jotta niitä voidaan soveltaa riskinarvioinnissa. Vuosittaisia havaintoja tarvitaan enemmän sekä veden ja sedimentin metallipitoisuuksista että pohjaeläinyhteisön koostumuksesta. Tällöin voidaan havaita esimerkiksi pitoisuushuiput todennäköisemmin, ja alueen veden, sedimentin ja pohjaeläimistöön laadun vaihtelusta vuodenaikojen suhteen saadaan enemmän tietoa. Kattavampi seuranta-aineisto saadaan, kun yksittäisiä kohteita seurataan intensiivisesti. Intensiiviseu-

ranta vaatii paljon resursseja, joten tietoa useammista kohteista saadaan vaihtamalla seuranta paikkoja säännöllisin väliajoin.

KIITOKSET

Suurimmat kiitokset kuuluvat työn ohjaajille Aimo Oikarille ja Kari-Matti Vuorelle. Haluan kiittää myös Anna Karjalaista opastuksesta ja neuvoista. Kiitokset Mervi Koistiselle ja Leena Siitoselle avusta ympäristötieteiden osaston laboratoriossa. Johanna Järvistö ja Rauli Kauppinen Suomen ympäristökeskuksesta auttoivat suuresti osallistumalla surviaissäiden sedimenttitoksisuustestauksen toteutukseen sekä tarjoamalla henkistä tukea ja loistavaa seuraa töiden lomassa. Lisäksi haluan kiittää Aria, perhettä ja ystäviä tuesta opintojeni aikana.

KIRJALLISUUS

- Airas, S., Leppänen, M. & Kukkonen, J. V. K. 2008: Effects of temperature and oxygen concentration in sediment toxicity testing. –*Ecotoxicology and Environmental safety* 70: 475 – 482.
- Andriessse, W. & van Mensvoort, M. E. F. 2006: Acid sulfate soils: Distribution and extent. Teoksessa: Lal, R. (toim.) *Encyclopedia of soil science*. –CRC Press. s. 14 – 19.
- Bakke, T., Källqvist, T., Ruus, A., Breedveld, G. D. & Hylland, K. 2010: Development of sediment quality criteria in Norway. –*Journal of Soils and Sediments* 10: 172 – 178.
- Burt, J., Ciborowski, J. J. H. & Reynoldson, T. B. 2003: Baseline incidence of mouthpart deformities in Chironomidae (Diptera) from the Laurentian Great Lakes, Canada. – *Journal of Great Lakes Research* 29: 172 – 180.
- Boman, A., Fröjdö, S., Backlund, K. & Åström, M. E. 2010: Impact of isostatic land uplift and artificial drainage on oxidation of brackish-water sediments rich in metastable iron sulfide. –*Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 1268 – 1281
- Boman, A., Åström, M. & Fröjdö, S. 2008: Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide – The role of artificial drainage. –*Chemical Geology* 255: 68 – 77.
- Borg, H. & Jonsson, P. 1996: Large-scale metal distribution in Baltic Sea sediments. – *Marine Pollution Bulletin* 32: 8 – 21.
- Burton, E. D., Bush, R. T. & Sullivan, L. A. 2006: Acid-volatile sulfide oxidation in coastal flood plain drains: Iron-sulfur cycling and effects on water quality. – *Environmental Science & Technology* 40: 1217 – 1222.
- CEQG 2002: Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. Päivitetty versio 2002. Teoksessa: Canadian environmental quality guidelines, 1999. –Canadian Council of Ministers of the Environment. Winnipeg. 7 s.
- Dent, D.L. & Pons, L.J. 1995: A world perspective on acid sulphate soils. –*Geoderma* 67: 263 – 276.
- Di Veroli, A., Goretti, E., León Paumen, M., Kraak, M.H.S. & Admiraal, W. 2012. Induction of mouthpart deformities in chironomid larvae exposed to contaminated sediments. –*Environmental Pollution* 166: 212 – 217.
- Direktiivi 2000/60/EY: Neuvoston direktiivi 2000/60/EY yhteisön vesipolitiikan puitteista. EYVL L 327/1. 22.12.2000.
- Direktiivi 2008/105/EY: Neuvoston direktiivi 2008/105/EY ympäristölaaturormeista vesipolitiikan alalla, neuvoston direktiivien 82/176/ETY, 83/513/ETY, 84/156/ETY, 84/491/ETY ja 86/280/ETY muuttamisesta ja myöhemmästä kumoamisesta sekä Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2000/60/EY muuttamisesta. EYVL L 348/84. 24.12.2008
- Direktiivi 2455/2001/EY: Neuvoston päätös 2455/2001/EY vesipolitiikan alan prioriteettiaineiden luettelon vahvistamisesta ja direktiivin 2000/60/EY muuttamisesta. EYVL L331/1. 15.12.2001.

- Edén, P., Weppin, K. & Jokela, S. 1999: Natural and land-use induced load of acidity, metals, humus and suspended matter in Lestijoki, a river in western Finland. –Boreal Environment Research 4: 31 – 43.
- E-P:n ELY 2011a: Maalahdenjoki. Verkkosivu. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=11466> (27.2.2013)
- E-P:n ELY 2011b: Tulvariskien alustava arviointi Lapväärtinjoen vesistöalueella. –Etelä-Pohjanmaan elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus 30.3.2011. 29 s. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=399862> (27.2.2013)
- E-P:n ELY 2011c: Tulvariskien alustava arviointi Maalahdenjoen vesistöalueella. –Etelä-Pohjanmaan elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus 30.3.2011. 31 s. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=399862> (27.2.2013)
- Erviö, R. 1975: Kyrönjoen vesistöalueen rikkipitoiset viljelysmaat. –Maataloustieteellinen Aikakauskirja 47: 550 – 561.
- Fältmarsch, R., Åström, M., & Vuori K-M. 2008: Environmental risks of metals mobilized from acid sulphate soils in Finland: a literature review. –Boreal Environment Research 13: 444 – 456.
- Gerhardt, A. 1993: Review of impact of heavy metals on stream invertebrates with special emphasis on acid conditions. Water, Air, and soil Pollution 66: 289 – 314.
- Haas, de E. M., Reuvers, B., Moermond, C. T. A., Koelmans, A. A. & Kraak, M. H. S. 2002: Responses on benthic invertebrates to combines toxicant and food input in floodplain lake sediments. –Environmental Toxicology and Chemistry 21: 2165 – 2171.
- Heikkilä, R. 1999: Human influence on the sedimentation in the delta of river Kyrönjoki, western Finland. Monographs of the Boreal Environment Research 15. 64 s.
- Hudd, R. 2000: Springtime episodic acidification as a regulatory factor of estuary spawning fish recruitment. 42 s. –Helsingin yliopisto, maatalous-metsätieteellinen tiedekunta, limnologian ja ympäristönsuojelun laitos.
- Hämäläinen, H. 1999: Critical appraisal of indexes of chironomid larval deformities and their use in bioindication. –Annales Zoologici Fennici 36: 179 – 186.
- ISO 2010: Water quality – Kinetic determination of the inhibitory effects of sediment, other solids and coloured samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (kinetic luminescent bacteria test). 21 s. –International Organization for Standardization. ISO 21338:2010(E).
- Janssens de Bisthoven, L., Postma J.F., Parren P., Timmermans K.R. & Ollevier F. 1998: Relations between heavy metals in aquatic sediments and in *Chironomus* larvae of Belgian lowland rivers and their morphological deformities. –Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 55: 688 – 703.
- Joukainen, S. & Yli-Halla, M. 2003: Environmental impacts and acid loads from deep sulphidic layers of two well-drained acid sulphate soils in western Finland. – Agriculture, Ecosystems and Environment 95: 297 – 309.
- Lacey, R., Watzin, M. C. & McIntosh, A.W. 1999: Sediment Organic matter content as a confounding factor in toxicity tests with *Chironomus tentans*. –Environmental Toxicology and Chemistry 18: 231 – 236.

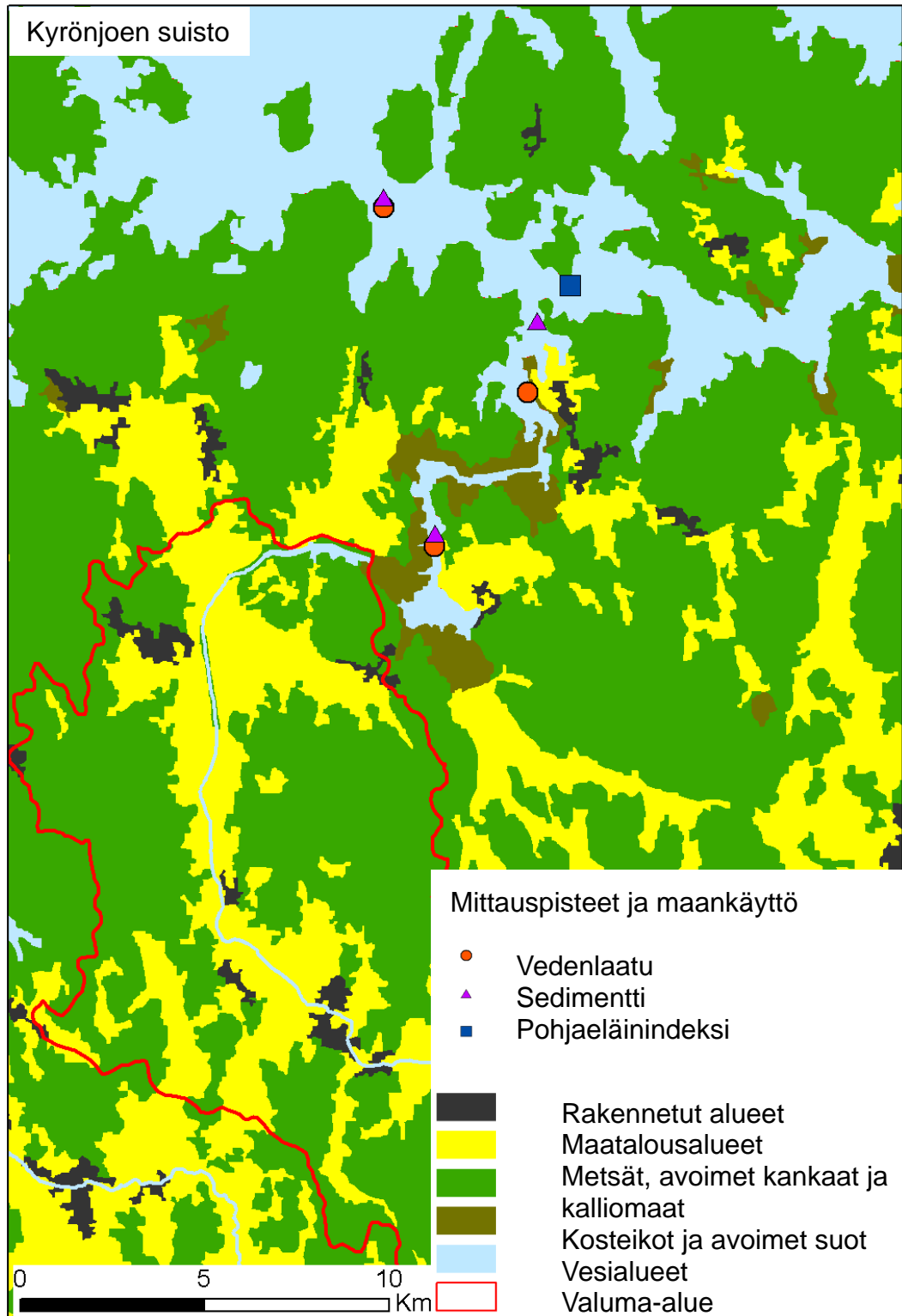
- Langer-Jaesrich, M., Köhler, H.-R. & Gerhardt, A. 2010: Can mouth part deformities of *Chironomus riparius* serve as indicators for water and sediment pollution? A laboratory approach. –*Journal of Soils and Sediments* 10: 414 – 422.
- Leppänen, M. 2012: Tiedonanto surviaissääskikannan (*C. riparius*) alkuperästä sähköpostitse. 15.5.2012.
- Lyman, W. J. 1995: Transport and transformation processes. Teoksessa: Rand, M.R. (toim.), *Fundamentals of aquatic toxicology: Effects, environmental fate and risk assessment*. –Taylor & Francis. 2. painos. 449 – 492.
- MMM 2011: Happamien sulfaattimaiden aiheuttamien haittojen vähentämisen suuntaviivat vuoteen 2020. 26s. –Maa- ja metsätalousministeriö 2/2011. Saatavissa: http://www.mmm.fi/fi/index/julkaisut/julkaisuarkisto/mmmjulkaisu2011_2.html (22.2.2013)
- Moore, D. W., Bridges, T. S., Gray, B. G., Duke, B. M. 1997: Risk of ammonia toxicity during sediment bioassays with the estuarine amphipod *Leptocheirus plumulosus*. –*Environmental Toxicology and Chemistry* 16: 1020 – 1027.
- Müller, A. 1999: Distribution of heavy metals in recent sediments in the Archipelago Sea of southwestern Finland. –*Boreal Environment Research* 4: 319 – 330.
- Mälkki, M. 1998: Geologia, geokemia ja mineralogia: Yleiset perusteet ja merigeologiset sovellutukset (erityisesti Itämeren alueella) – Kirjallisuusselvitys. 27 s. MERI – Report Series of the Finnish Institute of Marine Research No. 34.
- Naturvårdsverket 1999: Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Kust och hav. 134 s. – Rapport 4914. Naturvårdsverket. Tukholma.
- Nordmyr, L., Åström, M. & Peltola, P. 2008a: Metal pollution of estuarine sediments caused by leaching of acid sulphate soils. –*Estuarine, Coastal and Shelf Science* 76: 141 – 152.
- Nordmyr, L., Österholm, P. & Åström, M. 2008b: Estuarine behavior of metal loads leached from coastal lowland acid sulphate soils. –*Marine Environmental Research* 66: 378 – 393.
- Nystrand, M. 2012: Element speciation and behaviour in metal-rich Boreal river and estuarine systems using ultrafiltration and chemical modeling. 72 s. – Åbo Akademi University, Department of Natural Sciences, Geology and Mineralogy
- OECD 2004: Guideline for testing of chemicals. Sediment-water chironomid toxicity test using spiked sediment. 21 s. –OECD/OCDE 218: 2004.
- Palko, J. 1994: Acid sulfate soils and their agricultural and environmental problems in Finland. 58 s. –Acta Universitatis Ouluensis. C 75. Oulun yliopisto.
- Palko, J. & Saari, M. 1987: Lapväärtin-Isojoen vesistöalueella sijaitsevan Storsjön järvi-kuivion happamat sulfaattimaat. –*Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja* 11: 3 – 21.
- Perus, J., Bondsdorff, E., Bäck, S., Lax, H-G., Villnäs, A. & Westberg, V. 2007: Zoobenthos as indicators of ecological status in coastal brackish waters: A comparative study from the Baltic Sea. –*Ambio* 36: 250 – 256.
- Rautio, L.M., Storberg, K-E., Haldin, L., Aaltonen, E-K., Nyman, S. & Ojaniemi, Y. 2009: Kyrönjoen vesistöalueen vesienhoidon toimenpideohjelma vuoteen 2015. 137 s. –

- Länsi-Suomen ympäristökeskus 15.12.2009. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=92078> (14.5.2012).
- Riba, I., García-Luque, E., Blasco, J. & DelValls, T. A. 2003: Bioavailability of heavy metals bound to estuarine sediments as a function of pH and salinity values. – *Chemical Speciation and Bioavailability* 15: 101 – 114.
- Rickard, D. 1995: Kinetics of FeS precipitation: Part 1. Competing reaction mechanisms. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 4367 – 4379.
- Ristola, T., Pellinen, J., Ruokolainen, M., Kostamo, A. & Kukkonen, J.V.K. 1999: Effect of sediment type, feeding level, and larval density on growth and development of a midge (*Chironomus riparius*). – *Environmental Toxicology and Chemistry* 18: 756 – 764.
- Roos, M. & Åström, M. Hydrochemistry of rivers in an acid sulphate soil hotspot area in western Finland. – *Agricultural and Food Science* 14: 24 – 33.
- Saarinen, T., Vuori, K.-M., Alasaarela, E. & Kløve, B. 2010: Long-term trends and variation of acidity, COD_{Mn} and colour in coastal rivers of Western Finland in relation to climate and hydrology. – *Science of the total environment* 408: 2019 – 2027.
- Sae-Ma, B., Meier, P. G. & Landrum, P. F. 1998: Effect of extended storage time on the toxicity of sediment associated cadmium on midge larvae (*Chironomus tentans*). – *Ecotoxicology* 7: 133 – 139.
- Schultz, E. 2011: Tiedonanto valobakteerikokeen tuloksista sähköpostitse. (heinäkuu 2011)
- SFT 2007: Veileder for klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann - Revisjon av klassifisering av metaller og organiske miljøgifter i vann og sedimenter. 12s. – Statens forurensningstilsyn (Norwegian pollution control Authority). Oslo.
- Sivil, M., Tolonen, M., Salmelin, J., Majuri, P. & Alaja, H. 2010: Malax års vattendragsarbeten Kontrollundersökningarna åren 1997 – 2008. 200s. Etelä-Pohjanmaan elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksen julkaisuja 2sv/2010. –Etelä-Pohjanmaan elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus.
- Sundström, R., Åström, M. & Österholm, P. 2002: Comparison of the metal content in acid sulfate soil runoff and industrial effluents in Finland. – *Environmental Science & Technology* 36: 4269 – 4272.
- Sutela T., Vuori, K.-M., Louhi, P., Hovila, K., Jokela, S., Karjalainen, S. M., Keinänen, M., Rask, M., Teppo, A., Urho, L., Vehanen, T., Vuorinen, P. J. & Österholm, P. 2012: Happamien sulfaattimaiden aiheuttamat vesistövaikutukset ja kalakuolemat Suomessa. 61 s. –Suomen ympäristö 14/2012.
- Suter, G.W. 2007: Ecological risk assessment. s. 25 – 27, 145 – 195. –CRC Press.
- Tenhola, M. & Tarvainen, T. 2008: Purovesien ja orgaanisten purosedimenttien alkuainepitoisuudet Suomessa vuosina 1990, 1995, 2000 ja 2006. 60 s. –Geologian Tutkimuskeskus. Tutkimusraportti 172. Geologian Tutkimuskeskus. Espoo. Saatavissa: <http://arkisto.gtk.fi/tr/tr172.pdf> (11.12.2012)
- Tilastokeskus 2013. Persentiilin määritelmä Tilastokeskuksen mukaan. Verkkosivu. Saatavissa: <http://www.stat.fi/meta/kas/persentiili.html> (29.3.2013)
- Verta, M., Kauppila, T., Londesborough, S., Mannio, J., Porvari, P., Rask, M., Vuori, K.-M. & Vuorinen P. J. 2010: Metallien taustapitoisuudet ja haitallisten aineiden

- seuranta Suomen pintavesissä – Ehdotus laatu- ja ympäristönormidirektiivin toimeenpanosta. 45s. – Suomen ympäristökeskuksen raportteja 12/2010. Suomen ympäristökeskus. Helsinki. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=120930> (14.5.2012).
- VNA 868/2010 Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun valtioneuvoston asetuksen muuttamisesta.
- Vuori, K-M, Swanljung, T., Aaltonen, E-K., Kalliolinna, M. & Jokela, S. 2009a: Kokkolan edustan merialueen sedimenttien toksisuus ja ekologinen riskinarviointi. 45 s. – Suomen Ympäristö 1/2009.
- Vuori, K-M., Mitikka, S. & Vuoristo, H. (toim.). 2009b: Pintavesien ekologisen tilan luokittelu. 120 s. – Suomen Ympäristö 3/2009.
- Wang, W. 1987: Factors affecting metal toxicity to (and accumulation by) aquatic organisms – overview. – *Environment International* 13: 437 – 457.
- Yli-Halla, M., Puustinen, M. & Koskiahho J. 1999: Area of cultivated acid sulfate soils in Finland. – *Soil Use and Management* 15: 62 – 67.
- YM 2004: Sedimenttien ruoppaus- ja läjitysohje. 121 s. – Ympäristöopas 117. Ympäristöministeriö. Edita Prima Oy. Helsinki.
- Ympäristön tila – Katsaus 1/2010. – Etelä-Pohjanmaan ELY. 8s.
- Åström, M. 1998: Partitioning of transition metals in oxidised and reduced zones of sulphide-bearing fine-grained sediments. – *Applied Geochemistry* 13: 607 – 617.
- Åström, M., Björklund, A. 1997: Geochemistry and acidity of sulphide-bearing postglacial sediments of western Finland. – *Environmental Geochemistry and Health* 19: 155 – 164.
- Åström, M. & Corin, N. 2000: Abundance, sources and speciation of trace elements in humus-rich streams affected by acid sulphate soils. – *Aquatic Geochemistry* 6: 367 – 383.
- Åström, M. & Rönnback, K. 2005: Concentration levels and spatial distribution of sulphur and metals in fine-grained sediments in western Finland. – *Agricultural and food science* 14: 14 – 23.
- Åström, M. & Spiro, B. 2000: Impact of isostatic uplift and ditching of sulfidic sediments on the hydrochemistry of major and trace elements and sulfur isotope ratios in streams, western Finland. – *Environmental Science & Technology* 34: 1182 – 1188.
- Åström, M & Åström, J. 1997: Geochemistry of stream water in a catchment in Finland affected by sulphidic fine sediments. – *Applied Geochemistry* 12: 593 – 605.

LIITTEET

Liite 1. Karttakuvat tutkituista suistokohteista ja näytteenottopisteiden sijainneista. Joet, järvet, maankäyttö, valuma-alueet: © SYKE

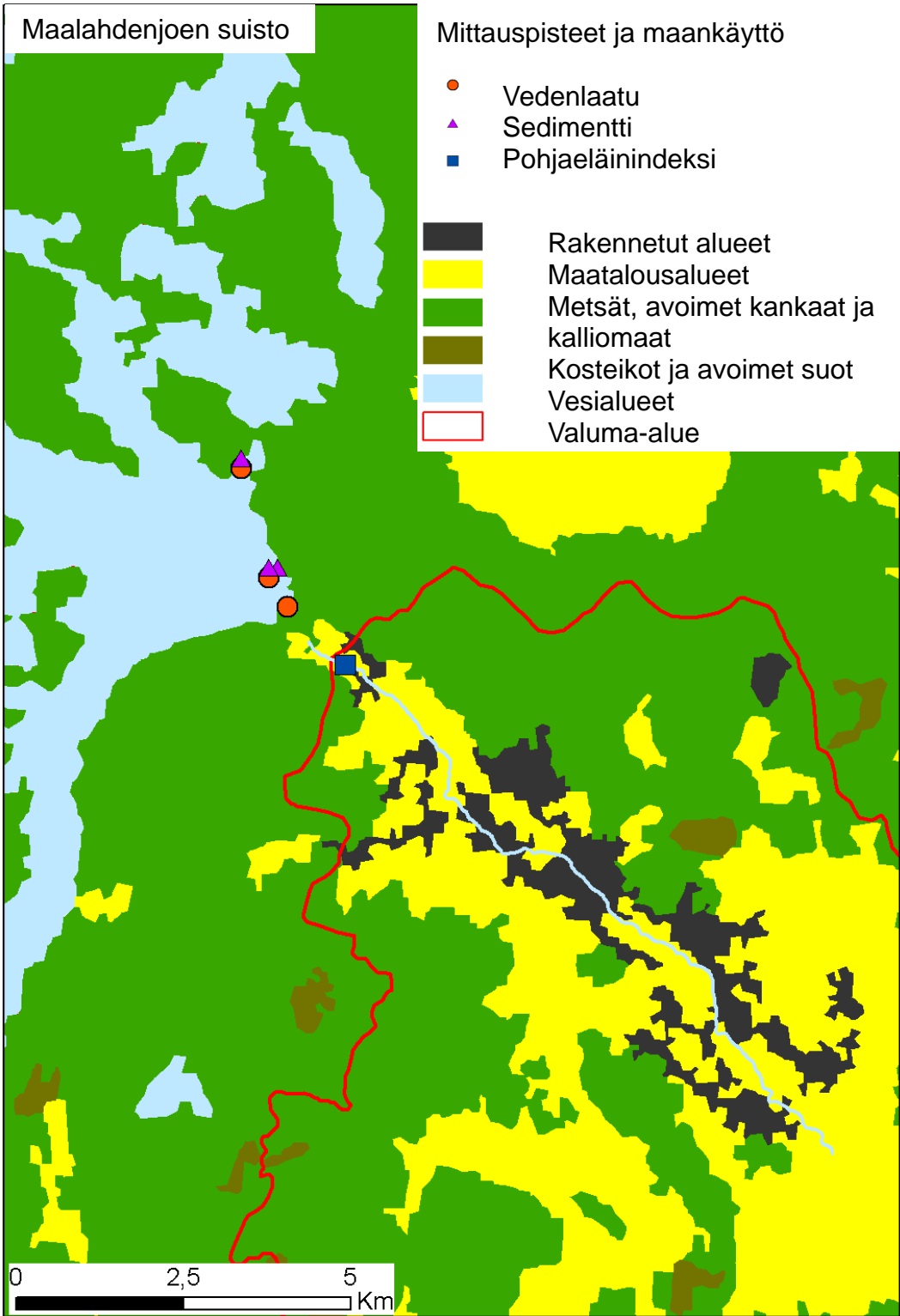


Maalahdenjoen suisto

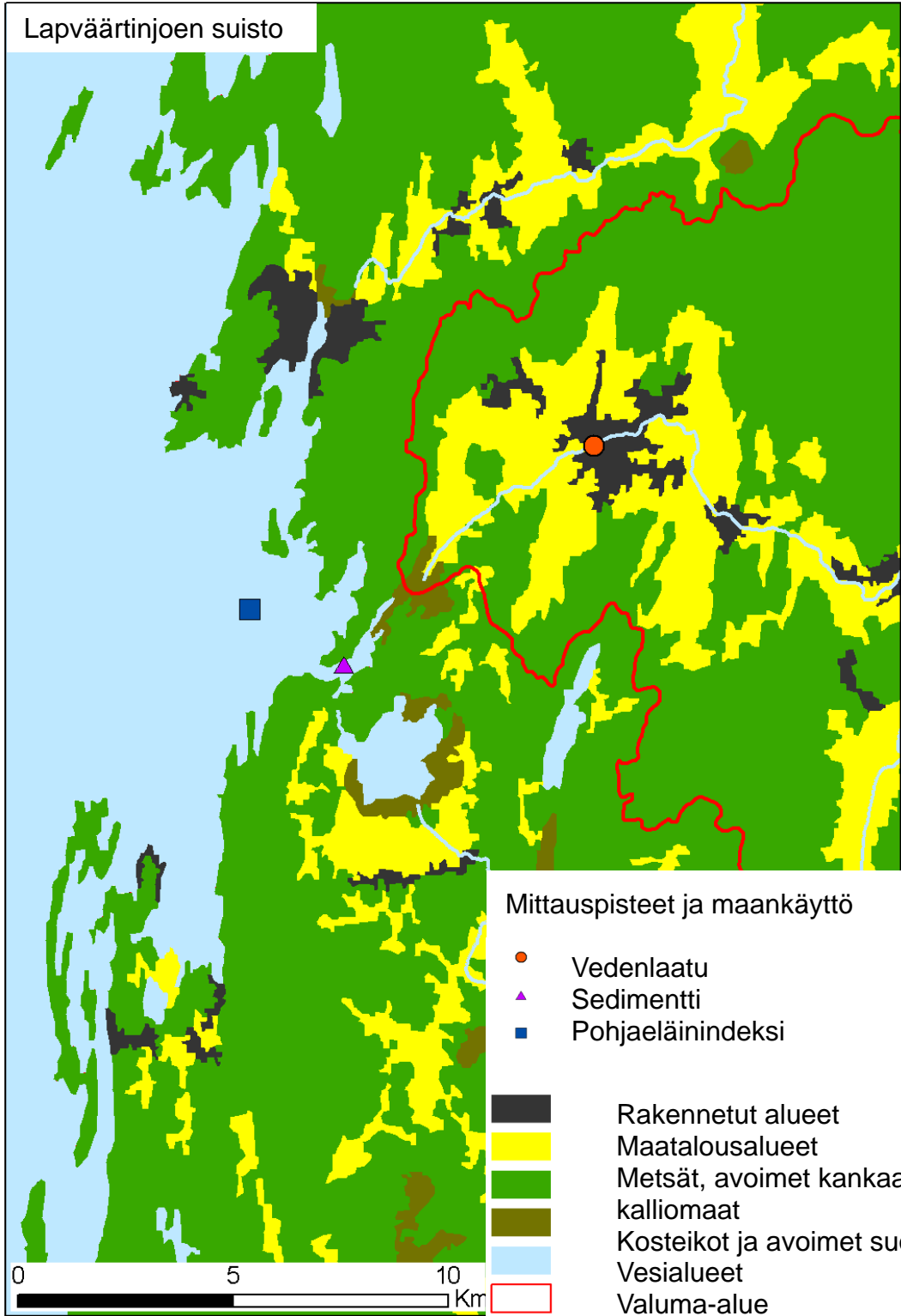
Mittauspisteet ja maankäyttö

- Vedenlaatu
- ▲ Sedimentti
- Pohjaeläinindeksi

- Rakennetut alueet
- Maatalousalueet
- Metsät, avoimet kankaat ja kalliomaat
- Kosteikot ja avoimet suot
- Vesialueet
- Valuma-alue



Lapväärtinjoen suisto



Liite 2. EPA:n ECOTOX-tietokannasta johdetun toksisuustiedon perusteella lasketut persentiilit ja koosteeseen valikoitujen havaintojen lukumäärät metalleittain. Riskisuhteiden (HQ) laskentaan käytetty viides persentiili on lihavoitu. Persentiili ilmoittaa muuttujan arvon, jonka alapuolelle jää ilmoitettu prosentiosuus jakaumasta (Tilastokeskus 2013).

Alumiini		Kadmium		Sinkki	
Havaintojen lukumäärä	2	Havaintojen lukumäärä	30	Havaintojen lukumäärä	13
Persentiili	EC/LC ₅₀ -arvo, µg/l	Persentiili	EC/LC ₅₀ -arvo, µg/l	Persentiili	EC/LC ₅₀ -arvo, µg/l
5	88	5	0,678	5	97
10	88	10	0,75	10	97
15	88	15	1,46	15	105,9
20	88	20	1,82	20	168,2
25	88	25	2,675	25	207
30	88	30	4,52	30	254
35	88,15	35	5,48	35	345
40	88,6	40	7,34	40	403
45	89,05	45	10,04	45	453,4
50	89,5	50	11,1	50	501
55	89,95	55	17,455	55	620
60	90,4	60	49,06	60	723,4
65	90,85	65	684,2	65	828,8
70	91	70	988,9	70	1016,4
75	91	75	1070	75	1240
80	91	80	1580	80	1430
85	91	85	2805	85	1500
90	91	90	6235	90	1990
95	91	95	17702	95	2310