

**METALLIEN SIIRTYMINEN MAAEKOSYSTEEMIN
RAVINTOKETJUSSA – BOKERTYVYYDEN ARVIOINTI
KAIVOSYMPÄRISTÖSSÄ**

Paula Huttunen

Metallien siirtyminen maaekosysteemin ravintoketjussa
– biokertyvyyden arviointi kaivosympäristössä

Pro Gradu –tutkielma

Ympäristöbiologia

Itä-Suomen yliopisto, Ympäristötieteen laitos

Kesäkuu 2014

ITÄ-SUOMEN YLIOPISTO, Luonnontieteiden ja metsätieteiden tiedekunta

Ympäristöbiologia

Paula Huttunen: Metallien siirtyminen maaekosysteemin ravintoketjussa – biokertyvyyden arviointi kaivosympäristössä

Pro gradu –tutkielma 73 sivua, 2 liitettä (2 sivua)

Kesäkuu 2014

Avainsanat: biosaatavuus, lierot, mallintaminen, metalli, ravinto

TIIVISTELMÄ

Kaivosalueen valumavesien mukana kulkeutuvat metallit voivat päätyä pintamaasta maaekosysteemin ravintoketjuun aiheuttaen haittavaikutuksia eri trofiatasoilla. Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää kadmiumin, kuparin, lyijyn, nikkelin ja sinkin kulkeutumista pintamaassa Kaavin Luikonlahden kaivosalueelta sen lähiympäristöön ja metallien siirtymistä maaekosysteemin ravintoketjussa (maa – liero – lintu/piennisäkäs). Tutkimukseen valittiin kaksi linjaa Petkellahteen ja Luikonlahteen laskevilta valumavesireiteiltä. Linjoilta kerätyistä liero- ja pintamaanäytteistä määritettiin kokonaismetallipitoisuudet sekä pintamaan ammoniumasetaattiuutetut metallipitoisuudet. Metallien kertymistä tarkasteltiin metallien biokertyvyyskertoimien ja biosaatavuuden arvioitiin kehitetyn ”Soil PNEC” -laskentamallin avulla sekä mallintamalla ravinnon metallipitoisuudet. Metallien haitallisuus arvioitiin käyttämällä riskilukuja, jotka kuvaavat ympäristön/ravinnon metallipitoisuuden suhdetta metallin haitattomaan pitoisuuteen. Metallien siirtymistä maaekosysteemin ravintoketjussa tarkasteltiin Euroopan komission antamien EU-riskinarviointiohjeiden mukaisesti.

Metallien kulkeutuminen kaivosalueelta pintavesien mukana lähiympäristön maaperään oli vähäistä ja pintamaan metallipitoisuudet olivat korkeimpia rikastushiekka-altaan läheisyydessä. Tarkasteltujen linjojen pintamaassa kupari-, nikkeli- ja sinkkipitoisuudet olivat koholla ja metallipitoisuuksien aiheuttamat haittavaikutukset lieroilla olivat mahdollisia. Pintamaan kokonais- tai helpoliukoiset metallipitoisuudet eivät selittäneet lierojen metallipitoisuuksia. Metallien kertyminen oli kääntäen verrannollinen pintamaan kokonaismetallipitoisuuteen, kationinvaihtokapasiteettiin, orgaanisen aineksen pitoisuuteen ja pH-arvoon. Kadmium, lyijy ja sinkki kertyivät lieroihin. Pelkästään lieroista koostuvan ravinnon sisältämä kadmiumpitoisuus muodosti lähes kaksi kertaa suuremman riskin haittavaikutusten ilmenemiselle linnuilla kuin piennisäkkäillä. Sen sijaan nikkelin muodostama riski oli piennisäkkäillä yli kaksi kertaa suurempi kuin linnuilla. Nikkelin haitallisuus korostui Luikonlahden linjalla. Käytetty laskentatapa lintujen ja piennisäkkäiden välillisen altistumisen arvioinnissa antoi varovaisen arvion nikkelin haitallisuuden mahdollisuudesta kaivosympäristössä.

UNIVERSITY OF EASTERN FINLAND, Faculty of Science and Forestry

Degree in Environmental Science, Environmental Biology

Paula Huttunen: Bioaccumulation and transfer of metals in terrestrial food chain at Luikonlahti mine site

Master thesis 73 pages, 2 appendices (2 pages)

Supervisors: Ph.D Sari Makkonen and Ph.D Katariina Koikkalainen

June 2014

Keywords: bioavailability, earthworms, food, metal, modeling

ABSTRACT

Metals may be transported outside the operational area of the mine via run-off waters and may accumulate in the top soil of the surrounding areas. Metals may have harmful effects at different levels of the terrestrial food chain. The aim of this study was to investigate transportation of cadmium, copper, lead, nickel and zinc in the top soil from the Luikonlahti mine site to its surroundings. Additionally, metal transfer in the terrestrial food chain (top soil – earthworms – bird/small mammal) was studied. For this purpose, earthworm and top soil samples were collected from two transects running along the drainage ditches from the mine site towards Luikonlahti lake and Petkellahti lake, and from reference area. Total and ammonium acetate soluble metal concentrations of top soil and total metal concentrations of earthworms were measured. Metal bioaccumulation was assessed using a combination of three approaches: determination of bioaccumulation factors, determination of bioavailable metal concentration in soil using a “Soil PNEC” calculation model for metal bioavailability assessment, and by modeling food metal concentrations. Risk characterization ratios, i.e. the ratio of metal concentration in food/media to predicted no-effect metal concentration, were used to assess metal harmfulness. The assessment of metal transfer in terrestrial food chain was done according to European Union risk assessment technical guidance given by European Commission.

Transportation of metals via run-off waters from Luikonlahti mine to the surrounding top soil of the studied transects was low. Top soil metal concentrations were highest at the vicinity of the tailings area. Although Cu-, Ni- and Zn-concentrations were elevated in Luikonlahti and Petkellahti transects and harmful effects to earthworms appeared to be possible, the total or soluble soil metal concentrations did not explain earthworm metal concentrations. The results showed that the accumulation of metals to earthworms increased when soil cation exchange capacity, organic matter content and pH were low. Particularly, Cd, Pb and Zn were found to bioaccumulate to earthworms. Assuming 100% earthworm diet, the risk of harmful effects caused by dietary Cd was almost two times greater with birds than small mammals. However, with nickel the risk was more than two times greater with small mammals than birds. Nickel harmfulness was emphasized at the Luikonlahti transect. In this study, modeling of secondary poisoning via food gave a conservative estimate of Ni harmfulness to terrestrial birds and small mammals at Luikonlahti mine site.

ESIPUHE

Tämän Pro gradu -tutkielman tarkoituksena oli selvittää kaivosalueelta pintavesien mukana kulkeutuvien metallien kertymistä pintamaasta lieroihin sekä metallien siirtymistä maa-ekosysteemin ravintoketjussa. Tutkielman aineisto kerättiin Kaavilta ja käsiteltiin Kuopiossa vuoden 2012 kesällä. Työ tehtiin osana Metallikaivostoiminnan ympäristöriskinarviointiosaamisen kehittäminen, MINERA hanketta (Tekes/EAKR sekä kaivosteollisuuden ja ympäristökonsulttialan yhteisrahoitus 2010 – 2013). Hankkeessa olivat mukana Itä-Suomen yliopiston (UEF) lisäksi Geologian tutkimuskeskus (GTK) ja Terveystieteiden tutkimuskeskus (THL). Lämpimät kiitokset mukana olleille tahoille yhteistyöstä ja tutkielmani mahdollistamisesta tuesta.

Erityiskiitokset haluan osoittaa ohjaajalleni Sari Makkoselle, jonka antama ohjaus ja tuki koko työn aikana on ollut korvaamatonta. Kiitokset myös ohjaajalleni Katariina Koikkalaiselle ohjauksesta. Lisäksi tahdon kiittää Mira Latvaa avusta aineiston keräämisessä ja lierojen käsittelyssä. Kiitokset tarkastajilleni Sari Makkoselle ja Anne Kasuriselle.

LYHENNELUETTELO

Termi	Englanninkielinen termi	Selite
BAF	Bioaccumulation Factor	Biokertyvyyskerroin, aineen pitoisuus eliössä suhteessa ympäristön ja/tai ravinnon pitoisuuteen
BMF	Biomagnification Factor	Rikastumiskerroin, aineen rikastuminen ravintoketjussa alemmalta trofiatasolta korkeammalle tasolle
Cd	Cadmium	Kadmium
CEC	Cation Exchange Capacity	Kationinvaihtokapasiteetti (cmol(+)/kg)
Cu	Copper	Kupari
HC5	Hazardous Concentration 5%	Haitallinen pitoisuus 5%:lle eliöistä
HC50	Hazardous Concentration 50%	Haitallinen pitoisuus 50%:lle eliöistä
H ₂ O%	Moisture Content (%)	Vesipitoisuus (%)
kp	Dry Weight	Kuivapaino (mg/kg)
L(E)C50	Lethal (Effect) Concentration 50%	Pitoisuus, joka tappaa 50% tutkimuseliöistä
Ni	Nickel	Nikkeli
NOEC	No Observed Effect Concentration	Pitoisuus, jossa aineen ei ole todettu aiheuttavan vaikutuksia (mg/kg)
OM%	Organic Matter (%)	Orgaanisen aineksen pitoisuus (%)
PAF%	Potentially Affected Factor (%)	Lajiosuus (%), jolla voi ilmetä negatiivisia vaikutuksia vallitsevassa ympäristön pitoisuudessa
Pb	Lead	Lyijy
PEC _(oraali)	Predicted Environmental Concentration (oral)	Arvioitu pitoisuus ympäristössä (ravinnossa) (mg/kg)
PNEC _(oraali)	Predicted No-Effect Concentration (oral)	Arvioitu pitoisuustaso (ravinnossa), joka ei tietyllä todennäköisyydellä aiheuta vaikutuksia eli ns. haitaton pitoisuustaso (mg/kg)
RAF	Relative Accumulation Factor	Suhteellinen biosaataavuus, absorptiokerroin
RCR	Risk Characterization Ratio	Riskisuhde (riskiluku; HQ vaarasuhde), RCR = PEC/PNEC; riskiraja RCR = 1
SHP		Suurin haitaton pitoisuus
SSD	Species Sensitivity Distribution	Lajien herkkyydjakauma
SVP		Suurin vaikutukseton pitoisuus
tp	Fresh Weight	Tuorepaino (mg/kg)
Zn	Zinc	Sinkki

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	7
2 KAIVOSALUEEN VALUMAVEDET	8
3 METALLIT MAAPERÄSSÄ	11
3.1 METALLIEN KULKEUTUMINEN	11
3.2 METALLIEN BIOSAATAVUUS	12
4 TARKASTELTAVAT METALLIT MAAPERÄSSÄ.....	14
4.1 KADMIUM.....	14
4.2 KUPARI.....	15
4.3 LYIJY	17
4.4 NIKKELI.....	18
4.5 SINKKI.....	19
5 MAAYMPÄRISTÖN EKOLOGINEN RISKINARVIOINTI.....	20
5.1 EKOLOGINEN RISKINARVIOINTI.....	20
5.2 METALLIEN ALTISTUMISEN ARVIOINTI.....	21
5.2.1 Seulontavaiheen riskinarviointi.....	21
5.2.2 Tarkennettu kohdekohtainen riskinarviointi.....	23
5.2.3 Välillisen altistumisen riskinarviointi	25
5.3 LIEROT MONITOROINTIAINEISTONA ALTISTUMISEN ARVIOINNISSA .	26
6 TYÖN TAVOITTEET	30
7 AINEISTO JA MENETELMÄT	31
7.1 TUTKIMUSALUEEN KUVAUS	31
7.2 NÄYTEPISTEIDEN VALINTA.....	34
7.3 LIERONÄYTTEET.....	35
7.4 PINTAMAANÄYTTEET	36
7.5 KEMIALLLISET ANALYYSIT	37
7.6 MAAPERÄN EKOLOGINEN RISKINARVIOINTI	37
7.6.1 Tarkennettu kohdekohtainen riskinarviointi.....	37
7.6.2 Välillisen altistumisen riskinarviointi	38
7.7 TILASTOLLISET ANALYYSIT	41
8 TULOKSET	42
8.1 SEULONTAVAIHEEN RISKINARVIOINTI.....	42
8.2 LUIKONLAHDEN TARKENNETTU RISKINARVIOINTI	45
8.2.1 Kadmium ja lyijy	45
8.2.2 Kupari	46
8.2.3 Nikkeli	47
8.2.4 Sinkki	47
8.3 VÄLILLISEN ALTISTUMISEN ARVIOINTI	48

8.3.1 Metallien kertyminen lieroihin	48
8.3.2 Altistuminen ravinnon kadmium- ja nikkelpitoisuuksille	51
9 TULOSTEN TARKASTELU	54
9.1 METALLIEN ESIINTYMINEN PINTAMAASSA.....	54
9.2 METALLIEN HAITALLISUUS MAAPERÄELIÖILLE	55
9.3 METALLIEN SIIRTYMINEN RAVINTOKETJUSSA	57
9.3.1 Metallien kertyminen lieroihin	57
9.3.2 Altistuminen ravinnon kadmium- ja nikkelpitoisuuksille	60
9.3.2.1 Kadmium	60
9.3.2.2 Nikkeli	62
10 JOHTOPÄÄTÖKSET	64
11 LÄHDELUETTELO.....	66
12 LIITTEET	70
12.1 LIITELUETTELO	70

1. JOHDANTO

Kaivostoiminnan vaikutukset näkyvät suoraan muuttuneena maisemakuvana sekä mahdollisina värinähaittoina sekä haju-, melu- ja pölypäästöinä. Merkittävimpiä ympäristöriskejä ovat kaivosten pöly- ja vesipäästöt. Malmien louhinnasta avo- tai maanalaisista louhoksista sekä louhittujen mineraalien rikastamisesta syntyy jätteinä mm. kaivos-/prosessivettä sekä rikastushiekkaa ja sivukiveä, jotka sisältävät malmijäämiä. Sivukivet varastoidaan usein kaivosalueelle katteettomana ja siten ne ovat alttiita tuuli- ja vesieroosiolle. Rikastushiekka sijoitetaan yleensä veden kanssa rikastushiekka-altaaseen, josta haitta-ainepitoisuudeltaan alhainen vesi voidaan kierrättää uudelleen käyttöön ja/tai antaa suotautua lähivesistöön. Kuivana hienojakoinen rikastushiekka pölyää helposti vaikuttaen lähialueen pintamaan ja valumavesien kemiaan. Monet mineraalit rapautuvat helposti happi- ja vesipitoisessa ympäristössä, minkä vuoksi kaivosalueelta tulevat valumavedet ovat usein happamia ja metallipitoisia. Valumavesien kuljettamat haitta-aineet kuormittavat lähialuetta, mutta yleensä pitoisuudet ovat alhaisia ja turvallisella tasolla ihmisen ja ympäristön eliöstön altistumisen kannalta.

Kaivostoiminnan ympäristövaikutuksista tehdään yleensä erillinen arviointi ennen toiminnan aloittamista ja sitä voidaan täydentää toiminnan aikana (Laki ympäristövaikutusten arviointimenettelystä (468/1994)). Perusteellinen arviointi voi olla hankalaa muun muassa kehittyvän teknologian vuoksi ja virheet riskien arvioinneissa ja –hallinnassa voivat johtaa yllättäviin vaikutuksiin ympäristössä ja taloudessa. Ekosysteemien tasolla toiminnan vaikutukset näkyvät hitaasti ja käytännössä ekologisten vaikutusten arviointi on haasteellista esimerkiksi populaatioiden laskemiseen liittyvien vaikeuksien vuoksi. Ilman perusteellista riskien arviointia ja –hallintaa vaikutukset voivat olla erittäin haitallisia ekosysteemien toimivuuden kannalta, mikä voi heijastua negatiivisesti alueen muihin luonnosta riippuviin elinkeinoihin. Tutkimuksen tavoitteena oli arvioida kaivosalueen valumavesien mukana kulkeutuvien metallien kertymistä ja mahdollista haitallisuutta lähialueen maaekosysteemin ravintoketjussa Euroopan Komission riskiarviointiperiaatteiden mukaisesti (ECB 2003).

2 KAIIVOSALUEEN VALUMAVEDET

Kaivostoiminta vaatii yleensä vesilain (587/2011) mukaisen luvan. Vesiluvan avulla säädel-
lään vesistöön rakentamista, veden ottamista sekä rakentamisen vaikutuksia pohjavesiin ja
vesistöön. Luvanalaisia kaivostoimintoja ovat esimerkiksi prosessiveden johtaminen vesis-
töstä, vesialueiden kuivattaminen sekä louhosten kuivanapito ja siihen liittyvä pohjaveden-
pinnan aleneminen. Vesiluvan myöntäminen edellyttää muun muassa, ettei suunniteltu hanke
vaaranna ihmisterveyttä tai aiheuta huomattavia vahingollisia muutoksia luonnon olosuhteis-
sa. Vesilupa myönnetään yhdessä ympäristöluvan (Ympäristönsuojelulaki 86/2000) kanssa,
mikäli toiminnot ovat kiinteästi kytköksissä toisiinsa. Ympäristönsuojelulain tavoitteena on
vähentää ympäristön pilaantumista säätelemällä toiminnasta aiheutuvia päästöjä ympäristöön.
Ympäristöluvassa määrätään korkeimmat sallitut pitoisuustasot haitta-ainepäästöille ja sääde-
tään tarkkailuohjelma haitta-ainepäästöjen tarkkailemiseksi. Ympäristöluvassa huomioidaan
nykyisen toiminnan lisäksi aiempi toiminta alueella ja siitä aiheutuva vesistökuormitus.
(Kauppila ym. 2011)

Rikastusvaiheessa tarvittava veden määrä on huomattavan suuri vuorokausi- ja vuositasolla.
Rikastuksessa käytetty prosessivesi johdetaan yleensä rikastushiekan kanssa rikastushiekka-
altaaseen. Rikastushiekka-altaaseen pumpataan myös louhokseen kertynyt pohjavesi eli niin
sanottu kuivanapitovesi rikastuksen ja louhinnan sijaitessa samalla alueella. Siten rikastus-
hiekka-allas sisältää erilaisia malmijäämiä ja prosessikemikaaleja. Rikastushiekka-altaassa
vallitsee yleensä emäksiset ja anaerobiset olosuhteet, joiden tarkoituksena on pidättää haitalli-
set kemikaalit vedestä ja laskeuttaa ne altaan pohjalle. Vesi johdetaan rikastushiekka-altaasta
selkeytysaltaaseen, josta hyvälaatuinen vesi voidaan johtaa takaisin prosessiin ja/tai alapuoli-
seen vesistöön ja huonolaatuinen vesi palautetaan jätealtaaseen. (Kauppila ym. 2011, Ano-
nyymi 2011)

Varsinaisen jäteveden juoksutuksen lisäksi vettä voi suotautua rikastushiekka-altaan patorä-
kenteiden läpi. Huonolaatuinen suotovesi kerätään padon ympäriltä ja pumpataan takaisin
rikastushiekka-altaaseen. Suotautuminen on mahdollista myös altaan pohjan läpi pohjavesiin,
jos pohjarakenteet ovat vettä läpäisevää maa-ainesta. Pohjavesiin suotautumisen estämiseksi

pohjan maaperä tutkitaan ja pohjavesialueet kartoitetaan ennen altaan rakentamista. Tarvittaessa pohja tiivistetään esimerkiksi keinotekoisella materiaalilla, kuten muovilla. Vesipäästöjen vähentämisen lähtökohtana on veden kierrätyksen tehostaminen malmin prosessoinnissa. Vesipäästöjen ympäristövaikutuksia vähennetään ja ennaltaehkäistään parhaiten keräämällä alueella muodostuvat valumavedet tehokkaalla keräysjärjestelmällä ja valumavesien puhdistusmenetelmällä. (Kauppila ym. 2011, Anonyymi 2011)

Kaivostoiminnan vaikutukset voivat alkaa näkyä alapuolisessa vesistössä ja pohjavesissä, kun ajan kuluessa niitä kuormitetaan kaivokselta poisjohdettavilla valuma- ja suotovesillä. Valumavedet kuljettavat paitsi metalleja ja puolimetalleja, myös suoloja, ravinteita ja orgaanisia yhdisteitä, jotka voivat olla peräisin malmiesiintymästä itsestään, louhinnassa käytettävistä räjähdysaineista, rikastuskemikaaleista tai koneiden ja laitteiden polttoaineista. Valuma- ja suotoveden kemia riippuu metallimalmien ja ympäristön geologiasta, kiviaineksen malmipitoisuudesta sekä koosta ja muodosta, käytettävästä louhinta- ja rikastusmenetelmistä, rikastushiekan läjitystavasta ja rikastushiekka-altaan rakenteesta ja rikastushiekan pölyämisestä. Valuma- ja suotovesien kemia riippuu myös valituista puhdistustekniikoista ja –menetelmistä sekä toiminnanharjoittajan sitoutumisesta tavoitteeseen mahdollisimman vähäisistä päästöistä ympäristöön. Myös alueen ilmastolliset ja hydrologiset tekijät ja topografia vaikuttavat alueella syntyvien valuma- ja suotovesien määrään, ja siten välillisesti myös vesistökuormitukseen. (Kauppila ym. 2011)

Sadevedellä ja lähialueen vesistöllä on tärkeä osa kaivosten valumavesien ja vesipäästöjen muodostumisessa ja niiden kokonaismäärien kannalta. Lievästi hapantunut sadevesi rapauttaa mineraaleja niin louhoksissa kuin muualla kaivosalueella. Kaivosteollisuuden merkittävimmät ympäristöriskit liittyvät sulfidipitoisiin mineraaleihin eli metallin ja rikin yhdisteisiin, joita esimerkiksi sivukivet ja rikastushiekat usein sisältävät. Sulfidimineraalit rapautuvat hapekkaassa ja kosteassa ympäristössä helposti, mikä johtaa happamien, metalleja, puolimetalleja ja sulfaattia sisältävien vesien muodostumiseen. Sulfaatit eivät hajoa tai useinkaan saostu. Hapan vesi alkaa liuottaa muita ympäristössä olevia mineraaleja vapauttaen lisää metalleja. Veden happamuus riippuu rapautuvien kivien ja mineraalien happoa tuottavien ja neutraloivien aineiden määräsuhteista. Merkittävimpiä vesien happamoitumista aiheuttavia mineraaleja ovat rautasulfidimineraalit, joista liuennut ja hapettunut rauta lisää veden happamuutta. Yleinen

mineraalien hapettumista ennaltaehkäisevä keino on jätteiden peittäminen vedellä, johon happi liukenee hitaasti ja hapen diffuusio on hankalampaa kuin ilmassa. Happamat valumavedet voivat happamoittaa pintavesiä, mikä pahimmillaan voi johtaa esimerkiksi kalakuolemiin. Haitallisten vaikutusten todennäköisyys kasvaa, kun vesistöön pääsee haitta-aineita, joiden haitallisuus eliöille lisääntyy pH:n alenemisen myötä. (Kabata-Pendias & Pendias 1992, Kauppila ym. 2011)

Valumavesien puhdistuksessa hyödynnetään sekä aktiivisia että passiivisia menetelmiä ja niitä voidaan käyttää yhtä aikaa tai erikseen. Aktiivinen jäteveden puhdistus kuluttaa energiaa ja perustuu veden puhdistusta edistävän kemikaalin lisäämiseen. Yleisin Suomessa käytetty aktiivinen puhdistusmenetelmä on pH:n säätö alkalilla (esim. kalkki tai lipeä (NaOH)) veden happamuuden neutraloimiseksi, jolloin metallit ja metalloidit saostuvat jätevedestä. Neutralointi voi kuitenkin lisätä metallien, kuten arseenin, liukoisuutta. Passiivinen jäteveden puhdistus perustuu luonnossa tapahtuviin aerobisiin tai anaerobisiin kemiallisiin ja biokemiallisiin reaktioihin tai molempien yhdistelmään. Passiivinen jäteveden puhdistus on herkkä ilmasto-olosuhteiden muutoksille. Esimerkiksi runsaiden sateiden vaikutuksesta virtaama valumareiteillä voi kasvaa ja erityisesti hajakuormitusalueelta tulevat valumavedet voivat muodostaa oman valumareitin vesistöön, jolloin päästöt voivat olla suurempia ja laadultaan erilaisia käsiteltyihin valumavesiin verrattuna. Passiivisen menetelmän käyttö vaatii siten jatkuvaa veden laadun seurantaan puhdistuksen toimivuuden varmistamiseksi. (Kauppila ym. 2011, Räisänen 2003)

Varsinaisen kaivostoiminnan päätyttyäkin ympäristön kuormittuminen kaivosalueelta tulevalta pölypäästöillä ja valumavesillä jatkuu. Päästöjä ympäristöön ehkäistään ja minimoidaan jälkihoito- ja sulkemistoimilla, joihin nykyainsäädäntö velvoittaa. Pölyämistä ja rapautumista voidaan ehkäistä peittämällä ja maisemoimalla jätekasat, jolloin esimerkiksi happamien valumavesien muodostuminen vähenee. Kuivanapitoveden pumppauksen lopettaminen johtaa louhoksien täyttymiseen vedellä, jolloin ylivuodot ja vuodot louhoksen seinämien raoista ovat mahdollisia. Jälkihoitotoimenpiteistä riippuen valumavesiä voi purkautua ja suotautua louhos-ten, altaiden patorakenteiden ja jätekasojen pohjan läpi pitkäänkin kaivoksen sulkemisen jälkeen. Suoto- ja valumavedet käsitellään ennen vesistöön laskemista. Valumavesien käsittely toiminnan loppumisen jälkeen perustuu yleensä passiiviseen jäteveden puhdistukseen, joten

päästömäärät riippuvat usein kaivosten sulkemisen jälkeen alueen sadannasta ja hydrologias-ta. Vesien puhdistuksen tarkkailu on olennainen osa myös suljetun kaivoksen jälkihoitotoi-mia. (Kauppila ym. 2011, Räisänen 2003)

3 METALLIT MAAPERÄSSÄ

3.1 METALLIEN KULKEUTUMINEN

Tärkeimmät metallien kulkeutumiseen vaikuttavat tekijät ovat maaperän rakenne ja sen fy-si-kaalis-kemialliset ominaisuudet sekä vesipitoisuus maaperässä ja maan pinnalla. Metallien kulkeutumiseen vaikuttavat siten myös ilmasto-olosuhteet sadannan ja lämpötilamuutosten kautta. Metallit voivat kulkeutua hyvinkin pitkälle karkearakeisessa maalajissa ja runsaassa vesimäärässä, kun virtausnopeus on tarpeeksi suuri, jolloin reaktiot maa-aineksen kanssa jää-vät vähäisiksi. Toisaalta karkearakeinen maalaji lisää myös vertikaalista huuhtoutumista. Raekoon pienetessä metallien kontakti maa-ainekseen lisääntyy, mikä mm. lisää kompleksoi-tumista eli metallien sitoutumista ligandeihin sekä metallien pidättymistä maaperään. (Heik-kinen 2000)

Monet metallit kulkeutuvat maaperässä kahdenarvoisina ioneina tai kompleksoituneena or-gaanisiin ja epäorgaanisiin yhdisteisiin ja kiinnittyneenä kolloideihin. Fysikaalinen kulkeutu-minen tapahtuu advektiolla, diffuusiolla, dispersiolla ja haihtumalla. Advektio on fysikaali-sesta kulkeutumisesta tärkein ja siihen vaikuttaa ratkaisevasti veden määrä, veden virtausno-peus ja -suunta sekä maalaji. Diffuusio perustuu huokosten vesikyllästyneisyyteen, minkä vuoksi diffuusio on tehokasta mm. savipitoisissa maissa. (Heikkinen 2000)

Metallien kompleksoituminen epäorgaanisten ja orgaanisten yhdisteiden kanssa saattaa vä-hentää metallien liikkuvuutta lisääntyneestä haihdunnasta aiheutuvan saostumisen vuoksi. Usein kuitenkin metallien liikkuvuus paranee, sillä kompleksi ei reagoi erilaisten sorbenttien kanssa yhtä tehokkaasti kuin vapaat metalli-ionit. Kompleksien pysyvyys vaihtelee sitoutuvan metallin ja sitovan yhdisteen kemiallisten ominaisuuksien, muodostuvien sidoksien luonteen,

maaperän ominaisuuksien ja mikrobiologisen toiminnan mukaan. Esimerkiksi maaperän happamoituessa organometallikomplekseista tulee pysyvämpiä. Organometallikompleksit ja -kelaatit ovat yleensä pysyvämpiä kuin epäorgaanisten yhdisteiden ja metallien muodostamat kompleksit. Orgaanisten yhdisteiden komplekseista pysyvimpiä ovat kuparin ja sinkin muodostamat kelaatit, kun taas muut orgaaniset kompleksit ovat alttiita mikrobiologiselle hajoamiselle. Orgaanisia komplekseja muodostavat yleensä erilaiset humusaineet, kuten fulvohapot ja humiini, ja epäorgaanisia komplekseja muodostavat mm. fosfaatti-, karbonaatti-, sulfaatti-, sulfidi- ja syanidi-ionit. Yleisimpiä kolloideja ovat raudan ja mangaanin oksidit ja hydroksidit, orgaaninen aines, savimineraalit ja pii. Metallit kiinnittyvät kolloideihin adsorptiolla ja pH:n laskiessa kiinnittyminen vähenee. Kulkeutuminen kolloideihin kiinnittyneenä on tehokkainta hyvin vettä johtavassa maaperässä. (Heikkinen 2000, Kabata-Pendias & Pendias 1992)

3.2 METALLIEN BIOSAATAVUUS

Maaperän metallien ympäristöriskinarviointi perustuu usein metallien kokonaispitoisuuksiin, jotka kuvaavat yleensä huonosti niiden kertymistä eliöihin ja toksisuutta eliöille. Toksisuutta voidaan paremmin arvioida biosaatavan pitoisuuden avulla, sillä toksisuus lisääntyy biosaatavuuden kasvaessa. Tärkeimpiä metallien biosaatavuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat maaperän fysikaalis-kemialliset ominaisuudet, mutta yksittäisten ominaisuuksien merkitykset voivat olla epäselviä ja kiistanalaisia. Biosaatavuuteen vaikuttavat useat maaperän fysikaalis-kemialliset ominaisuudet, kuten pH, kationinvaihtokapasiteetti (CEC), hapetus-pelkistysolosuhteet, orgaanisen aineksen ja savimineraalien määrä, maaperän mineraalikoostumus sekä partikkelien ominaispinta-ala ja ominaisuudet. Maaperän ominaisuuksien lisäksi biosaatavuuteen vaikuttavat metallien kemiallinen esiintymismuoto ja ominaisuudet sekä eroosio ja rapautuminen (Heikkinen 2000, Reinikainen 2007, Smolders ym. 2009).

Metallien biosaatavuus liitetään yleensä niiden liukoisuuteen ja siten biosaatavuus vähenee metallien pidentyessä maaperään (ECHA 2008a, Lukkari ym. 2004, Pellinen ym. 2007). Metallien liukoinen pitoisuus voidaan määrittää useilla eri menetelmillä, mutta yleisesti hyväksyttyä standardia metallien liukoisten pitoisuuksien määrittämiseen tai tulosten tulkintaan ei ole (Pellinen ym. 2007, Smolders ym. 2009). Tyypillisesti uutot tehdään veteen, suolaliuok-

siin tai asetaattiliuoksiin. Uuttomenetelmän valintaan vaikuttaa eliölaji, jonka kannalta biosaatavuutta arvioidaan (Pellinen ym. 2007). Liukoiset pitoisuudet eivät kuitenkaan aina vastaa biosaatavaa pitoisuutta, ja siksi niitä ei voida verrata täysin keskenään (Smolders ym. 2009).

Metallit voivat pidäytyä maaperään adsorptiolla, kationinvaihdolla, kompleksinmuodostuksella, saostumalla ja keraosaostumalla. Sitoutumistehokkuus on riippuvainen muodostuvien sidoksien laadusta ja määrästä sekä maaperässä vallitsevien ominaisuuksien pysyvyydestä. Elektrostaattiset sidokset ovat heikompia verrattuna kemiallisiin sidoksiin ja siksi kationinvaihdolla sitoutuneet ionit ovat esimerkiksi kasveille biosaatavassa muodossa, mutta erilaiset saokset ja kompleksit eivät ole. Sidoksien pysyvyyteen vaikuttavat mm. pH ja hapetus-pelkistys-olosuhteet. Saostumista tapahtuu hapettavissa olosuhteissa esimerkiksi maaperän happipitoisuuden kasvaessa lisääntyneen haihdunnan myötä. Kun maaperässä vallitsevat happamat ja lievästi pelkistävät olosuhteet, alkavat metallit ja yhdisteet keraosautua eli kiinnittyä pinnoille ja rakenteeseen. Olosuhteiden muodostuessa täysin pelkistäviksi, muodostuneet sakat alkavat liueta. Happamoituminen liuottaa muodostuneita sakkoja takaisin liukoiseen muotoon. (Heikkinen 2000)

Ainesten sitoutumispyrkimys erilaisiin metalleihin vaihtelee. Orgaaninen aines sitoo tiukasti kuparia (Cu^{2+}) ja lyijyä (Pb^{2+}), kohtalaisesti kadmiumia (Cd^{2+}) ja nikkeliä (Ni^{2+}), ja heikosti sinkkiä (Zn^{2+}). Savimineraalit sitovat suhteellisen kevyesti kadmiumia ja nikkeliä ja muita raskasmetalleja heikosti. Erilaiset oksidit muodostavat raskasmetallien kanssa pysyviä sidoksia ja sitoen erityisesti lyijyä (Kabata-Pendias & Pendias 1992, Ma 1982). Monet raskasmetallit pystyvät korvaamaan muita ioneja kationinvaihtopaikoilta ja helpoiten ne syrjäyttävät alkali- ja maa-alkalimetalleja. Kun varaus on sama, korvausvoima on suurempi suuremman ionisäteen omaavalla ionilla (Heikkinen 2000). Kationinvaihtokapasiteettiin vaikuttaa maaperän pH, jonka laskiessa kationinvaihtopaikat täyttyvät suuren korvausvoiman omaavilla vetyioneilla (H^+) syrjäyttäen raskasmetalleja (Ma 1982). Kationinvaihtokapasiteetti kasvaa maaperän pH:n kasvaessa sekä orgaanisen aineksen ja savimineraalien määrän lisääntyessä (Heikkinen 2000).

Luonnon olosuhteissa merkittävä biosaatavuuteen vaikuttava tekijä on altistus aika. Mineraalien rapautuminen tapahtuu yleensä tasaisesti pitkällä aikavälillä, jolloin altistuminen ko. metallille on tasaisempaa. Altistusajan kuluessa metallien biosaatavuus voi myös vähentyä (Lukkari ym. 2006). Tutkittaessa metallien kertymistä eri eliölajeihin tutkimusmenetelmällä voi olla suuri merkitys tulokseen. Laboratoriokokeissa tutkittavat metallit lisätään kasvuympäristöön usein erilaisina helppoliukoisina suoloina, minkä vuoksi laboratorio-olosuhteissa metallien biosaatavuus voi olla suurempi kuin luonnollisissa olosuhteissa, eikä siten eri menetelmillä saadut tulokset ole välttämättä täysin verrattavissa keskenään (esim. ECB 2007 ja 2008). Laboratoriossa suhteelliset pienetkin metallipitoisuudet voivat johtaa metallin nopeaan kertymiseen eliöön ja haittavaikutusten ilmenemiseen eliössä (Lukkari ym. 2004). Toisaalta luonnossa kertyminen voi olla olosuhteista riippuen voimakkaampaa kuin laboratoriokokeissa. Jotta laboratoriokokeet vastaisivat paremmin kenttäolosuhteissa tapahtuvaa altistumista, tulisi kokeissa ottaa huomioon maaperäominaisuuksien lisäksi altistusajan vaikutus metallien liukoisuuteen.

4 TARKASTELTAVAT METALLIT MAAPERÄSSÄ

4.1 KADMIUM

Kadmium (Cd) on sini-valkoinen ja pehmeä raskasmetalli, jonka järjestysluku on 48 (ECB 2007). Kadmium esiintyy luonnossa hapetusluvulla + II. Suomessa maaperän kadmiumpitoisuus on yleensä hyvin pieni (<1 mg/kg dw), mutta kadmiumia voi esiintyä poikkeuksellisen suurina luontaisina pitoisuuksina turve- ja savimaissa. Rikkiin helposti sitoutuvana kadmiumia esiintyy erityisesti sulfidimalmeissa sekä lyijy- ja sinkkimalmien yhteydessä muiden mineraalien hiloissa (Heikkinen 2000, Reinikainen 2007). Suomessa kadmiumin taustapitoisuus humuksessa on 0,32 mg/kg dw (Salminen ym. 2003). Kemiallisilta ominaisuuksiltaan kadmium muistuttaa sinkkiä (Heikkinen 2000). Kadmiumia saadaan sivutuotteena sinkin valmistusprosessissa ja pyrometallurgisissa rikastusprosesseissa. Kadmiumia käytetään pääasiassa Ni-Cd -akuissa sekä vähäisin määrin mm. väriaineissa, galvanoinnissa, metalliseoksissa ja stabilointiaineissa. Yleisimpiä ihmisperäisiä kadmiumin lähteitä ovat fosforilannoitteet, raudan ja teräksen valmistus, öljyn poltto sekä kaivosteollisuuden sivukivet ja rikastushiekat (ECB 2007, Heikkinen 2000).

Kadmium kulkeutuu maaperässä suhteellisen helposti varsinkin maaperän profiilia alaspäin (Alloway 1995, Reinikainen 2007). Kulkeutumista ja liikkuvuutta lisäävät maaperän pieni hapetus-pelkistyspotentiaali, happamuus (pH 4,5 – 5,5), kompleksoituminen erilaisten suolainien kanssa, muiden kahdenarvoisten ionien (mm. Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ja Pb^{2+}) läsnäolo sekä orgaanisen aineksen, savimineraalien ja saostumien, kuten rautaoksidien, vähäisyys (Alloway 1995, Kabata-Pendias & Pendias 1992, Reinikainen 2007). Kadmiumin biosaatavuutta vähentää varsinkin orgaaninen aines, mutta tutkimustulokset kadmiumin biosaatavuuteen vaikuttavista tekijöistä ovat kuitenkin edelleen hyvin ristiriitaisia (ECB 2007, Morgan & Morgan 1988).

Kadmiumilla ei ole mitään tunnettua tehtävää biologisissa prosesseissa. Kadmium on mutaageninen ja karsinogeeninen alkuaine, joka rikastuu ravintoketjussa. Kadmiumaltistuminen tapahtuu yleensä ravinnon kautta ja haitalliset vaikutukset ravintoketjussa ovat mahdollisia pienilläkin ympäristön pitoisuuksilla (ECB 2007, Reinikainen 2007). Kadmium kertyy erityisesti munuaisiin ja maksaan (Ma 1987). Monet eliöt ehkäisevät toksisia vaikutuksia sitomalla kadmiumia metallotioneiniiniin, joka on metalleja sitova proteiini (Klaassen ym. 1999). Kadmium on toksisempi linnuille ja piennisäkkäille kuin kasveille ja maaperäeliöille, koska haitallisia vaikutuksia voi esiintyä herkimmissä nisäkkäissä ja linnuissa maaperäeliöihin verrattuna jopa kaksi kertaluokkaa pienemmissä ympäristön pitoisuuksissa (ARCHE 2008, ECB 2007, Reinikainen 2007).

4.2 KUPARI

Kupari (Cu) on punainen, pehmeä ja taipuisa metalli, jonka järjestysluku on 29. Kuparia esiintyy maaperässä yleisemmin hapetusasteella + II, mutta kuparia esiintyy luonnossa myös hapetusasteilla +I ja +0 (Heikkinen 2000). Suomen maaperässä kuparin luontainen taustapitoisuus on n. 20 mg/kg kp (Reinikainen 2007) ja humuksessa 7,9 mg/kg kp (Salminen ym. 2003). Kupari muodostaa helposti yhdisteitä rikin kanssa ja siksi kuparia esiintyy pääasiassa sulfidimineraaleissa (ECHA 2008b, Heikkinen 2000). Kupari johtaa hyvin sähköä ja lämpöä sekä kestää korroosiota, minkä vuoksi sitä käytetään erilaisissa johdoissa ja teollisuuden me-

talliseoksissa. Kuparia käytetään myös mm. hyönteismyrkyissä, lannoitteissa, puutavaran kyllästysaineissa sekä väripigmenteissä (ECHA 2008b, Kabata-Pendias & Pendias 1992, Reinikainen 2007).

Kuparin liikkuvuutta maaperässä lisäävät happamuus ja kuparia sitovien aineiden vähäisyys. Kupari sitoutuu savimineraaleihin, mangaanin, raudan ja alumiinin oksideihin sekä happamisakin olosuhteissa erityisen tehokkaasti orgaaniseen ainekseen. Kuparin liikkuvuus on vähäistä suhteessa muihin raskasmetalleihin (ECHA 2008b, Heikkinen 2000, Kabata-Pendias & Pendias 1992, Lukkari ym. 2004, Ma 1982, Reinikainen 2007). Kuparin liukoisuus on parhaimmillaan pH:n ollessa <4. Hapettavissa olosuhteissa kupari voi pysyä liukoisessa muodossa laajallakin pH-alueella kompleksoituneena epäorgaanisten ja orgaanisten yhdisteiden kanssa, mutta liikkuvuus vähenee pelkistävien olosuhteiden lisääntyessä (Rose ym. 1979). Yleensä kupari muodostaa maavedessä orgaanisia kelaatteja, mutta myös liukenemattomat kompleksit ovat mahdollisia (ECHA 2008b, Kabata-Pendias & Pendias 1992). Savimineraaleissa kahdenarvoinen kupari voi korvata mm. sinkkiä ja nikkeliä (Rose ym. 1979). Kallioperästä tai mineraaleista rapautunut kupari ei ole yhtä liukoisessa muodossa kuin ihmisen toiminnasta peräisin oleva kupari (Kabata-Pendias & Pendias 1992, Reinikainen 2007), mikä korostaa ihmistoiminnan merkitystä ympäristön hättävien vaikutusten aiheuttajana.

Kupari on elämän kannalta välttämätön hivenaine, jota tarvitaan lukuisissa fysiologisissa prosesseissa. Liian pienet annokset voivat johtaa puutostiloihin, mutta suurina määrinä kupari on myrkyllinen (ECHA 2008, Kabata-Pendias & Pendias 1992). Kupari on erityisen myrkyllistä vesieläimille (Reinikainen 2007). Suuri kuparipitoisuus voi aiheuttaa kasveille mm. kloroosia ja juurten epämuodostumia, alentaa lierojen painoa ja pakkasen sietokykyä (Bindesbol ym. 2005, Kabata-Pendias & Pendias 1992, Lukkari ym. 2004). Kuparin myrkyllisyys perustuu kupari-ionien reaktiivisuuteen, parempaan kilpailukykyyn muihin eliöille tärkeisiin hivenaineisiin (esim. Fe ja Zn) nähden sekä esim. kadmiumin, nikkelin ja sinkin haitallisten vaikutusten lisäämiseen (ECHA 2008b, Kabata-Pendias & Pendias 1992, Lukkari ym. 2005). Useat eliölajit pystyvät säätelemään sisäistä kuparipitoisuuttaan ja säilyttämään sen optimaalisella tasolla ympäristön pitoisuudesta riippumatta. Kuparin voi sitoutua ja kertyä eliöihin ei-biosaatavassa muodossa, mutta kuparin ei kuitenkaan katsota rikastuvan ravintoketjussa homeostaattisen säätelyn vuoksi (ECHA 2008b).

4.3 LYIJY

Lyijyn (Pb) järjestysluku on 82 ja sen hapettumisasteita ovat +II ja +IV, joista +II on yleisempi (Kabata-Pendias & Pendias 1992). Suomen kallio- ja maaperässä lyijyä esiintyy karbonaatti- ja sulfidimineraaleina sekä sitoutuneena silikaattimineraaleihin (Reinikainen 2007). Lyijyä voi esiintyä suurehkoina pitoisuuksina esimerkiksi sedimenttisyntyisessä mustaliuskeessa (Heikkinen 2000). Suomen luontainen taustapitoisuus maaperässä on 5 mg/kg kp (Reinikainen 2007) ja humuksessa 30 mg/kg kp (Salminen ym. 2003). Geokemiallisilta ominaisuuksiltaan lyijy muistuttaa maa-alkalimetalleja (Kabata-Pendias & Pendias 1992). Lyijyä on käytetty mm. ammuksissa, autojen akuissa, elektroniikkateollisuudessa ja säteilysuojissa. Yleisiä ihmisperäisiä lyijyn lähteitä ilmakehään ovat energiantuotannon polttoprosessit ja liikenteen päästöt, koska lyijyä käytetään myös bensiinin lisäaineena (Kabata-Pendias & Pendias 1992, Reinikainen 2007).

Lyijy on maaperässä niukkaliukoinen muihin siirtymämetalleihin nähden (Heikkinen 2000). Lyijyn liukoisuutta lisäävät maaperän pH:n lasku alle 6,5 ja hapettavat olosuhteet (Rose ym. 1979). Liikkuvuutta parantaa kompleksoituminen liukoisiin yhdisteisiin (Reinikainen 2007). Lyijyn kulkeutuvuus on yleensä heikkoa, koska se sitoutuu hyvin voimakkaasti orgaaniseen ja saviainekseen (Heikkinen 2000, Kabata-Pendias & Pendias 1992). Siten ihmisperäisten lähteiden lähellä lyijypitoisuudet ovat suurimmillaan maaperän pintakerroksissa (Lukkari ym. 2004, Reinikainen 2007). Lyijyn biosaataavuuden lisääntymiseen maaperästä on liitetty mm. alhainen pH ja korkea kalsiumpitoisuus (Morgan & Morgan 1988).

Kasveille lyijy on hivenaine, joka stimuloi kasvua. Muut eliöt eivät tiedettävästi tarvitse lyijyä ja niille lyijy voi olla myrkyllinen etenkin ionisessa muodossa ja orgaanissa yhdisteissä. Lyijylle altistutaan pääasiassa ravinnon kautta tai lyijypitoista pölyä hengittämällä (Kabata-Pendias & Pendias 1992), ja lyijy rikastuu ravintoketjussa (ECHA 2008c). Lyijy voi vähentää lierojen kasvua (Lukkari ym. 2004, Terhivuo ym. 1994). Linnuilla ja nisäkkäillä suurin osa lyijystä kertyy vereen, pehmeisiin kudoksiin (munuaiset, maksa ja aivot), hampaisiin ja luihin vaikeuttaen punasolujen muodostumista, solujen sisäisiä reaktioita sekä vaurioittaen kes-

kushermostoa (ECHA 2008c, Heikkinen 2000, Ma 1987). Pieniä määriä lyijyä voi poistua elimistöstä virtsan ja ulosteiden mukana (ECHA 2008c).

4.4 NIKKELI

Nikkeliä (Ni) on Suomen luonnossa hyvin yleinen siirtymämetalli, jonka järjestysluku on 28 ja sen hapetusasteita ovat +I, +II ja + III. Nikkeli sitoutuu voimakkaasti rikkiin ja rautaan, joten esiintyminen niiden kanssa on yleistä (Heikkinen 2000, Reinikainen 2007). Suomen luontainen nikkelin taustapitoisuus maaperässä on 17 mg/kg kp (Reinikainen 2007) ja humuksessa 4,6 mg/kg kp (Salminen ym. 2003). Nikkeliä käytetään mm. ruostumattoman teräksen ja metalliseosten valmistuksessa, metallien galvanoinnissa ja paristoissa (Reinikainen 2007). Ihmistoiminnan seurauksena nikkeliä päätyy maaperään mm. fosforilannoitteista, jätevesistä, kaivos- ja metalliteollisuuden sekä energiantuotannon tuhkista ja kuonista, liikenteestä ja ilmalaskeumana kivihiilen poltosta (ECB 2008, Reinikainen 2007).

Nikkelin liukoisuutta ja liikkuvuutta säätelevät maaperän pH, orgaanisen aineksen ja alumiinipitoisten savimineraalien määrä sekä kilpailevien kationien läsnäolo (Heikkinen 2000, Reinikainen 2007). Liukoisuus on suurimmillaan hapekkaassa maaperässä, jonka pH on alle 4. Liukoisessa muodossa nikkeli esiintyy yleensä kahdenarvoisena ionina ja harvemmin kompleksoituneena epäorgaanisiin suoloihin tai humus- ja fulvohappoligandeihin (ECB 2008, Reinikainen 2007). Nikkeli sitoutuu humukseen jopa tiukemmin kuin Pb tai Zn, mutta saviin nikkeli sitoutuu heikommin kuin muut siirtymämetallit. Kun maaperän pH nousee yli 6,5 ja pelkistävät olosuhteet lisääntyvät, nikkeliä alkaa saostua sulfideina ja kersaostua mm. rautaoksidien kanssa (Heikkinen 2000, Rose ym. 1979). Nikkelin biosaatavuuteen liitetään erityisesti maaperän pH ja CEC (DeForest ym. 2011, Smolders ym. 2009).

Monille kasveille ja eläimille nikkeli on tärkeä hivenaine normaalin aineenvaihdunnan, entsyymitoiminnan ja kasvun kannalta (ECB 2008, Heikkinen 2000, Outridge & Scheuhammer 1993). Nikkeli on kuitenkin erilaisina yhdisteinä myrkyllinen ja karsinogeeninen (Outridge & Scheuhammer 1993, Reinikainen 2007). Nisäkkäillä ja kasveilla krooninen altistuminen kor-

keille nikkelpitoisuuksille aiheuttaa kasvuhäiriöitä sekä lisääntymishäiriöitä nisäkkäillä (Outridge & Scheuhammer 1993, Rose ym. 1979). Monet eliöt pystyvät säätelemään sisäistä nikkelpitoisuuttaan, minkä vuoksi kertyminen eliöihin on vähäistä. Nikkelin rikastuminen ravintoketjussa on epätodennäköistä, mutta ensimmäisten asteen kuluttajien altistuminen korkeille nikkelpitoisuuksille on mahdollista (ECB 2008). Nikkeliä kertyy enemmän lintuihin kuin nisäkkäisiin ja molemmilla nikkeli kertyy pääasiassa luustoon (Outridge & Scheuhammer 1993).

4.5 SINKKI

Sinkki (Zn) on luonnossa yleinen siirtymämetalli, jonka järjestysluku on 30 ja esiintyy hapetusasteella +II. Kemiallisilta ominaisuuksiltaan sinkki muistuttaa kadmiumia (Heikkinen 2000). Sinkkiä esiintyy runsaasti sulfidipitoisen kallioperän alueella (esim. mustaliuske), sulfidisavimaissa ja sulfidipitoisissa turvesoissa mm. sulfidimineraaleina ja silikaattimineraalien kidehilaan sitoutuneena (Reinikainen 2007), minkä vuoksi sinkin luontainen taustapitoisuus on yleensä korkea (Suomessa 31 mg/kg kp) (ECB 2010, Heikkinen 2000, Smolders ym. 2009). Sinkin humuksen taustapitoisuus Suomessa on 40,5 mg/kg kp (Salminen ym. 2003). Sinkkiä käytetään pääasiassa galvanoinnissa ja teräksen valmistuksessa sekä lukuisissa käyttötarkoituksissa messinkiseoksissa (ECB 2010, Reinikainen 2007).

Maaperässä sinkki esiintyy kahdenarvoisena ionina tai epäorgaanisina ja orgaanisina komplekseina, joista monet ovat liukoisia ja helposti liikkuvia (Heikkinen 2000). Liukoisuutta ja liikkuvuutta lisäävät matala pH (<5), hapettavat olosuhteet ja alumiinin liukoisuuden kasvu (Reinikainen 2007, Rose ym. 1979). Muihin metalleihin nähden sinkki on herkästi liikkuva. Sinkki sitoutuu tehokkaasti orgaaniseen ainekseen ja saviainekseen sekä hieman heikommin erilaisiin oksidisaostumiin (Kabata-Pendias & Pendias 1992, Lukkari ym. 2004, Reinikainen 2007, Rose ym. 1979). Ihmistoiminnasta peräisin oleva sinkki on luontaiseen esiintymään verrattuna yleensä helpommin biosaatavilla ja liukoisemmassa muodossa (Kabata-Pendias & Pendias 1992, Reinikainen 2007).

Sinkki on hyvin tarpeellinen hivenaine. Kasvit tarvitsevat sinkkiä entsyymitoimintoihin, proteiinisynteesiin sekä vastustuskyvyn ylläpitämiseen (Kabata-Pendias & Pendias 1992). Lierot, erityisesti peltolierot, tarvitsevat sinkkiä mennessään lepotilaan, jolla ne suojautuvat epäsuotuisia ympäristön olosuhteita vastaan hidastamalla elintoimintojaan (Edwards & Bohlen 1996, Morgan & Morgan 1999). Suurina määrinä ja tiettyinä yhdisteinä sinkki on eliöille haitallinen ja ihmisille jopa karsinogeeninen (Heikkinen 2000). Sinkki on kuitenkin vähemmän haitallinen kuin esimerkiksi lyijy tai kadmium (Kabata-Pendias & Pendias 1992). Sinkki ei rikastu ravintoketjussa (ECB 2010). Sinkki voi vähentää kasvien ja lierojen kasvua, aiheuttaa kasveille kloroosia ja vähentää ravinteiden ottoa sekä estää lierojen lisääntymisen (Kabata-Pendias & Pendias 1992, Lukkari ym. 2004, Lukkari ym. 2005).

5 MAAYMPÄRISTÖN EKOLOGINEN RISKINARVIOINTI

5.1 EKOLOGINEN RISKINARVIOINTI

Ekologinen riskinarviointi on haasteellinen ja monimuotoinen prosessi, jossa selvitetään ympäristössä olevan stressitekijän haittavaikutusten suuruutta ja todennäköisyyttä sekä ajallisesti ja alueellisesti. Ekologinen riskinarviointi voidaan tehdä esimerkiksi osana ympäristövaikutusten arviointia (YVAL 468/1994). Termillä riski kuvataan haittaa eli eliön kannalta negatiivista tapahtumaa sekä haitan ilmenemisen todennäköisyyttä. Ekologinen riski voi ilmetä eri tasoilla: solu, eliö, populaatio, yhteisö ja ekosysteemi. Yksittäisten eliöiden tai lajien sijaan riskitarkastelussa keskitytään yleensä laajoihin kokonaisuuksiin, kuten yhteisöihin ja ekosysteemien toimivuuteen. Toisaalta yksittäisen, ekologisten arvojen kannalta tärkeän ja suurimman riskin omaavan lajin suojeleminen suojelee koko ekosysteemiä ja sen toimintoja. (ECB 2003, Kauppila ym. 2011, Pellinen ym. 2007)

Ekologisessa riskinarviointimenettelyssä eliöiden altistumista haitta-aineille ja altistumisesta johtuvia mahdollisia vaikutuksia voidaan mitata ekotoksikologisilla kokeilla tai arvioida jo olemassa olevalla ekotoksikologisella aineistolla. Lisäksi voidaan arvioida jo aiheutuneita vaikutuksia pilaantuneella alueella ekologisten kartoitusten ja biologisten tutkimuksen avulla. Tarkasteltavia ekologisia vasteita ovat mm. yksilön ja populaation koko, lisääntyminen sekä

lajien määrä ja koostumus. Kuitenkin monien eliöiden, erityisesti maaperäeliöiden, fysiologisista vasteista erilaisille haitta-aineille on usein puutteellisesti tietoa. Verrattuna ihmisiin, jotkut eliöt voivat olla huomattavasti herkempiä ympäristön haitta-aineille ja altistuvat yleensä enemmän useiden eri altistumisreittien kautta ja eliöiden pienemmän koon vuoksi. Eliöt, joilla on lyhyempi elinkaari ja jotka kykenevät välttämään pilaantuneita alueita ympäristössä, altistuvat vähemmän. Joskus sopeutuminen ympäristön korkeisiin pitoisuuksiin on ainoa vaihtoehto haitallisten vaikutusten välttämiseksi. Vaikka yksittäinen haitta-aine ei olisi eliölle haitallinen, merkittävä riski haittavaikutusten ilmenemiselle saattaa muodostua yhteisvaikutuksesta muiden haitta-aineiden kanssa. Summavaikutuksen arviointi haitta-aineiden osalta voi olla tarpeellinen, mutta muiden stressitekijöiden, kuten kuivuuden, huomioon ottaminen summavaikutuksen arvioinnissa on usein mahdotonta. (ECHA 2008a, Kauppila ym. 2011, Pellinen ym. 2007)

5.2 METALLIEN ALTISTUMISEN ARVIOINTI

5.2.1 Seulontavaiheen riskinarviointi

Maaympäristön riskinarvioinnin lähtökohtana on maaperän pilaantuneisuuden arviointi, jonka avulla määritellään kohdekohtaisen riskinarvioinnin tarve ja sen perusteellisuus (Pellinen ym. 2007). Maaperän pilaantuneisuutta arvioidaan vertaamalla maaperän metallipitoisuuksia Valtioneuvoston (Vna) asetuksessa 214/2007 asetettuihin ekologisista perusteista määritettyihin kynnysarvoon sekä alempaan ja ylempään ohjearvoon (Reinikainen 2007). Ohje- ja viitearvot ovat perustana tarkennetulle kohdekohtaiselle riskinarvioinnille, johon tulee aina ryhtyä jo pelkästään kynnysarvon perusteella, mikäli metallit voivat kulkeutua ja aiheuttaa vaikutuksia pilaavan toiminnan alueen ulkopuolella (YO 2/2007). Perusteellisen riskinarvioinnin tarpeeseen voivat vaikuttaa myös muun muassa aikaisemmat tutkimukset alueen metallipitoisuuksista, alueen käyttöhistoria ja tulevat maankäytön muutokset sekä alueen laajuus, eliöstön monimuotoisuus ja häiriintymisherkkyys (Pellinen ym. 2007).

Kynnys- ja ohjearvot perustuvat riskinarvioon, jossa on ekologiseen toksisuusaineistoon perustuen laskennallisesti tarkasteltu teoreettista altistumista metallille määritellyissä standardiolosuhteissa sekä arvioitu mahdollisia haittavaikutuksia eri eliöissä. Kynnysarvo on pitoisuus-

taso, jossa maa-aineksessa olevan metallin aiheuttama ympäristöriski on häviävän pieni riippumatta alueen sijainnista tai maan käyttötarkoituksesta, eikä siten riskiä pitäisi aiheutua kynnysarvon alittavilla pitoisuuksilla. Jos metallin luontainen taustapitoisuus ylittää kynnysarvon, voidaan arviointikynnyksenä pitää taustapitoisuutta (Reinikainen 2007). Kynnysarvon ja taustapitoisuuden ylittyessä tarkastellaan ns. hyväksytyin riskin rajaa eli mitattuja ympäristön pitoisuuksia verrataan Vna 214/2007 asetuksen alempaan tai ylempään ohjearvoon alueen maankäytöstä riippuen (YO 2/2007). Alemmaa ohjearvoa käytetään mm. asutusalueiden pilaantuneisuuden arvioinnissa ja ylempi ohjearvo on tarkoitettu teollisuus-, varasto- ja liikennealueille tai muille vastaaville alueille. Kynnys- ja ohjearvojen taustalla ovat viitearvot suurin vaikutukseton pitoisuus (SVP) ja suurin hyväksyttävä pitoisuus (SHP), mutta niiden määrittämisessä on huomioitu myös metallien ominaisuudet maaperässä, käytettyjen lähteiden epävarmuudet ja viitearvojen laskentaperiaatteet sekä asiantuntijoiden keskusteluun perustuva päätösanalyysi (Reinikainen 2007).

Viitearvojen SVP ja SHP määrittäminen perustuu ekologisista pitkäaikaistesteistä saatuihin metallipitoisuuksiin, joissa vaikutuksia ei ole todettu (No-observed Effect Concentration, NOEC) sekä lyhytaikaisista toksisuustesteistä saatuihin metallipitoisuuksiin, jotka tappavat 50% tutkimuseliöistä (Lethal (effect) concentration 50%, L(E)C50). Koska viitearvojen määrittäminen tulisi perustua pitkäaikaisvaikutuksiin, L(E)C50 -pitoisuudet on muunnettu vastaamaan pitkäaikaistesteistä saatuja tuloksia jakamalla ne arviointikertoimilla. Arviointikertoimien käyttö ja suuruus määräytyy arvioinnin epävarmuustekijöiden, kuten toksisuustestien tulosten määrän ja keston mukaan. Esimerkiksi maaperän nikkelin viitearvojen laskennassa on hyödynnetty arviointikertoimiin perustuvaa laskentatapaa. (ECB 2003, Reinikainen 2007)

Jos metallista on riittävästi toksisuustietoa, toksisuustestien tuloksille on tehty logaritmi-muunnos ja arvot asetettu kumulatiiviselle normaalijakaumalle, jota kutsutaan yleisesti lajien herkkyysjakaumaksi (Species Sensitivity Distribution, SSD). Herkkyysjakauman 5%:n fraktiilia kutsutaan HC5_{NOEC}-arvoksi (HC = Hazardous Concentration) ja se on pitoisuus, joka on maaperän eliölajeista ja prosesseista 5%:lle haitallinen ja 95%:lle turvallinen. Herkkyysjakauman 50% fraktiilia kutsutaan HC50_{NOEC}-arvoksi ja on 95%:n todennäköisyydellä 50%:lle maaperän eliölajeista ja prosesseista turvallinen. SVP ja SHP ovat vastaavasti HC5- ja HC50-arvoille määritettyjen luottamusvälien (90%) mediaaneja. Viitearvoissa sekä kynnys- ja oh-

jearvoissa tarkastellaan ns. lisättyä riskiä eli pitoisuuksia, jotka voidaan lisätä maaperän luontaisiin metallin taustapitoisuuksiin kyseisten vaikutustasojen (HC5 ja HC50) määrittämiseksi. (Reinikainen 2007)

5.2.2 Tarkennettu kohdekohtainen riskinarviointi

Tarkennetun kohdekohtaisen riskinarvioinnin tarkoituksena on täsmentää seulontavaiheen riskinarvioinnin kuvausta maaperän pilaantuneisuusasteesta ja keskittyä riskien kannalta oleellisiin haitta-aineisiin, kulkeutumisreitteihin ja altistumistilanteisiin (YO 2/2007). Keskeistä on määrittää aineen pitoisuus, jossa eliöille ei aiheudu haitallisia vaikutuksia 95%:n todennäköisyydellä (Predicted No-Effect Concentration, PNEC). Ihanteellinen tilanne olisi, jos altistusmittaukset voitaisiin suorittaa itse omalla tutkimusaineistolla. Resurssit kuitenkin harvoin riittävät ekotoksikologisiin tutkimuksiin. Tällöin ohjeistetaan käytettäväksi validoitua yleistä PNEC-arvoa, mikäli sellainen on olemassa kyseiselle haitta-aineelle (ECHA 2008a).

Yleinen PNEC-arvo maaekosysteemeille voidaan johtaa käyttämällä arviointikertoimia tai tilastollista laskentatapaa. Tilastollista laskentatapaa varten tarvitaan vähintään kymmenen, mutta mielellään yli 15 ekotoksisuustutkimusta, joissa on edustettuna vähintään kahdeksan taksonomista ryhmää (ECB 2003). Tilastollinen laskentatapa on samankaltainen kuin viitearvojen laskennassa: aineisto sovitetaan SSD:lle ja valitaan pienin pitoisuus, josta voi aiheutua haittavaikutuksia 5%:lle lajeista (HC5). Lisäksi HC5 kerrotaan sen luottamusrajalla (50%) ja jaetaan arviointikertoimella (1 – 5) tapauskohtaiseen harkintaan perustuen (ECB 2003, Reinikainen 2007, Smolders ym. 2009).

Toksisuustesteissä metallien biosaatavuutta ei ole yleensä huomioitu, vaan eliöt altistetaan hyvin liukoisille metalliyhdisteille (ECHA 2008a). Usein testeissä käytetty standardimaa poikkeaa pilaantuneen maaperän fysikaalis-kemiallisista ominaisuuksista (Pellinen ym. 2007), jotka vaikuttavat metallien biosaatavuuteen ja mahdolliseen haitallisuuteen eliöstölle. Yleinen PNEC-arvo tulisi korjata tarkasteltavan kohteen maaperän kationinvaihtokapasiteetilla, orgaanisen aineksen pitoisuudella, pH:lla ja saviaineksen pitoisuudella, jotta testeissä käytetty

maa vastaisi paikallisia olosuhteita paremmin. Biosaatavuustarkastelussa tulisi huomioida myös ajan vaikutus metallien esiintymismuotoon. Biosaatavuuskorjaukset ovat mahdollisia ainoastaan metalleille, joiden biosaatavuudesta on runsaasti tutkimusaineistoa.

Maaperän PNEC-arvojen laskentaan on kehitetty EU-riskinarviointiraportteihin perustuva ”Soil PNEC”-laskentamalli, joka laskee kohdekohtaiset haitattomat pitoisuustasot kuparille, nikkelle ja sinkille huomioiden kasvit, maaperäeläimet ja mikrobiologiset prosessit (ARCHE Consulting Ltd, Belgia, <http://www.arche-consulting.be>). Biosaatavuuskorjaus ei ole vielä mahdollinen kadmiumille ja lyijylle puutteellisten ja ristiriitaisten tutkimusaineistojen vuoksi, joten niiden osalta laskentamalli esittää ainoastaan yleiset PNEC-arvot. Laskentamalli käyttää metallien kokonaispitoisuuksia, koska niihin perustuvat myös ekotoksikologiset testit. Ilman biosaatavuuskorjauksia tarkastelussa on pahin mahdollinen tilanne altistumisesta (”worst-case-scenario”) (ECHA 2008a).

Metallien aiheuttamaa ympäristöriskiä kuvataan riskilukujen (Risk Characterization Ratio, RCR (EU) tai vaarasuhde Hazard Quotient, HQ (US EPA)) avulla, koska riskin klassisen määritelmän mukaista todennäköisyyskomponenttia on yleensä mahdoton huomioida (Pellinen ym. 2007). Riskiluku on maaperän kokonaismetallipitoisuuden (altistuminen 90%:n todennäköisyydellä) (Predicted Environmental Concentration, PEC) ja eliöille haitattoman pitoisuustason (PNEC) suhde. Luonnollisen metallipitoisuuden ei katsota olevan maaperäeliöstölle haitallinen, minkä vuoksi riskinarviointi ja -hallinta kohdistetaan ihmistoiminnasta peräisin oleviin metallipitoisuuksiin vähentämällä kokonaispitoisuudesta taustapitoisuus (ns. lisätyn pitoisuuden periaate). Yleisesti hyväksytty riskiraja ekologisessa riskinarvioinnissa on yksi ($RCR = 1$) (ECB 2003). Ympäristöriskiä voidaan arvioida myös muuttujalla *Potentially Affected Fraction* (PAF%), joka kuvaa NOEC-arvon ylittävää lajiosuutta (%) vallitsevissa ympäristön pitoisuuksissa. Lajiosuus saadaan laskennallisesti lajiherkkyysjakaumasta (SSD). Hyväksyttävä riskiraja on tällöin 5% eli HC5-arvo. Riskilukujen ja PAF%-lajiosuuden avulla voidaan esimerkiksi tunnistaa mahdollisten jatkotoimenpiteiden tarve päästöjen vähentämiseksi.

5.2.3 Välillisen altistumisen riskinarviointi

Tarkennettua kohdekohtaista riskinarviointia voidaan jatkaa ravinnon kautta tapahtuvan välillisen altistumisen eli sekundaarisen haitallisuuden riskinarvioinnilla. Arviointia varten kartoitetaan kaikki olennaiset ravinnon kautta tapahtuvat altistumisreitit maaekosysteemin ravintoketjussa. Olennaisen altistumisreitin lisäksi tulisi tarkasteltavien ravintokasvien tai –eläinten valinnassa huomioida lajien yleisyys ja metallien kertyvyys kyseisiin eliöihin. Suositeltavaa on käyttää kasveja tai eläimiä, joiden altistuminen metalleille on runsasta ja joihin metallit kertyvät, jolloin päädyttäisiin järkevään ja tarpeeksi konservatiiviseen arvioon altistumisesta (ECHA 2008a). Riskinarviointiohjeessa suositeltu aineiden siirtymistä kuvaava altistumisreitti maaympäristön ravintoketjussa on maa → liero → päästäinen/lintu (ECB 2003).

Välillisen altistumisen riskinarvioinnissa keskitytään usein ainoastaan toisen asteen kuluttajiin eli muita eläimiä syöviin eläimiin. Haitaton pitoisuustaso ($PNEC_{oraali}$) kuvaa ravinnon haitta-ainepitoisuutta, jossa tai jonka alapuolella ei oleteta olevan haittavaikutuksia linnuilla tai nisäkkäillä. $PNEC_{oraali}$ on suositeltavaa määrittää kahdessa osassa. Ensimmäiseksi haitaton pitoisuustaso määritetään kuten yleinen $PNEC$ -arvo käyttäen tarvittaessa arviointikertoimia. Mikäli näin määritetty $PNEC_{oraali}$ antaa hyvin korkean riskisuhteen, otetaan laskennassa huomioon myös lajille tyypillinen päivittäinen ravinnonkulutus elopainoa (g) kohden (ECHA 2008a). Käytännössä $PNEC_{oraali}$ määritetään villieläimille laboratorioeläinten avulla ja ilmaistaan pitoisuutena eliön ravinnossa (esim. mg/kg ravintoa). Koska tietoa villieläinten kudosten ja elimien metallipitoisuuksista on erittäin harvoin saatavilla, välillisen altistumisen riskitarkastelu (RCR) suoritetaan arvioimalla ravinnon metallipitoisuus (PEC_{oraali}) ja vertaamalla tätä laboratorioeläimillä määritettyihin haitattomiin metallipitoisuuksiin (ECB 2003).

Lintujen ja nisäkkäiden toksikologisissa testeissä $PNEC_{oraali}$ on usein määritetty liukoisilla metalliyhdisteillä, kuten metallisuoloilla. Liukoisten metalliyhdisteiden käyttö johtaa yleensä liioiteltuun arvioon metallin biosaatavasta pitoisuudesta ravinnossa. Maaekosysteemin ravintoketjussa metallit ovat aina jossain määrin sitoutuneet biologiseen ainekseen ja maa-ainekseen, jolloin niiden biosaatavuus vähenee. Siitä syystä on kehitetty biosaatavuutta kuvaava suhteellinen absorptiokerroin (Relative Absorption Factor, RAF) korjaamaan ravinnon metallipitoisuuden arviota (PEC_{oraali}). (ECHA 2008a, DeForest ym. 2011)

Kun mitattua aineistoa ravinnon metallipitoisuudesta ei ole, voidaan laskennassa apuna käyttää biokertyvyyskertoimia (Bioaccumulation Factor, BAF). Biokertyvyyskerroin on ravintokasvin tai –eläimen haitta-ainepitoisuuden suhde ympäristön haitta-ainepitoisuuteen (Pellinen ym. 2007). Jos suhde ylittää arvon yksi, haitta-aine kertyy eliöön. Biokertyvyyskertoimia on määritetty useille metalleille, mutta ne vaihtelevat mm. maaperän ja biosaatavan pitoisuuden sekä tarkasteltavan eliön mukaan. Niinpä biokertyvyyskertoimia on syytä soveltaa varoen (ECHA 2008a, ECB 2008). Metallit harvoin rikastuvat ravintoketjussa, mutta kertymistä ylemmillä kuluttajilla voidaan tarkastella ns. rikastumiskertoimen (Biomagnification Factor, BMF) avulla. Rikastumiskerroin kuvaa eliön kudosten ja elinten haitta-ainepitoisuutta suhteessa ravinnon haitta-ainepitoisuuteen. Rikastumiskertoimen ylittäessä yhden, haitta-aine kertyy ravintoketjussa. Rikastumiskerroin saattaa käyttäytyä maaperän metallipitoisuuteen nähden samoin kuin biokertyvyyskerroin (Ma 1987, Veltman ym. 2008).

5.3 LIEROT MONITOROINTIAINEISTONA ALTISTUMISEN ARVIOINNISSA

Lieroja (*Lumbricidae*) esiintyy Suomessa jokaisella viidellä ilmastovyöhykkeellä erilaisissa maaperätyypeissä. Eniten lieroja ja lierolajeja esiintyy lehtipuuvaltaisissa metsissä (Terhivuo ja Valovirta 1978). Suomessa esiintyy erilaisten arvioiden mukaan yli 10 lierolajia, joista yleisimpiä luonnonvaraisia lajeja ovat metsäliero (*Dendrobaena octaedra*), multaliero (*Allobophora rosea*), kasteliero (*Lumbricus terrestris*), onkiliero (*Lumbricus rubellus*) ja peltoliero (*Aporrectodea caliginosa*). Peltolierosta esiintyy myös muotoa *Aporrectodea tuberculata*. Peltolierojen eri muodot voidaan erottaa toisistaan vain DNA-analyysin avulla (Pérez-Losada ym. 2009) ja siksi on kiistanalaista onko *A. tuberculata* jopa oma lajinsa. Tässä tutkimuksessa viitataan *A. caliginosalla* peltolieroon yleisesti, koska eri peltolieromuotojen tunnistamiseen ei ollut käytettävissä tarvittavaa tekniikkaa.

Lierolajien elinympäristöissä ja käyttäytymisessä on eroja, minkä perusteella ne voidaan jaotella pintakarikkeen ja pintamaan lieroihin sekä syvälle kaivautuviin lieroihin. Pintakarikkeen lierot, kuten metsä- ja onkiliero, elävät pääsääntöisesti metsämaan pintamaassa ja karikkeessa syöden tuoretta kariketta ja siinä olevia mikrobeja. Pintamaan lieroja ovat multa- ja pelto-

lierot, jotka elävät pintamaahan kaivamissa käytävissään. Käytäviä kaivaessaan ne syövät huomattavia määriä maa-ainesta ja maaperän orgaanista ainesta. Niin sanottuihin syväkaivaajiin kuuluvat kastelieroit, jotka elävät pystysuuntaisissa syvissä käytävissään, joihin ne hakevat ravintonsa maanpinnalta. Hajotustoiminnan ja maansyönnin vuoksi lieroilla on erittäin suuri merkitys maan rakenteen muokkauksessa ja ravinteiden kierrossa (Edwards & Bohlen 1996). Lisäksi lierot vähentävät metallien kulkeutumista ja biosaatavuutta maaperässä (Lukkari ym. 2006).

Lierot altistuvat maaperän haitta-aineille eniten verrattuna muihin selkärangattomiin, koska ne elävät pääasiassa maaperässä, jolloin altistumista tapahtuu sekä ravinnon että ihon kautta (Morgan & Morgan 1992, Vijver ym. 2003). Mahdollisuuksien mukaan lierot välttelevät ympäristön korkeita haitta-ainepitoisuuksia ja vähentävät altistumistaan siirtymällä pois saastuneilta alueilta (Lukkari & Haimi 2005). Lierolajien altistumisessa on eroja ottaen huomioon niiden erilaiset elinympäristöt maaperässä ja erot ravinnonhankinnassa. Lajien välillä on myös fysiologisia eroja, jotka vaikuttavat metallien kertymiseen ja toksisuuteen (Lukkari ym. 2004, Lukkari ym. 2005, Morgan & Morgan 1988, Morgan & Morgan 1992, Morgan & Morgan 1999, Terhivuo ym. 1994). Fysiologisten erojen vuoksi metallit kertyvät aikuisiin lieroihin voimakkaammin kuin nuoriin lieroihin (Ma 1982). Laboratoriossa useimmin mitattuja toksikologisia vasteita ovat lierojen koko ja lisääntyminen (Edwards & Bohlen 1996).

Metallien kertymiseen ja toksisuuteen vaikuttavat lieron kyky säädellä sisäistä metallipitoisuuttaan. Sisäisen pitoisuuden säätely voi olla (1) aktiivista, jolloin fysiologisten toimintojen kannalta tarpeeton määrä eritetään pois, (2) passiivista eli metalli varastoidaan elimistöön ja mahdollisesti hyödynnetään myöhemmin tai (3) yhdistelmä aktiivista ja passiivista säätelyä. Säätelymekanismit ovat kehittyneet erityisesti hivenaineita varten (ECHA 2008a). Metallien sisäisen säätelyn vuoksi lierojen sopeutuminen korkeaan ympäristön pitoisuuteen on mahdollista tietyllä aikavälillä edellyttäen kuitenkin aiempaa altistumista kyseiselle metallille (Lukkari ym. 2005, Lukkari ym. 2006, Terhivuo ym. 1994). Sopeutumisen myötä haittavaikutuksia ei ole, mutta pienikin pitoisuuden kasvu pilaantuneella tai luontaisesti korkean taustapitoisuuden maa-alueella voi johtaa haittavaikutusten ilmenemiseen (ECB 2010, Lukkari ym. 2006).

Hivenaineet ovat välttämättömiä monien biologisten elintoimintojen kannalta. Homeostaattisen säätelyn vuoksi lieron sisäinen hivenainepitoisuus (Cu, Ni ja Zn) ei juuri vaihtele, vaikka ympäristön metallipitoisuudessa olisikin huomattavaa vaihtelua. Kun ympäristön hivenainepitoisuus on alhainen, lieron hivenaineiden otto ympäristöstä tehostuu, jotta sisäinen pitoisuus pysyisi elintoimintojen kannalta tarpeellisella pitoisuustasolla. Toisaalta kohonnut ympäristön hivenainepitoisuus vähentää ravinteiden ottoa, koska tarpeellinen pitoisuus saavutetaan aiemmin (ECHA 2008a, Edwards & Bohlen 1996). Hivenaineista (Cu, Ni ja Zn) sinkkiä säädelään passiivisesti. Erityisesti aiemmin korkeille sinkkipitoisuuksille altistuneilla ja sopeutuneilla lieroilla sisäinen sinkkipitoisuus pysyy samana ympäristön pitoisuudesta riippumatta (Lukkari ym. 2005, Lukkari ym. 2006). Varastointimekanismit auttavat ehkäisemään puutos-tiloja (Edwards & Bohlen 1996), mutta liiallinen sinkkipitoisuuden kasvu voi olla haitallista.

Hivenaineiden oton myötä lierojen sisään kulkeutuu myös elintoimintojen kannalta tarpeettomia metalleja, kuten kadmiumia ja lyijyä, koska säätelymekanismit eivät ole täysin spesifejä tietyille metalleille (ECHA 2008a). Sinkkiä ja useimpia tarpeettomia metalleja säädelään passiivisesti sitomalla ne metallotioneiniiniin. Toksisesta ärsytyksestä solut alkavat tuottaa metallotioneiniinia runsaammin (Klaassen ym. 1999). Metallotioneiniinin eliminoitumisaika on pitkä, minkä vuoksi metallit voivat kertyä kudoksiin. Siten metallien aiheuttamat mahdolliset haittavaikutukset poistuvat ainoastaan metallotioneiniinipitoisuuden laimentumisella lieron kasvun myötä (Klaassen ym. 1999, Veltman ym. 2008). Koska elintoimintojen kannalta tarpeellisten ja tarpeettomien metallien sisäänotto näyttäisi olevan kytköksissä toisiinsa, metallien biokertyvyyskertoimet käyttäytyvät keskenään samankaltaisesti erilaisissa ympäristön pitoisuuksissa. Alhaisessa ympäristön pitoisuudessa BAF on suuri ja pitoisuuden kasvaessa BAF pienenee ja tasaantuu (DeForest ym. 2011, ECHA 2008a, Edwards & Bohlen 1996, Veltman ym. 2008).

Tutkittaessa haitta-aineiden vaikutuksia maaekosysteemeissä käytetään tutkimusaineistona yleisimmin aikuisia lieroja. Standarditestit perustuvat keinomaan ja tunkiolieron (*Eisenia fetida*) käyttöön (Pellinen ym. 2007). Tunkiolieroja esiintyy Suomessa lähes pelkästään ihmisasutuksen yhteydessä yleensä komposteissa (Lukkari ym. 2005, Terhivuo & Valovirta 1978),

joten niiden käyttö biomonitoroinnissa ei ole mielekäästä. Moniin luonnossa esiintyviin lierolajeihin verrattuna tunkiolierot sietävät raskasmetallipitoisuuksia paremmin (Lukkari ym. 2005), minkä vuoksi niiden käyttö toksisuuden testaamisessa saattaa aliarvioida tutkittavan aineen haitallisuutta ja koko maaekosysteemiin kohdistuvia riskejä. Biomonitorointiin sopinee parhaiten Suomen maaperässä yleinen peltoliero, joka altistuu maaperän haitta-aineille huomattavasti enemmän kuin muut lierolajit ja siten myös kerää eniten haitta-aineita. Peltolierojen haitta-aineiden sietokyky on suhteellisen hyvä (Lukkari ym. 2005, Morgan & Morgan 1992, Morgan & Morgan 1999, Terhivuo ym. 1994). Toisaalta altistumismallit eivätkä saalistajien ravinto perustu vain yhteen lierolajiin. Altistumisen arvioinnissa olisi siten syytä tarkastella haitta-ainepitoisuuksien lisäksi lierolajien määrää, populaatioiden ja yksilöiden kokoa (Lukkari & Haimi 2005, Lukkari ym. 2004, Lukkari ym. 2006).

Lierot ovat monien lintujen, matelijoiden, piennisäkkäiden, sammakkoeläinten ja selkärangas-kaisten pääravintoa (Edwards & Bohlen 1996). Linnuista kottarainen (*Sturnus vulgaris*) ja piennisäkkäistä metsäpäästäinen (*Sorex araneus*) ja kontiainen (*Talpa europea*) voivat syödä ravintoa lähes painonsa verran päivässä. Lierojen osuus kokonaisravinnosta on yleensä noin 30 – 90% (DeForest ym. 2011, Ma 1987). Lierojen käyttö monitorointiaineistona altistumisen arvioinnissa perustuu siis lierojen yleisyyteen ja runsauteen, näytteenoton ja käsittelyn helpouteen, suureen altistumiseen maaperän metalleille ja runsaaseen ekotoksikologiseen aineis-
toon suhteessa muihin maaperän selkärangattomiin sekä yleisyyteen lintujen ja piennisäkkäiden ravintona (DeForest ym. 2011, Edwards & Bohlen 1996, Ma 1987, Morgan & Morgan 1988).

6 TYÖN TAVOITTEET

Tässä Pro gradu –työssä selvitettiin metallien kulkeutumista kaivosympäristössä arvioimalla metallien biokertyvyyttä ja riskiä haittavaikutusten ilmenemiselle maaekosysteemin ravintoketjussa. Biosaatavuuden mallintamiseen tarkasteltaviksi metalleiksi valittiin kadmium, kupari, lyijy, nikkeli ja sinkki. Metallien oletettiin kulkeutuvan kaivosalueelta happaman valumaveden mukana valumareittien lähiympäristöön ja mahdollisesti lisäävän riskiä alueen maaekosysteemeille altistua metallien haitallisille pitoisuuksille. Biokertyvyyttä ja riskiä haittavaikutusten ilmenemiselle tarkasteltiin kunkin valitun metallin osalta ensimmäisen asteen kuluttajilla eli maaperän lieroilla. Altistumista kadmiumille ja nikkelille tarkasteltiin myös toisen asteen kuluttajilla eli linnuilla ja piennisäkkäillä. Maaekosysteemien ravinnon altistumisketjuksi valittiin siis maa-liero-lintu/piennisäkkäs. Lintujen ja piennisäkkäiden ravinnon oletettiin koostuvan pelkästään lieroista, joten niiden altistumisen arviointi perustui lierojen metallipitoisuuteen ja annosvastetietoihin. Lierojen suoli sisältää pieniä määriä maa-ainesta, jolloin saalistajat altistuvat myös maaperän metallipitoisuuksille.

Paikallisen maaperän metallien biosaatavien pitoisuuksien ja maaperäeliöiden altistumisen arvioinnissa hyödynnettiin ”Soil PNEC”-laskentamallia. Arviointia varten kaivosalueen ja lähiympäristön maaperästä määritettiin kokonaismetallipitoisuus, kationinvaihtokapasiteetti (CEC), pH ja orgaanisen aineksen pitoisuus (OM%). Maaperästä määritettiin myös metallin helppoliukoinen pitoisuus, koska se liitetään usein metallin biosaatavuuteen. Biosaatavuutta käytettiin taustatietona lintujen ja piennisäkkäiden altistumisen arvioinnissa. Biosaatavassa muodossa olevien metallien oletettiin kertyvän lieroon, joten lieroista mitattiin kokonaismetallipitoisuudet suolityhjennyksen jälkeen. Lisäksi haluttiin selvittää onko pintamaan hiili-typpi-suhteella ja kosteuspitoisuudella (H₂O%) vaikutusta metallien biokertyvyyteen. Maaperän metallipitoisuuksien aiheuttamia mahdollisia riskejä haittavaikutusten ilmenemiselle ravintoverkon eri tasoilla luonnehdittiin riskiluvun (RCR) avulla.

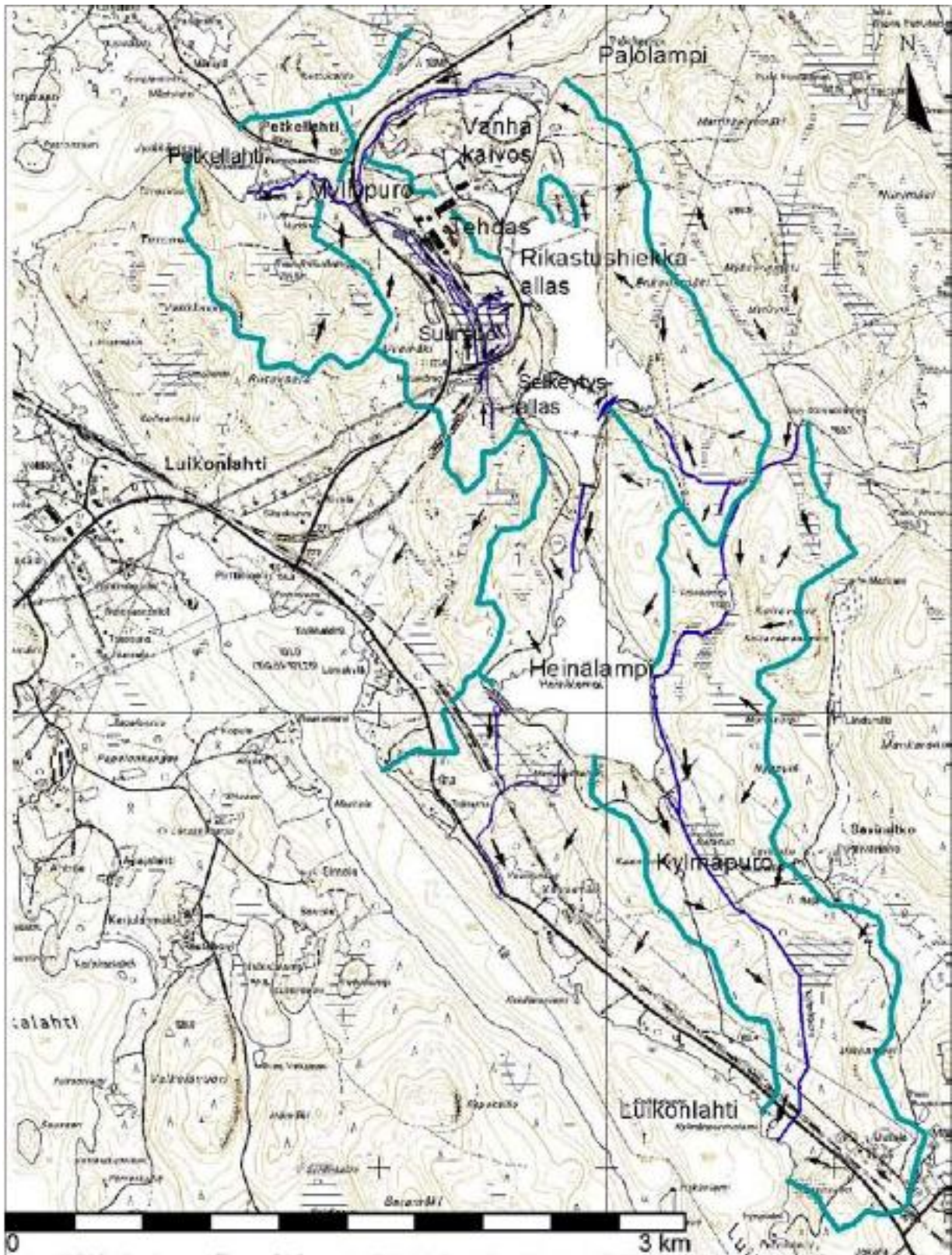
7 AINEISTO JA MENETELMÄT

7.1 TUTKIMUSALUEEN KUVAUS

Tutkimusalueena oli Kaavin kunnan Luikonlahden kylässä sijaitseva kaivos- ja rikastusalue (teollisuusalue) sekä sen ulkopuolinen ympäristö (Pasanen & Backnäs 2013). Kaivostoiminta alkoi alueella Myllykoski Oy:n toimesta (1968 – 1983) (Eskelinen ym. 1983), joka tuotti kupari-, nikkeli-, kobolttinikkeli-, sinkki- ja rikkirikasteita. Vuonna 1979 aloitettiin alueella myös talkin rikastaminen. Malmit louhittiin kaivosalueen pohjoispuolelta avo- ja maanalaisista louhoksista. Avolouhoksista louhitut sivukivet läjitettiin louhosten viereen viiteen erilliseen sivukivikasaan ja maanalaisesta louhinnasta syntyneet sivukivet käytettiin kaivostäyttönä. Talkkimalmin louhinta siirtyi pian Polvijärvellä sijaitsevalle Kylylahden kaivokselle. Mondo Minerals Oy jatkoi toimintaa alueella vuoteen 2007 asti rikastaen talkkia ja nikkeliä. Uusimpana toimijana alueella on Altona Mining Ltd (2012 alkaen), joka rikastaa Kylylahdella louhittua monimetallimalmia (kupari-koboltti-nikkeli-sinkki-kulta). Alueelle rikastushiekka-altaan läheisyyteen on rakennettu uusi varastoallas kobolttirikasteelle. (Pasanen & Backnäs 2013, Räisänen 2003)

Vanhan kaivosalueen pohjoispuolelta sivukivikasoista ja nykyisin veden alla olevista louhoksista kulkeutuu suoto- ja valumavesiä Palopuron kautta Myllypuroa pitkin Retusen Petkellahteen (kuva 1). Kyseistä valumareittiä on aikaisemmin kuormittanut myös rikastushiekka-altaan suotovedet, jotka nykyisin kerätään ja pumpataan takaisin jätealtaaseen. Rikastushiekka-altaan vedet johdetaan selkeytysaltaan kautta Heinälampeen, missä jätevedet puhdistuvat raskasmetalleista lopullisesti biogeokemiallisesti. Puhdistetut jätevedet johdetaan Kylmäpuron kautta Rikkaveden Luikonlahden pohjoisosiin. Osa selkeytysaltaan vesistä suotautuu selkeytysaltaan länsipuolelle Suursuolle ja osa mahdollisesti Lomakylän suuntaan. Jälkihoitotöinä vuosina 2006 – 2007 sivukivikasoja on muotoiltu ja maisemoitu sekä rautasulfidipitoisia rikastushiekka-alueita on peitetty talkin rikastuksen sivutuotteella, magnesiittivaltaisella rikastushiekalla valumavesien pH:n nostamiseksi ja hapettumisen vähentämiseksi. Lisäksi valumavesireittien varrelle niin Petkellahteen kuin Luikonlahteen on rakennettu kosteikoita ja läjitetty karbonaattipitoisia kiviä valumavesien pH:n nostamiseksi ja metallien pidättämiseksi maaperään. (Pasanen & Backnäs 2013, Räisänen 2003)

Petkellahdella ja siihen laskevassa Myllypurossa näkyvät niin vanhan kuin nykyisen toiminnan vaikutukset. Jäljet näkyvät erityisesti Myllypuron purkukohdassa Petkellahden pohjakerroksissa ja sedimenteissä, joissa esiintyy runsaasti mm. kuparia (<239 mg/kg), nikkeliä (<189 mg/kg), sinkkiä (<392 mg/kg) ja rautaa (<206 g/kg) (Räisänen 2003). Petkellahden ja siihen laskevan Myllypuron vedet ovat lievästi happamia ja happitilanne on järven pintakerroksissa hyvä, mutta pohjakerrokset kärsivät toisinaan hapen puutteesta. Luikonlahden vedenlaatu on erinomainen, vaikka Kylmäpuron purkukohdan edustalla vedenlaatu on ollut heikompaa kuin muilla havaintopaikoilla (Anonyymi 2011). Kylmäpuurosta on mitattu lupaehtojen tavoitearvon (0,05 mg/l) ylittäviä arseenipitoisuuksia (<0,16 mg/l) (Räisänen 2003).

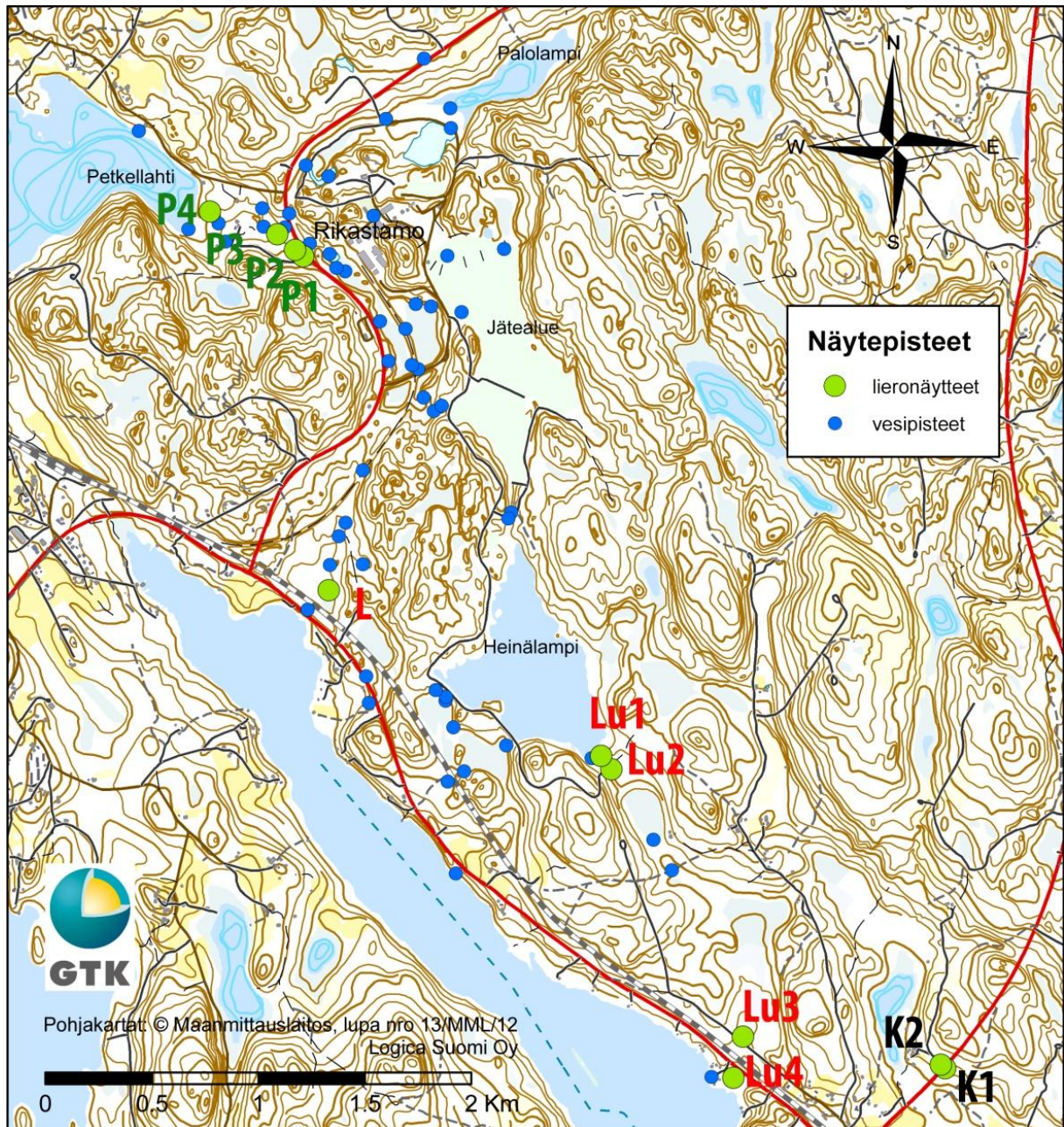


Kuva 1. Luikonlahden kaivos- ja rikastusalueen valuma-aluekartta. Anonyymi 2011.

Luikonlahden kaivos- ja rikastusalueen kallioperää luonnehtivat Outokumpu-jakson kivilajit. Kallioperä on serpentiniittiä, jota ympäröi kiillegneissi. Serpentiniitti-muodostumassa esiintyy metallisulfidipitoista kvartsikiveä (malmikivi), karbonaattikiveä (koostuu dolomiitti- ja magnesiittikivestä sekä talkkiliuskeesta), karsikiveä ja mustaliusketta. Kallioperän koostumus rikastushiekka-altaan eteläosissa ja Heinälammien alueella on vaihtelevaa, ja koostuu graniitti- ja pegmatiittikivestä sekä granodioriitti- ja kiilleliuskekivestä. Alueen ympäristössä on pääasiassa kallioselänteitä ja kumpumoreenimuodostumia ja siten maaperä koostuu lähinnä moreenista. Moreeni on monin paikoin kivistä ja vettä hyvin johtavaa hiekkamoreenia. Hienoa hietaa löytyy Myllypuron Petkellähden puoleisesta purolaaksosta ja toisinaan kallioharjanteiden välistä kapeista painanteista moreenin päältä. Maaperä koostuu saraturpeesta mm. rikastushiekka-altaan länsipuolella Suursuolla ja etelässä Kylmäpuron kulkureitillä. (Anonyymi 2011, Räisänen 2003)

7.2 NÄYTEPISTEIDEN VALINTA

Kaivospiirin sisältä valittiin kaksi tarkasteltavaa linjaa alueen valumavesien mukaisesti: rikastushiekka-alueelta Myllypuroa pitkin Petkellähden (Petkellähden linja, P1 – P4) ja Heinälammelta Kylmäpuron kautta Luikonlahteen (Luikonlahden linja, Lu1 – Lu4) (kuva 2). Molemmilta linjoilta valittiin neljä näytteenottopistettä hyödyntäen Geologisen tutkimuskeskuksen pinta- ja pohjavesinäytteistä vuonna 2012. Mahdollista metallien kulkeutumista haluttiin tarkastella myös Lomakylän suunnalla, joten sen läheisyydestä valittiin erillinen tarkastelupiste. Koska myös Lomakylän valumavedet laskevat Luikonlahteen, Lomakylän näytepiste (L) otettiin tässä tutkimuksessa mukaan osaksi Luikonlahden linjaa. Lomakylän näytepiste sijaitsi kaivospiirin ulkopuolella. Tausta-alue valittiin kaivoksen vaikutusalueen ulkopuolelta (kontrollit K1 ja K2) noin 3 km:n etäisyydeltä rikastushiekka-altaasta. Kaikki näytepisteet sijaitsivat kaivospiirin sisällä lukuun ottamatta Lomakylän näytepistettä ja kontrollialuetta (K1 ja K2).



Kuva 2. Luikonlahden liero- ja vesinäytepisteet. Lieronäytepisteitä on kuvattu vihreällä ja vesinäytepisteitä sinisellä ympyrällä, Petkellahten linjan näytepisteitä ovat P1 – 4, Luikonlahden linjan näytepisteitä ovat Lu1 – 4 ja Lomakylä (L), ja kontrollialueen pisteitä ovat K1 ja K2.

7.3 LIERONÄYTTEET

Lieronäytteet kerättiin kesäkuussa 2012. Näytepisteistä kerättiin kolme lieronäytettä n. 100 m²:n alueelta näytepisteen ympäriltä. Lieronäytteiden otossa tavoiteltiin samanlaista biotooppia näytteenottoalueen sisältä, jolla pyrittiin minimoimaan kasvillisuuden vaikutus lierojen esiintyvyyteen ja lajikoostumukseen. Pintamaa käännettiin pistolapiolla ja lierot kerättiin va-

rovasti käsin näytepisteen maata sisältäviin muovipurkkeihin. Näytepurkit pidettiin pimeässä viileässä ja kylmälaukussa näytteenkeruun ajan ja laboratoriossa yön yli kylmähuoneessa (+9°C) laboratorioskäsitelyihin asti.

Jokaisen näytepisteen lieronäytteistä (N = 33) valittiin jatkotarkasteluun vähintään kymmenen elävää ja kokonaista lieroa. Yhteen näytteeseen oli käytettävissä vain kahdeksan lieroa. Näytteiden koostaminen täysikasvuisista lieroista oli tärkeää mm. lierojen tunnistamisen kannalta. Lierot määriteltiin täysikasvuisiksi, kun niiden sukupuolielimet olivat kehittyneet. Riittävän näytemassan saamiseksi kemiallisiin määrittelyihin jouduttiin kuitenkin valitsemaan yhdeksään näytteeseen yksi katkennut liero ja lähes jokaiseen näytteeseen (26 näytteeseen) valittiin myös nuoria lieroja vaihdellen 1 – 6 kpl/näyte. Lierolajien tunnistamisessa käytettiin apuna tunnistusavainta (OPAL, UK, <http://www.opalexplornature.org/Earthwormguide>). Lierot puhdistettiin ionivaihdetulla vedellä ja pidettiin petrimaljoilla (1 liero/malja, halkaisija 14 cm) ionivaihdetulla vedellä kostutettujen suodatinpaperien päällä (Whatmann nro 1) pimeässä kylmiössä +8 – 9 °C:ssa. Lierojen annettiin ulostaa 3 – 4 päivää, jotta myös isompien lierojen suoli tyhjentyisi kunnolla. Ulosteensyönnin estämiseksi lierot ja alustat puhdistettiin päivittäin ionivaihdetuilla vedellä ja suodatinpaperi vaihdettiin tarvittaessa. Suolensisällön massan määrittämiseksi lieron alku- ja loppupaino punnittiin. Lopuksi lierojen yhteispaino punnittiin alkuainepitoisuuksien suhteuttamista näytteen kokonaistuoremassaa varten (Mettler AE 240). Lierot pakastettiin (-20 °C, enintään 31 pv), kuivattiin kylmäkuivurilla (n. 96 h) (Christ Alpha 1-2) ja punnittiin. Kuivapainon avulla arvioitiin lieron vesipitoisuus (%) ((lieronäytteen loppupaino (g) – lieronäytteen kuivapaino (g)) / lieronäytteen loppupaino (g)). Kuivapainon määrittämisen jälkeen näytteet jauhettiin käsin spaattelilla Eppendorf-putkissa.

7.4 PINTAMAANÄYTTEET

Pintamaanäytteet otettiin samaan aikaan lieronäytteiden kanssa kesäkuussa 2012. Maanäytteet koostettiin 2 – 4 kappaleen osanäytteestä, jotka kerättiin lieriönmuotoisella näytteenottimella (lieriön halkaisija 10,7 cm) pintamaasta 2 – 10 cm syvyyteen asti. Näytteet otettiin humuskerroksesta, mikäli maaperä oli selvästi kerrostunutta. Näytteistä poistettiin maatumattomat kasvinosat ja suurimmat juuret. Osanäytteet otettiin pääosin lieronäytepisteiden välittömästä lä-

heisyydestä, joten näyteala oli n. 100 m². Pintamaanäytteitä säilytettiin +4 °C:ssa ja kemialliset analyysit teetettiin Labtium Oy:ssä.

7.5 KEMIALLISET ANALYYSIT

Lierojen alkuainemääritykset tehtiin Labtium Oy:ssä käyttämällä mikroaaltouunitehosteista typpihappoliuotusta sekä ICP-MS- (Induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometri) menetelmiä ja ICP-OES- (Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometri) menetelmiä (EPA 3051). Lieroista määritettiin myös hiili- ja typpipitoisuudet (%) pyrolyysiin perustuvalla hiili-typpianalysaattorilla (Labtium Oy).

Pintamaanäytteet kuivattiin <40 °C:ssa ja korkean orgaanisen aineksen pitoisuuden vuoksi hienonnettiin leikkaavalla muoviteräisellä leikkurilla metallikontaminaation minimoimiseksi sekä tarvittaessa vielä seulottiin <2 mm:n fraktioon. Kokonaismetallipitoisuudet määritettiin käyttämällä mikroaaltouunitehosteista typpihappoliuotusta (EPA 3051), joka sopii runsaasti orgaanista ainesta sisältäville näytteille. Helppoliukoiset metallipitoisuudet määritettiin käyttämällä ammoniumasetaattiuuttoa (1M, pH 4,5). Kokonais- ja helppoliukoiset metallipitoisuudet mitattiin ICP-MS- (Induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometri) ja ICP-OES- (Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometri) menetelmillä. Pintamaan pH määritettiin potentiometrisesti (0,1 M CaCl₂), vesipitoisuus (H₂O%) gravimetrisesti ja orgaanisen aineksen pitoisuus (OM%) gravimetrisesti hehkutushäviöllä (550 °C). Pintamaan kationinvaihtokapasiteetti (CEC) määritettiin 0,1 M BaCl₂ -uutolla (ISO 13536) ja vaihtohappamuus titrimetrisesti. Lisäksi pintamaan hiili/typpi-suhde määritettiin hiili-typpianalysaattorilla.

7.6 MAAPERÄN EKOLOGINEN RISKINARVIOINTI

7.6.1 Tarkennettu kohdekohtainen riskinarviointi

Luikonlahden kaivosympäristön kohdekohtaisessa riskinarvioinnissa tarkasteltiin pintamaan kadmiumin, kuparin, lyijyn, nikkelin ja sinkin pitoisuuksia ja mahdollista riskiä haittavaiku-

tusten ilmenemiselle. Maaperäeliöiden altistumisen arvioinnissa käytettiin ARCHE:n (Assessing Risks of Chemicals) kehittämää excel-pohjaista ”Soil PNEC” -laskentaohjelmaa. Soil PNEC-mallin avulla laskettiin pintamaan mitatuille kuparille, nikkelifille ja sinkille kohdekohtaiset PNEC-arvot, riskiluvut (RCR) ja PAF% -arvot. Biosaatavuustarkastelussa hyödynnettiin kohteen maaperän tehollista kationinvaihtokapasiteettia (eCEC), orgaanisen aineksen määrää (OM%) ja pH:ta. Luikonlahden linjalla saviaineksen määränä käytettiin valtakunnallista moreenin savespitoisuutta (5,0%) (Heikkinen 2000), Petkellahden linjalla ja Lomakylän näytepisteessä käytettiin mitattuja alueen savespitoisuuksia (Petkellahti 6,8% (n = 4); Lomakylä 1,9% (n = 2)) (Pasanen & Backnäs 2013). Soil PNEC-laskentamalli huomioi ajan vaikutuksen metallien esiintymismuotoon.

Kadmiumin ja lyijyn haitallisuus ja riskitarkastelu perustui Soil PNEC-mallilla metallien yleisiin PNEC-arvoihin. Koska malli käyttää kyseisten metallien haitallisuuden arvioinnissa kohdekohtaisten fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien sijaan maaperätyyppejä, kuten savi, siltti, hiekka ja turve, näytepisteiden maaperätyyppien vastaavuus arvioitiin mitattujen pintamaan fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien perusteella. Malli laskee myös ns. lisätyt pitoisuudet vähentämällä metallin taustapitoisuuden sen kokonaispitoisuudesta.

7.6.2 Välillisen altistumisen riskinarviointi

Maaperän metallien saantia ravinnon kautta tarkasteltiin altistumisreitillä maaperä-lierometsäpäästäinen/lintu. Metsäpäästäisen ja kontiaisen ravinnon samankaltaisuuden vuoksi metsäpäästäisellä saatuja tuloksia voidaan soveltaa myös kontiaiselle. Lisäksi metsäpäästäiselle määritetty nikkelin $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvo on pienempi kuin kontiaisella, jolloin riskinarvio on riittävä suojelemaan myös kontiaista (ECB 2008). Ravinnon kautta altistumisen arviointinnettely perustui EU-riskinarviointiraportteihin (DeForest ym. 2011, ECB 2007, ECB 2008).

Metallien kertymistä lieroihin tutkittiin biokertyvyyskerroimen (BAF) avulla (kaava 1). Biokertyvyyskerroin laskettiin suolityhjennyksen jälkeen lieron kuivapainon metallipitoisuuden

ja maan kuivapainon metallipitoisuuden suhteesta. Näytepisteiden BAF-arvot laskettiin liero-
pitoisuuksien keskiarvona ($n = 3$).

$$\text{BAF} = \text{lieron pitoisuus (mg/kg kp)} / \text{maaperän pitoisuus (mg/kg kp)} \quad (1)$$

Piennisäkkäät ja linnut altistuvat lierojen kudosten metallipitoisuuksien lisäksi lierojen suolen sisältämälle maa-aineksen metalleille (kuva 3). Lierojen kadmium- ja nikkelpitoisuus laskettiin tuorepainoa kohden korjaamalla lierojen kuiva-ainepitoisuus lierojen keskimääräisellä vesipitoisuudella (kaava 2). Lierojen suolisisällön Cd- ja Ni-pitoisuudet laskettiin suolen sisäisen maan tuorepainon (g tp) sekä maan vesipitoisuuden (%) ja metallipitoisuuksien (mg/kg dw) avulla (kaava 3). Näiden perusteella saatiin piennisäkkäiden ja lintujen ravinnon kokonaismetallipitoisuudet tuorepainossa ($\text{PEC}_{\text{oraali}}$) (kaava 4).

$$\text{Lieron pitoisuus (mg/kg tp)} = \text{Lieron pitoisuus (mg/kg kp)} \times (1 - \text{lieron vesipitoisuus (\%)}) \quad (2)$$

$$\text{Suolen sisäinen pitoisuus (mg/kg tp)} = \text{Maan pitoisuus (mg/kg kp)} \times ((\text{suolensisäinen maa-aine (g tp)} \times (1 - \text{maan vesipitoisuus (\%)}) / \text{liero (g tp)})) \quad (3)$$

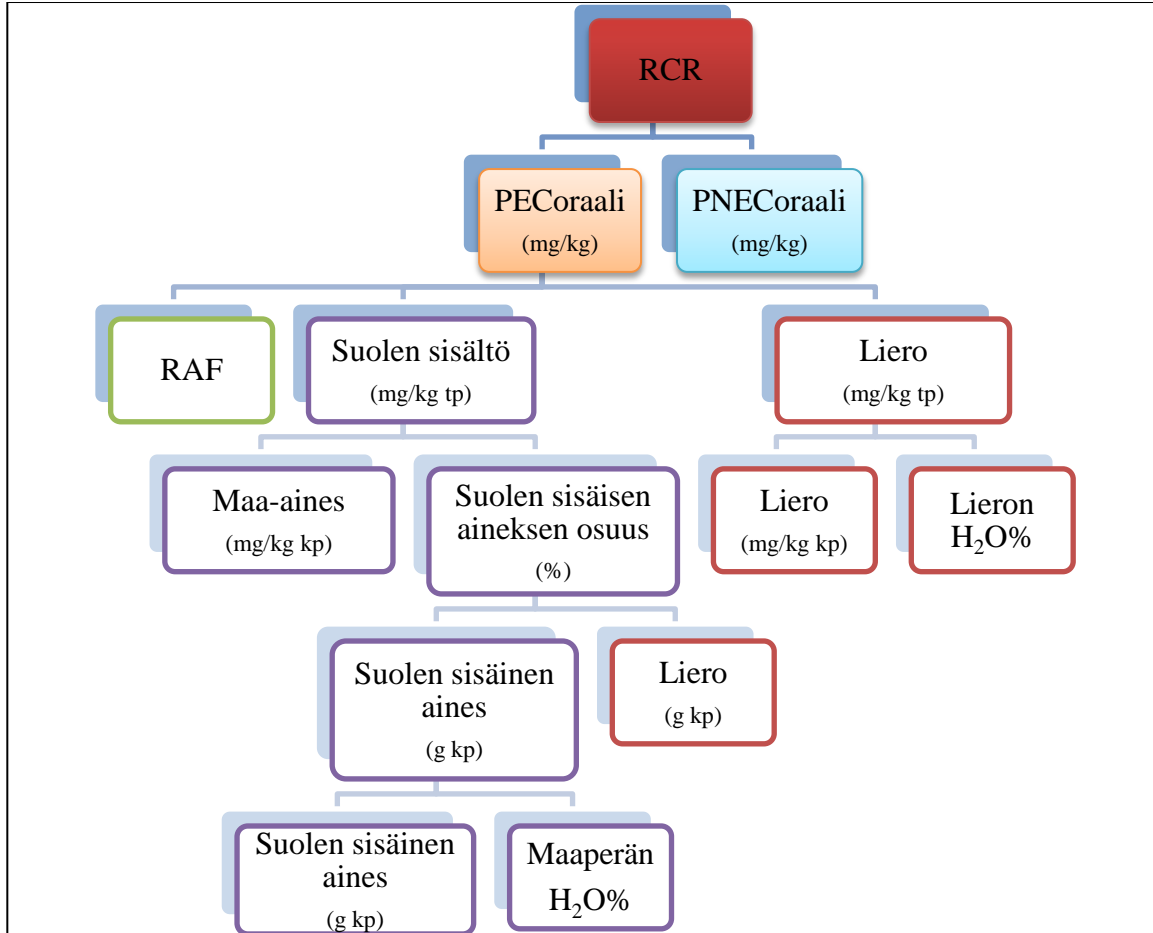
$$\text{Ravinnon kokonaismetallipitoisuus}_{\text{liero+maa}} \text{ (mg/kg tp)} = \text{Lieron pitoisuus (mg/kg tp)} + \text{suolen sisäinen pitoisuus (mg/kg tp)} \quad (4)$$

Ravinnon metallipitoisuuksien aiheuttamaa riskiä haittavaikutusten ilmenemiselle luonnehdittiin riskilukujen avulla (kaava 5). Piennisäkkäiden ravinnon sisältämä nikkelpitoisuus ($\text{PEC}_{\text{oraali}}$) korjattiin paikallisia biosaatavuuseroja kuvaavalla ravinnon suhteellisella absorptioker-
toimella (RAF), joka saatiin laskemalla ensin nikkelin osuus (%) lieron kudoksessa ja suolen maa-aineksessa (%). Rotan nikkelin saanti ravinnosta on arvioitu olevan noin 2,5% ja maaperästä 3,9%. Kohdekohtainen RAF laskettiin näytepisteiden biokertyvyystiedoilla painotettuna (kaava 6). Tarkemmat tiedot RAF:n määrittämisestä on esitetty nikkelin riskinarviointiraportissa (ECB 2008). Linnuille ja kadmiumille tietoa suhteellisesta absorptiokertoimesta ei ollut saatavilla. Lintujen ja piennisäkkäiden ravinnon kautta altistumiselle korkeimmat haitattomat pitoisuudet ($\text{PNEC}_{\text{oraali}}$) ovat nikkelille 8,5 mg/kg ja 0,12 mg/kg ravintoa (ECB 2008) sekä kadmiumille 0,16 mg/kg ravintoa ja 0,3 mg/kg ravintoa (ECB 2007).

$$\text{RCR} = (\text{PEC}_{\text{oraali}} \times \text{RAF}) / \text{PNEC}_{\text{oraali}} \quad (5)$$

Painotettu RAF = Ni lieron kudoksessa (%) x 2,5% + Ni suolen maa-aineksessa (%) x 3,9%

(6)



Kuva 3. Kaavio lintujen ja piennisäkkäiden altistumisesta ravinnon kautta maaperän metalleille. Punareunaiset laatikot kuvaavat lierojen metallipitoisuuksia ja fysikaalisia ominaisuuksia ja violettireunaiset laatikot kuvaavat maaperän metallipitoisuuksia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Piennisäkkäiden nikkelialtistuksen osalta ravinnon sisältämä nikkelipitoisuus ($PEC_{oraali} = \text{suolen sisältö} + \text{liero}$) korjattiin suhteellisella absorptiokertoimella (RAF). Lopuksi laskettiin riskiluku ($RCR = PEC_{oraali}/PNEC_{oraali}$).

7.7 TILASTOLLISET ANALYYSIT

Lieronäytteiden keskiarvot ja keskihajonnat sekä pintamaanäytteiden mediaanit laskettiin Microsoft Excel taulukkolaskentaohjelmalla. Tilastolliset analyysit tehtiin käyttäen IBM SPSS statistics 19.0 ohjelmaa.

Petkellahden ja Luikonlahden linjojen sisäisien näytepisteiden eroja lierojen metallipitoisuuksissa ja painoissa tutkittiin varianssianalyysillä (ANOVA), joka testaa eri ryhmien keskiarvojen eroavuutta, sekä Tukeys' b testillä. Ennen tilastollista testausta aineistojen normalisuus testattiin Shapiro-Wilk testillä (aineiston $n < 50$) ja varianssien yhdenmukaisuus Levenen testillä. Tarpeen mukaan aineistoille tehtiin logaritmuunnokset. Jos aineisto ei ollut normaali-jakautunut muunnosten jälkeen, tehtiin ANOVAn sijaan Kruskal-Wallis testi ja ei-parametrinen post hoc testi (Siegel & Castellan 1988). Tilastolliseksi merkitsevyystasoksi valittiin 95% ($P < 0,05$).

Pintamaan fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien ja metallipitoisuuksien sekä lierojen metallipitoisuuksien, biokertyvyyskertoimien ja painon välistä riippuvuutta tarkasteltiin ei-parametrisella Spearmanin järjestyskorrelaatiokertoimella. Pintamaan kationinvaihtokapasiteetin (CEC) vaikutusta maaperäeliöiden riskilukuun tarkasteltiin parametrisella t-testillä ja ei-parametrisella Mann-Whitney U-testillä vertailemalla CEC:n kanssa ja ilman laskettuja metallipitoisuuksien riskilukuja.

8 TULOKSET

8.1 SEULONTAVAIHEEN RISKINARVIOINTI

Petkellahden linjan alussa (näytepisteet P1 ja P2) maaperä oli multavaa ja hienoainespitoista, kun taas linjan lopussa (P3 ja P4) maaperä oli podsolimaannostunutta ja hiekkaista. Luikonlahden linjalla maaperä oli hiekkaista ja hienoainespitoista ilman selkeää kerrostuneisuutta. Mitatut pintamaan ominaisuudet on esitetty taulukossa 1. Kationinvaihtokapasiteetti (CEC) oli suurin Petkellahden linjalla (7,5 – 16,0), pienin Luikonlahden linjalla (4,7 – 11,9) ja kontrollialueen multavassa maassa se vaihteli välillä 6,7 – 9,9. Petkellahden linjan näytteet sisälsivät orgaanista ainesta (OM%) enemmän (13,8 – 35,3%) kuin Luikonlahden linjan ja kontrollialueen näytteet (5,9 – 21,0% ja 9,9 – 12,5%). Petkellahden linjalla pH vaihteli välillä 3,5 – 5,4, Luikonlahden linjalla 4,1 – 5,0 ja kontrollialueella 3,9 – 4,3. Luikonlahden linjalla mitatut maan ominaisuudet olivat pH:ta lukuun ottamatta suurimmat Lomakylän näytepisteessä (L).

Taulukko 1. Pintamaan mitatut ominaisuudet Petkellahden (P1 - P4) ja Luikonlahden linjoilla (Lu1 - Lu4 ja Lomakylässä (L)) sekä kontrollialueella (K1 - K2) etäisyyden kasvaessa rikastushiekka-altaasta (n = 1).

Näytepiste	CEC	H ₂ O%	OM%	pH	C/N
P1	11,9	41,2	15,6	5,4	11,0
P2	16,0	62,0	35,3	3,5	13,8
P3	10,3	41,9	17,2	4,1	14,2
P4	7,5	46,7	13,8	4,0	14,1
Lu1	10,1	31,2	9,8	5,0	14,0
Lu2	4,7	24,7	5,9	4,4	10,1
Lu3	9,2	28,6	9,2	4,2	13,6
Lu4	7,8	35,3	11,6	4,1	14,9
L	11,9	42,6	21,0	4,7	17,1
K1	9,9	33,3	12,5	3,9	15,6
K2	6,7	29,7	9,9	4,3	12,1

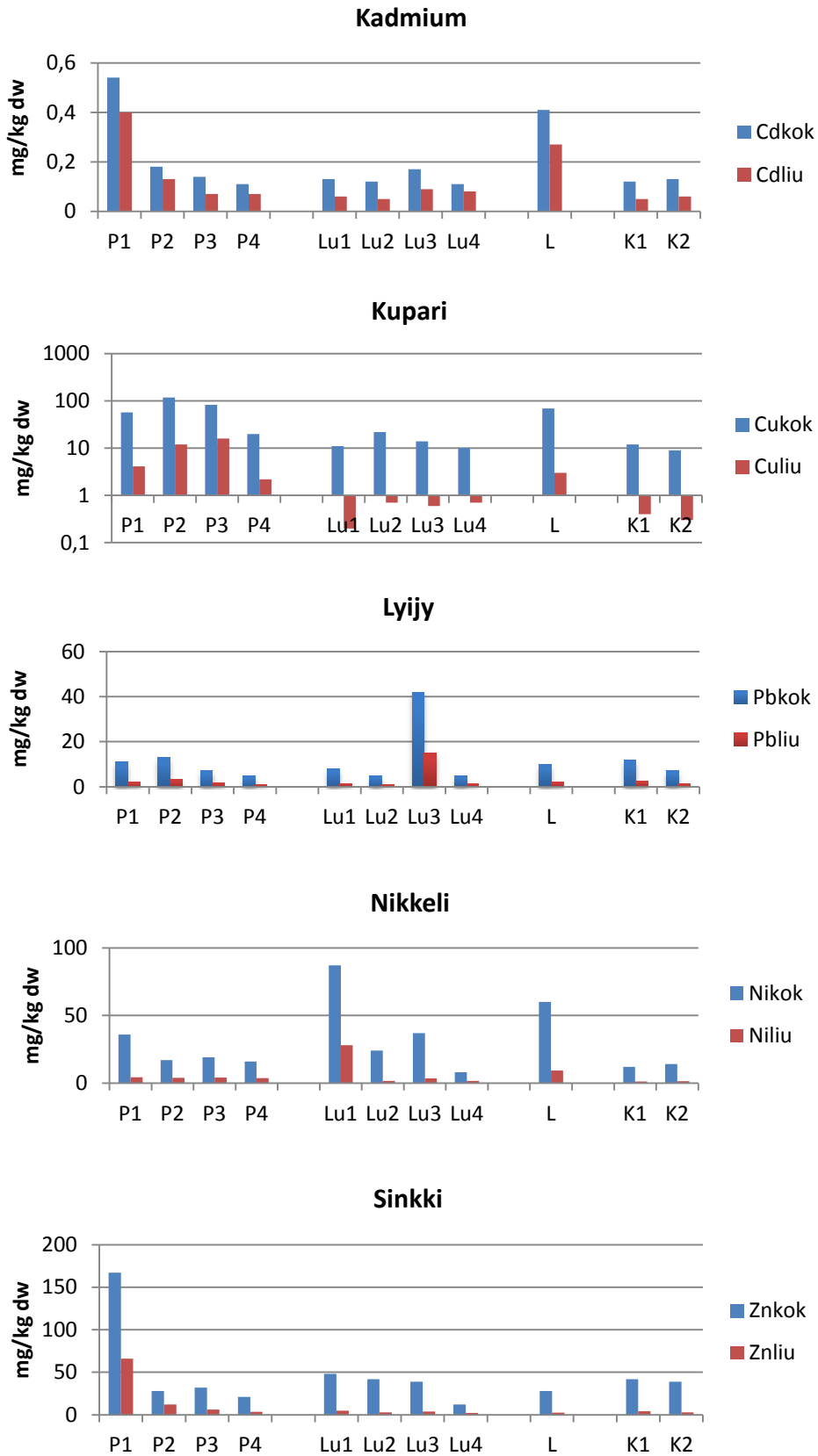
Pintamaan kadmium-, nikkeli- ja sinkkipitoisuudet olivat koholla Petkellahden linjan alussa ja kuparipitoisuus oli koholla koko linjalla (kuva 4). Nikkelipitoisuus oli korkein Luikonlahden linjan alussa. Kadmium-, kupari- ja nikkelpitoisuudet olivat koholla myös Lomakylän näytepisteessä. Lyijypitoisuus oli korkein Luikonlahden linjan näytepisteessä Lu3. Ammoniumsestaattiin liuenneet metallipitoisuudet noudattelivat kokonaismetallipitoisuuksia (taulukko 2, kuva 4). Maan metallipitoisuudet kasvoivat CEC:n, OM%:n ja pH:n kasvaessa (taulukko 3). Sinkki erosi muista metalleista näyttäen negatiivista korrelaatiota kokonaismetallipitoisuuden ja maan hiili-typin-suhteen, vesipitoisuuden sekä OM%:n välillä.

Taulukko 2. Pintamaan Cd, Cu, Ni, Pb ja Zn kokonais- ja helppoliukoisten pitoisuuksien (mg/kg kp) välinen Spearman korrelaatio (r-arvot; * $P < 0,05$, ** $P < 0,01$) näytepisteillä (n = 11).

Pintamaa	Cd_{kok}	Cu_{kok}	Ni_{kok}	Pb_{kok}	Zn_{kok}
Cd_{liu}	0,70**	0,48**	0,28	0,45*	-0,27
Cu_{liu}	0,42*	0,86**	0,0	0,06	-0,40*
Ni_{liu}	0,61**	0,47**	0,75**	0,16	0,05
Pb_{liu}	0,61**	0,35**	0,24	0,96**	0,07
Zn_{liu}	0,49**	0,45**	0,24	0,53*	0,49**

Taulukko 3. Pintamaan Cd, Cu, Ni, Pb ja Zn kokonais- ja helppoliukoisten pitoisuuksien (mg/kg kp) ja fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien välinen Spearman korrelaatio (r-arvot; * $P < 0,05$, ** $P < 0,01$) näytepisteillä (n = 11).

Pintamaa	CEC	H₂O%	OM%	pH	C/N
Cd_{kok}	0,76**	0,20	0,46**	0,44*	-0,19
Cu_{kok}	0,65**	0,60**	0,73**	0,18	0,08
Ni_{kok}	0,37*	-0,12	-0,02	0,69**	-0,20
Pb_{kok}	0,66**	0,06	0,31	-0,07	0,05
Zn_{kok}	0,06	-0,52**	-0,36*	0,55**	-0,47**
Cd_{liu}	0,69**	0,57**	0,66**	0,15	0,10
Cu_{liu}	0,57**	0,74**	0,81**	-0,21	0,13
Ni_{liu}	0,68**	0,46**	0,46**	0,47**	0,13
Pb_{liu}	0,71**	0,22	0,46**	-0,21	0,26
Zn_{liu}	0,62**	0,28	0,39*	-0,05	-0,26



Kuva 4. Kadmiumin (Cd), kuparin (Cu), lyijyn (Pb), nikkelin (Ni) ja sinkin (Zn) mitatut kohdekohtaiset kokonais- (kok) ja helpkoliukoiset (liu) pitoisuudet (mg/kg kp) Petkellahden (P1 – P4) ja Luikonlahden (Lu1 – Lu4 ja L) linjoilla sekä kontrollialueella (K1 – K2).

Arviointikynnys (Vna 214/2007) ylittyi kuparin osalta Petkellahden linjalla (P2) (>100 mg/kg kp) sekä nikkelin osalta Luikonlahden linjalla (Lu1 ja L) (>50 mg/kg kp). Muiden metallien pitoisuudet olivat pienempiä kuin niille asetettu kynnysarvo (Cd 1 mg/kg kp; Pb 60 mg/kg kp; Zn 200 mg/kg kp (Vna 214/2007)). Alempi ohjearvo ei ylittynyt yhdenkään metallin osalta. Taulukossa 4 on kuvattu metallien jakaumaa minimi- ja maksimipitoisuuksien ja mediaanien avulla Petkellahden ja Luikonlahden linjoilla sekä kontrollialueella.

Taulukko 4. Kokonais- ja helppoliukoisten metallipitoisuuksien (mg/kg kp) minimi, maksimit ja mediaanit Petkellahden (n = 4) ja Luikonlahden linjoilla (n = 5) sekä kontrollialueella (n = 2).

Metalli	Petkellahti		Luikonlahti		Kontrollialue	
	Min-Max	Med	Min-Max	Med	Min-Max	Med
Cd_{kok}	0,11 – 0,54	0,16	0,11 – 0,41	0,13	0,12 – 0,13	0,12
Cu_{kok}	20 – 118	70	10 – 69	14	9 – 12	10
Ni_{kok}	16 – 36	18	8 – 87	37	12 - 14	13
Pb_{kok}	5 – 13	9	8 – 42	8	7 – 12	9
Zn_{kok}	21 – 167	30	12 – 48	39	39 – 42	40,8
Cd_{liu}	0,07 – 0,40	0,10	0,05 – 0,27	0,08	0,05 – 0,06	0,055
Cu_{liu}	2,2 – 16,0	8,1	0,2 – 3,0	0,07	0,3 – 0,4	0,35
Ni_{liu}	3,6 – 4,4	4,0	1,5 – 28,0	3,5	1,2 – 1,3	1,25
Pb_{liu}	1,1 – 3,3	1,9	0,9 – 15,0	1,4	1,2 – 2,5	1,9
Zn_{liu}	3,4 – 66,0	9	2,1 – 4,9	2,7	2,7 – 4,1	3,4

8.2 LUIKONLAHDEN TARKENNETTU RISKINARVIOINTI

8.2.1 Kadmium ja lyijy

Maan kadmiumista aiheutuva riski maaekosysteemeille oli tutkituilla alueilla vähäinen. Kadmiumin riskiluvut (RCR) jäivät Petkellahden ja Luikonlahden linjoilla alle yhden ollen korkein Petkellahden linjalla (RCR = 0,48). Kadmiumin yleinen PNEC-arvo maaperäeliöille on 1,1 mg/kg kp (ARCHE 2008). Malli ei laske riskilukua tai PAF% osuutta maan kadmiumpitoisuudelle, joka jää alle taustapitoisuuden (0,12 mg/kg kp, n = 2), joten RCR ja PAF% -arvoja ei voitu laskea näytepisteille P4, Lu2 ja Lu4.

Lyijyn riskiluvut jäivät Petkellahden ja Luikonlahden linjoilla alle yhden ollen korkein Luikonlahden linjalla (RCR = 0,25), jossa ihmistoiminnan vaikutus oli ilmeinen (RCR = 0,20). Lyijyn yleinen PNEC-arvo maaperäeliöille on kokonaispitoisuuksilla 167,9 mg/kg kp ja lisätyillä pitoisuuksilla 163,0 mg/kg kp (ARCHE 2008). Pintamaan lyijypitoisuus alitti mitatun taustapitoisuuden (9,1 mg/kg kp, n = 2) näytepisteillä P3, P4, Lu1, Lu2 ja Lu4.

8.2.2 Kupari

Maan kuparipitoisuus ylitti kohdekohtaisen hyväksyttävän riskirajan (PNEC) Petkellahden linjalla (näytepisteet P2 ja P3), jossa RCR oli korkeimmillaan 1,30 ja haitallisia vaikutuksia arvioitiin aiheutuvan 8,7%:lle maaperäeliöistä (taulukko 5). Luikonlahden linjalla Lomakylän näytepisteessä kokonaispitoisuuden aiheuttama riski haittavaikutusten ilmenemiselle oli todennäköinen (RCR = 0,90). Ihmistoiminnan vaikutus maaperän kuparipitoisuuksissa on nähtävissä riskilukujen kasvuna niin Petkellahden (RCR = 1,68) kuin Luikonlahden (RCR = 1,06) linjoilla.

Taulukko 5. Pintamaan kuparipitoisuudesta (mg/kg kp) ”Soil PNEC”-mallilla laskettu riskiluku (RCR) ja lajiosuus (PAF%) Petkellahden (P1 – P4) ja Luikonlahden linjoilla (Lu1 – Lu4 ja L) sekä kontrollialueella (K1 ja K2). Taustapitoisuutena oli kontrollialueen kuparipitoisuus (10,3 mg/kg kp, n = 2).

Näytepiste	Kokonaispitoisuus				Lisätty pitoisuus			
	PEC	PNEC	RCR	PAF%	PEC	PNEC	RCR	PAF%
P1	56,8	87,4	0,65	1,2	46,5	63,3	0,73	2,2
P2	118,0	90,6	1,30	8,7	107,7	64,0	1,68	13,1
P3	82,8	71,4	1,16	7,2	72,5	51,1	1,42	10,7
P4	20,3	56,3	0,36	0,2	10,0	40,4	0,25	0,1
Lu1	10,5	72,2	0,15	0,0	0,2	52,3	0,00	0,0
Lu2	21,5	40,3	0,53	0,7	11,2	29,3	0,38	0,3
Lu3	14,4	62,3	0,23	0,0	4,1	44,7	0,09	0,0
Lu4	10,3	57,0	0,18	0,0	-	41,0	-	-
L	68,9	76,5	0,90	3,8	58,6	55,2	1,06	4,7
K1	11,6	64,5	0,18	0,0				
K2	9,1	52,5	0,17	0,0				

8.2.3 Nikkeli

Maan nikkelpitoisuuksilla riskiluku oli yli yhden kaikilla tarkastelluilla linjoilla ollen korkeimmillaan Luikonlahden linjalla (RCR = 3,77), jossa jopa 44,5%:lla maaperäeliöistä turvallisuus voi olla heikentynyt (taulukko 6). Luikonlahden linjalla RCR pieneni etäisyyden kasvaessa rikastushiekka-altaasta. Petkellahden linjalla etäisyyden vaikutus oli päinvastainen, vaikka RCR olikin suurin linjan alussa (P1 1,29). Kontrollialueella nikkelpitoisuudesta aiheutuvat haittavaikutukset ovat todennäköisiä 4%:lla maaperäeliöistä (RCR = 0,94). Ihmis-toiminnan vaikutus haittavaikutusten ilmenemiseen maaperäeliöillä oli huomattava Petkellahden (P1) ja Luikonlahden linjalla (Lu1 – Lu3 ja L).

Taulukko 6. Pintamaan nikkelpitoisuudesta (mg/kg kp) ”Soil PNEC”-mallilla laskettu riskiluku (RCR) ja lajiosuus (PAF%) Petkellahden (P1 – P4) ja Luikonlahden linjoilla (Lu1 – Lu4 ja L) sekä kontrollialueella (K1 ja K2). Taustapitoisuutena oli kontrollialueen nikkelpitoisuus (13,0 mg/kg kp, n = 2).

Näytepiste	Kokonaispitoisuus				Lisätty pitoisuus			
	PEC	PNEC	RCR	PAF%	PEC	PNEC	RCR	PAF%
P1	35,9	27,9	1,29	8,7	23,0	19,1	1,20	7,2
P2	17,2	39,1	0,44	0,5	4,3	26,6	0,16	0,0
P3	19,1	23,7	0,81	3,0	6,2	16,2	0,38	0,5
P4	16,2	16,5	0,98	4,8	3,3	11,3	0,29	0,2
Lu1	87,3	23,1	3,77	44,5	74,4	15,8	4,69	44,6
Lu2	23,9	9,5	2,53	26,3	11,0	6,6	1,67	12,3
Lu3	36,7	20,7	1,77	15,9	23,8	14,2	1,67	12,6
Lu4	7,7	17,1	0,45	0,6	-	11,8	-	-
L	59,6	27,0	2,14	21,9	46,7	19,1	2,45	22,2
K1	12,3	22,7	0,54	0,97				
K2	13,6	14,5	0,94	4,3				

8.2.4 Sinkki

Maan sinkkipitoisuudet olivat alhaisia ja kontrollialueen tasolla. Korkeita pitoisuuksia mitattiin vain näytepisteiltä P1, Lu1 ja Lu2, joissa haitalliset vaikutukset olivat todennäköisiä. Riskiraja (PNEC) ylittyi ainoastaan Petkellahden linjan näytepisteessä P1 (RCR = 1,29) (taulukko 7). Riski oli pääosin seurausta ihmisperäisestä toiminnasta alueella (RCR = 1,22).

Taulukko 7. Pintamaan sinkkipitoisuudesta (mg/kg kp) ”Soil PNEC”-mallilla laskettu riskiluku (RCR) ja lajiosuus (PAF%) Petkellahden (P1 – P4) ja Luikonlahden linjoilla (Lu1 – Lu4 ja L) sekä kontrollialueella (K1 ja K2). Taustapitoisuutena oli kontrollialueen sinkkipitoisuus (40,8 mg/kg kp, n = 2).

Näytepiste	Kokonaispitoisuus				Lisätty pitoisuus			
	PEC	PNEC	RCR	PAF%	PEC	PNEC	RCR	PAF%
P1	167,0	130,3	1,28	8,6	126,0	103,2	1,22	7,5
P2	27,8	127,5	0,22	0,1	-	99,2	-	-
P3	31,9	109,1	0,29	0,2	-	86,0	-	-
P4	21,3	89,3	0,24	0,1	-	71,0	-	-
Lu1	48,0	116,5	0,41	0,5	7,0	92,4	0,08	0,0
Lu2	42,1	65,2	0,65	2,0	1,0	52,8	0,02	0,0
Lu3	39,0	103,1	0,38	0,4	-	81,6	-	-
Lu4	11,9	92,1	0,13	0,0	-	73,2	-	-
L	27,8	123,6	0,22	0,1	-	97,5	-	-
K1	42,3	104,8	0,40	0,47				
K2	39,4	85,2	0,46	0,76				

8.3 VÄLILLISEN ALTISTUMISEN ARVIOINTI

8.3.1 Metallien kertyminen lieroihin

Lierojen metallipitoisuudet (Cd, Cu, Ni, Pb ja Zn) Petkellahden ja Luikonlahden linjojen näytepisteiden välillä erosivat toisistaan vain vähän. Petkellahden linjalla näytepisteen P4 kadmiumpitoisuus oli korkein ja erosi linjan muista näytepisteistä (ANOVA + Tukey’s b, $P < 0,05$). Petkellahden linjan näytepisteiden välillä oli eroja myös kuparin osalta (Kruskal-Wallis, $P < 0,05$), mutta johtuen suuresta keskihajonnasta tarkennetussa ryhmien välisessä tarkastelussa ei havaittu tilastollisesti merkitsevää eroa (ei-parametrinen post hoc testi, $P < 0,05$). Luikonlahden linjan näytepisteistä Lomakylän ja Lu3 kuparipitoisuudet erosivat toisistaan ($L > Lu3$, taulukko 8) (Kruskal-Wallis + ei-parametrinen post hoc testi, $P < 0,05$). Muiden näytepisteiden välillä ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa.

Taulukko 8. Lierojen metallipitoisuuksien (mg/kg kp) keskiarvot ja keskihajonnat (\pm SE) (n = 3) Petkellahden (P1 – P4) ja Luikonlahden (Lu1 – Lu4 ja L) linjoilla sekä kontrollialueella (K1 – K2). Eri kirjaimilla (a, b) merkityt näytenpisteet eroavat merkitsevästi ($P < 0,05$, Kruskal-Wallis + Siegel & Castellan 1988) toisistaan.

Näytenpiste	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
P1	8,1 \pm 3,9 ^a	20,4 \pm 5,2	5,8 \pm 2,9	2,5 \pm 0,8	565 \pm 314
P2	6,5 \pm 5,2 ^a	13,6 \pm 2,7	2,6 \pm 0,1	18,2 \pm 19,1	293 \pm 59
P3	14,1 \pm 1,2 ^a	32,0 \pm 16,0	3,7 \pm 2,1	59,2 \pm 30,3	517 \pm 103
P4	23,4 \pm 3,3 ^b	10,5 \pm 1,6	3,3 \pm 1,2	41,4 \pm 9,2	546 \pm 70
Lu1	8,5 \pm 4,1	8,7 \pm 2,0 ^{ab}	48,2 \pm 75,1	9,9 \pm 6,4	172 \pm 15
Lu2	6,0 \pm 1,7	11,3 \pm 1,9 ^{ab}	6,9 \pm 0,3	17,5 \pm 8,6	245 \pm 52
Lu3	8,8 \pm 1,0	6,6 \pm 1,2 ^a	2,6 \pm 0,5	22,5 \pm 25,0	298 \pm 100
Lu4	15,5 \pm 9,6	8,3 \pm 1,0 ^{ab}	5,0 \pm 2,2	18,9 \pm 19,9	287 \pm 125
L	11,6 \pm 3,8	16,8 \pm 2,6 ^b	5,4 \pm 2,6	1,6 \pm 0,2	306 \pm 31
K1	12,8 \pm 6,3	9,1 \pm 2,4	5,5 \pm 3,8	47,8 \pm 22,0	384 \pm 82
K2	17,8 \pm 3,8	6,9 \pm 0,7	2,9 \pm 0,5	41,8 \pm 35,9	478 \pm 208

Maan kokonaiskadmiumpitoisuuden ja lierojen kadmiumpitoisuuden välillä oli negatiivinen korrelaatio ($r = -0,39$; $P < 0,05$). Lierojen kuparipitoisuus kasvoi niin maan kokonais- kuin liukoisen kuparipitoisuuden kasvaessa ($r = 0,78 - 0,80$; $P < 0,01$). Muiden metallien osalta yhteys maan ja lierojen pitoisuuksien välillä oli epäselvä (taulukko 9).

Taulukko 9. Pintamaan ja lierojen (L) Cd, Cu, Ni, Pb ja Zn pitoisuuksien (mg/kg kp) välinen Spearman korrelaatio (r-arvot; * $P < 0,05$, ** $P < 0,01$) näytenpisteillä (n = 11).

Pintamaa	Cd (L)	Cu (L)	Ni (L)	Pb (L)	Zn (L)
Cd_{kok}	-0,39*	-0,25	-0,39*	-0,39*	-0,37*
Cu_{kok}	0,44*	0,78**	0,22	0,00	-0,03
Ni_{kok}	-0,04	-0,08	0,23	-0,20	0,35*
Pb_{kok}	-0,54**	-0,19	-0,50**	-0,25	-0,14
Zn_{kok}	-0,07	0,14	-0,37*	-0,11	-0,14
Cd_{liu}	-0,08	0,01	-0,14	-0,28	-0,21
Cu_{liu}	0,40*	0,80**	0,51**	0,07	0,38*
Ni_{liu}	-0,21	-0,18	0,13	-0,26	-0,14
Pb_{liu}	-0,49**	-0,10	0,47**	-0,20	0,01
Zn_{liu}	0,12	0,34	-0,17	-0,04	0,17

Metallit kertyvät lieroihin sitä voimakkaammin mitä pienempi oli pintamaan kokonaismetallipitoisuus ($r = -0,88 - -0,46$; $P < 0,01$) (taulukko 10). Siten kontrollialueen lieroille metallien biokertyvyyskertoimet (BAF) olivat suurempia kuin monilla näytenpisteillä Petkellahden ja

Luikonlahden linjoilla. Biokertyvyyskertoimet vaihtelivat seuraavasti: Cd 15 – 219, Cu 0,12 – 0,82, Ni 0,15 – 64, Pb 0,2 – 8,3 ja Zn 3,4 – 25,6 (taulukko 11).

Taulukko 10. Pintamaan kokonaismetallipitoisuuksien (Cd, Cu, Ni, Pb ja Zn) (mg/kg kp) ja metallien biokertyvyyskertoimien välinen Spearman korrelaatio (r-arvot; * $P < 0,05$, ** $P < 0,01$) näytepisteillä (n = 11).

Pintamaa_{kok}	BAF_{Cd}	BAF_{Cu}	BAF_{Ni}	BAF_{Pb}	BAF_{Zn}
Cd	-0,88**	-0,72**	-0,73**	-0,76**	-0,51**
Cu	-0,63**	-0,87**	-0,65**	-0,24	-0,07
Ni	-0,68**	-0,29	-0,46**	-0,71**	-0,61**
Pb	-0,56**	-0,40*	-0,55**	-0,58**	-0,49**
Zn	-0,40**	0,21	0,12	-0,30	-0,85**

Taulukko 11. Kadmiumin, kuparin, nikkelin, lyijyn ja sinkin biokertyvyyskertoimet (BAF) Petkellahten (n = 4) ja Luikonlahden linjoilla (n = 5) sekä kontrollialueella (n = 2). Biokertyvyyskertoimet on laskettu lierojen keskimääräisen metallipitoisuuden (mg/kg kp) (n = 3) ja pintamaan metallipitoisuuden (mg/kg kp) (n = 1) suhteesta.

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Petkellahti	219 - 15	0,52 – 0,12	0,2 – 0,15	8,3 – 0,2	25,6 – 3,4
Luikonlahti	140 - 51	0,82 – 0,24	0,64 – 0,07	3,6 – 0,2	24,1 – 3,6
Kontrollialue	140 - 110	0,78 – 0,77	0,45 – 0,21	6,4 – 4,0	12,1 – 9,1

Pintamaan happamuus lisäsi kadmiumin, lyijyn ja sinkin kertymistä lieroihin ($P < 0,01$), mutta pH:lla ei ollut vaikutusta nikkelin ja kuparin kertymiseen. Kunkin tarkasteltavan metallin kertymistä edisti alhainen kationinvaihtokapasiteetti (CEC) ($P < 0,01$), vaikka tilastollisesti merkitsevää yhteyttä ei sinkin osalta löytynytäkään. Orgaanisen aineksen pitoisuuden (OM%) yhteys metallien kertymiseen lieroihin oli pääasiassa negatiivinen ja tilastollisesti merkitsevä kuparin ja nikkelin osalta ($P < 0,01$) (taulukko 12).

Taulukko 12. Metallien bioakkumulaatiokertoimien (BAF) ja maaperän ominaisuuksien välinen Spearman korrelaatio (r-arvo; * $P < 0,05$, ** $P < 0,01$) näytepisteillä (n = 11).

BAF	CEC	Kosteus%	OM%	pH	C/N
Cd	-0,62**	-0,06	-0,30	-0,49**	0,30
Cu	-0,56**	-0,72**	-0,78**	0,09	0,02
Ni	-0,48**	-0,32	-0,47**	-0,04	0,12
Pb	-0,52**	-0,08	-0,10	-0,60**	0,12
Zn	-0,28	0,38*	0,23	-0,68**	0,62**

8.3.2 Altistuminen ravinnon kadmium- ja nikkelpitoisuuksille

Lintujen ja piennisäkkäiden lieroista koostuvan (100%) ravinnon arvioidut kadmium- ja nikkelpitoisuudet on esitetty taulukossa 13 näytealoittain. Suolen sisäisen maa-aineksen määrän laskennassa jätettiin huomiotta mahdollisista punnitusvirheistä johtuvat negatiiviset tulokset, minkä vuoksi osassa näytteissä laskennassa käytettyjen lierojen määrä eroaa koko näytteen lierojen määrästä (n = 30).

Taulukko 13. Arvioidut kadmium- ja nikkelpitoisuudet (mg/kg tp) lieroissa Petkellahden (P1 – P4) ja Luikonlahden (Lu1 – Lu4 ja L) linjoilla sekä kontrollialueella (K1 – K2). Taulukossa on esitetty myös laskennassa käytetyt lieron paino (g tp), lieron suolen sisällön määrä (g tp) ja lieron vesipitoisuus (%) eri näytepisteillä. Lintujen ja pienisäkkäiden ravinnon kokonaismetallipitoisuus koostuu lieron ja suolen sisältämän maa-aineksen metallien yhteispitoisuudesta (mg/kg tp).

Näytepiste	Liero, tyhjä (g tp) ¹	Suolen sisältö (g tp)	n ²	Lieron H ₂ O%	Kadmiumpitoisuus (mg/kg)			Nikkelipitoisuus (mg/kg)			n ³
					Liero, kp	Liero, suoli tyhjä tp	Liero, suoli täysi tp	Liero, kp	Liero, suoli tyhjä tp	Liero, suoli täysi tp	
P1	0,82	0,21	28	81,6	8,13	1,50	1,58	5,80	1,06	6,42	32
P2	0,71	0,06	21	84,8	6,54	1,00	1,00	2,55	0,39	0,93	36
P3	0,95	0,10	24	84,0	14,13	2,26	2,27	3,69	0,59	1,75	36
P4	0,72	0,09	24	84,0	23,4	3,74	3,75	3,28	0,53	1,59	36
Lu1	1,03	0,09	14	82,4	11,62	1,49	1,50	48,24	8,48	13,51	36
Lu2	0,73	0,09	21	81,3	15,45	1,13	1,14	6,94	1,30	3,56	43
Lu3	0,60	0,06	20	84,2	8,47	1,39	1,41	2,56	0,40	3,22	40
Lu4	0,79	0,08	27	82,3	6,04	2,74	2,74	4,95	0,88	1,36	41
L	0,47	0,05	27	81,2	8,84	2,18	2,21	5,42	1,02	4,28	39
K1	0,72	0,25	30	81,5	12,77	2,37	2,39	5,48	1,01	3,87	34
K2	0,77	0,23	30	81,9	17,83	3,22	3,25	2,91	0,53	3,41	36

¹Näytepisteen lieron keskimääräinen tuorepaino (g) suolityhjennyksen jälkeen = lieronäytteen keskimääräinen tuorepaino (g) suolityhjennyksen jälkeen / näytteen keskimääräinen lierojen lukumäärä

²n = lierojen suolen sisällön (g) laskennassa käytetty lierojen lukumäärä, kun huomioitiin vain punnituksessa saadut positiiviset tulokset

³n = lierojen kokonaislukumäärä kolmessa osanäytteessä

Eri hierolajien esiintyvyyttä näytepisteissä tutkittiin tunnistamalla hierolajit (taulukko 14). Tunnistus oli haasteellista johtuen mm. nuorten hierojen suuresta määrästä joissakin koepisteissä, mistä syystä tunnistettujen hierojen määrä vaihteli 14 – 33 kappaleen välillä (hieroja yhteensä 32 – 43 kpl). Useimmissa näytepisteissä valtalajina oli peltoliero (*A. caliginosa*). Ainoastaan näytepisteissä P2 ja Lomakylä esiintyi kastelieroja (*L. terrestris*) ja multalieroja (*A. rosea*) enemmän kuin peltolieroja. Hierojen painoissa ei ollut tilastollisesti merkitseviä eroja linjojen eri näytepisteiden välillä (ANOVA, $P < 0,05$).

Taulukko 14. Hierolajien esiintyvyys Petkellahden (P1 - P4) ja Luikonlahden (Lu1 – Lu4 ja L) linjoilla sekä kontrollialueella (K1 - K2). Taulukossa on esitetty myös tunnistettujen hierojen lukumäärä ja näytepisteen hierojen kokonaislukumäärä.

Näytepiste	Hierolajit					Tunnistettujen hierojen lkm.	Hieroja yht.
	<i>A. caliginosa</i>	<i>A. rosea</i>	<i>D. octaedra</i>	<i>L. terrestris</i>	<i>L. rubellus</i>		
P1	11	-	1	4	-	16	32
P2	6	-	-	8	-	14	36
P3	29	-	-	2	-	31	36
P4	23	-	-	-	-	23	36
Lu1	29	-	-	-	-	29	36
Lu2	22	-	1	-	-	23	43
Lu3	12	-	3	1	2	18	40
Lu4	21	-	-	2	2	25	41
L	6	12	-	4	-	22	39
K1	22	-	5	1	-	28	34
K2	27	-	5	1	-	33	36

Lintujen ja piennisäkkäiden ravinto sisälsi monin paikoin – myös kontrollialueella – kadmiumia ja nikkeliä sellaisina pitoisuuksina, joilla todennäköisesti ilmenee haitallisia vaikutuksia (taulukko 15). Kadmiumin riskiluvut olivat suuria erityisesti Petkellahdella, jossa RCR linnuille oli korkeimmillaan 2,34 ja piennisäkkäille 1,25. Nikkelin riskiluvut olivat suurimmat Luikonlahden linjalla, jossa RCR linnuille oli korkeimmillaan 1,59 ja piennisäkkäille 3,40. Sama kadmiumpitoisuus ravinnossa (PEC_{oraali} mg/kg) muodosti lähes kaksinkertaisen riskin linnuille kuin piennisäkkäille, kun taas nikkelin osalta riskiluvut olivat piennisäkkäillä yli kaksi kertaa suurempia kuin linnuilla.

Taulukko 15. Lintujen ja piennisäkkäiden altistuminen kadmiumille ja nikkelimelle ravinnon kautta (PEC_{oraali} (mg/kg)) ja altistumisesta muodostuva riski (RCR) haittavaikutusten ilmenemiselle Petkellahten ($n = 4$) ja Luikonlahden linjoilla ($n = 5$) sekä kontrollialueella ($n = 2$). Lintujen $PNEC_{\text{oraali}}$ kadmiumille on 1,6 mg/kg ja nikkelimelle 8,5 mg/kg. Piennisäkkäiden $PNEC_{\text{oraali}}$ kadmiumille on 3,0 mg/kg ja nikkelimelle 0,12 mg/kg. Nikkelin suhteelliset absorptiokerroimet (RAF) piennisäkkäille on esitetty liitteessä 1 taulukossa 16.

	Petkellahti		Luikonlahti		Kontrollialue	
	Max - Min	Med	Max - Min	Med	Max - Min	Med
<i>Kadmium</i>						
PEC_{oraali}	3,74 – 1,00	1,92	2,74 – 1,14	1,50	3,25 – 2,39	2,82
RCR_{linnut}	2,34 – 0,63	1,20	1,72 – 0,71	0,94	2,03 – 1,49	1,76
$RCR_{\text{piennisäkkäät}}$	1,25 – 0,33	0,64	0,91 – 0,38	0,50	1,08 – 0,80	0,94
<i>Nikkeli</i>						
PEC_{oraali}	6,42 – 0,93	1,67	13,51 – 1,36	3,56	3,87 – 3,41	3,64
RCR_{linnut}	0,76 – 0,11	0,20	1,59 – 0,16	0,42	0,46 – 0,40	0,43
$RCR_{\text{piennisäkkäät}}$	1,96 – 0,26	0,48	3,40 – 0,34	1,01	1,14 – 1,05	1,09

9 TULOSTEN TARKASTELU

9.1 METALLIEN ESIINTYMINEN PINTAMAASSA

Kadmiumin, kuparin, lyijyn, nikkelin ja sinkin pitoisuudet olivat tutkittujen alueiden pintamaassa suhteellisen pieniä. Korkeimmat metallipitoisuudet pintamaassa olivat rikastamon, rikastushiekka-altaan ja Heinälammien selkeytsaltaan läheisyydessä (kuva 4), mistä on mitattu myös pintavesien korkeimmat metallipitoisuudet Luikonlahden kaivosalueella (Pasanen & Backnäs 2013). Valumavesien korkea nikkelpitoisuus näkyi erityisesti Luikonlahden linjan pintamaassa, missä näytepisteiden Lu1 ja L nikkelpitoisuudet ylittivät Vna 214/2007 mukaisen kynnsarvon. Kadmium- ja kuparipitoisuudet ovat olleet koholla Suursuolle suotautuvassa vedessä, mikä selittää kyseisten metallien kohonneet pitoisuudet Lomakylän näytepisteen (L) pintamaassa. Luikonlahden linjan näytepisteen Lu3 poikkeavan korkean pintamaan lyijypitoisuuden taustalla oli todennäköisesti pöly läheiseltä maantieltä ja rautatieltä.

Vanhan kaivostoiminnan ja nykyisen rikastustoiminnan jäljet näkyvät Myllypurossa (Anonyymi 2011, Pasanen & Backnäs 2013) ja Petkellahten linjan pintamaassa kohonneina kadmium-, kupari-, nikkeli- ja sinkkipitoisuuksissa. Petkellahten linjan näytepisteessä P2 kupari ylitti sille asetetun kynnsarvon (Vna 214/2007). Pintaveden lisäksi pintamaan metallipitoi-

suuksiin vaikuttaa ilmassa kulkeutuva metallipitoinen pöly rikastamolta ja rikastushiekkaalta (Pasanen & Backnäs 2013).

Tarkasteltujen metallien pidättyminen pintamaahan oli tehokasta, koska metallipitoisuudet olivat molempien tarkasteltujen linjojen lopussa Luikonlahden taustapitoisuuden tasolla. Metallien liikkuvuutta pintamaassa vähensivät pintamaan kationinvaihtokapasiteetin (CEC) ja orgaanisen aineksen pitoisuuden (OM%) kasvu sekä happamuuden vähentyminen. Ammoniumasetaattiin uutettu metallipitoisuus kasvoi kokonaispitoisuuden myötä ($r = 0,45 - 0,96$; $P < 0,01$), mutta helppoliukoisten metallien määrät olivat pienempiä kokonaispitoisuuksiin nähden. Mitatuilla maan ominaisuuksilla oli lähes poikkeuksetta positiivinen yhteys metallien liukoisuuteen, mikä viittaa kilpailevien kationien läsnäoloon sekä metallien esiintymiseen komplekseina epäorgaanisissa ja orgaanisissa yhdisteissä (Heikkinen 2000). Luikonlahden kaivosalueen pintavesissä nikkeliä esiintyy vain vapaina ioneina, kun taas kadmium, kupari ja sinkki esiintyvät pääasiassa komplekseina (Pasanen & Backnäs 2013).

9.2 METALLIEN HAITALLISUUS MAAPERÄELIÖILLE

Pintamaan metallien (Cd, Cu, Ni, Pb ja Zn) kokonais- tai helppoliukoiset pitoisuudet eivät selittäneet metallien biosaatavuutta lieroille (taulukko 9), joten biosaatavuusmallinnus osoitautui erittäin hyödylliseksi metallien siirtymistarkastelussa. Helppoliukoiset metallipitoisuudet olivat yhteneviä mallinnettujen riskilukujen kanssa, mutta Soil PNEC –laskentamalli osoitti haittavaikutusten todennäköisyyttä maaperäeliöillä myös pienillä helppoliukoisilla metallipitoisuuksilla. Kationinvaihtokapasiteetilla ei ollut tilastollisesti merkitsevää vaikutusta riskilukujen suuruuteen, mutta sen jättäminen riskitarkastelun ulkopuolelle johti hieman pienempiin riskilukuihin.

Kuparin, nikkelin ja sinkin pitoisuuksista aiheutuva riski maaekosysteemeille johtui pääasiassa ihmisperäisestä toiminnasta alueella ($RCR_{\text{kok}} \leq RCR_{\text{lis}}$). Toisaalta nikkelin kohdalla suuret riskiluvut olivat osaksi seurausta nikkelin korkeasta luonnollisesta taustapitoisuudesta alueella ($RCR_{\text{kontrollialue}} = 0,94$) (taulukko 6). Koska luonnollisen taustapitoisuuden vaikutusta riskitar-

kastelussa ei huomioida, saatuihin tuloksiin on syytä suhtautua varovaisuudella. Luikonlahden luontainen taustapitoisuus pintamaassa oli kuparin ja nikkelin osalta korkeampi ja kadmiumin ja lyijyn osalta pienempi kuin koko maan taustapitoisuus. Sinkin osalta Luikonlahden taustapitoisuus vastasi koko maan taustapitoisuutta. Jos kuparin ja nikkelin riskitarkastelussa olisi käytetty Luikonlahden taustapitoisuuden sijasta koko maan taustapitoisuutta, ihmisen toiminnan merkitys haitallisten vaikutusten ilmenemisessä olisi korostunut huomattavasti. Sen sijaan kadmiumin ja lyijyn kohdalla ihmistoiminnan vaikutus olisi kaikkoon lähes täysin.

Riskitarkastelussa keskitytään yleensä vain yhteen metalliin kerrallaan, vaikka luonnossa maaperäeliöt altistuvat usein useammalle metallille yhtä aikaa. Esiintyessään riittävän korkeina pitoisuuksina jokainen tarkasteltu metalli on lieroille toksinen, mutta esiintyessään seoksina metallit voivat kumota toistensa haitalliset vaikutukset (Khalil ym. 1996). Kumoavan vaikutuksen huomasi myös Weltje (1998) tutkiessaan kadmiumin, kuparin, lyijyn ja sinkin kokonaispitoisuuksien yhteisvaikutuksia. Sitä vastoin helppoliukoiset metallit lisäsivät toistensa toksisia vaikutuksia lierolajista, metalliseoksesta tai koeympäristöstä (laboratorio/kenttä) riippumatta. Metalliseosten vaikutukset ovat todennäköisesti pitoisuudesta riippuvaisia ainakin välttämättömien metallien kohdalla (Lukkari ym. 2005). Lukkari ym. (2005) huomasivat Cu/Zn-seoksen olevan alhaisina pitoisuuksina (52/92 – 79/138 mg/kg Cu/Zn) lieroille hyödyllinen ja korkeina pitoisuuksina (119/207 – 267/467 mg/kg Cu/Zn) toksinen johtaen munantuotannon ja lierojen kasvun loppumiseen. Kupari ja sinkki voimistavat toistensa biokertyvyyttä (Lukkari ym. 2006). Kuparin ja sinkin pitoisuudet Luikonlahden kaivosalueen pintamaassa eivät kuitenkaan olleet kovin suuria, joten sopeutuminen vallitseviin pitoisuuksiin on mahdollista. Sopeutuminen on yksi todennäköinen selittävä tekijä, miksi yhteyttä lierojen ja pintamaan metallipitoisuuksien välillä ei havaittu (Lukkari ym. 2006). Metallien yhteisvaikutusten lisäksi riskitarkastelussa olisi tärkeää pystyä huomioimaan myös muut ympäristöolosuhteista johtuvat stressitekijät, jotka voivat vaikuttaa lierojen metallien sietokykyyn. Esimerkiksi pakkasen vähentää kuparinsietokykyä (Bindesbol ym. 2005), mikä tarkoittaisi kuparin haitattoman pitoisuustason laskua.

Biosaatavuusmallit usein olettavat metallien esiintyvän samanlaisina pitoisuuksina kaikkialla maaperässä, jolloin päädytään helposti yliarvioimaan metallien haitallisuutta. Metallien esiintyminen maaperässä on laikukasta ja lierot välttelevät niille haitallisia pitoisuuksia mahdolli-

suuksiensa mukaan. Lierojen on todettu välttelevän Cu/Zn-seosta jo huomattavasti haitallisia pitoisuuksia pienemmissä pitoisuuksissa (Lukkari ym. 2005). Välttelemistesteissä olisi tärkeää pystyä eliminoimaan välttelemiseen vaikuttavat muut tekijät, kuten pH. Petkellahden linjan alussa kuparin ja sinkin aiheuttama haitallisuus lieroille todennäköisesti pienenee välttelemisen myötä olettaen, että lierot pystyvät siirtymään alueelta toiselle. Alueelta löydettiin eniten peltolieroja ja kastelieroja (taulukko 14), jotka elävät yleensä samalla alueella koko elämänsä ajan. Peltolierot eivät ole paikkauskollisia kuten kastelierot (Edwards & Bohlen 1996), mutta peltolierojen siirtyminen metallipitoiselta alueelta pois on haasteellista niiden eläessä täysin maan alla. Siirtyminen toisille alueille on helppoa onkilieroille, joka on pintakarikkeen lierolaji. Onkilieroilla välttelyvaste esiintyy kuitenkin korkeammilla maan Cu/Zn-pitoisuuksilla kuin peltolieroilla erilaisen elinympäristön vuoksi (Lukkari & Haimi 2005). Onkiliero yleensä viihtyy Petkellahden linjan kaltaisessa pintamaassa ja karikkeessa (Edwards & Bohlen 1996), mutta onkilieroja ei havaittu Petkellahden linjan näytteissä (taulukko 14).

9.3 METALLIEN SIIRTYMINEN RAVINTOKETJUSSA

9.3.1 Metallien kertyminen lieroihin

Metallien biokertyvyystarkastelu biokertyvyyskertoimien (BAF) avulla osoitti metallien kertyvän lieroihin voimakkaammin pintamaan kokonaispitoisuuden ollessa pieni (taulukko 10). Kadmium kertyi lieroihin erittäin voimakkaasti alhaisen kadmiumpitoisuuden (<0,02 mg/kg) omaavilla alueilla. Kadmiumin BAF on yleensä 11 – 22 pintamaan pitoisuuden vaihdella välillä 0,2 – 0,8 mg/kg (Edwards & Bohlen 1996), mutta Luikonlahdella BAF-arvot olivat jopa yli 200 (taulukko 11). Nikkelin kertyminen lieroihin oli melko vähäistä (BAF 0,07 – 0,64) ja tulokset olivat yhteneviä kirjallisuudessa esiintyvien BAF-arvojen kanssa (BAF 0,05 – 1,86) (DeForest ym. 2011). Kuten useissa aiemmissä tutkimuksissa on raportoitu (esim. Ma 1982), pintamaan alhainen CEC, pH ja OM% lisäsivät metallien biokertyvyttä (taulukko 8). Metallien biokertyvyttä lisää myös niiden esiintyminen organometalleina, jolloin ne käyttäytyvät kuin rasvaliukoiset yhdisteet. Organometallit imeytyvät eliöön tehokkaasti ja poistuvat elimistöstä hitaasti, mikä mahdollistaa metallien kertymisen kudoksiin (ECB 2008, Heikkinen 2000). Metallien esiintymismuotoa pintamaassa ei kuitenkaan mitattu tässä tutkimuksessa.

Biokertyvyyskertoimien ja lierojen metallipitoisuuksien suurta vaihtelua voi selittää lierolajien vaihtelevuus näytteissä. Lierolajien tunnistus tehtiin vasta laboratoriossa, jolloin näytteisiin luonnollisesti valikoitui erilaisia lajeja (taulukko 14). Biokertyvyyskertoimien tarkastelussa pitäisi pystyä huomioimaan lierojen ekofysiologiset erot. Ekofysiologian rooli haitta-aineiden kertymisessä voi olla huomattava, mistä johtuen yhteyttä maaperän ja eri lierolajeista koostuvan näytteen metallipitoisuuksien välillä ei välttämättä löydy (Morgan & Morgan 1999). Metallit esiintyvät maaperässä yleensä horisontaalisesti jakautuneena, jolloin pelkästään yhdessä maaperän profiilissa elävät lierolajit altistuvat vain kyseisessä maaperän kerroksessa oleville haitta-aineille. Sen sijaan toiset lierolajit voivat altistua haitta-aineille maaperän monessa eri kerroksessa. Esimerkiksi syväkaivajissa sinkkipitoisuus on ollut suurempi kuin pintamaassa elävissä lieroissa (Morgan & Morgan 1992). Lierolajien välillä on eroja myös ravinnon kautta altistumisessa, koska kasvit yleensä sisältävät vähemmän metalleja kuin maaperä (Morgan & Morgan 1999). Usein ravinto koostuu kasvien ja maaperän sekoituksesta, minkä vuoksi voisi olla aiheellista tutkia kuinka suuri on kasviperäisen aineksen osuus koko lieron ruokavaliosta. Tällöin voitaisiin mahdollisesti päästä tarkempiin arvioihin lierojen altistumisesta. Sopeutuminen ravinnon nikkelpitoisuuksiin on todennäköistä (ECB 2008), mutta silloin myös ihmisperäisen nikkelpitoisuuden merkitys pintamaassa kasvaa.

Metallien biokertyvyyteen vaikuttaa paitsi lierolaji myös lieron ikä, minkä vuoksi metallien biokertymistä olisi ihanteellisinta tutkia vain täysikasvuissa lieroilla. Metallipitoisuuden määrittämiseen tarvittavan riittävän kattavan näytemäärän saamiseksi jouduttiin useimpiin näytteisiin ottamaan mukaan eri lajeja sekä eri kokoisia ja ikäisiä lieroja. Lierolajien ja lierojen iän merkitys metallien biokertymisessä näkyi erityisesti Luikonlahden linjan näytepisteessä Lu3, jossa oli pintakarikkeen lieroja enemmän verrattuna muihin linjan näytteisiin. Lisäksi tunnistettujen lierolajien osuus näytteessä oli alhaisin (45%) eli näytteen lierojen määrästä yli puolet oli nuoria tai hyvin nuoria lieroja. Biosaatavuusmallinnuksen perusteella nikkeli on näytepisteessä biosaatavaa ja riski haittavaikutuksien ilmenemiselle on todennäköinen (RCR = 1,77). Kuitenkin lierojen kudoksissa nikkeliä oli vain 12% lierojen kokonaisnikkelpitoisuudesta (pitoisuus lierossa suolityhjennyksen jälkeen / ennen suolityhjennystä, taulukko 13), vaikka biosaatavuustulosten perusteella olisi voinut odottaa korkeampaa kudosten nikkeliosuutta. Sitä vastoin Luikonlahden näytepisteestä Lu1 kerätyt lierot olivat pääasiassa aikuisia peltolieroja. Näytepisteessä pintamaan nikkeli näytti olevan biosaatavaa ja riskiluku oli

korkea (RCR = 3,77). Peltolierojen sisältämästä nikkelistä yli 60% oli kudoksissa ja loput 40% suolen sisältämässä maa-aineksessa.

Nikkelin kertyminen lieroihin oli kokonaisuutena vähäistä. Luonnossa esiintyvän lieron kudoksissa nikkeliä oli 33% (mediaani) kokonaisnikkelipitoisuudesta (taulukko 16, liite 1). Kuten bioakkumulaatiokertoimet osoittivat, kadmium kertyi lieroihin hyvin tehokkaasti ja vähintään 95% lieron kokonaiskadmiumipitoisuudesta oli lieron kudoksissa. Kudosten korkea kadmiumipitoisuus suhteessa suolensisäiseen pitoisuuteen viittaa, että lierojen kohdalla tärkein altistumisreitti kadmiumille oli iho (Vijver ym. 2003). Luikonlahden linjalta ja Petkellahden linjan ensimmäisestä näytepisteestä (P1) kerättyjen lierojen suolen tyhjentyminen oli hitaampaa kuin muilla näytealoille, joten maakontaminaatio on yksi selittävä tekijä korkeiden lierojen kudosten nikkelipitoisuuksien ja BAF-arvojen taustalla. Hitaampi suolen tyhjentyminen saattoi johtua pintamaan korkeista metallipitoisuuksista, koska suolen tyhjentyminen oli hidasta varsinkin haitattoman pitoisuustason ylittävillä alueilla. Lukkari ym. (2006) raportoivat korkean Cu/Zn-pitoisuuden vähentäneen lierojen ulosteen määrää. Siten kupari ja sinkki saattoivat olla näytteen P1 ongelmien taustalla, mutta Luikonlahden linjalla ongelmat todennäköisesti aiheutuivat nikkelistä tai muista alueen metalleista.

9.3.2 Altistuminen ravinnon kadmium- ja nikkelipitoisuuksille

9.3.2.1 Kadmium

Todennäköisyys, että lierojen kadmiumpitoisuus ylittäisi piennisäkkäille haitattoman ravinnon Cd-pitoisuuden ($PNEC_{oraali}$) oli suurempi Petkellahden ($RCR = 1,25$) kuin Luikonlahden linjalla ($RCR = 0,91$). Petkellahden linjalla metsäpäästäisten altistuminen ravinnon kadmiumille oli enintään 25 mg/kg/d ja Luikonlahden linjalla 16 mg/kg/d. Päivittäinen 15 mg Cd/kg saanti voi ylittää kriittisen kadmiumpitoisuuden, josta aiheutuu metsäpäästäisen munuaisissa haitallisia vaikutuksia. Metsäpäästäisen altistuminen ravinnon kautta on havaittu lisääntyvän syksyä kohden (Ma ym. 1991). Kadmiumin kertymistä piennisäkkäiden maksaan ja munuaisiin sekä sen haitallisuutta lisäävät hapan ja hiekkainen maaperä (Ma 1987). Petkellahden linjalla kadmiumin haitallisuutta voi entisestään lisätä pintamaan korkea kuparipitoisuus, koska rotilla krooninen kadmiumaltistus saattaa lisätä metallotioneiinin tuotantoa häiriten kuparin metaboliaa, jolloin kuparia voi alkaa kertyä eliöön (Ashby 1980). Metsäpäästäisillä kadmiumin yhteyttä kuparin kertymiseen ei ole havaittu (Ma ym. 1991).

Silti on ilmeistä, että saadut riskiluvut yliarvioivat kadmiumin haitallisuutta. Metsäpäästäiset syövät pääasiallisesti maanpinnalla eläviä lieroja, kuten onkilieroja (Ma ym. 1991). Karikkeessa elävät onkilierot altistuvat kadmiumille verrattain vähän suhteessa muihin maaperässä eläviin lierolajeihin. Lisäksi onkilierojen osuus lieronäytteissä oli vähäinen (taulukko 14). Metsäpäästäisen ravinnosta noin 30% on lieroja ja 70% muita hyönteisiä (ECB 2008), kuten kovakuoriaisia (*Coleoptera*), kaksisiipisiä (*Diptera*), perhosia (*Lepidoptera*) ja hämähäkkejä (*Arachnida*) (Ma ym. 1991). Käytetty laskentamalli olettaa kadmiumpitoisuuden kasvavan linnuissa ja piennisäkkäissä, vaikka pitoisuus laimenee niiden kasvun myötä. Sen sijaan Veltmanin ym. (2008) kehittämässä OMEGA-laskentamallissa on huomioitu mm. bioakku-mulaatiokertoimien suhde maaperän kadmiumpitoisuuteen, piennisäkkäiden altistuminen veden ja ravinnon kautta sekä kadmiumpitoisuuden laimeneminen piennisäkkään kasvun myötä. Piennisäkkäiden maksan ja munuaisten kadmiumpitoisuudet ovat jääneet huomattavasti niiden ravinnon sisältämiä kadmiumpitoisuuksia alhaisemmalle tasolle. Laskentamallin perusteella kadmiumin rikastumiskerroin metsäpäästäiselle on noin 0,07 – ja sekin tutkijoiden mukaan yliarvioi kadmiumin siirtymistä ravintoketjussa (Veltman ym. 2008). Toisaalta linnun ja piennisäkkään kasvun pysähtyminen johtanee kadmiumpitoisuuksien kasvuun.

Riskiluvut olivat lierojen mediaanikadmiumpitoisuuksilla tarkasteltuna lähes kaksi kertaa suurempia kaivosalueen ulkopuolella, mikä johtui kadmiumin hyvin voimakkaasta kertymisestä lieroihin pienillä pintamaan pitoisuuksilla (Ma 1987). Tarkastelussa päädyttiin epärealistiseen tilanteeseen, jossa kadmium voi olla hyvinkin toksinen ns. puhtailla alueilla aiheuttaen alueen linnuissa ja piennisäkkäissä erilaisia haittavaikutuksia, mutta saastuneilla alueilla haittavaikutusten riski on pienempi tai sitä ei ole. Epävarmuutta riskilukuihin perustuvassa riskitarkastelussa aiheuttaa laboratorio-olosuhteissa määritetyt haitattomat pitoisuudet ($PNEC_{\text{oraali}}$) linnuille ja nisäkkäille (ECB 2007). Laboratoriossa koe-eläimille syötetyssä liukoisia metallisuoloja sisältävässä ravinnossa kadmium on paremmin biosaatavilla kuin luonnollisessa ravinnossa (ECB 2007, Veltman ym. 2008), jolloin määritetty $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvo yliarvioi kadmiumin haitallisuutta luonnossa. Koe-eläinten ravinto koostuu harvoin lieroista. Linnuille ja piennisäkkäille määritetyt $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvot ylittyvät jo pelkästään maaperän $PNEC$ -arvon (2,3 mg/kg) suuruisella kadmiumpitoisuudella (ECB 2007).

$PNEC_{\text{oraali}}$ -arvoihin liittyviä epävarmuuksia ongelmia on pyritty välttämään kehittämällä vaihtoehto perinteiselle ravintoketjutarkastelulle (Spurgeon & Hopkin 1996). Kadmiumille on määritetty ns. maaperän kriittinen pitoisuus (0,9 mg/kg kp), jonka alapuolella piennisäkkäiden munuaisille asetettu kynnyсарvo (400 mg Cd/kg kp) ei ylity (ECB 2007). Linnuille edellä mainittuja raja-arvoja ei ole puutteellisen tutkimustiedon vuoksi. Käytettäessä maaperän kriittistä pitoisuutta $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvon sijaan huomiota ei tarvitse kiinnittää nisäkkään ravinnon koostumukseen tai kadmiumin biosaatavuuteen. Riskiluku lasketaan suoraan maaperän kokonaispitoisuudelle (PEC (mg/kg kp)). Tällöin riskitarkastelussa päädytään yleensä riskilukuihin 0,1 – 1,0 välillä (ECB 2007). Tutkituista alueista kadmiumpitoisuus oli suurin Petkellahden linjan näytesteessä P1 ($PEC = 0,54$ mg/kg kp), jonka riskiluku oli 0,6 (taulukko 17, liite 2). Kontrollialueella riskiluvut olivat 0,1. Siten riskitarkastelu maaperän kriittisen pitoisuuden avulla johti todenmukaisempaan arvioon, jossa kadmium muodostaa suuremman terveystariskin saastuneempien alueiden piennisäkkäille.

Lintujen riskiluvut olivat noin kaksi kertaa suurempia kuin piennisäkkäillä, mikä johtui lintujen arviointikertoimilla korjatuista lähes kaksi kertaa pienemmästä $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvosta. Lintu-

jen riskiluvut olivat pääasiassa reilusti yli 1, mikä on yleistä maaekosysteemien linnuilla (ECB 2007). Kadmiumin riskinarviointiraportin (ECB 2007) mukaan korkea riskiluku ei kuitenkaan kuvasta todellista vakavaa riskiä, koska luonnossa esiintyvien lintujen maksassa ja munuaisissa kadmiumpitoisuudet ovat jääneet reilusti alle haitallisten pitoisuuksien, vaikka pelkästään lieroista koostuvan ravinnon kadmiumpitoisuus on ollut korkea. Luonnossa tapahtuvaa lintujen altistumista kadmiumille on tutkittu verrattain vähän suhteessa piennisäkkäiden altistumiseen. Riskinarvioinnit perustuvat ainoastaan laboratorio-olosuhteissa määritettyyn, yleensä kadmiumin haitallisuutta yliarvioivaan lintujen $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvoon. Lisäksi lintujen reviiirit ovat yleensä laajoja ja ravintoa kerätään paljon myös pilaantuneiden maa-alueiden ulkopuolelta.

9.3.2.2 Nikkeli

Riskitarkastelun perusteella nikkelin aiheuttamien haittavaikutusten ilmenemisen todennäköisyys oli kaksi kertaa suurempi Luikonlahden linjalla kuin Petkellahdella. Petkellahden linjalla haitallisten vaikutusten ilmenemriski rajoittui vain linjan alkupään (P1) lieroja syöviin piennisäkkäisiin, missä riskin muodostuminen oli todennäköisesti seurausta alueen kaivostoiminnasta. Rikastushiekka-altaasta peräisin olevien nikkeliyhdisteiden vaikutukset näkyivät erityisesti Luikonlahden linjalla, jossa nikkeliä kertyi piennisäkkäiden ja lintujen ravintoon haitallisina pitoisuuksina. Haitallisten vaikutusten ilmeneminen oli noin kaksi kertaa todennäköisempää piennisäkkäillä kuin linnuilla. Nikkelin korkeat riskiluvut johtuivat osin alueen korkeasta taustapitoisuudesta. Tällöin on mahdollista, että paikalliset piennisäkkäät ja linnut ovat tottuneet ravinnon sisältämiin korkeisiin nikkelpitoisuuksiin, eikä haitallisia vaikutuksia esiinny. Tulokset olivat yhteneviä nikkelin riskinarviointiraportissa mallinnettujen riskilukujen kanssa. Esimerkiksi piennisäkkäiden riskiluku altistua ravinnon kautta oli suurin ($RCR = 3,6$), kun maaperän pitoisuus oli 12 mg/kg (ECB 2008).

Ravinnon sisältämä nikkeli oli noin kaksi kertaa haitallisempaa piennisäkkäille kuin linnuille. Kuten kadmiumin kohdalla, piennisäkkäille ja linnuille määritetyt haitattomat nikkelpitoisuudet ravinnossa ($PNEC_{\text{oraali}}$) todennäköisesti yliarvioivat nikkelin haitallisuutta. Piennisäkkäille määritetty yleinen $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvo on määritetty rottakokeissa, joissa rotille nikkeliä on annettu nikkelisulfaattina ($NiSO_4$) juomavedessä. Sen sijaan lintujen yleinen $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvo

on saatu syöttämällä sorsan poikasille nikkeliä ravintoon sekoitettuna. $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvoissa on huomioitu lajikohtaiset erot nikkelin imeytymisessä arviointikertoimen avulla sekä ravinnon otto elopainoa kohden, mikä parantaa haitattoman pitoisuuden luotettavuutta ja antaa lajikohtaisen $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvon. Juomavedestä nikkeli imeytyy tehokkaammin, joten metsäpäästäisen $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvo on hyvin varovainen arvio nikkelin haitallisuudesta. Metsäpäästäisen $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvon luotettavuutta parantaa suhteellinen absorptiokerroin, vaikkakin sen määrittämisessä on hyödynnetty tietoja nikkelin imeytymisestä ravinnosta ihmiseen (ECB 2008). Jos RAF%-kerrointa ei huomioida (RAF% = 1), riskiluvut ovat vähintään 20 kertaa suurempia (DeForest ym. 2011) kuin Luikonlahden kohdekohtaisilla RAF%-kertoimilla lasketuilla (taulukko 18, liite 2). Siksi voidaan olettaa, että RAF%-kerroin pienentäisi ja tarkentaisi myös lintujen riskilukuja.

Metsäpäästäisen altistumisketju siis jo lähtökohtaisesti yliarvioi nikkelin haitallisuutta. Kun lisäksi ravinnon oletetaan koostuvan 100% lieroista, arvio nikkelin haitallisuudesta on entistä enemmän varovaisuusperiaatetta noudattava. Jos ravintokoostumuksessa huomioitaisiin muut hyönteiset, kuten siirat (*Isopoda*), riskiluvut pienenisivät entisestään (ECB 2008). DeForest ym. (2011) arvioivat lierojen osuuden olevan lintujen ravinnossa keskimäärin 50%. Lintujen ravintokoostumus on lähempänä oletettua 100% lieroravintoa kuin metsäpäästäisen ravinto, ja siksi riskiluvut kuvaavat paremmin lintujen kuin piennisäkkäiden altistumista. Piennisäkkäiden altistumisen arvioinnissa voidaan käyttää apuna myös metsäpäästäiselle $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvosta laskettua maaperän nikkelin kriittistä pitoisuutta (60 mg/kg). Maaperän kriittisen pitoisuuden laskennassa metsäpäästäisen ravinnon on oletettu koostuvan lieroista ja siiroista (ECB 2008), miltä osin se poikkeaa kadmiumille määritetystä maaperän kriittisestä pitoisuudesta. Maaperän kriittinen pitoisuus ylittyi ainoastaan Luikonlahden linjan näytepisteessä Lu1 (87,3 mg/kg) ja käytännössä myös Lomakylässä (59,6 mg/kg). Kyseisissä näytepisteissä nikkeli oli peräisin kaivosalueelta ja haitallisten vaikutusten ilmeneminen metsäpäästäisillä oli mahdollista.

10 JOHTOPÄÄTÖKSET

Metallien (Cd, Cu, Ni, Pb ja Zn) kulkeutuminen kaivosalueelta pintavesien mukana lähiympäristön pintamaahan oli oletettua vähäisempää. Geologian tutkimuskeskuksen pintavesinäytekisteiden (Pasanen & Backnäs 2013) lähiympäristössä metallipitoisuudet jäivät pääasiassa alle pilaantuneiden maiden kynnyksarvojen ja olivat korkeimpia rikastushiekka-altaan läheisyydessä. Vanhan kaivostoiminnan vaikutukset näkyivät Petkellahden linjan pintamaan kuparin ja sinkin kohonneina pitoisuuksina, kun taas rikastustoiminnan vaikutus näkyi kohonneina nikkelin määrinä Luikonlahden linjan pintamaassa.

Metallien kertymistä lieroihin lisäsivät alhainen metallin kokonaispitoisuus pintamaassa sekä pintamaan alhainen kationinvaihtokapasiteetti, orgaanisen aineksen pitoisuus ja pH. Helppoliukoisella pitoisuudella ei ollut tilastollista yhteyttä lierojen metallipitoisuuksiin. Biosaatavuusmallinnuksen perusteella lierojen altistuminen haitallisille kuparin, nikkelin ja sinkin pitoisuuksille sekä haitallisuuden ilmenemiselle oli mahdollista Petkellahden linjalla, mutta Luikonlahden linjalla lierojen altistuminen nikkelille ja haittavaikutusten ilmeneminen oli todennäköistä. Edellä mainituista kolmesta metallista ainoastaan sinkki kertyi lieroihin. Tehokas hivenainesätely sekä lierojen mahdollisuudet vältellä ja sopeutua ympäristössä vallitseviin pitoisuuksiin voivat vähentää haittavaikutusten ilmenemistä. Kadmiumin ja lyijyn kertyminen lieroihin oli voimakasta, mutta biosaatavuusmallinnuksen perusteella pitoisuudet eivät olleet haitallisia.

Ravinnon kadmiumpitoisuuksien tarkastelu ei soveltunut Luikonlahdella kadmiumin välillisen altistumisen arviointiin, koska riski haittavaikutusten ilmenemiselle oli kontrollialueella hyvin korkea muihin alueisiin verrattuna. Muuta laskentatapaa ei kuitenkaan ollut lintujen altistumiselle, joten riskiluvut ovat varovaisia arvioita altistumisesta. Piennisäkkäillä haitallisten vaikutusten ilmenemisriski oli lintuja vähäisempi ja myös tarkastelu maaperän kriittisellä pitoisuudella osoitti riskin olevan vähäinen. Lintujen ja piennisäkkäiden ravinnossa nikkelin arvioitu pitoisuus oli korkea ja haittavaikutusten ilmeneminen todennäköistä erityisesti Luikonlahden linjalla. Lintujen ja piennisäkkäiden välillisen altistumisen arvio oli molempien metallien (Cd ja Ni) osalta todellista altistumista suurempi aliarvioimatta riskejä. Maaekosys-

teemien lintujen altistumista on tutkittu verrattain vähän piennisäkkäiden altistumiseen nähden, minkä vuoksi monissa riskinarvioinneissa päädytään yliarvioon.

11 LÄHDELUETTELO

Alloway, B.J., 1995. Soil process and the behaviour of metals. Julkaisussa: Alloway, B.J. (toim), Heavy metals in soils, 2. painos, s. 11 – 37, Blackie Academic & Professional, Glasgow.

Anonyymi, 2011. Kylylahti Copper Oy, Luikonlahden rikastamon rikastuskapasiteetin lisääminen, Ympäristövaikutusten arviointiohjelma. Altona Mining Oy.[haettu 10.7.2012] http://www.ymparisto.fi/fiFI/Asiointi_luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/Ymparistovaiikutusten_arviointi/YVAhankkeet/Luikonlahden_rikastamon_rikastuskapasiteetin_lisaaminen_Kaavi

Ashby, S. L., King, L.J. & Parke, D.V., 1981. The effect of cadmium administration on the biliary excretion of copper and zinc and tissue deposition of these metals. *Environmental Research*, 26: 95 – 104.

Assessing Risks of Chemicals ARCHE, 2008. Soil PNEC Calculator, [haettu: 15.8.2012] <http://www.arche-consulting.be/metal-csa-toolbox/soil-pnec-calculator/>

Bindesbol, A.-M., Holmstrup, M., Damgaard, C. & Bayley, M., 2005. Stress synergy between environmentally realistic levels of copper and frost in the earthworm *Dendrobaena octaedra*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(6): 1462 – 1467.

DeForest, D.K., Schlekat, C.E., Brix, K.V. & Fairbrother, A., 2011. Secondary poisoning risk Assessment of terrestrial birds and mammals exposed to nickel. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 8(1): 107 – 119.

Edwards, C.A. & Bohlen, P.J., 1996. *Biology and ecology of earthworms*, 3. painos, Chapman & Hall, London, UK.

Eskelinen, E., Huopaniemi, P. & Tyni, M., 1983. Myllykoski Oy:n Luikonlahden kupari-kaivos 1968 – 1983. *Vuoriteollisuus* 41, 94 – 98.

European Chemicals Agency ECHA, 2008a. Guidance on information requirements and chemical safety assessment, Appendix R.7.13-2: Environmental risk assessment for metals and metal compounds, Guidance for the implementation of REACH. REACH Implementation Project 3.

European Chemicals Agency ECHA, 2008b. Voluntary Risk Assessment Reports: Copper and Copper Compounds. [luettu: 23.11.2012] <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/transitional-measures/voluntary-risk-assessment-reports>

European Chemicals Agency ECHA, 2008c. Voluntary Risk Assessment Reports: Lead and Lead Compounds. [luettu: 26.11.2012] <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/transitional-measures/voluntary-risk-assessment-reports>

European Chemicals Bureau ECB, 2007. European Union Risk Assessment Report: Cadmium oxide and Cadmium metal. European Commission, Joint Research Center, European Chemicals Bureau, Ispra, Italy. [luettu: 26.11.2012] http://www.chem.unep.ch/pb_and_cd/SR/IGO/070928%20UNEP%20Cadmium_ENV_DG_ENTR_draft.pdf

European Chemicals Bureau ECB, 2008. European Union Risk Assessment Report: Nickel, Environmental Exposure Assessment. European Commission, Joint Research Center, European Chemicals Bureau, Ispra, Italy. [luettu: 23.11.2012] http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/risk_assessment/REPORT/nickelreport311.pdf

European Chemicals Bureau ECB, 2010. European Union Risk Assessment Report: Zinc. European Commission, Joint Research Center, European Chemicals Bureau. [luettu: 23.11.2012] <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/111111111/15064>

European Chemicals Bureau ECB, 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part II. European Commission, Joint Research Center, European Chemicals Bureau, Ispra, Italy.

Heikkinen, P. 2000. Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä. Tutkimusraportti 150. Geologian tutkimuskeskus, Espoo.

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 1992. Trace elements in soils and plants, 2. painos, CRC Press inc., Boca Raton, Florida.

Kauppila, P., Räisänen, M.-L. & Myllyoja, S. 2011. Metallimalmikaivostoiminnan parhaat ympäristökäytännöt. Suomen ympäristö 29, Suomen ympäristökeskus, Helsinki.

Khalil, M.A., Abdel-Lateif, H.M., Bayomi, B.M., van Straalen, N.M. & van Gestel, C.A.M, 1996. Effects of metals and metal mixtures on survival and cocoon production of the earthworm *Aporrectodea caliginosa*. *Pedobiologia* 40: 548 – 556.

Lukkari, T., Aatsinki, M., Väisänen, A. & Haimi, J., 2005. Toxicity of copper and zinc assessed with three different earthworm tests. *Applied Soil Ecology*, 30: 133 – 146.

Lukkari, T. & Haimi, J., 2005. Avoidance of Cu- and Zn-contaminated soil by three ecologically different earthworm species. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 62: 35 – 41.

Lukkari, T., Taavitsainen, M., Väisänen, A. & Haimi, J., 2004. Effects of heavy metals on earthworms along contamination gradients in organic rich soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59: 340 – 348.

Lukkari, T., Teno, S., Väisänen, A. & Haimi, J., 2006. Effects of earthworms on decomposition and metal availability in contaminated soil: Microcosm studies of populations with different exposure histories. *Soil Biology & Biochemistry*, 38: 359 – 370.

Ma, W.-C., 1987. Heavy metal accumulation in the mole, *Talpa europea*, and earthworms as an indicator of metal bioavailability in terrestrial environments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 39: 933 – 938.

Ma, W.-C., 1982. The influence of soil properties and worm-related factors on the concentration of heavy metals in earthworms. *Pedobiologia*, 24: 109 – 119.

- Ma, W.-C., Denneman, W. & Faber, J. 1991. Hazardous exposure of ground-living small mammals to cadmium and lead in contaminated terrestrial ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 20: 266 – 270.
- Morgan, J.E. & Morgan, A.J., 1988. Earthworms as biological monitors of cadmium, copper, lead and zinc in metalliferous soils. *Environmental Pollution*, 54: 123 – 138.
- Morgan, J.E. & Morgan, A.J., 1992. Heavy metal concentrations in the tissues, ingesta and faeces of ecophysiologicaly different earthworm species. *Soil Biology & Biochemistry*, 24(12): 1691 – 1697.
- Morgan, J.E. & Morgan, A.J., 1999. The accumulation of metals (Cd, Cu, Pb, Zn and Ca) by two ecologically contrasting earthworm species (*Lumbricus rubellus* and *Aporrectodea caliginosa*): implications for ecotoxicological testing. *Applied Soil Ecology*, 13: 9 – 20.
- OPAL Soil and Earthworm Survey, Soil and earthworm field guide, Imperial College London, UK. [haettu: 1.6.2012] <http://www.opalexplornature.org/Earthwormguide>
- Outridge, P.M. & Scheuhammer, A.M., 1993. Bioaccumulation and toxicology of nickel: implications for wild mammals and birds. *Environmental Reviews*, 1: 172 – 197.
- Pasanen, A. & Backnäs, S. (toim.), 2013. MINERA-hankkeen tapaustutkimus: Riskinarviointimenetelmien testaaminen Luikonlahden ja Kyylylahden kaivosalueella. Arkistoraportti 215/2013. Geologian tutkimuskeskus, Kuopio.
- Pellinen, J., Sorvari, J. & Soimasuo, M., 2007. Ympäristöopas: Pilaantuneen maaperän ekologinen riskinarviointi. Suomen ympäristökeskus, tutkimusosasto, Vammalan Kirjapaino Oy, Vammala.
- Pérez-Losada, M., Ricoy, M., Marshall, J.C. & Domínguez, J., 2009. Phylogenetic assessment of the earthworm *Aporrectodea caliginosa* species complex (Oligochaeta: Lumbricidae) based on mitochondrial and nuclear DNA sequences. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 52: 293 – 302.
- Reinikainen, J., 2007. Kynnys- ja ohjearvojen määrittämisperusteet. Suomen ympäristökeskus, Suomen ympäristö 23.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. & Webb, J.S., 1979. *Geochemistry in mineral exploration*, 2. painos, Academic Press, Amsterdam, Netherlands.
- Räisänen, M.-L., 2003. Kaavin tehtaan rikastushiekka-altaan ympäristön nykytila ja suositukset jälkihoitotoimenpiteille. Geologian tutkimuskeskus, tilaustyö, 42s.

Salminen, R., Bogatyrev, I., Chekushin, V., Glavatskikh, S.P., Gregorauskiene, V., Niskavaara, H., Selenok, L., Tenhola, M. & Tomilina, O., 2003. Barents ecogeochemistry – a large geochemical baseline study of heavy metals and other elements in surficial deposits, NW-Russia and Finland. Geochemical Survey of Finland, Current Research 2001 – 2002: Geological Survey of Finland. Special Paper 36. Espoo: Geological Survey of Finland: 45 – 52.

Siegel, S. & Castellan, N.J.Jr., 1988. Nonparametric statistics for the behavioral sciences, 2. painos, McGraw-Hill Book Company, New York.

Smolders, E., Oorts, K., Van Sprang, P., Schoeters, I., Janssen, C.R., McGrath, S.P. & McLaughlin, M.J., 2009. Toxicity of trace metals in soil as affected by soil type and aging after contamination: using calibrated bioavailability models to set ecological soil standards. *Environmental toxicity and chemistry*, 28(8): 1633 – 1642.

Spurgeon, D.J. & Hopkin, S.P., 1996. Risk assessment of the threat of secondary poisoning by metals to predators of earthworms in the vicinity of a primary smelting works. *Science of the Total Environment*, 187: 167 – 183.

Terhivuo, J., Pankakoski, E., Hyvärinen, H. & Koivisto, I., 1994. Pb uptake by ecologically dissimilar earthworm (Lumbricidae) species near a lead smelter in South Finland. *Environmental Pollution*, 85: 87 – 96.

Terhivuo, J. & Valovirta, I., 1978. Habitat spectra of the Lumbricidae (Oligochaeta) in Finland. *Annales Zoologici Fennici*, 15: 202 – 209.

Veltman, K., Huijbregts, M.A.J. & Hendriks, A.J., 2008. Cadmium bioaccumulation factors for terrestrial species: Application of the mechanistic bioaccumulation model OMEGA to explain field data. *Science of the total environment*, 406: 413 – 418.

Vijver, M.G., Vink, J.P.M., Miermans, C.J.H. & van Gestel, C.A.M., 2003. Oral sealing using glue: a new method to distinguish between intestinal and dermal uptake of metals in earthworms. *Soil Biology & Biochemistry*, 35: 125 – 132.

Weltje, L. 1998. Mixture toxicity and tissue concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in earthworms (Oligochaeta) in laboratory and field soils: a critical evaluation of data. *Pergamon* 36(12): 2643 – 2660.

Ympäristöhallinnon ohjeita 2/2007: Maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointi, Ympäristöministeriö, Helsinki.

12 LIITTEET

12.1 LIITELUETTELO

LIITE 1: Kohdekohtaiset suhteelliset absorptiokertoimet nikkelifille

LIITE 2: Vaihtoehtoiset laskentamenetelmät kadmiumin ja nikkelin välillisen altistumisen arviointiin

Taulukko 16. Kohdekohtaiset nikkelin suhteelliset absorptiokertoimet (RAF%) sekä nikkelin osuudet kokonaispitoisuudesta lieron kudoksessa ja suolen maa-aineksessa. Nikkelin osuus lieron kudoksessa laskettiin tuorepainojen perusteella (ks. taulukko 13). Nikkelin suhteellinen absorptiokerroin (RAF%) = Ni lieron kudoksessa x 2,5% + Ni suolen maa-aineksessa x 3,9%.

Näytepiste	Lieron kudosis %	Suolen sis. aines %	RAF%
P1	16,5	83,5	3,7
P2	41,9	58,1	3,3
P3	33,7	66,3	3,4
P4	33,3	66,7	3,4
Lu1	62,8	37,2	3,0
Lu2	36,5	63,5	3,4
Lu3	12,4	87,6	3,7
Lu4	64,7	35,3	3,0
L	23,8	76,2	3,6
K1	26,1	73,9	3,5
K2	15,5	84,5	3,7

Taulukko 17. Välillinen altistuminen pintamaan kadmiumille. Riskilukujen laskennassa ($RCR = PEC \text{ (mg/kg kp)} / PNEC \text{ (mg/kg kp)}$) on hyödynnetty $PNEC_{\text{oraali}}$ -arvon sijaan maaperän kriittistä pitoisuutta (0,9 mg/kg kp) (ECB 2007).

Näytepiste	PEC	RCR
P1	0,54	0,60
P2	0,18	0,20
P3	0,14	0,15
P4	0,11	0,12
Lu1	0,13	0,15
Lu2	0,12	0,13
Lu3	0,17	0,18
Lu4	0,11	0,12
L	0,41	0,46
K1	0,12	0,13
K2	0,13	0,14

Taulukko 18. Suhteellisen absorptiokertoimen (RAF%) merkitys laskettaessa piennisäkkäiden riskilukuja (RCR) nikkelille. Riskiluvut RAF%-kertoimella yksi ($RCR_{RAF\%=1}$) ja kohdekohtaisilla RAF%-kertoimilla ($RCR_{RAF=Lu_i}$) (ks. taulukko 15) laskettuna.

Näytepiste	$RCR_{RAF\%=1}$	$RCR_{RAF=Lu_i}$
P1	53,51	1,96
P2	7,77	0,26
P3	14,62	0,50
P4	13,24	0,45
Lu1	112,58	3,40
Lu2	29,66	1,01
Lu3	26,83	1,00
Lu4	11,31	0,34
L	35,68	1,27
K1	32,26	1,14
K2	28,41	1,05