

**Margareta Wahlström, Paula Eskola,
Jutta Laine-Ylijoki, Hilikka Leino-Forsman,
Esa Mäkelä, Markus Olin & Markku Juvankoski**

Maarakentamisessa käytettävien teollisuuden sivutuotteiden riskinarviointi



Maarakentamisessa käytettävien teollisuuden sivutuotteiden riskinarviointi

Margareta Wahlström, Paula Eskola, Jutta Laine-Ylijoki,
Hilkka Leino-Forsman, Esa Mäkelä & Markus Olin

VTT Kemiantekniikka

Markku Juvankoski

VTT Yhdyskuntatekniikka



ISBN 951-38-5603-8 (nid.)

ISSN 1235-0605 (nid.)

ISBN 951-38-5604-6 (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)

ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)

Copyright © Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) 1999

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 4374

Statens tekniska forskningscentral (VTT), Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 4374

Technical Research Centre of Finland (VTT), Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Kemiantekniikka, Ympäristötekniikka, Betonimiehenkuja 5, PL 1403, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 7022

VTT Kemiteknik, Miljöteknik, Betongblandargränden 5, PB 1403, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 7022

VTT Chemical Technology, Environmental Technology,
Betonimiehenkuja 5, P.O.Box 1403, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 7022

VTT Yhdyskuntatekniikka, Väylät ja ympäristö, Lämpömiehenkuja 2, PL 19031, 02044 VTT
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 463 251

VTT Samhällsbyggnad och infrastruktur, Infrastruktur och miljö,
Värmemansgränden 2, PB 19031, 02044 VTT
tel. växel (09) 4561, fax (09) 463 251

VTT Communities and Infrastructure, Infrastructure and Environment,
Lämpömiehenkuja 2, P.O.Box 19031, FIN-02044 VTT, Finland
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 463 251

Toimitus Leena Ukoski
Tekstinvalmistus Arja Grahn

Libella Painopalvelu Oy, Espoo 1999

Wahlström, Margareta, Eskola, Paula, Laine-Ylijoki, Jutta, Leino-Forsman, Hilikka, Mäkelä, Esa, Olin, Markus & Juvankoski, Markku. Maarakentamisessa käytettävien teollisuuden sivutuotteiden riskinarviointi [Risk assessment of industrial by-products used in earth construction]. Espoo 1999. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1995. 79 s. + liitt. 54 s.

Avainsanat industry, by-products, construction materials, fly-ash, coal, earthwork, risk assessment, migration, life-cycle assessment, exposure

Tiivistelmä

Tutkimuksen tavoitteena oli luoda selkeä ja toimiva menettelytapa maa- ja tierakenteissa hyötykäytettävien teollisuuden sivutuotteiden riskinarviointiin. Riskinarviointimenettelyn toivottiin olevan mahdollisimman yksinkertainen ja helppokäyttöinen mutta kuitenkin tärkeimmät riskinarvioinnin vaiheet ja merkittävät ympäristöriskit kattava. Lisäksi työssä pyrittiin huomioimaan tie- ja maarakenteiden erityispiirteet. Arviointi olisi tarvittaessa voitava tehdä osana sivutuotteiden tuotteistusmenettelyä, jolloin sen tuloksia voitaisiin käyttää yhtenä maa- ja tierakennusmateriaalien valintaperusteena.

Tutkimus on osa laajempaa tutkimuskokonaisuutta, jonka päätavoitteena on laatia opas teollisuuden sivutuotteiden ympäristökelpoisuuden ja teknisen toimivuuden osoittamiseksi lupa- ja tuotteistamismenettelyssä. Riskinarviointia tarvitaan, kun sijoitustapa poikkeaa olennaisesti kelpoisuuskaavojen määrittelyissä tarkastelluista olosuhteista, esimerkiksi sijoitusympäristön ollessa herkkä tai rakenteiden koostuessa useista eri materiaaleista, tai kun haitta-aineiden ominaisuuksista on lisätietoja, joiden perusteella voidaan sijoituskohteessa hyväksyä tavoitearvoja suuremmat arvot. Tutkimuksessa laadittu ehdotus riskinarviointitavaksi sisältää tavoitteiden ja rajausten määrittelyn sekä ehdotuksen riskinarviointimenettelyksi. Tarkasteltavat riskit ovat pääasiassa ihmisen terveyteen liittyviä (terveysriskeihin perustuvia), sillä ekotoksikologisen riskin arviointi saatavilla olevan lähdeaineiston puutteellisuuden vuoksi ei ole tällä hetkellä mahdollista. Riskinarviointimenettelyn käytännön soveltuvuuden arvioimiseksi tehtiin esimerkkiriskinarviointi kivihiilen lentotuhkalle tie- ja maarakenteissa. Tarkasteltujen esimerkkirakenteiden päästöjen merkittävyyttä arvioitiin vertailemalla laskettuja päästöjä erilaisiin suositusarvoihin, jotka kuvaavat minimaalista riskiä ihmisille tai indikaattorieliöille.

Wahlström, Margareta, Eskola, Paula, Laine-Ylijoki, Jutta, Leino-Forsman, Hilikka, Mäkelä, Esa, Olin, Markus & Juvankoski, Markku. Maarakentamisessa käytettävien teollisuuden sivutuotteiden riskinarviointi [Risk assessment of industrial by-products used in earth construction]. Espoo 1999. Technical Research Centre of Finland, VTT Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes 1995. 79 p. + app. 54 p.

Keywords industry, by-products, construction materials, fly-ash, coal, earthwork, risk assessment, migration, life-cycle assessment, exposure

Abstract

The aim of this research was to develop a clear and practical risk assessment procedure of industrial by-products to be utilised in earth construction. The procedure was aimed to be as simple as possible to use, yet covering most important aspects and environmental risks in the assessment. Additionally, the special characteristics of construction and use of the earth constructions were also considered. The assessment may be needed as a part in the certification process of by-products. The results may be used as one criteria in the selection of suitable materials in earth constructions.

This study is part of a larger research entity with the aim of developing a guide for the assessment of the environmental and technical suitability of by-products in permission and product qualification process. Risk assessment is needed in cases where the disposal conditions differ significantly from the conditions considered when target values were set for materials suitable in earth constructions, for example in cases of sensitive disposal environments or in cases where the construction consists of several different materials. It might also be possible to through risk assessment to accept higher than the target values in cases where more information is available of the properties of the harmful compounds. A procedure for the risk assessment has been proposed in this research including the scope and content of the risk assessment process. The risks considered are primarily related to human health because the background data needed for an ecotoxicological risk assessment is still under development. The proposed risk assessment concept was also tested in a case study on use of coal fly ash in earth construction. The significance of the emissions from the considered scenario were estimated through comparisons to guidelines which indicate minimal risks for human beings and indicator organisms.

Alkusanat

Tutkimus *Teollisuuden sivutuotteiden maarakentamisen riskinarviointi* kuuluu osana Tekesin ympäristögeotekniikkaohjelman tutkimuskokonaisuuteen *Sivutuotteet maa- ja tierakenteissa – käyttökelpoisuuden osoittaminen*. Tavoitteena oli laatia suositus tie- ja maarakenteissa käytettävien teollisuuden sivutuotteiden riskinarviointimenettelyksi ja kokeilla menettelyn soveltuvuutta esimerkkitarkastelussa. Tutkimusta rahoittivat Tekesin lisäksi Helsingin Energia, VTT Kemiantekniikka ja VTT Yhdyskuntatekniikka. Tutkimuksen ohjausryhmään kuuluivat seuraavat henkilöt:

Kyösti Oasmaa, Helsingin Energia, puheenjohtaja
Jaana Sorvari, Suomen Ympäristökeskus
Paula Eskola, VTT Kemiantekniikka
Markku Juvankoski, VTT Yhdyskuntatekniikka
Jutta Laine-Ylijoki, VTT Kemiantekniikka
Hilkka Leino-Forsman, VTT Kemiantekniikka
Esa Mäkelä, VTT Kemiantekniikka
Markus Olin, VTT Kemiantekniikka
Margareta Wahlström, VTT Kemiantekniikka, sihteeri

Hankkeen johtoryhmänä toimi projektin *Sivutuotteet maa- ja tierakenteissa – käyttökelpoisuuden osoittaminen* johtoryhmä, johon kuuluivat seuraavat henkilöt:

Aarno Valkeisenmäki, Tielaitos, puheenjohtaja
Matts Finnlund, Uudenmaan ympäristökeskus
Osmo Koskisto, Tekes
Kauko Kujala, Oulun Yliopisto/Geotekniikan laboratorio
Mikko Leppänen, Viatek-yhtiöt
Ari Seppänen, ympäristöministeriö
Esa Mäkelä, VTT Kemiantekniikka, sihteeri.

Tutkimuksen projektipäällikkönä toimi erikoistutkija Margareta Wahlström VTT Kemiantekniikasta. Tutkimusryhmässä olivat mukana tutkijat Paula Eskola, Jutta Laine-Ylijoki ja Hilkka Leino-Forsman sekä erikoistutkija Markus Olin VTT Kemiantekniikasta ja tutkija Markku Juvankoski VTT Yhdyskuntatekniikasta.

Sisällysluettelo

TIIVISTELMÄ	3
ABSTRACT	4
ALKUSANAT	5
SYMBOLILUETTELO	8
1 JOHDANTO	9
1.1 Tarve	10
1.2 Sivutuotteiden riskinarvioinnissa tarkasteltavat haitalliset ominaisuudet	13
1.3 Yleistä riskinarvioinnista	14
2 PERUSOHJE RISKINARVIOINNIN SUORITTAMISEKSI	17
2.1 Ohjeen periaate ja soveltuvuusalue	17
2.2 Materiaaliominaisuudet	17
2.3 Haitallisten aineiden tunnistaminen	19
2.4 Arvio haitta-aineiden kulkeutumisesta rakenteessa	20
2.5 Arvio haitta-aineiden kulkeutumisesta sijoitusympäristössä	21
2.6 Tarkasteltavat altistustuskohdeet ja altistuksen (annosten) arviointi	21
2.7 Riskinarvioinnin tulokset	23
2.7.1 Materiaalikohtainen arviointi	23
2.7.2 Kohdekohtainen arviointi	24
2.8 Epävarmuusanalyysi	26
2.9 Yhteenveto	27
3 TAPAUS: KIVIHIILEN LENTOTUHKAN RISKINARVOINTI	28
3.1 Johdanto	28
3.2 Lentotuhkan koostumus ja liukoisuusominaisuudet	29
3.2.1 Koostumus	29
3.2.2 Liukoisuusominaisuudet	31
3.2.3 Geokemiallinen mallinnus veden spesiaation määrittämisessä	34
3.2.4 Liukoisuustulosten vertailu luonnonmateriaalien päästöihin	39
3.3 Mahdollisten riskitekijöiden tunnistaminen	40
3.4 Haittatekijöiden mahdolliset toksiset vaikutukset	40
3.4.1 Pöly	41
3.4.2 Kloridi	41
3.4.3 Sulfaatti	42
3.4.4 Kromi	42
3.4.5 Molybdeeni	43

3.4.6	Vanadiini	45
3.4.7	Ohjearvoja ja suosituksia vesien ja maa-aineisten haitta- ainepitoisuuksille.....	46
3.4.8	Tarkasteltavien aineiden ominaisuuksien vertailu	47
3.4.9	Arvio käytettyjen vertailutietojen soveltuvuudesta.....	51
3.5	Arvio haitta-aineiden kulkeutumisesta rakenteessa.....	51
3.5.1	Kulkeutuminen rakenteessa.....	51
3.5.2	Kulkeutuminen ympäristössä	53
3.6	Tarkastelun epävarmuusanalyysi.....	54
3.7	Altistusreitit ja -kohteet	57
3.7.1	Rakentamisen vaiheet.....	57
3.7.2	Onnettomuusriskit	59
3.8	Materiaalikohtainen riskinarviointi	60
3.8.1	Ihmisiin kohdistuvat vaikutukset.....	61
3.8.2	Ekotoksikologiset vaikutukset.....	64
3.9	Arvio rakenteen ja sijoitusympäristön vaikutuksesta	67
3.10	Loppupäätelmät	69
4	EHDOTUS RISKILUOKITUKSELLE	70
5	YHTEENVETO	72
	KIRJALLISUUS.....	75

LIITTEET

- Liite 1: Metallien esiintymismuodon (spesiaation) ja liukoisuuden arvioiminen geokemiallisten tasapainomallien avulla
- Liite 2: Kulkeutumisen mallintaminen
- Liite 3: Tanskalainen suotautumismalli
- Liite 4: Sivutuotteiden sisältämät haitalliset aineet
- Liite 5: Tarkasteltavat tierakenteet: Sipoon kohde

Symboliluettelo

HTP	Haitalliseksi tunnettu pitoisuus
NOAEC	Suurin pitoisuus, joka ei aiheuta biologista tai toksista vaikutusta kohde-eliössä
PAH	Polyaromaattiset hiilivedyt
PCB	Polyklooratut bifenyylit
PRG	Preliminary Remediation Goal
TDI	Tolerable daily intake
TOC	Total organic carbon (kokonaisorgaaninen hiili)
TTL	Työterveyslaitos
VTT	Valtion teknillinen tutkimuskeskus

1 Johdanto

Teollisuuden sivutuotteiden maarakennuskäytön riskinarviointimenettelyllä on tavoitteena luoda kirjallisuuden ja aikaisempien tutkimusten perusteella perusmenettelytapaohje maarakennuskäytön riskinarviointiin. Tätä varten selvitettiin sivutuotteiden sisältämät tyypilliset haitta-aineet ja niiden vaikutukset ympäristölle/terveydelle sekä arvioitiin kulkeutumismallien soveltuvuutta haitta-aineiden leviämisen arvioinnissa.

Tutkimus on osa laajaa, VTT:n koordinoimaa tutkimuskokonaisuutta *Sivutuotteet maa- ja tierakenteissa – käyttökelpoisuuden osoittaminen*. Tähän kokonaisuuteen kuuluu useita osaprojekteja, joissa kokonaistarkastelun helpottamiseksi käytetään mm. osittain samoja esimerkkirakenteita. Pää tavoitteena on laatia menettelytapaoapas, jossa määritellään, miten lupa- ja tuoteistamismenettelyssä olisi toimittava sivutuotteiden ympäristökelpoisuuden ja teknisen toimivuuden osoittamiseksi. Jo olemassa olevaa tietoutta täydennetään tutkimuksen osaprojekteissa, joiden tavoitteena on myös tuottaa perusohjeita maarakennuskäyttökelpoisuuden arvioinnissa käytettävistä menetelmistä. Muut osaprojektit ja niiden tärkeimmät tavoitteet ovat:

- *Maarakenteiden elinkaariarviointi*. Tutkimuksen tavoitteena on laatia yhtenäiset ohjeet maa- ja tierakentamisessa käytettävien teollisuuden sivutuotteiden elinkaariarviointiin. Tutkimuksessa on pyritään huomioimaan myös ympäristöarvottamisen merkitystä elinkaariarviointimenettelyssä.
- *Uusiomateriaalien pitkäaikaiskäyttäytymisen tutkiminen laboratoriossa*. Projektin tavoitteena on laatia ohjeet liikenteen kuormittamissa maarakenteissa käytettävien uusiomateriaalien tutkimisessa käytettävistä laboratoriokoemenetelmistä ja menettelytavoista sekä tutkimusten tulosten tulkinnasta.
- *Teollisuusjätteiden hyödyntämisen ympäristökriteerit*. Tutkimuksen päätavoitteena on eri olosuhteissa hyväksyttävän riskitason määrittely, jolloin ympäristökelpoisuuden arvioinnissa käytettävien tutkimusten tulosten tulkinnassa voitaisiin jatkossa paremmin ottaa huomioon suomalaisen ympäristön erityispiirteet.
- *Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä*. Projektin tavoitteena on selvittää, millä edellytyksillä muissa geologisissa ja ilmastollisissa olosuhteissa saadut tutkimustulokset haitta-aineiden käyttäytymisestä maaperässä ovat sovellettavissa Suomen olosuhteisiin sekä tutkia, miten haitta-aineet kulkeutuvat käytännön olosuhteissa.

1.1 Tarve

Sivutuotteiden hyötykäyttö edellyttää, että käytettävät materiaalit ovat ympäristökelpoisia eli niiden mahdollisesti aiheuttamia vaikutuksia ympäristölle ja ihmisen terveydelle voidaan pitää hyväksyttävänä. Sivutuotteiden haitallisuus johtuu yleensä niiden sisältämistä haitallisista aineista ja haitta-aineiden kulkeutumisesta ympäristöön joko liukene-malla tai pölyämällä. Sivutuotteiden ympäristökelpoisuus rakentuu useasta eri tekijästä, kuten tuotteiden ominaisuuksista, käyttötavoista ja sijoitusympäristön olosuhteista. Mikäli mahdollisten haittatekijöiden merkitystä ei voida arvioida vertailemalla tuloksia ns. hyväksyttäviin ominaisuuksiin tai tavoitearvoihin, voidaan riskinarvioinnin avulla tunnistaa altistuvat kohteet eri sijoitusympäristössä ja tätä kautta arvioida mahdollisten haittojen merkitystä.

Riskinarviointia tarvitaan tapauksessa, jossa arvioidut päästöt ylittävät yleisesti materiaaleille annetut tavoitearvot tai hyväksyttävät ominaisuudet, mutta haitta-aineiden ominaisuuksista on lisätietoja, joiden perusteella voidaan sijoituskohteessa hyväksyä tavoitearvoja suuremmat arvot. Riskinarviointia tarvitaan myös sijoitustavan poiketessa olennaisesti tavoitearvojen määrittelyissä tarkastelluista olosuhteista, esimerkiksi sijoitusympäristön ollessa herkkä tai rakenteiden koostuessa useista eri materiaaleista. Riskinarviointia ei tarvita niille sivutuotteille, joiden haitallisten aineiden pitoisuudet ovat pieniä ja alittavat puhtaan maan tavoitearvot. Tällöin sivutuotteita voidaan käyttää vapaasti edellyttäen, ettei sivutuotteen käytössä ilmene muita haittoja (lähinnä pölyämistä ja reaktiivisuutta veden kanssa).

Riskinarviointia ei ole mielekäästä tehdä sellaisille sivutuotteille, jotka jo perustietojen pohjalta voidaan luokitella niin haitallisiksi (esim. ongelmajätteet), ettei niitä voida hyödyntää maarakentamisessa. Riskinarvioinnin avulla voidaan määrittellä materiaalin riskiluokka, jota sitten voidaan hyödyntää materiaalin sijoituspaikkaa valittaessa. Riskinarviointia voidaan soveltaa myös sijoituspaikkakohtaisesti arvioitaessa sivutuotteen soveltuvuutta tiettyyn sijoituskohteeseen.

Arvioitaessa sivutuotteiden ympäristökelpoisuutta on tarkoin selvitettävä kaikkien mahdollisten haitta-aineiden esiintyminen sivutuotteissa. Sivutuotteet ovat teollisuuden jätteitä, joiden laatu vaihtelu saattaa olla merkittävää. Tämän vuoksi on erityisen tärkeää selvittää sivutuotteen synty tapa ja tausta, jotta kaikki mahdolliset haitta-aineet saadaan selville. Kaikkia riskejä ei kuitenkaan voida koskaan täysin poistaa, sillä useimmiten riskit muodostuvat täysin ennakoimattomista tekijöistä.

Sivutuotteiden sisältämät suuretkin haitta-ainepitoisuudet saattavat lyhyellä aikavälillä olla haitattomia, mutta pitkällä aikavälillä haitallisuudessa ja liukoisuudessa saattaa tapahtua merkittäviä muutoksia ympäristöolosuhteiden muuttumisen tai biologisen

toiminnan vaikutuksesta. Myös aineiden esiintymismuodolla on suuri merkitys arvioitaessa haitallisten aineiden ekotoksikologisia vaikutuksia ympäristössä, sillä aineiden esiintymismuoto (spesies) vaikuttaa merkittävästi niiden haitallisuuteen ja kulkeutumiseen. Sivutuotteen pölyämisen arviointi edellyttää tuotteen raekoon huomioonottamista.

Maarakentamiseen soveltuvat hyötymateriaalit ovat yleensä teollisuuden sivutuotteita sekä energiantuotannossa muodostuvia tuhkia ja kuonia. Tärkeimmät maarakenteissa jo yleisesti käytettävät sivutuotteet ja niiden määrät esitetään taulukoissa 1 ja 2. Yleensä haittatekijät määräytyvät kemiallisen koostumuksen (lähinnä haitallisen aineen pitoisuuden) ja haitallisen aineen liukoisuuden perusteella. Taulukoissa on arviota sivutuotteiden sisältämistä mahdollisista haittatekijöistä kirjallisuudessa esitettyjen koostumus- ja liukoisuustietojen perusteella.

Taulukko 1. Maarakenteissa nykyisin Suomessa käytettäviä teollisuuden sivutuotteita ja arvio niiden oletettavasti sisältämistä haitallisista aineista koostumuksen tai liukoisuusominaisuuksien perusteella. Määrätiedot ovat vuosilta 1996–1997. (Mäkelä et al. 1995, Orkas et al. 1998, Wahlström & Laine-Ylijoki 1996, CROW 1994, Kohtamäki 1995.)

Teollisuudenala	Syntyvä määrä t/a	Mahdolliset haittatekijät
Energiantuotanto		
Kivihiilen lentotuhka	380 000	As, Cr, Mo, Se, V, SO ₄ ²⁻ , pöly
Kivihiilen pohjatuhka	95 000	As, Cr, Mo, Se, V, SO ₄ ²⁻ , pöly
Kivihiilen rikinpoistotuote, puolikuivamenetelmä	30 000	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , pöly
Turvetuhkat	130 000	As, Cr, Mo, Se, V, F, SO ₄ ²⁻ , pöly
Metallurginen teollisuus		
Masuunihiekka	550 000	SO ₄ ²⁻
LD-teräskuona	170 000	V, alkalisuus
Ferrokromikuona	290 000	Cr
Rakennustoiminta		
Betonimurske		Cr, Pb, Cu, Cd, SO ₄ ²⁻ sekä synty-
- purkujäte	400 000	paikan perusteella mahdollisesti
- uudisrakentamisen betonijäte	100 000	PAH ja PCB
- betoniteollisuuden jätebetoni	70 000	

Taulukko 2. Maarakentamisessa mahdollisesti hyödynnettäviksi soveltuvia teollisuuden ja muun tuotannon sivutuotteita.

Teollisuudenala	Syntyvä määrä t/a	Mahdolliset haittatekijät
Energiantuotanto		
Märkämenetelmän kipsi	80 000	SO ₄ ²⁻
Sekatuhka	300 000	Cr, Mo, Se, F, SO ₄ ²⁻ , pöly
Puutuhka		Cr, Mo, Se, F, SO ₄ ²⁻ , pöly
Metallurginen teollisuus		
Nikkelikuona	120 000	Co, Ni
Cu-rikastehiekka	250 000	Ei tiedossa
Rikinpoistokuona	40 000 – 50 000	Ei tiedossa
Teräsenkakuona	20 000	Ei tiedossa
Jaloteräskuona	160 000	Ei tiedossa
Sähköteräskuona	25 000	Ei tiedossa
Kaivos- ja valimoteollisuus		
Valimohiekka	130 000	Cr, orgaaniset komponentit (esim. PAH, fenoli), muut metallit
Sivukivi/malmikaivokset	6 200 000	Ei tiedossa
Sivukivi/kalkkikaivokset	900 000	Ei tiedossa
Sivukivi/mineraalikaivokset	3 200 000	Ei tiedossa
Jätekivi, ylijäämämaa	4 500 000	Ei tiedossa
Rakennuskiviteollisuus		
Sivukivi	3 000 000	Ei tiedossa
Rakennustoiminta		
Tiilijäte	50 000 – 75 000	SO ₄
Kemianteollisuus		
Kipsi	1 100 000	SO ₄ ²⁻
Kipsi (rautapitoinen)	70 000	SO ₄ ²⁻
"Muta" (ilmeniittijäte)	50 000	SO ₄ ²⁻ , Cr, Co, Cu, Ni, V, Zn
Paperiteollisuus		
Kuitu- ja pastalietteet	50 000	TOC
OPA-sakka		Ei tiedossa
Siistausjäte		TOC
0-kuitu		TOC
Viherlipeäsakka	95 000	Orgaaninen aines, raskasmetallit, korkea vesipitoisuus
Yhdyskuntajätteet		
Jäterenkaat	30 000	Orgaaniset aineet
Muovirouhe		Ei tiedossa
Lasijäte	64 000	Ei tiedossa
Saastunut maa		
Kiinteytetty maa-aines		Tapauskohtaisesti arvioitava
Lievästi saastunut tai puhdistettu maa-aines		Tapauskohtaisesti arvioitava

1.2 Sivutuotteiden riskinarvioinnissa tarkasteltavat haitalliset ominaisuudet

Sivutuotteiden riskinarvioinnissa tarkasteltavat haittatekijät voivat olla esimerkiksi seuraavia:

- sivutuotteen suora toksisuus tai haitallisuus ihmisille, kasvillisuudelle, eläimille ja vesieliöille
- liukoisuusominaisuudet (seurauksena haitallisten aineiden kulkeutuminen ympäristöön)
- biologisen toiminnan vaikutukset
- reaktiivisuus erityisesti veden kanssa (esimerkiksi pysyvyys sijoitusympäristössä)
- pölyhaitat
- syttyvyys.

Materiaalin sisältämät haitta-aineet saattavat veden mukana kulkeutua rakenteessa ja sieltä ympäristöön, jolloin ympäristön taustapitoisuudet nousevat. Sijoituskohteen rakenne (rakenteen kaltevuus, mahdolliset eristekerrokset, kuten asfaltointi ja tiivismateriaalin tiivistämisaste) vaikuttaa erityisesti veden ja siten myös haitta-aineiden kulkeutumiseen rakenteeseen ja ympäristöön. Mikäli sivutuote tai siitä muodostuva suotovesi ovat toksisia, saattaa sijoituspaikan läheisyydessä olevien eliölajien määrä pienentyä. Tämän merkitystä on arvioitava sijoituspaikan herkkyyden perusteella.

Luonnossa tapahtuvat useat eri kemialliset ja fysikaaliset prosessit vaikuttavat aineiden kulkeutumiseen ja käyttäytymiseen ympäristössä. Tällaisia prosesseja ovat kompleksimuodostukset, hydrolyysit, ioninvaihto, mikrobiologinen hajoaminen, hapetus- ja pelkistysreaktiot, fotolyysi ja -transformaatio, saostumisreaktiot, liukeneminen, sorptio sekä haihtuminen (CCME 1994). Prosessien tuloksena aineiden saatavuus, myrkyllisyys, pysyvyys ja kulkeutuminen saattavat huomattavasti muuttua. Lisäksi vallitsevat olosuhteet vaikuttavat prosessien nopeuteen ja voimakkuuteen ja tätä kautta eri aineiden kemiallisen esiintymismuotoon ja sen ekotoksikologisiin vaikutuksiin.

Merkittävästi orgaanisia aineita (yli 20 %) sisältävissä materiaaleissa saattaa esiintyä mikrobista toimintaa, jolloin materiaalin ominaisuudet voivat muuttua. Runsaasti rikkiä sisältävistä sivutuotteista on epäilty muodostuvan rikkivetyä biologisesti aktiivisessa ympäristössä.

Myös materiaalin reagoiminen veden tai ympäröivien materiaalien kanssa saattaa muuttaa materiaalin ominaisuuksia tai aiheuttaa muodonmuutoksia materiaalissa. Tällöin esimerkiksi materiaalin tekniset ominaisuudet, kuten tiiviys, voivat muuttua ja sitä kautta haitallisten aineiden kulkeutuminen rakenteessa helpottuu. On myös otettava

huomioon materiaalin mahdollinen syttyvyys ja kaasujen muodostuminen sijoituspaik-
kaympäristössä.

Pöly on haitallista ihmisille ja eläimille. Jos materiaali on hyvin hienojakoista, saattaa keuhkoihin päästä pienhiukkasia. Pölyhaittojen merkitys on riippuvainen pölyn hiuk-
kaskokojakautumasta ja altistusajasta. Joissakin tapauksissa, esimerkiksi tuotteen sisäl-
täessä kalsiumoksidia, saattaa sivutuote sellaisenaan aiheuttaa ihmisille ihoärsytystä.

1.3 Yleistä riskinarvioinnista

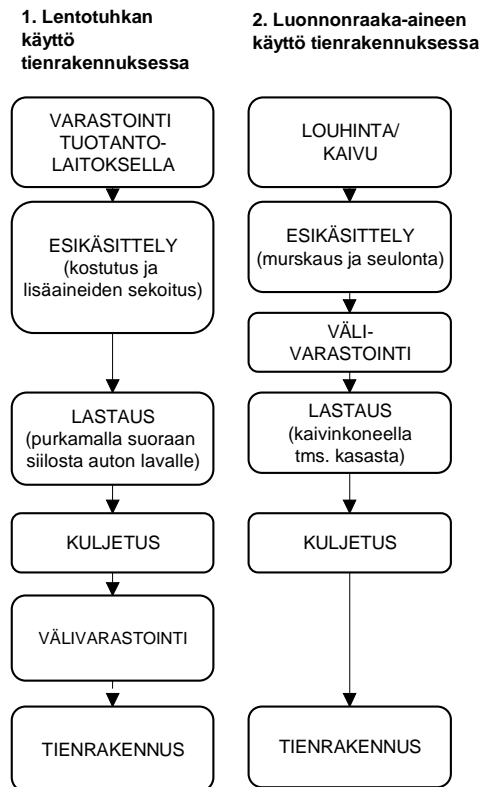
Riskinarvioinnissa selvitetään kaikkien haitalliseksi katsottujen ilmiöiden esiintymisto-
dennäköisyys ja ilmiöiden mahdolliset vaikutukset ympäristöön (Rekolainen, 1992).
Yleensä tarkastelussa huomioidaan monenlaisia riskejä, kuten ilmapäästöjä ja liukene-
via aineita. Riskinarvioinnin lopputuloksena voidaan päätellä, minkälaisissa tapauksissa
sijoittamisen riskit ovat pieniä ja tunnistaa ne vaiheet, joita muuttamalla riskiä voidaan
tehokkaimmin pienentää. Riskinarvioinnin kautta voidaan myös löytää optimaaliset
olosuhteet, joissa riskitekijöiden merkitys on mahdollisimman pieni.

Riskinarviointi sisältää seuraavat vaiheet (Kivelä-Ikonen, 1992):

1. Mahdollisten haittatekijöiden tunnistaminen
2. Haittojen arviointi
3. Riskin määrittäminen ja haitallisten vaikutusten esiintymisen todennäköisyys
4. Kokonaisriskin arviointi ja toimenpiteet.

Riskinarvioinnissa huomioidaan materiaalin ominaisuudet, rakenneratkaisut sekä mah-
dollisuuksien mukaan sijoitusympäristö. Arvioinnissa tutkitaan myös mahdollisia riski-
tekijöitä rakentamisen (syntypaikasta sijoituspaikalle) ja rakenteen käytön aikana sekä
mahdolliset onnettomuustilanteet. Näiden tietojen perusteella tunnistetaan mahdolliset
haittatekijät, altistusreitit (esim. vesi, ilma), altistuskohdeet (esim. ihminen, vesieliöt) ja
altistustapa (esim. hengityksen mukana, suun kautta) hyötykäytön eri vaiheissa.

Mahdollisina altistuskohteina ovat tavallisesti ihminen, kasvillisuus, eläimet ja vesieliöt.
Altistusreitteinä on yleensä vesi. Kalojen altistuminen on mahdollista, jos rakenteen
suotovedet kulkeutuvat suoraan vesistöön. Kuvassa 1 on esimerkkinä lentotuhkan ja
kiviainesten hyötykäytön työvaiheita. Yleisiä altistustilanteita (tavat) esitetään taulukos-
sa 3.



Kuva 1. Esimerkkinä lentotuhkan ja luonnonkiviainesten käyttöön tienrakentamisessa liittyvät työvaiheet.

Sivutuotteiden hyötykäytössä maarakentamisessa mahdolliset altistustavat ovat samoja kuin saastuneiden maiden riskinarvioinnissa esitetyt altistustavat (Naturvårdsverket 1996):

Ihmisiin kohdistuvat:

- pölyn hengittäminen
- haihtuvien yhdisteiden hengittäminen
- ihokosketus
- altistuminen suun kautta

Ympäristöön kohdistuvat:

- vaikutukset sijoituspaikan kasvillisuuteen ja pieneliöihin
- vaikutukset pohja- ja pintavesiin.

Ihmisiin kohdistuvat suorat riskit liittyvät pitkälti työnaikaisiin riskeihin materiaalin kuljetuksen ja käsittelyn yhteydessä. Näitä riskejä ovat esimerkiksi pölyn hengittäminen, altistuminen ihon kautta sekä pienten lasten altistuminen suun kautta. Ympäristöön kohdistuvia riskejä ovat lähinnä sijoituspaikan maaperän sekä pohja- ja pintaveden likaantumisen riski. Mahdollisiin ympäristöriskeihin vaikuttavat sijoituspaikka ja sen toiminnot. Esimerkiksi kaupunkialueella, jossa kaivovettä ei käytetä juoma- tai kasteluvedenä, voidaan ihmisiin kohdistuvien suorien riskien juomaveden tai ravinnon kautta olettaa olevan erityisen pieniä.

Taulukko 3. Esimerkki hyötykäytön yleisistä työvaiheista ja niihin liittyvistä mahdollisista altistumisista.

Työvaihe	Leivämisreitti (tilanne)	Altistuskohde ja esiintymistodennäköisyys
Sivutuotteen kuljetus	Pölyämistä voi tapahtua, jos hienojakoinen sivutuote kuljetetaan avoautossa ja jos kostutus on tehty huonosti tai pinta pääsee kuivumaan.	Pölyäminen saattaa aiheuttaa keuhkoaltistuksen lisäksi altistumista ihon tai suun kautta. Pölyn mukana leviävät aineet voivat liueta maaperään. Haittoihin vaikuttaa pölyn määrä ja paikka. Mahdollinen riski on satunnainen ja paikallinen.
Välivarastointi (kasassa)	Jos hienojakoinen sivutuote varastoidaan kasassa peittämättömänä, tapahtuu kasasta runsaasti pölyämistä. Kasasta tapahtuu myös haitta-aineiden liukenemista veden mukana, jos kasan alla ei ole eristävää materiaalia, kuten muovia tai asfalttia. Jos kasa on peitetty tai kasteltu, pölyämistä tapahtuu vähemmän.	Pölyäminen saattaa aiheuttaa keuhkoaltistuksen lisäksi altistumista ihon tai suun kautta. Pölyn mukana leviävät aineet voivat liueta maaperään. Haitat riippuvat pölynneen materiaalin määrästä ja paikasta. Mahdollinen riski on satunnainen ja paikallinen.
Tien rakennus	Tien rakennuksen aikana tapahtuu pölyämistä, jos hienojakoisen sivutuotteen pintakerros pääsee kuivumaan. Jos materiaali on pitkään peittämättä, sadevesi voi liuottaa haitta-aineita.	Työntekijät voivat altistua keuhkojen tai ihon kautta. Jos tie rakennetaan keskellä asutusta, voivat aikuiset ja lapset altistua keuhkojen, ihon tai suun kautta. Haitat ovat hetkellisiä.
Tien käyttö	Sadevesi saattaa päästä halkeamien kautta rakenteeseen. Haitta-aineita saattaa myös diffuusion kautta kulkeutua ympäristöön. Tien käytön aikana asfaltti halkeilee enemmän ja sen vedenläpäisevyys kasvaa.	Ihminen ja eläimet käyttävät juomavetenä sijoituspaikasta tulevaa vettä. Alueen taustapitoisuudet nousevat. Maaperän taustapitoisuuden nousu saattaa vaikuttaa ympäristön kasvillisuuteen.
Tien kunnossapito ja korjaukset	Tien kunnossapidon ja korjausten aikana, jos asfalttia poistetaan ja rakennekerroksia kaivetaan, voi tapahtua pölyämistä. Lisäksi vettä pääsee enemmän rakenteeseen, jolloin haitta-aineiden liukeneminen ympäristöön kasvaa.	Ihminen ja eläimet käyttävät juomavetenä sijoituspaikasta tulevaa vettä. Alueen taustapitoisuudet nousevat. Myös pölyhaitat ovat mahdollisia (työntekijät).
Tien käytöstä poistamisen jälkeinen tilanne	Jos tien tilalle rakennetaan uusi tie, vanha olemassa oleva tie jää yleensä vielä käyttöön 'paikalliseksi' tai vastaavaksi. Toinen vaihtoehto on, että tietä levennetään tai korjataan siten, että vanha tierakenne jää uuden 'alle'. Vain harvoin tie puretaan kokonaan, jolloin haitta-aineiden liukeneminen jatkuu.	Ihminen ja eläimet käyttävät juomavetenä sijoituspaikasta tulevaa vettä. Alueen taustapitoisuudet nousevat.
Onnettomuusriskit	Kuljetuksissa on huomioitava myös onnettomuusriski. Onnettomuudessa materiaalia voi joutua maahan, mistä voi seurata liukenemista maaperään ja pölyämistä.	Onnettomuusalueella liikkuvat altistuvat pölylle. Myös altistuminen ihon tai suun kautta on mahdollista. Haitta on yleensä hyvin paikallinen.

2 Perusohje riskinarvioinnin suorittamiseksi

2.1 Ohjeen periaate ja soveltuvuusalue

Tässä esitetään ohje teollisuuden sivutuotteiden riskinarvioinnin suorittamisesta käytännössä. Ohjeen lähtökohtana on useita oletuksia ja yksinkertaistuksia sisältävä mallitapaus. Mallitapauksen käsittelyssä ei ole ollut mahdollista huomioida kaikkia riskinarvioinnin erityispiirteitä. Sen sijaan on keskitytty yleisten riskitekijöiden tarkasteluun. Ohjetta sovellettaessa tulisi erityisesti selvittää kyseessä olevan tapauksen ja mallitapauksen eroja.

Tämän malliohjeen lähtökohtana on materiaalikohtainen tarkastelu. Materiaalikohtaisessa riskinarvioinnissa tarkastellaan mahdollisia riskitekijöitä materiaalin eri käsittelyvaiheissa ja yleisissä käyttätavoissa. Materiaalikohtaista riskinarviointia tarvitaan yleensä ennen kohdekohtaista arviointia. Kohdekohtaisessa riskinarvioinnissa, joka edellyttää tietoja sijoitusympäristöstä ja käyttötavoista, voidaan ottaa kantaa myös sijoituskohteen herkkyyteen arvioiden erityisesti mahdollisten haittojen merkitystä nyt ja tulevaisuudessa. Yleisten ohjeiden laatiminen sijoituskohteen ympäristön huomioonottamisesta ei ole mahdollista, koska päästöjen kulkeutumiseen vaikuttavia tekijöitä on paljon ja niiden vaikutusten arviointi yleisellä tasolla on mahdotonta. Erityisesti haittatekijöiden merkittävyyden arvioinnissa ja tarkasteltavien altistuskohteiden valinnassa tarvitaan lisätietoja rakenteesta ja sijoitusympäristöstä (olosuhteet sekä käyttö nyt ja tulevaisuudessa).

Tätä ohjetta ei voida käyttää selvästi haitalliseksi luokiteltujen materiaalien riskinarvioinnissa. Tämä ohje on tarkoitettu mineraalisille sivutuotteille, erityisesti pölypäästöjen sekä epäorgaanisten haitta-aineiden riskien arviointiin. Orgaanisia haitta-aineista sisältävien sivutuotteiden riskinarviointi edellyttää haitta-ainekohtaista tarkastelua ja lisäksi tietoja haitallisten aineiden ominaisuuksista, kuten hajoavuudesta, haihtumisesta ja kulkeutumisesta esim. kolloideina. Näitä tietoja ei kuitenkaan ole tällä hetkellä saatavilla. Lisäksi orgaanisten haitta-aineiden ominaisuuksien tutkimusmenetelmät ovat vasta kehitteillä.

2.2 Materiaaliominaisuudet

Riskinarvioinnin perusteena ovat luotettavat tiedot tarkasteltavan materiaalin ominaisuuksista, jolloin mahdolliset haitalliset ominaisuudet voidaan tunnistaa.

Materiaalin koostumuksen ja ominaisuuksien arvioinnissa tarvitaan tietoja materiaalin muodostumisprosesseista sekä lähtömateriaaleista (raaka-aineet, käytetyt kemikaalit).

Koostumustiedot saadaan vastaavista materiaaleista tehdyistä tutkimusraporteista tai kemiallisista analyyseistä. Esimerkiksi energiatuotannossa syntyvät sivutuotteet esiintyvät usein erilaisina oksideina tai silikaatteina. Taustatietojen perusteella arvioidaan, onko materiaalissa sellaisia ominaisuuksia, joiden perusteella ympäristö voi altistua erilaisille kemiallisille yhdisteille tai muille haitatekijöille.

Materiaalin ominaisuuksista tarvittavat lähtötiedot:

- tarkasteltavan materiaalin tausta (syntytapa) ja laatuvaihtelut
- kemiallinen koostumus
- liukoisuusominaisuudet
- mineralogia, spesiaatio
- kemialliset ominaisuudet (mm. puskurikapasiteetti, termodynaaminen stabiilisuus, mahdollisesti biologisesti hajoavan orgaanisen aineen osuus, herkkyys pH- ja redox-muutoksille)
- biologinen hajoaminen (mm. pysyvyys)
- fysikaaliset ominaisuudet (mm. raekokajakautuma, tiheys, huokoisuus)
- mekaaniset ominaisuudet
- mahdollinen reaktiivisuus ja syttyvyys

Kemiallisissa analyyseissä on erityisesti varmistauduttava valitun analyysimenetelmän soveltuvuudesta ja rajoituksista. Materiaalin ominaisuuksien arvioinnissa on myös selvitettävä materiaalin koostumuksen vaihtelut ja mahdolliset kriittiset parametrit.

Liukoisuusominaisuuksien arvioimiseksi soveltuvat menetelmät ja niiden soveltuvuusalueet ja rajoitukset on esitetty VTT:n Tiedotteissa 1801 ja 1852. Mikäli haitta-aineen pitoisuus on merkittävä (ks. hollantilaisia enimmäispitoisuusehdotuksia taulukossa 4), tarvitaan tietoja myös haitta-aineiden liukoisuuskäyttäytymisestä muuttuvissa pH- ja redox-olosuhteissa.

Haitta-aineiden esiintymismuoto vaikuttaa merkittävästi haitta-aineiden ominaisuuksiin. Esiintymismuodon vaikutuksen arviointiin voidaan käyttää spesifisiä kemiallisia analyysejä, joita on erityisesti kehitetty mm. arseenille ja kromille. Haitta-aineiden esiintymismuotoa voidaan myös arvioida geokemiallisella mallinnuksella. Liite 1 antaa tietoja metallien esiintymismuodon ja liukoisuuden arvioimisesta geokemiallisten tasapainomallien avulla. Geokemiallista mallinnusta käytetään erityisesti pitkäaikaisriskien arvioinnissa.

Taulukko 4. Maan saastuneisuuden arviointiin esitetyt ohje- ja raja-arvot sekä hollantilaiset vuonna 1991 ehdotetut enimmäispitoisuudet maarakentamisessa käytettäville materiaaleille.

AINE mg/kg	SUOMI Ehdotus uudeksi tavoitearvoksi (terveysriskien ja ekotoksikologisten riskien perusteella) ^{*)} (Assmuth 1997)	SUOMI Ehdotus uudeksi raja-arvoksi (terveysriskien ja ekotoksikologisten riskien perusteella) (Assmuth 1997)	SUOMI Vanhat SAMASE- ohje-arvot puhtaalle maaperälle (esimerkkejä)	SUOMI Vanhat SAMASE- raja-arvot (ns. toimenpide- raja-arvot)	Hollantilaiset v. 1991 ehdotetut enimmäispitoisuusarvot maarakentamisessa käytettä- ville materiaaleille (Bouwstoffenbesluit bodem- en oppervlaktewaterenbescherming, julkaistu 26.6.1991)	
					Jauhemainen materiaali	Kiinteytetty materiaali
As	13	60	10	50	375	750
Ba			600	600	7500	15000
Cd	0,3	10	0,5	10	10	20
Co					250	500
Cr	80	500	100	400	1250	2500
Cu	32	400	100	400	375	700
Hg	0,2	5	0,2	5	5	10
Mo			5	200	125	250
Ni	40	300	60	200	250	500
Pb	38	300	60	300	1250	2500
Sb			5	40	50	100
Se			1	10	50	100
Sn			50	300		
V			50	500	1250	2500
Zn	90	700	150	700	1250	2500

*) laskettu maaperälle, jossa savipitoisuus on 25 % ja orgaanisen aineen pitoisuus 3 %

2.3 Haitallisten aineiden tunnistaminen

Haittatekijöiden tunnistaminen tapahtuu vertailemalla sivutuotteista määritettyjä haitta-aineiden pitoisuuksia puhtaan maan taustapitoisuuksiin tai tavoitepitoisuuksiin. Maaperän epäorgaanisille aineille annetut tavoitearvot sekä ns. raja-arvot, joita käytetään saastuneiden maiden saastuneisuuden arvioinnissa, on esitetty taulukossa 4 (Ympäristöministeriö 1994). Taulukkoon on koottu myös uudet tarkistettut, terveysriskien ja ekotoksikologisten riskien perusteella määritetyt ehdotukset tavoite- ja raja-arvoiksi (Assmuth 1997). Mikäli puhtaan maan tavoitearvot alittuvat, voidaan sivutuotetta käyttää rajattomasti edellyttäen, että sivutuotteissa ei ole muita haitallisia ominaisuuksia. Mikäli

pitoisuudet ylittävät tavoitearvot, on haitta-aineiden ominaisuudet (esim. liukoisuusominaisuudet) selvitettävä tarkemmin. Jos kriittiset kohde-eliöt ja niiden herkkyudet haitta-aineille ovat tiedossa, voidaan joissakin tapauksissa vertailussa käyttää myös ns. NOAEC-pitoisuuksia (NOAEC = suurin pitoisuus, joka ei aiheuta biologista tai toksista vaikutusta kohde-eliössä).

Ympäristöministeriö on antanut yleiset ohjeet jätteiden vaarallisuuden arvioimiseksi (Ympäristöministeriö 1997). Hyötykäytön edellytyksenä on, että sivutuotteiden sisältämät pitoisuudet eivät ylitä ohjeissa annettuja haitta-aineiden enimmäispitoisuusarvoja. Yleensä sivutuotteiden haitta-ainepitoisuudet alittavat kuitenkin selvästi nämä pitoisuudet. Hollannissa on v. 1991 ehdotettu enimmäispitoisuusarvot maarakentamisessa käytettävälle mineraaliselle rakennusmateriaalille. Arvot vastaavat yleensä jauhemaisille materiaaleille Hollanissa annettuja noin 25-kertaisia maan tavoitepitoisuuksia ja kiinteityille materiaaleille noin 50-kertaisia maan tavoitearvoja (ks. taulukko 4). Näitä pitoisuuksia voidaan riskinarvioinnissa käyttää suunta-antavasti, esimerkiksi taustatutkimusten laajuuden arvioimiseen. Hollantilaisten enimmäispitoisuusarvojen ylittyessä tarvitaan aina arvioita haitta-aineiden esiintymismuodosta, jotta mahdolliset pitkäaikaisriskit voidaan ennustaa.

2.4 Arvio haitta-aineiden kulkeutumisesta rakenteessa

Kulkeutumismallilla arvioidaan haitallisten aineiden pitoisuutta rakenteesta ulostulevassa vedessä (suotovedessä) eri aikoina. Lisäksi arvioidaan haitallisten aineiden liuenneet kokonaismäärät tarkastelujakson aikana.

Malliesimerkin tarkasteluajaksi valittiin 50 vuotta, mikä kuvaa tien käyttöikä. Mallirakenteen paksuudeksi oletettiin 1 m. Kulkeutumista voidaan arvioida matemaattisesti käyttäen diffuusio- ja suotautumismallia, jotka kuvaavat veden virtausta rakenteen läpi. Diffuusio-liukenemistä tapahtuu rakenteissa, kun rakenteen läpi suotautunut vesimäärä oletetaan pieneksi. Tämä oletus toteutuu, kun rakenne on peitetty vettä heikosti läpäisevällä materiaalilla. Rakenteessa, jota ei ole peitetty vettä heikosti läpäisevällä materiaalilla, kulkeutumisen oletetaan tapahtuvan suotautumisen avulla. Esimerkkitapauksessa käytettyjen laskentamallien periaatteet on esitetty liitteissä 2 ja 3. Liitteessä 2 esitetty suotautumismalli vaatii vielä jatkokehitystä. Erityisesti kokeellisten tulosten kytkentä malliin vaatii lisätyötä. Liitteessä 3 esitetään yksinkertainen tanskalainen suotautumismalli. Rakenteiden päästöjen mallintamisessa tehtiin seuraavia yksinkertaisuuksia:

- Materiaali on kyllästynyt vedellä.
- Aineen sorptiota ei huomioida.

- Diffuusiolaskelmissa on käytetty diffuusiokerrointa ja pintahuuhtoutumista ei ole huomioitu.
- Diffuusiolaskelmissa efektiivisen diffuusiokertoimen arvo on arvioitu ja laskujen lähtökohtana on käytetty tarkasteltavan aineen kokonaispitoisuuden perusteella arvioitua huokosveden pitoisuutta.
- Rakennekerrosten vaikutukset huomioidaan lähinnä vedenläpäisevyyskertoimien avulla.
- Rakennekerrosten muiden materiaalien vaikutus oletetaan pieneksi.

2.5 Arvio haitta-aineiden kulkeutumisesta sijoitusympäristössä

Tarkastelun lähtökohtana on arvio sijoitusympäristössä rakenteesta muodostuvan suoto-veden pitoisuustaso eri tilanteissa:

- Suotovedet purkaantuvat suoraan ojaan tai rakenteesta muodostuvat suotovedet kerääntyvät ja kulkeutuvat tierakenteen lähellä olevaan kaivoon (kriittisimmässä tapauksessa ei laimennusta).
- Sijoitusympäristössä rakenteesta muodostuvat suotovedet kulkeutuvat tierakenteen lähellä olevaan kaivoon. Laimennuskertoimeksi oletetaan 10 (Hjelmar *et al.* 1998, SSL-malli, EPA 1996a).
- Sijoitusympäristön rakenteesta muodostuvat suotovedet kulkeutuvat suoraan lähellä olevaan vesistöön. Laimennuskertoimeksi oletetaan 4 000 (HESP-malli, Naturvårdsverket 1996).

Rakenteesta saattaa kulkeutua ympäristöön aineita myös välivarastoinnin aikana sekä mahdollisten tierakennetta rikkovien kunnossapitotöiden vuoksi. Välivarastointipaikalla on otettava huomioon myös mahdollinen sivutuotemateriaalin pintahuuhtoutuminen, jolloin huuhtoutuminen saattaa aiheuttaa hetkellisesti korkeita pitoisuustasoja. Yleensä näitä tilanteita voidaan kuitenkin pitää hetkellisinä ja ne voidaan jättää yleisen riskinarvioinnin ulkopuolelle.

2.6 Tarkasteltavat altistuskohdeet ja altistuksen (annosten) arviointi

Riskinarvioinnissa tulee ottaa huomioon myös muista lähteistä tulevat päästöt. Joissakin tapauksissa saattavat muualta tulevat annokset olla lähellä kriittisiä rajoja. Tällöin pienikin nousu annoksessa (esim. haitta-ainepitoisuus vedessä) aiheuttaa haittavaikutuksia. Muiden lähteiden merkitys on tarkistettava ainekohtaisesti. Sijoituspaikalla muista lähteistä tulevien pitoisuuksien merkitys arvioidaan altistuville kohderyhmille.

Ihmisiin kohdistuvat vaikutukset

Ihmisen altistuminen saastuneen juomaveden kautta arvioidaan kulkeutumismalleilla saatujen arvojen perusteella olettaen, että ihminen käyttää sijoituspaikan vettä ainoana vesilähteenä. Tarkasteltava kriittisin tilanne on veden kulkeutuminen lähellä olevaan kaivon ilman laimennusta. Rakenteesta tulevan veden haitta-ainepitoisuuksia voidaan verrata erilaisiin terveysvaikutusten arviointia varten annettuihin tavoitearvoihin, kuten juomavesistandardeihin.

Suun kautta tapahtuvaa muuta altistumista voi tapahtua sivutuotteen syömisen tai syljen kautta. Sivutuotteen varastoinnin aikana voivat alueella oleskelevat lapset altistua sivutuotteen haitta-aineille syömisen kautta. Aikuiset (lähinnä työntekijät) saattavat esim. syödessään likaisilla sormilla saada ruoansulatuskanavaansa sivutuotetta. Lisäksi haitta-aineita voi päästä ruoansulatuskanavaan syljen mukana, kun sisäänhengitettyä pölyä jää kiinni limakalvoille. Ihmisen altistuminen suoraan sivutuotteesta suun kautta arvioidaan käyttäen yksinkertaisia altistumismalleja (ks. van den Berg 1994, Elert *et al.* 1994).

Altistuksen arvioinnissa yleisellä tasolla ei ole huomioitu seuraavia seikkoja:

- Ihmisen pölyaltistuminen. Ihmisen altistuminen pölyn kautta on vaikeimmin arvioitavissa oleva ihmisiin kohdistuva haitta sivutuotteen hyötykäytössä. Pölyhaittoja voidaan kuitenkin ehkäistä työtapoihin liittyvillä toimenpiteillä, kuten kastelulla tai hengityssuojaimien käytöllä. Luotettavimmat tiedot saadaan pölymittauksilla (esim. välivarastoinnin ja materiaalin levittämisen aikana). Suuntaa-antavia tietoja voidaan hankkia vastaavista tapauksista esimerkiksi kirjallisuudesta. Pölyn leviämismallien käyttö vaatii tulosten tarkistuksia.
- Ihmisen ihoaltistus. Ihoaltistus voi tulla kyseeseen ainakin sivutuotteen kuormaus-, kuljetus- ja tienrakennusvaiheissa. Kun sivutuotteesta tehty rakenne on valmis ja peitetty asfaltilla, ihoaltistumista ei juurikaan tapahdu.

Ekotoksikologiset vaikutukset

Ekotoksikologisia vaikutuksia kasvillisuuteen ja eläimiin voidaan karkeasti arvioida erilaisten indikaattorien perusteella. Yleistyksiä joudutaan tekemään, koska luotettavia toksisuustietoja eri aineiden vaikutuksista on tällä hetkellä saatavilla ainoastaan rajoitusti. Toksisuustietoja on annettu usein vain tietyissä ympäristöissä ja esiintymismuodoissa tutkituille aineille. Arvioinnissa tarkastellaan häirtatekijöitä esimerkiksi muutamalle kriittisille eliöille (esim. kotieläimille) tai joillekin muille indikaattoreille. Lähtökohdaksi voidaan valita yleisesti käytettyjä indikaattoreita, kuten vesikirpuri

(*Daphnia magna*), levät ja kalat, vaikka nämä lajit eivät aina esiinny sijoituskohteen ympäristössä. Näiden lajien käyttö toksisuustutkimuksissa on vakiintunut, ja vaikutusten arvioimiseksi on olemassa standardoituja menetelmiä. Akuuttia toksisuutta voidaan arvioida vesikirpputestillä ja kalatesteillä ja kroonista toksisuutta taas levätesteillä.

Eläinten altistuminen varsinkin sijoituspaikan lähiympäristössä on mahdollista varsinkin, jos eläimet käyttävät suotovettä ainoana vesilähteenään. Erityisesti karjan ja kotieläinten altistumista vedestä on arvioitava.

Tällä hetkellä ei ole tietoa useiden aineiden yhteisvaikutuksesta, sillä pitkällä aikavälillä myös haitattomina pidetyillä pitoisuuksilla saattaa olla vaikutusta. Tästä syystä on perusteltua käyttää taustapitoisuusarvoja myös suuntaa-antavasti vaikutusten arvioinnin pohjana. Rakenteen suotoveden arvioituja metallipitoisuuksia tulisi verrata keskimääräisiin suomalaisiin taustapitoisuuksiin tai alueen luonnollisiin taustapitoisuuksiin ja myös, mikäli mahdollista, ekotoksikologisiin tavoitepitoisuuksiin.

Altistuksen arvioinnissa yleisellä tasolla ei ole huomioitu seuraavia seikkoja:

- Vaikutukset kasvillisuuteen pölyn kautta. Jos sijoituskohteissa sivutuotekerrokset peitetään peitekerroksella, jolla estetään pölyn leviäminen ympäristöön, pölyämistä ympäristöön ei tarvitse ottaa arvioinnissa huomioon. Haitta-aineiden kerääntymistä kasveihin ja sitä kautta eläimiin tai ihmisiin ei yleensä pidetä merkittävänä riskinä, sillä sijoituspaikalla ei tavallisesti ole hyötykasvien viljelyä.
- Vaikutukset eläimiin suoraan suun kautta. On mahdollista, että maassa elävien eläinten (matojen) ravinnossa on mukana sivutuotetta, joka siten kulkeutuu ympäristöön maaeläinten mukana. Näitä riskejä ei voida arvioida, mutta ne tuskin ovat kriittisiä sijoitusalueilla. Lisäksi sivutuote on rakenteissa tiivistettynä, joten maaeläinten liikkuminen on todennäköisesti erittäin rajoitettua.

2.7 Riskinarvioinnin tulokset

2.7.1 Materiaalikohtainen arviointi

Riskitekijöiden merkittävyyttä arvioidaan esimerkiksi vertailemalla niitä referenssi-, toksisuus- tai tausta-arvoihin (esim. pinta- ja pohjavesipitoisuudet). Liitteeseen 4 on koottu esimerkkejä eri aineiden ominaisuuksista, taustapitoisuuksista ja vaikutuksesta ihmisille, karjalle, vesieläimille ja kasvillisuudelle. Liitteeseen on koottu tietoja myös erilaisista ohjeistoista.

Eliöiden herkkyys eri haitta-aineille vaihtelee huomattavasti ja siihen vaikuttavat useiden lajikohtaisten tekijöiden lisäksi ulkoiset olosuhteet. Lajikohtaisiin tekijöihin kuuluvat metaboliatapa ja -nopeus, jotka säätelevät esimerkiksi ruokavalion kautta tulevien aineiden myrkyllisyyttä fysiologisille ja biokemiallisille toiminnoille. Lisäksi eliöiden herkkyyttä säätelevät eliöiden ikä, fyysikaalinen aktiivisuus, sukupuoli jne. Yleensä haitallisten aineiden vaikutukset voivat olla välittömiä tai pitkäaikaisesta altistumisesta johtuvia, jolloin vaikutuksen voimakkuuteen ja nopeuteen vaikuttavat eliöiden lajikohtaisten ominaisuuksien lisäksi haitta-aineen ominaisuudet ja eliön biotransformaatiokyky (CCME 1994).

Materiaalikohtaisessa riskinarvioinnissa sivutuotteet luokitellaan eri riskiluokkiin selvittämällä niiden merkittävimmät riskitekijät. Sivutuotemateriaalien merkittävimpana tekijänä voidaan pitää niiden mahdollisesti sisältämien haitallisten aineiden liukenemista ympäristöön. Riskin merkitys on tietenkin riippuvainen myös sijoituspaikasta ja sen olosuhteista. Sijoituspaikalla tärkein tarkasteltava altistusreitti on yleensä haitta-aineiden kulkeutuminen veden mukana. Tapauskohtaisessa riskinarvioinnissa saadaan selville sijoituspaikan ympäristöolosuhteet, kuten laimennuskerroin, jolla on tärkeä merkitys arvioitaessa materiaalista mahdollisesti aiheutuvan päästön vaikutusta taustaympäristön pitoisuustasoon. Luokittelemalla sijoituskohteet herkkyysominaisuuksien perusteella erilaisiin sijoituspaikkaluokkiin voidaan tietyn riskinluokan omaavalle sivutuotteelle osoittaa sille tietyin ehdoin soveltuvat sijoituskohteet.

Sijoittamalla teollisuuden sivutuotteet siten, että otetaan huomioon niiden materiaalien ominaisuuksien perusteella tehdyn luokituksen lisäksi sijoituspaikan ”herkkyysluokitus”, voidaan sivutuotteita hyötykäyttää riskittömästi ja turvallisesti.

2.7.2 Kohdekohtainen arviointi

Kohdekohtaisessa riskinarvioinnissa tarvitaan merkityksen arviointia varten lisäksi seuraavia tietoja:

- materiaalin käsittelytavat (esim. murskaus, tiivistys, varastointi, kuljetus) ja käsittelypaikat
- sijoituspaikan geoteknillinen kuvaus (pohjaolosuhteet, ympäristö, ympäröivien materiaalien paksuus)
- hydrogeologinen kuvaus (sijoituspaikan läheisyys tärkeisiin pohjavesialueisiin ja yhteyksiin pohjavesiin, sijoituspaikan läheisyys alueella oleviin kaivoihin, läheisten vesistöjen sijainti ja mahdolliset kriittiset reitit vesistöön, ympäröivien materiaalien vedenläpäisevyys, veden pääsy, kulku ja poisvirtaus)

- mahdollisten biologisten olosuhteiden kuvaus
- sijoituspaikalla vallitsevat olosuhteet (rakennusvaiheessa ja kunnossapidon aikana) ja karkea arvio maaperäolosuhteista
- onnettomuustilanteet ja mahdolliset seuraukset
- arvio rakenteen pysyvyydestä
- arvio sijoitusympäristön käytöstä nyt ja tulevaisuudessa (viljelyt).

Riskin merkittävyyden arvioinnissa huomioidaan myös käyttötapa, rakenneratkaisut, määrät ja sijoitusympäristössä mitatut (arvioidut) taustapitoisuudet. Lisäksi arvioidaan haitallisten vaikutusten esiintymisen todennäköisyys.

Materiaalikohtaisessa malliohjeessa on huomioitu ainoastaan yleiset maanrakentamiseen liittyvät työvaiheet. Laajassa riskinarvioinnissa selvitetään tarkemmin kaikki kohdekohtaiset työvaiheet ja tunnistetaan merkittävät altistuskohteet. Laajassa arvioinnissa otetaan huomioon myös työtavat (esim. kuljetustapa, varastointitapa), jotka saattavat vaikuttaa altistusreitteihin ja -kohteisiin. Kohdekohtaisessa arvioinnissa tarvitaan tietoja myös käsittelypaikoista, sillä mahdolliset altistuskohteet vaihtelevat eri ympäristöissä.

Kohdekohtaisessa riskinarvioinnissa tarvitaan myös tietoja sijoitusympäristön pohjavesialueluokittelusta. Yleensä sijoitus pohjavesialueelle on hyväksyttävää vain materiaalille, joiden vaikutukset ovat samat kuin luonnonmateriaalien. Sijoituskohteen geologiset (maapohjaolosuhteet) ja hydrogeologiset olosuhteet (veden virtausnopeus ja -määrä, veden kemiallinen luonne) vaikuttavat olennaisesti aineiden kulkeutumiseen pinta- ja pohjaveteen sekä myös aineiden sitoutumiseen. Myös ainekohtaiset prosessit vaikuttavat aineiden kulkeutumiseen. Kulkeutumiseen vaikuttavat mm. sorptio, saostuminen, kompleksoituminen sekä aineiden muuttuminen esimerkiksi hapettumisen vuoksi.

Vain erikoistapauksissa, kun maaperäolosuhteet on tarkkaan selvitetty ja kokeellisia tietoja haitta-aineiden ja myös suolojen kulkeutumisesta kenttämittauksilla on saatavilla, on mahdollista tehdä karkeita arvioita aineiden kulkeutumisesta. Aineiden kulkeutumiseen vaikuttavat prosessit ovat hyvin tapauskohtaisia sekä materiaalin (sekä haitta-aineiden) että sijoituspaikan osalta. Tällä hetkellä on ainoastaan rajallisesti tietoa eri prosessien merkityksestä. Tämän takia ei voida antaa yleisiä suosituksia siitä, miten haitta-aineiden kulkeutuminen ja käyttäytyminen tulisi realistisesti ottaa huomioon sivutuotteiden riskinarvioinnissa.

Sijoituskohteen ympäristöolosuhteiden perusteella voidaan riskinarvioinnissa arvioida eri haittojen merkitystä. Riskinarvioinnissa painotetaan eri riskien merkitystä sijoitusympäristön käytön perusteella, sillä sivutuotteiden käyttö voi rajoittaa alueen käyttöä

tulevaisuudessa. Sivutuotteiden sijoittaminen herkälle alueelle edellyttää erittäin perusteellisia tietoja sijoitustavasta, taustapitoisuuksista ja kaikista mahdollisista altistuskoh-teista. Kohteissa, joiden käyttöä on jo muutoinkin rajoitettu, voidaan epätodennäköiset altistustiet jättää tarkastelematta. Esimerkiksi sijoitettaessa sivutuotetta kantakaupunki-alueelle, jossa suotovedet eivät kulkeudu juoma- tai kasteluvesikaivoihin, ei ihmisen altistumista juomaveden kautta yleensä ole tarpeen arvioida.

Yleisiä suuntaa-antavia tietoja haitta-aineiden kulkeutumisesta eri maalajeissa selvite-tään toisessa osaprojektissa *Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä* (P. Heikkinen, Geologinen tutkimuskeskus). Selvityksen perusteella haitta-aineiden kulkeutumiseen vaikuttaa erityisesti maaperän vedenläpäisevyys. Hiekkamaaperässä haitta-aineiden sitoutuminen on vähäistä ja haitta-aineiden kulkeutuminen ympäristöön merkittävää. Savialueella haitta-aineita kulkeutuu ympäristöön pintaveden mukana. Haitta-aineiden kulkeutuminen on yleensä vähäisintä hiekkamoreenialueella.

Arvioinnissa tulee esittää hyväksyttävyyden perusteet ja mahdolliset epävarmuudet. Erityisesti tulee arvioida referenssiarvon soveltuvuutta. Ongelmana on tällöin usein soveltuvien referenssiarvojen puute tai vaikeudet niiden luotettavuuden arvioimisessa. Tarvittaessa riskinarvioinnin tekijän onkin käytettävä riittävässä määrin myös muita asiantuntijoita.

Hyväksyttää riskitasoa ei kuitenkaan ole Suomessa vielä määritetty. Lisäksi hyväksytty riski on kytketty yhteiskunnassa tapahtuvaan tavoitteiden priorisointiin (esim. luonnon-materiaalien käytön vähentäminen, taloudelliset näkökohdat).

2.8 Epävarmuusanalyysi

Tärkeä osa riskinarviointia on epävarmuuden arviointi. Tämä tapahtuu selvittämällä parametrit, jotka voivat muuttua (esim. materiaalipaksuus, lähtöpitoisuudet, liukenevien aineidenpitoisuudet). Myös laskentamallien oletusarvojen vaikutusta on tarpeen tarkis-taa (esim. laimennuskertoimet).

Epävarmuusanalyysissä tarkistetaan seuraavat olosuhteet:

- kokonaispitoisuuksien vaihtelut
- liukoisuusominaisuuksien vaihtelut
- materiaalipaksuudet
- materiaalin kanssa kosketuksessa oleva vesimäärä.

2.9 Yhteenveto

Loppupäätelmissä verrataan tuloksia alkuperäiseen tehtävämäärittelyyn. Riskinarvioinnin tavoitteena on löytää sijoitustapa, jossa riskejä voidaan pitää hyväksyttävänä. Joissakin tapauksessa lopputuloksena voi olla, että jotkut vaiheet saatetaan joutua tutkimaan uudestaan tai että olemassa olevat tiedot (esim. toksisuustiedot) eivät tarjoa luotettavaa vastausta.

Tulosten raportoinnissa esitetään tarkastelun tavoitteet ja rajaukset, tiedonlähteet, laske-
ntamenetelmät, arvio tietojen luotettavuudesta, arvio tulosten herkkyydestä lähtöole-
tusten vaihtelulle sekä loppupäätelmien perusteet ja heikkoudet.

Loppupäätelmissä tulisi selvästi käydä ilmi seuraavat tiedot:

- mitkä riskitekijät ja altistusreitit on tarkasteltu (ihmisiin, ympäristöön kohdistuvat riskit)
- mikä on tarkastelu-aika
- mitä riskitasoa on pidetty hyväksyttävänä (perusteet esitettävä)
- miten ympäristön olosuhteet on huomioitu riskinarvioinnissa
- käytetyt rajaukset
- arvio käytettävien tiedonlähteiden luotettavuudesta ja kattavuudesta
- riskinarviointiryhmän asiantuntevuus.

3 Tapaus: Kivihiilen lentotuhkan riskinarvointi

3.1 Johdanto

Projektin esimerkkirakenteissa käytettäväksi sivutuotemateriaaliksi valittiin kivihiilen poltossa syntyvä lentotuhka. Kivihiilen lentotuhkaa syntyy Suomessa suuria määriä vuodessa ja sitä on jo jonkin verran käytetty erityyppisissä tie- ja katurakenteissa. Lisäksi käynnissä on useampia kivihiilituhkan hyötykäyttöön liittyviä tutkimuksia ja koerakennushankkeita.

Kivihiilen lentotuhkan sekä lentotuhkan ja rikinpoistotuotteen seoksen soveltuvuudesta maarakentamiskäyttöön on Suomessa 1990-luvulla tehty seuraavat Tekes-tutkimukset:

Kivihiilivoimaloiden rikinpoistojätteet: ympäristövaikutukset ja hyötykäyttö (Ranta *et al.* 1990, SIHTI 1 -tutkimusohjelma). Projektin tavoitteena oli kokeellisesti tutkia erityisesti rikinpoistotuotteiden ympäristövaikutuksia sekä niiden tekninen soveltuvuus maarakentamisessa ja rakennusaineteollisuudessa.

Kivihiilivoimaloiden rikinpoistotuotteiden ja lentotuhkan hyötykäyttö maarakentamisessa (Mäkelä *et al.* 1995) ja sitä täydentävä jatkotutkimus (Mäkelä *et al.* 1999). Tutkimuksissa annettu suositus koskee kivihiilivoimaloiden lentotuhkamassojen ja lentotuhka-rikinpoistotuoteseosten ympäristökelpoisuutta. Sen soveltaminen edellyttää, että rakenteet mitoitetaan siten, että tekniset toimivuusvaatimukset täyttyvät. Tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa kehitettiin puolikuivaa rikinpoistomenetelmää käyttävien kivihiilivoimaloiden sivutuotteista teknisesti toimivia ja ympäristökelpoisia maarakennuskäyttöön soveltuvia materiaaleja. Laboratoriossa kehitettyjen ja tutkittujen seoskoostumusten soveltuvuuden arvioimiseksi rakennettiin myös käytännön koekohteita. Toisessa vaiheessa seurattiin maarakennuskäyttöön hyväksyttäviksi arvioitujen materiaalien pitkäaikaiskäyttämistä.

Tuhkat hyötykäyttöön (käynnissä, Tekes, SIHTI 2 -tutkimusohjelma). Projektin tavoitteena on kirjallisuuden, aikaisempien tutkimusten ja koerakentamiskohteesta saatujen kokemusten perusteella laatia ohjeet tuhkarakentamisesta sekä lisäksi tukea sivutuotteiden hyötykäyttöä koskevan valtioneuvoston päätöksen laatimista kokoamalla aineistoa tuhkien ympäristökelpoisuudesta.

Ylijäämämaiden ja kivihiilivoimaloiden sivutuotteiden hyötykäyttö rantarakentamisessa (käynnissä, Tekes, ympäristögeotekniikkaohjelma). Projektin tavoitteena on kehittää sivutuotteiden maarakennuskäyttö- ja välivarastointitekniikkaa. Tutkimuskohteina ovat myös sivutuotteiden mahdolliset korroosiovaikutukset ja sivutuotteiden käytön elinkaarinaikaiset ympäristövaikutukset verrattuna luonnonmateriaalien käyttöön.

3.2 Lentotuhkan koostumus ja liukoisuusominaisuudet

3.2.1 Koostumus

Kivihiilen polton sivutuotteena syntyvä lentotuhka on jauhemaista, erikokoisista pallomaisista hiukkasista ja pienistä neulasmaisista kiteistä koostuvaa materiaalia. Sen tyyppillinen raekoko vaihtelee 2 ja 100 μm :n välillä. Kivihiilen lentotuhkassa on palamattomien aineiden osuus tavallisesti pieni (hehikutushäviö yleensä alle 10 %). Lentotuhkassa metallit esiintyvät yleensä oksideina tai silikaatteina. Pääkomponentteja ovat piin, alumiinin ja raudan yhdisteet. Lentotuhka sisältää myös pieniä määriä haitallisia metalleja.

Lentotuhkan laatu riippuu sekä polttoprosessista että käytetystä kivihiilestä. Taulukossa 5 on tietoja erään tanskalaisen tuhkan koostumusvaihtelusta ja verrataan Salmisaaren lentotuhkan analyysituloksiin. Salmisaaren lentotuhkan laatu vastaa hyvin tanskalaisia esimerkkituuhkaa. Esimerkkituuhkaksi on tässä valittu tanskalainen tuhka, koska samasta tuhkasta on saatavilla perusteellisia tietoja myös liukoisuustesteistä, joita ei ole Salmisaaresta.

Lentotuhkan haitallisten aineiden pitoisuuksia verrataan maan saastuneisuuden arviointiin annettuihin ohjearvoihin (ns. Samase-arvot) (taulukko 5). Maan saastuneisuuden arviointiin esitetään sekä ohjearvo että raja-arvo (Ympäristöministeriö 1994). Raja-arvo on pitoisuus, jonka ylittäminen yleensä edellyttää maaperän haitta-aineiden terveysriskien selvittämistä, maankäytön rajoittamista ja saastuneen maan kunnostustoimenpiteitä. Ohjearvojen ja raja-arvojen tarkistuksessa (Assmuth 1997) annetaan ohjearvojen sijaan erityisesti ekologisia vaikutuksia (vaikutukset mm. pieneliöille) huomioon ottavat tavoitearvot.

Taulukko 5. Pölypoltossa syntyvän kivihiilen lentotuhkan koostumusvaihtelut (Hjelmar et al. 1996 ja 1991) ja Helsingin Salmisaaren lentotuhkan analyysitulokset vuosilta 1990–1993 (Mäkelä et al. 1995) sekä maan saastuneisuuden arviointiin esitetyt vanhat ohje- ja raja-arvot (Ympäristöministeriö 1994) ja suluissa uudet ehdotetut tavoite- ja raja-arvot (Assmuth 1997).

	Yksikkö	Tanskalainen esimerkkituha		Salmisaaren lentotuhkan analyysitiedot	SAMASE-ohjearvot puhtaalle maaperälle	SAMASE-raja-arvot (ns. toimenpide-raja-arvot)
		Koostumusvaihtelut (Hjelmar et al. 1996)	Tarkastelun tuhkan koostumus			
Si	g/kg	150-260	220	200		
Al		97-140	97	130		
Fe		35-120	68	56		
Ca		20-52	52	25		
Mg		5,9-25	25	15		
K		9,0-19	17	18		
Na		1,8-6,8	6,8	5,0		
Ti		5,2-8,5	5,2	5,7		
S		1,4-4,4	6,3	<1		
Cl		0,01-0,09	-			
F		0,06-0,12	-			
P		1,1-3,4	1,4	2,4		
N		0,08	-			
Mn		0,2-2,9	1,1			
Ag	mg/kg	0,3-0,4	0,40			
As		15-150	63	21-39	10 (uusi 13)	50 (uusi 60)
Ba		790-1800	-		600	600
Cd		0,4-1,5	0,94	1,0-1,5	0,5 (0,3)	10 (uusi 10)
Co		53-82	-	40-50		
Cr		78-230	120	170-210	100 (uusi 80)	400 (uusi 500)
Cu		69-320	160	150	100 (uusi 32)	400 (uusi 400)
Hg		0,09-0,4	0,25	0,3	0,2 (uusi 0,2)	5 (uusi 5)
Mo		6,4-20	6,4	30	5	200
Ni		58-210	120	110-250	60 (uusi 40)	200 (uusi 300)
Pb		54-170	130	80-170	60 (uusi 38)	300 (uusi 300)
Sb		1,2-12	-		5	40
Se		2,1-22	3,4	2-5	1	10
Sn		3-9	-		50	300
Sr		400-1300	500			
V		160-340	200	140-310	50	500
W		2,6-10				
Zn		120-450	250	250	150 (uusi 90)	700 (uusi 700)
Hehkutushäviö	%	1-4%	3,4			
PAH-yhdisteet	µg/kg	24-210			20	200

3.2.2 Liukoisuusominaisuudet

Esimerkkirakenteissa käytetyn lentotuhkan liukoisuusominaisuuksia (kolonni- ja diffuusiotesteistä) on koottu taulukoihin 6 ja 7. Kolonni- ja diffuusiotestien periaatteet ja soveltuvuusalue on esitetty VTT:n Tiedotteessa 1801. Taulukossa 6a esitetään esimerkkituhan eri kolonnitesteissä kerättyjen vesifraktioiden pitoisuudet ja taulukossa 6b kumulatiivisesti lienneet pitoisuudet. Taulukossa 6b ovat myös hollantilaiset enimmäisliukoisuusosuudet, joita VTT käyttää lähtökohtana teollisuuden sivutuotteiden ympäristökelpoisuuden arvioinnissa (Wahlström & Laine-Ylijoki 1996). Myös Salmisaaren lentotuhkasta on kolonnitesteissä todettu vastaavia pitoisuuksia esimerkiksi molybdeenille. Kivihien lentotuhkasta liukenee jonkin verran suoloja, lähinnä sulfaattia ja kalsiumia. Ympäristökelpoisuustutkimuksissa on seurattu erityisesti molybdeenin, kromin, vanadiinin, arseenin ja seleenin liukoisuuksia, sillä ne ovat olleet lähellä enimmäisliukoisuusosuuksia.

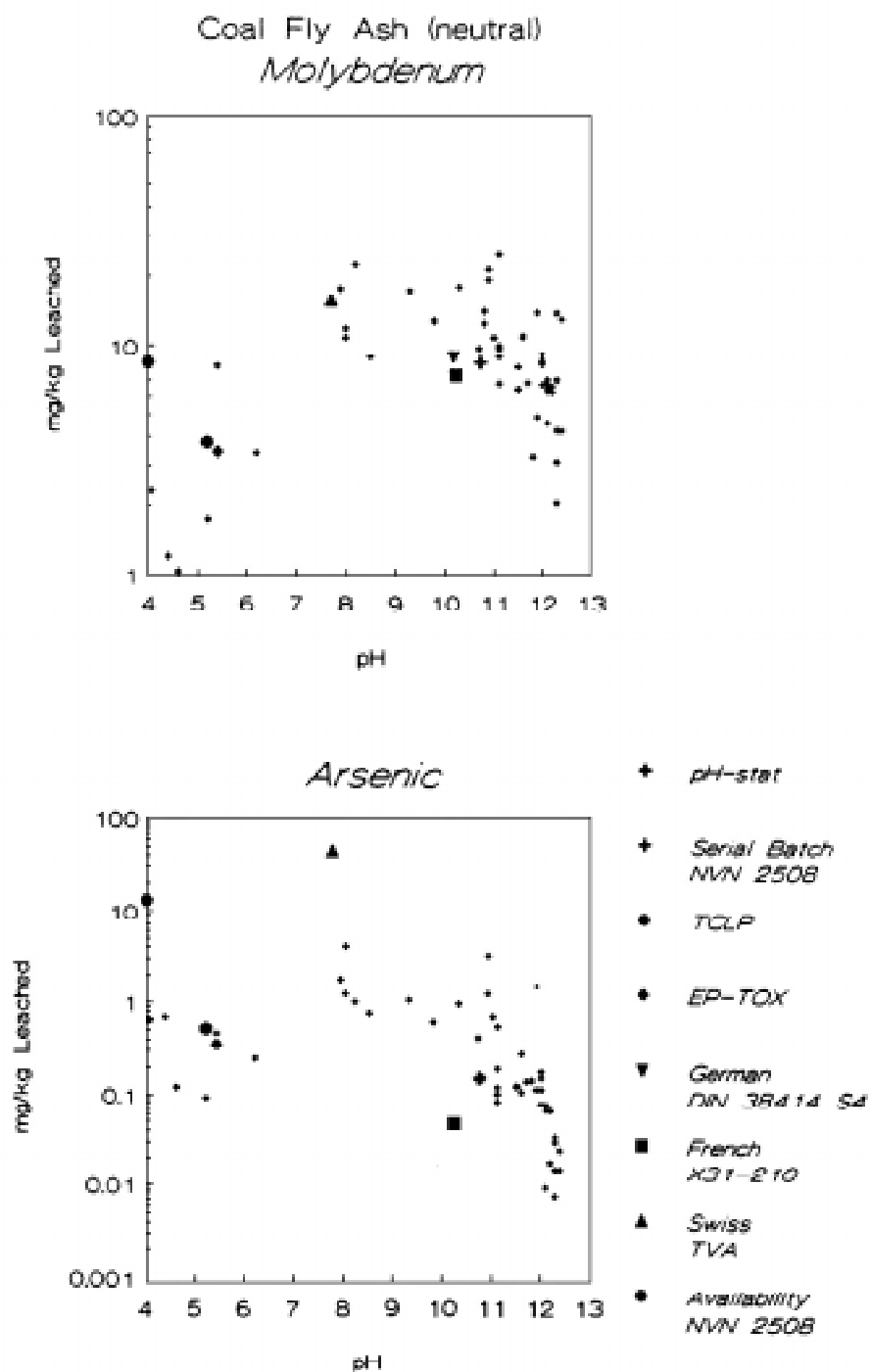
Taulukko 6a. Tanskalaisesta esimerkkituhan (pölypolton lentotuhkasta) kolonnitesteissä tutkittujen vesifraktioiden pitoisuudet (Hjelmar et al. 1996 ja 1991). Merkittävät suolapitoisuudet (yli 100 mg/l) ja raskasmetallipitoisuudet (yli 1 mg/l) on tummennettu.

L/S-alue		Kolonnitestin tulokset (esimerkkituhan liukoisuustulokset)						
		0–0,10	0,26–0,37	0,37–0,63	0,88–1,28	1,87–2,46	2,46–4,97	4,97–9,7
pH		12,3	12,3	12,4	12,1	11,6	11,5	11,1
Sulfaatti	mg/l	3780	465	270	160	56	40	32
Fluoridi	mg/l	0,53	0,6	0,53	0,37	0,18	0,12	0,11
Kloridi	mg/l	490	14	7,2	2,2	0,6	0,33	0,53
Nitr.tyyppi	mg/l	0,22	0,026	0,017	0,021	0,014	0,029	0,010
Amm.tyyppi	mg/l	0,34	0,049	0,055	0,066	0,04	<0,05	<0,05
Fosfaatti	mg/l	0,19	0,19	0,16	0,079	0,013	0,006	0,52
Boori	mg/l	3	3,3	3,6	2,7	1,0	0,74	5,8
Natrium	mg/l	2400	875	540	255	36	14	15
Kalium	mg/l	1450	550	400	300	190	55	50
Kalsium	mg/l	3,1	<1	2,0	4,1	18	47	50
Magnesium	mg/l	6,2	1,9	0,8	0,7	1,3	0,3	0,24
Arseeni	mg/l	0,36	0,17	0,12	0,061	0,01	0,0038	0,0022
Barium	mg/l	0,02	0,14	0,14	0,02	0,054	0,082	0,06
Kadmium	mg/l	0,0004	0,00006	0,00002	0,00005	0,00004	<0,00005	<0,00005
Kromi	mg/l	41	3,3	1,9	1,1	0,35	0,23	0,14
Kupari	mg/l	0,026	0,0019	0,0009	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Elohopea	mg/l	0,0015	0,0007	0,0003	0,0001	<0,0001	<0,0005	<0,0005
Molybdeeni	mg/l	14	0,31	0,22	0,20	0,098	0,058	0,034
Nikkeli	mg/l	0,12	0,0021	<0,001	0,0012	<0,001	<0,001	<0,001
Lyijy	mg/l	0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Seleeni	mg/l	0,27	0,016	0,009	0,0064	0,0024	0,066	<0,0003
Vanadiini	mg/l	2,5	1,4	1,3	0,64	0,17	0,066	0,056
Sinkki	mg/l	0,01	<0,01	<0,0	<0,01			

Vesiuutteen pH-arvo vaikuttaa merkittävästi metallien liukoisuuteen. Kivihiilen lentotuhkan vesiuutteen pH-arvo riippuu pitkälti lentotuhkan sisältämästä kalsiumoksidimäärästä. Tuoreen lentotuhkan pH-arvo on yleensä 10–12,5. Lentotuhkan vanhetessa ja joutuessa vesikosketukselle alttiiksi on lentotuhkan vesiuutteen pH-arvon todettu esimerkiksi Helsingissä pienenevän 15 vuoden kuluessa tasolle 8,5–9. Useiden metallien liukoisuus on pienimmillään pH-alueella 7–10. Poikkeuksena tähän ovat jotkut anionit, kuten MoO_4^- , AsO_4^{3-} , SbO_3^{3-} , SeO_3^{2-} ja VO_4^{3-} . Kuvassa 2 on esimerkkejä muutamien aineiden pitoisuuksista testisuodoksessa eri pH-arvoissa (van der Sloot *et al.* 1991). Liukoisuuskäyttäytyminen on yleensä samanlainen kaikille kivihiilen tuhille, vaikka pitoisuustasossa olisikin eroja. Molybdeenin liukoisuus riippuu pH-arvosta ja se on suurin pH-alueella 8–11.

Taulukko 6b. Pölypolton lentotuhkasta kolonnitestissä kumulatiivisesti liukenevat aineet eri L/S-suhteissa.

		Kolonnitestin tulokset (esimerkkituhan liukoisuustulokset)							Hollantilaiset enimmäisliukoisuusohjeet (L/S 10)	
		L/S 0,10	L/S 0,37	L/S 0,63	L/S 1,28	L/S 2,46	L/S 4,97	L/S 9,7	Eristämättä	Eristettynä
pH		12,3	12,3	12,4	12,1	11,6	11,5	11,1		
Sulfaatti	mg/kg	378	825	895	1015	1114	1214	1366	750	22000
Fluoridi	mg/kg	0,053	0,28	0,41	0,68	0,95	1,25	1,77	13	100
Kloridi	mg/kg	49	93	95	97	98	99	102	600	8800
Nitr.typpi	mg/kg	0,022	0,05	0,05	0,07	0,08	0,16	0,20		
Amm.typpi	mg/kg	0,034	0,08	0,09	0,13	0,19	0,31	0,55		
Fosfaatti	mg/kg	0,019	0,09	0,13	0,20	0,23	0,25	2,71		
Boori	mg/kg	0,3	1,53	2,47	4,35	6,07	7,93	35,36		
Natrium	mg/kg	240	697	837	1043	1156	1191	1262		
Kalium	mg/kg	145	427	531	740	1000	1138	1374		
Kalsium	mg/kg	0,31	0,86	1,38	3,75	20,53	138,50	375		
Magnesium	mg/kg	0,62	1,69	1,90	2,37	3,71	4,46	5,60		
Arseeni	mg/kg	0,036	0,12	0,15	0,20	0,22	0,23	0,24	0,88	7,0
Barium	mg/kg	0,002	0,008	0,011	0,024	0,076	0,282	0,566	5,5	58
Kadmium	mg/kg	0,00004	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	0,032	0,066
Kromi	mg/kg	4,1	8,43	8,92	9,75	10,40	10,98	11,64	1,3	12
Kupari	mg/kg	0,0026	0,005	0,006	0,006	0,006	0,008	0,010	0,72	3,5
Elohopea	mg/kg	0,00015	0,0005	0,0006	0,0007	0,0008	0,0020	0,0044	0,018	0,076
Molybdeeni	mg/kg	1,4	2,63	2,69	2,82	2,97	3,12	3,28	0,28	0,91
Nikkeli	mg/kg	0,012	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	1,1	3,7
Lyijy	mg/kg	0,00005	0,0002	0,0004	0,0007	0,0013	0,0025	0,0049	1,9	8,7
Seleeni	mg/kg	0,027	0,05	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,044	0,10
Vanadiini	mg/kg	0,25	0,87	1,21	1,72	2,07	2,24	4,88	1,6	32
Sinkki	mg/kg	0,001	0,005	0,005	0,010	0,016	0,016	0,016	3,8	15



Kuva 2. Kivihiilen lentotuhkasta eri liukoisuustesteissä ja eri pH-arvoissa liuenneita molybdeeni- ja arseenimääriä (van der Sloot et al. 1991).

Liukoisuustuloksia kiinteytetystä kivihiilen lentotuhkasta valmistetuista koekappaleista on koottu taulukkoon 7. Lasketut diffuusiokerroimet ovat erityisesti molybdeenille ja vanadiinille suuria ($pD_e < 10$), mikä tarkoittaa haitta-aineiden suurta liikkuvuutta kiinteytettyssä massassa.

Taulukko 7. Hollantilaisesta lentotuhkatuotteesta lasketut diffuusiokerroimet pD_e ($= -\log(D_{e,i})$). Esimerkkejä liukoisuudesta esitettynä mg/m^2 .

	Eri lentotuhkatuotteiden diffuusiokerroin tulokset				Hollantilaiset enimmäisliukoisuusohjeet: Diffuusiokerroin kumulatiivisesti liuenneet määrät	
	Lentotuhka (90 %) + sementtiä (CROW)	Lentotuhka (90 %) + sementtiä (CROW)	Salmisaaren lentotuhka (Mäkelä 1995)	Salmisaaren lentotuhka, jossa 10 % sementtiä (Wahlström 1998)	Kosteaa sijoituspaikka	Ajoittain kostea sijoituspaikka
	Arvioitu diffuusiokerroin pD_e	Liuenneet määrät (mitattu) $mg/m^2/64 d$	Liuenneet määrät	Liuenneet määrät	$mg/m^2/64 d$	$mg/m^2/64 d$
Ca	14,12	8 300				
Na	10,34	8 800				
K	10,47	18 000		11 700		
SO₄²⁻	12,20	11 000	14 500	2 200	27 000	80 000
Cl	9,63	610	1 500		18 000	54 000
As	10,73	1,8			41	140
Cr	10,55	58			140	480
Mo	8,81	81	129	4,3	14	48
Se	10,35	2,9			1,4	4,8
V	9,45	38			230	760

3.2.3 Geokemiallinen mallinnus veden spesiaation määrittämisessä

Projektissa haluttiin arvioida geokemiallisen mallinnuksen sopivuutta lentotuhkan ympäristökelpoisuuden arviointiin. Tarkastelun lähtökohtana oli selvittää, mitä kromin, molybdeenin ja vanadiinin spesieksiä esiintyy tilanteessa, jossa lentotuhkasta olisi luonnonolosuhteissa liuenneet kyseessä olevia haitallisia metalleja. Mallinnuksessa käytetty vesi vastasi koostumukseltaan sadevettä pääkaupunkiseudulta (Soveri *et al.* 1998) ja siihen lisättiin kolonnitettiin uuttoluoksesta analysoitu määrä kutakin metalli(ioni)a. Tarkoituksena oli keskittyä spesiointiin sekä arvioida mallin datatiedoston soveltuvuutta lentotuhkan arviointiin ko. metallien osalta. Lisäksi haluttiin antaa ohjeita liukoisuusmallinnukselle. Käytetty malli ja datatiedosto sekä kyseisen datatiedoston sisältämät kromin, molybdeeni ja vanadiinin spesiekit ja yhdisteet esitetään taulukossa 8.

Taulukko 8. Esimerkki geokemiallisen tasapainomallin (EQ3NR, Wolery 1992) käyttämän datatiedoston kromin, molybdeenin ja vanadiinin spesieksistä sekä kiinteistä faaseista ($m = \text{mineraali}$). Datatiedostona on käytetty yhtä mallin omista tiedostoista (data0.comR2).

Kromi		Molybdeeni		Vanadiini	
Liuos-spesieksit	Kiinteät faasit	Liuos-spesieksit	Kiinteät faasit	Liuos-spesieksit	Kiinteät faasit
CrO_4^{3-}	BaCrO_4	MoO_4^{2-}	Mo	$\text{VO}_2(\text{HPO}_4)_2^{3-}$	$(\text{VO})_3(\text{PO}_4)_2$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr_3S_4 (m)		MoSe_2	VO_4^{3-}	$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$
CrO_4^{2-}	CdCr_2O_4			HVO_4^{2-}	$\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	FeCr_2O_4 (m)			$\text{VO}_3\text{OH}^{2-}$	CaV_2O_6
CrO_3Cl^-	Cr (m)			H_2VO_4^-	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2$ (m)
HCrO_4^-	CrCl_3			$\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$	FeV_2O_4
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ (aq)	CrF_3			VO_2F_2^-	V_2O_3 (m)
H_2CrO_4 (aq)	CrF_4			$\text{VO}_2\text{HPO}_4^-$	$\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	CrI_3			VO_2SO_4^-	MgV_2O_6
CrCl_2^+	CrO_2			$\text{VO}_2(\text{OH})_3$ (aq)	MnV_2O_6
Cr^{2+}	CrO_3			$\text{VO}_2\text{F}(\text{aq})$	V
CrBi^{2+}	CrS			$\text{VO}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (aq)	V_2O_4
CrCl^{2+}	PbCrO_4 (m)			VOF_2 (aq)	V_3O_5
CrOH^{2+}	CuCr_2O_4			VOSO_4 (aq)	V_4O_7
Cr^{3+}	Cr_2O_3 (m)			$\text{V}(\text{OH})_2^+$	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{UO}_4)_2$ (m)
$\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (m)			VO_2^+	V_2O_5 (m)
$\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$	MgCr_2O_4 (m)			VOF^+	
	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$			VOOH^+	
	Na_2CrO_4			VSO_4^+	
	SrCrO_4			$(\text{VO})_2(\text{OH})_2^{2+}$	
	K_2CrO_4 (m)			VO^{2+}	
	ZnCr_2O_4			VOH^{2+}	
				V^{3+}	
				$\text{V}_2(\text{OH})_2^{4+}$	

Kaksi toisistaan spesioinnin kannalta erilaista tapausta mallinnettiin. Olosuhteet ajateltiin ensimmäisessä tapauksessa hapettaviksi, jolloin tilanne vastaa esimerkiksi peittämätöntä varastokasaa tai tierakenteen pintaosaa. Toisessa mallinnustapauksessa olosuhteet valittiin pelkistäviksi. Jälkimmäinen tapaus ei täysin vastaa luonnonolosuhteita, koska sadeveden koostumus ehtii muuttua (esim. pH:n ja karbonaattikemian osalta) jo ennen kuin sadevesi ehtii syvemmälle lentotuhkan varastokasan sisälle tai tierakenteeseen, joissa redox-olosuhteiden oletetaan olevan pelkistävät. Lähemmäksi luonnon olosuhteita päästään, jos käytetään reaktioreittimallinnusta (tarkemmin liitteessä 1). Se ei kuitenkaan ole mahdollista ilman lentotuhkan tarkempaa karakterisointia. Myös liukoisuustestitulosten käyttö mallinnuksessa vaatii tarkennusta analyysituloksiin. Toi-

sen tapauksen mallinnus antaa kuitenkin tärkeää tietoa spesiaatiosta pelkistävässä olosuhteissa, joista on saatavilla vähän kokeellisia tuloksia.

Mallinnuksessa käytetyn sadeveden koostumus (taulukko 9) vastasi lumen ainepitoisuudesta (Soveri *et al.* 1998) laskettua sadeveden koostumusta pääkaupunkiseudun ranta-alueilla. Veden pH oli 4,3 ja siihen lisättiin kromia, molybdeenia ja vanadiinia lentotuhkan liukoisuustuloksista saadussa pitoisuusluokassa (taulukko 6b). Systemin ajateltiin olevan tasapainossa ilman hiilidioksidin kanssa. Lämpötilana käytettiin 7 °C:ta.

Taulukko 9. EQ3NR-mallinnuksessa käytetyt syöttötiedot, mg/l (Soveri *et al.* 1998 sekä taulukko 2).

Input-parametri	mg/l
sadevesi	
Ca ²⁺	1,2
Mg ²⁺	0,29
Na ⁺	1,6
K ⁺	0,30
SO ₄ ²⁻	5,6
Cl ⁻	2,5
Fe ²⁺	0,093
Al ³⁺	0,136
lisätty haitta-aine	
Cr	12
Mo	3,5
V	5

Tulokset

Spesiaatiomallinnuksen tulokset (spesiesten %-osuudet) kummallekin laskentatapaukselle haitallisten metallien osalta esitetään taulukossa 10.

Kromin osalta tilanne on alustavien mallinnuslaskujen jälkeen mielenkiintoinen. Luonnossa tavallisissa hapettavissa olosuhteissa (pH-arvon ollessa neutraali) kromi esiintyy spesiaatiotulosten mukaan terveydelle haitallisina kuudenarvoisina spesieksinä (CrO₄²⁻ ja HCrO₄⁻), ja kuudenarvoisten kromispesiesten osuus on yli 90 % kromin spesieksistä. Hapettomissa olosuhteissa kromin spesiaatioon eivät vaikuttaneet laskennassa käytetyt pH-arvot (4,3 ja 7,0), jolloin kaikki kromin spesieksiset sisälsivät kolmenarvoista kromia.

Molybdeenin osalta spesiaatiotulokset lasketuissa ympäristöolosuhteissa eivät ole riippuvaisia pH- ja redox-olosuhteista. Ainoa laskentatapauksissa esiintyvä molybdeenispesies on MoO₄²⁻, jossa molybdeeni on kuudenarvoisena. Käytetty tietokanta on

molybdeenin osalta suppea (taulukko 8). Jatkossa tulisikin vielä tarkemmin selvittää, johtuuko tietokannan suppeus molybdeenin osalta ainoastaan aineen kemiallisesta käyttäytymisestä vai onko osasyynä luotettavien datatietojen puute.

Vanadiinin spesiaatioon pH:n ja redox-olosuhteiden muutoksilla mallinnetuissa tapauksissa oli suurin vaikutus. Vanadiinispesiektet sisältävät pH-arvosta riippumatta hapellisissa olosuhteissa vain viidenarvoista vanadiinia (poikkeuksena VO^{2+}) anionisina yhdisteinä, jotka on tulkittu vanadiinilla haitallisimmaksi (kohta 3.4). Pelkistävässä olosuhteissa vanadiinin spesiaatio vaihtelee jonkin verran riippuen mallinnuksessa käytetystä pH-arvosta. Pelkistävässä olosuhteissa spesiektet ovat pääosin vähemmän haitallisessa muodossa, kationisina yhdisteinä ja hapetusluvuilla +3 ja +4.

Taulukko 10. Kromin, molybdeenin ja vanadiinin spesiesten %-osuudet mallinnetussa vesiliuoksessa eri olosuhteissa.

	Hapelliset olosuhteet Eh = 500 mV		Pelkistävät olosuhteet Eh = -100 mV	
	pH = 4,3	pH = 7,0	pH = 4,3	pH = 7,0
Kromi				
CrO_4^{2-}		75		
HCrO_4^-		21		
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$		4		52
CrOH^{2+}	24		24	3
$\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$	57		57	43
Cr^{3+}	15		15	
$\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$	4		4	
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$				2
Molybdeeni				
MoO_4^{2-}	100	100	100	100
Vanadiini				
$\text{VO}_3\text{OH}^{2-}$		3		
HVO_4^{2-}		2		
$\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$	47	66		6
$\text{VO}(\text{OH})_3(\text{aq})$	23			
H_2VO_4^-	20	29		2
VO^{2+}	8		2	1
VO_2^+	2			
$\text{V}(\text{OH})_2^+$			78	46
VOH^{2+}			20	
$(\text{VO})_2(\text{OH})_2^{2+}$				28
VOOH^+				17

On huomattava, että mallilaskut on tehty yhdellä vesityypillä, joka edustaa vesilentotuhkavuorovaikutuksen alkupäätä. Lentotuhkan kanssa kosketuksessa olevan veden kemia muuttuu kuitenkin nopeasti, jolloin laskentatapauksen tuloksen merkitys voi muodostua lyhytaikaiseksi. Jatkossa tulisi tarkemmin selvittää, mitkä kemialliset parametrit (esim. veden karbonaattipitoisuus, pH, redox) vaikuttavat kromin spesiaatioon ja miten suuria vaikutukset ovat. Riskinarvioissa tulisi myös erikseen huomioida esimerkiksi eri spesiesten erilainen pidättyminen.

Spesiaatiotiedon merkitys riskinarvioinnissa

Geokemiallisen mallinnuksen perusteella saatujen tulosten mukaan ei voida tehdä rajoituksia tiettyjen esiintymismuotojen suhteen. Metallien toksiset esiintymismuodot ovat mahdollisia ja niitä on myös tarkasteltava riskinarvioinnin yhteydessä.

Liuosfaasin spesiaatio vaikuttaa aineen haitallisuuteen, liikkuvuuteen, biosaatavuuteen ja sen kemialliseen aktiivisuuteen tietyssä ympäristössä. Lisäksi aineen esiintymismuoto vaikuttaa merkittävästi haitta-aineen liukoisuuteen ja sitoutumiseen muihin yhdisteisiin. Mallinnuksessa saatavien, mahdollisten haitallisten spesiesten esiintyminen, kuten tässä tapauksessa kuudenarvoisen kromin, tulee erityisesti huomioida riskinarvioinnissa.

Luonnossa kromi esiintyy yleensä kolmenarvoisena, jolloin se on stabiilein. Myös vedessä kolmenarvoinen kromi on pysyvämpi kuin kuudenarvoinen. Cr(III) esiintyy monomeerisena Cr^{3+} -ionina tai CrO_2^- - ja $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ -muodossa. Emäksisessä ympäristössä kolmenarvoinen kromi saostuu hydroksidiksi. Cr(VI) taas esiintyy aina negatiivisesti varautuneena helppoliukoisena kromaattina (CrO_4^{2-} tai $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Kromi esiintyy kuudenarvoisena vain hyvin hapettavassa emäksisessä ympäristössä ja pyrkii pelkistymään pysyvämmäksi kolmenarvoiseksi kromiksi. Pintavesissä kulkeutuvasta kromista suurin osa on sitoutuneena kiinteisiin mineraalihiukkasiin ja orgaaniseen ainekseen (Braunschweiler *et al.* 1996, Jaakkola ja Kokko 1992, ATSDR/TP-92/08, Lahermo *et al.* 1996).

Hapetus-pelkistyspotentiaali ja pH sekä orgaanisen aineen ja rauta- ja mangaanisaostumien laatu ja määrä kontrolloivat kromin esiintymismuotoja, liikkuvuutta sekä sitoutumista maaperässä ja vedessä. Kolmenarvoinen kromi voi adsorboitua savimineraaleihin, orgaaniseen maamateriaaliin ja metalli-hydroksideihin. Kuusiarvoinen kromi taas adsorboituu positiivisesti varautuneille pinnoille. Kolmenarvoinen kromi adsorboituu emäksisissä liuoksissa ja kuusiarvoinen happamissa liuoksissa. Mangaanioksidit voivat hapettaa kolmenarvoisen kromin kuudenarvoiseksi; ferrorauta tai orgaaninen aines voivat puolestaan pelkistää tämän takaisin kolmenarvoiseksi (Braunschweiler *et al.* 1996, Lahermo *et al.* 1996).

Jotta spesiaatiomallinnusta voitaisiin luotettavasti käyttää hyväksi lentotuhkan riskin-arvioinnissa, tulisi mallinnuksessa huomioida ympäristöolosuhteita laajemmin. Myös luontoon joutuneiden aineiden spesiaatioon vaikuttavia määriä tulisi tarkastella herkkyysanalyysillä. Erityisen arvokasta spesiestieto on pelkistävästä olosuhteista, joista usein puuttuu analyysitietoa koejärjestelyiden ja analysoinnin vaikeuden vuoksi. Riskinarvion kannalta arvokasta ja hyödynnettävää tietoa saavutettaisiin kuitenkin ehkä paremmin, jos spesiaatiomallinnukseen liitettäisiin myös reaktioreittimallinnusta (liite 1). Tällöin voitaisiin realistisesti arvioida (liukoisuuskokeiden tuloksia hyväksi käyttäen) ympäristöolosuhteiden muutoksen aiheuttamaa liukoisuuden muutosta. Reaktioreittimallinnuksen suorittaminen vaatii kuitenkin lentotuhkan nykyistä tarkemman karakterisoinnin, jolloin myös liukoisuuskokeiden suorittaminen ja uuttoliuosten analysoiminen olisi tehtävä mallinnusta huomioiden.

3.2.4 Liukoisuustulosten vertailu luonnonmateriaalien päästöihin

Taulukossa 11 esitetään luonnonkiviaineksista liukenevia metallimääriä verrattuna lentotuhkaan ja betonimurskeeseen.

Taulukko 11. Luonnonkiviaineksista ja lentotuhkasta liukenevien aineiden määriä L/S-suhteessa 2 (Kälvesten 1996, Hjelmar et al. 1991, Wahlström & Laine-Ylijoki 1996b).

	Murske mg/kg	Sora mg/kg	Moreeni mg/kg	Lentotuhka mg/kg	Betoni- murske mg/kg
Cd	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	<0,002
Cr	0,002	0,002	0,002	10,2	0,2
Cu	0,009	0,003	0,003	0,006	0,14
Ni	0,04	0,06	0,04	0,02	
Pb	0,002	0,002	0,002	0,001	
Zn	0,015	0,017	0,013	0,011	<0,06

Lentotuhkasta liukenee huomattavasti enemmän kromia kuin luonnonkiviaineksista. Betonimurskeesta liukenee enemmän kuparia kuin luonnon kiviaineksesta ja lentotuhkasta. Kromin liukoisuus betonimurskeesta on suurempi kuin luonnon kiviaineksesta mutta huomattavasti pienempi kuin lentotuhkasta. Kadmiumin, nikkelin, lyijyn ja sinkin liukoisuudet ovat hyvin alhaisia ja samaa tasoa luonnonkivillä ja sivutuotteilla. Vertailumateriaaleista ei ollut tietoja molybdeenin liukoisuudesta.

Vertailun perusteella ei voida tehdä rajoituksia tarkasteltavien aineiden suhteen. Esimerkiksi kromin liukoisuus lentotuhkasta on merkittävä verrattuna kiviaineksiin.

3.3 Mahdollisten riskitekijöiden tunnistaminen

Kivihiihen lentotuhkasta aiheutuvat mahdolliset haitat ihmisille ja ympäristölle arvioidaan materiaalin koostumuksen ja liukoisuusominaisuuksien perusteella. Varsinaisiin haittoihin sijoituspaikalla vaikuttavat erityisesti sijoitusolosuhteet ja -ympäristö. Haittojen tarkastelussa tulee huomioida koko hyötykäyttöketju, esim. tienrakennuksessa lentotuhkan kulku siilosta tierakenteeseen. Hyötykäyttöketjun eri vaiheista aiheutuvat mahdolliset riskitekijät arvioidaan ottaen huomioon myös esimerkiksi onnettomuustilanteet.

Lentotuhka sisältää 15–25 % pienhiukkasia (< 10 µm). Vain nämä alle 10 µm:n hiukkaset pääsevät keuhkoihin ja voivat sitoutua sinne aiheuttaen erilaisia keuhkosairauksia, allergioita, astmaa ym. Lentotuhkasta aiheutuvia pölyhaittoja on näin ollen syytä tarkastella.

Kivihiihen lentotuhka ei sisällä merkittävästi orgaanisia yhdisteitä (maarakennustarkoituksiin käytettävän lentotuhkan hehkutushäviö on yleensä alle 10 %). Julkaistut PAH-pitoisuudet ovat olleet alle 0,5 mg/kg, eikä merkittäviä määriä kloorattuja yhdisteitä ole löydetty (Hjelmar *et al.* 1996). Kivihiihen lentotuhkan vesiuutteet ovat neutraaleja tai alkalisia (pH 8–11). Lentotuhkasta ei myöskään muodostu kaasuja esim. materiaalia kostutettaessa.

Lentotuhkan sisältämät mahdolliset haitta-aineet ovat lähinnä metalleja. Metallipitoisuuksia on verrattu saastuneille maille esitettyihin ohjearvoihin ja raja-arvoihin. Pitoisuudet ovat yleensä alle saastuneen maan raja-arvojen ja usein lähellä tavoitearvoja. Tarkasteltavat metallit on tässä riskinarvioinnissa valittu liukoisuustestitulosten perusteella. Niitä on verrattu hollantilaisiin enimmäispitoisuussuosituksiin, joita VTT:ssä on käytetty lähtökohtana arvioitaessa sivutuotteiden ympäristökelpoisuutta. Tässä tutkimuksessa on tarkasteltaviksi metalleiksi valittu kromi, molybdeeni ja vanadiini. Työssä tarkastellaan myös kloridia ja sulfaattia, koska suolat ovat helppoliukoisia ja saattavat tietyissä sijoituskohteissa aiheuttaa muutoksia sijoituskohteen pinta- ja pohjavesien kemiassa.

3.4 Haittatekijöiden mahdolliset toksiset vaikutukset

Seuraavassa esitetään pölyn ja eräiden lentotuhkasta tarkasteltavien aineiden (kloridi ja sulfaatti sekä raskasmetalleista kromi, vanadiini ja molybdeeni) ominaisuuksia. Myös liitteeseen 4 on koottu tietoja aineiden ominaisuuksista, esiintymismuodoista ja taustapitoisuuksista sekä aineiden biologisesta merkityksestä ja toksisuudesta ihmiselle, eläimille ja kasveille.

3.4.1 Pöly

Pölyn leviäminen ilmassa riippuu hiukkaskoosta, päästökorkeudesta sekä sää- ja maasto-olosuhteista. Pölypäästöt ilmoitetaan useimmiten leijumana tietyn etäisyyden päässä lähteestä. Suomessa Valtioneuvoston päätöksen (VNp 480/96) mukaiset ilman epäpuhtauksien ohjearvot kokonaisleijumalle (TSP) ovat: vuosikeskiarvon enimmäispitoisuus $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (vuoden vuorokausiarvojen 98. prosenttipiste) ja vuorokausikeskiarvon enimmäispitoisuus $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Käytännössä kokonaispölypäästöä merkittävämpi on pienhiukkasten päästö, sillä esimerkiksi keuhkoihin pääsevät vain alle $10 \mu\text{m}$:n hiukkaset (PM_{10}). Näiden ns. hengitettävien hiukkasten on oletettu olevan ihmisen terveydelle haitallisia, sillä ne voivat kulkeutua henkitorveen ja keuhkoputkiin asti. Toisaalta suurin osa niistä yleensä kuitenkin poistuu keuhkoista nopeasti. Sen sijaan erityisen ongelmallinen on halkaisijaltaan alle $4 \mu\text{m}$:n pöly, joka voi sitoutua keuhkorakkuloihin. Keuhkoihin sitoutuvan pölyn määrä riippuu ilman pölypitoisuudesta, pölyn hiukkaskoosta, altistusajasta ja yksilöllisestä keuhkojen hiukkasten poistamisnopeudesta (Camner *et al.* 1994). Hengitettäville hiukkasille (PM_{10}) on ohjearvoksi annettu $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (kuukauden toiseksi suurin vuorokausiarvo). Kokonaisleijuman raja-arvoksi on määritelty $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (vuoden vuorokausiarvojen 95. prosenttipiste) (VNp 481/96). Esimerkiksi lentotuhkan on havaittu sisältävän melko suuria määriä pienhiukkasia: alle $2,5 \mu\text{m}$:n hiukkasia noin 5 % ja alle $10 \mu\text{m}$:n hiukkasia 15–25 % (IVO, Helsingin Energia).

3.4.2 Kloridi

Kloori esiintyy luonnossa liukoisena ja erittäin pysyvänä kloridi-ionina (Cl^-). Syklisenä alkuaineena kloridia kulkeutuu ilmavirtojen mukana mereltä mantereelle sekä valuma-alueille joko kuiva- tai märkälassekuna. Ilmaan klorideja vapautuu kivihiilen ja öljyn poltossa sekä monissa kemianteollisuuden prosesseissa. Myös muusta ihmisen toiminnasta, kuten maataloudesta, kaatopaikoilta ja tien suolauksesta, aiheutuu kloridipäästöjä. (Lahermo *et al.* 1996.)

Kloridi on ihmisen aineenvaihdunnalle välttämätön aine. Aikuisen ihmisen päivittäinen kloridin tarve on $9 \text{ mg}/\text{paino-kg}$, joka saadaan pääasiassa ruokasuolasta. Myös kasvit tarvitsevat aineenvaihdunnassaan jonkin verran klorideja ($100\text{--}1000 \text{ mg}/\text{kg}$). Määrän ylittyessä kasvien kasvu kuitenkin estyy ja kasveilla alkaa esiintyä myrkytysoireita.

Suomessa pohjaveden keskimääräinen kloridipitoisuus on noin $17,1 \text{ mg}/\text{l}$ ja hyvässä talousvedessä klorideja tulisi olla alle $100 \text{ mg}/\text{l}$, jotta makuhaittoja ei esiintyisi eikä putkistoihin aiheutuisi korroosiovaurioita (Lahermo *et al.* 1996). Sosiaali- ja terveystiete-

nisteriön päätöksessä talousveden laatuvaatimuksista (päätös nro. 74) kloridille annetaan teknis-esteettinen vaatimus <100 mg/l ja tavoitepitoisuus <25 mg/l.

3.4.3 Sulfaatti

Rikki on yleinen epämetalli, joka voi esiintyä luonnossa esiintyä eri hapetusasteilla välillä -II ja +VI. Se voi esiintyä epäorgaanisina ja orgaanisina yhdisteinä vedessä, kaasuissa ja kiinteissä aineissa. Maankuoren rikin keskipitoisuus on 260–300 mg/kg. Maaperän sulfidien hapettumistuloksena syntyneitä sulfaatteja huuhtoutuu pinta- ja pohjavesiin. Myös merivedessä on paljon sulfaatteja. Rikki osallistuu myös redox-aktiivisten metallien (kuten Fe:n, Mn:n, As:n) kiertoon ja biologiseen ravinnekiertoon. Lisäksi teollistuneilla alueilla antropogeeninen laskeuma ja fossiiliset polttoaineet ovat merkittäviä rikin lähteitä sekä maaperää ja vesiä happamoittavia tekijöitä. (Lahermo *et al.* 1996.)

Rikki on ihmisille, eläimille ja kasveille elintärkeä aine, mutta suurina annoksina sulfaattilla on kuitenkin ihmisille ulostava ja ärsyttävä vaikutus. Sulfaatin saanti juomavedestä vaihtelee kuitenkin suuresti ja voi olla useita satoja milligrammoja päivässä.

Suomessa purovesien sulfaattipitoisuus vaihtelee sedimenttityypistä riippuen välillä 1–35 mg/l. Pohjaveden sulfaattipitoisuus taas on keskimäärin 18 mg/l. Sosiaali- ja terveysministeriön päätöksen talousveden laatuvaatimuksista (päätös nro. 74) mukaan hyvässä talousvedessä tulisi olla sulfaatteja alle 150 mg/l (teknis-esteettinen vaatimus) ja tavoitepitoisuus on alle 50 mg/l. Nämä pitoisuudet perustuvat sulfaatin korroosiovaikutusten estämiseen (Lahermo *et al.* 1990, Lahermo *et al.* 1996, Sosiaali- ja terveysministeriö, Suomen kuntaliitto/Vesi- ja viemäri- ja viemäriyhdistys 1994).

3.4.4 Kromi

Kromia esiintyy yleisesti kaikkialla luonnossa lähinnä hapetusasteilla 0, +III ja +IV. Maaperässä tunnetaan noin 40 kromia sisältävää mineraalia, joista tärkein on kromiitti (FeCr₂O₄). Kromiyhdisteitä käytetään mm. ruostumattoman teräksen valmistuksessa, metallien pintakäsittelyssä, maalien ja sementin valmistuksessa, nahan parkituksessa ja puutavaran kyllästyksessä. Kromia joutuu ympäristöön mm. näiden teollisuusalojen päästöistä sekä fossiilisista polttoaineista (Jaakkola ja Kokko 1992, Huvinen *et al.* 1989, Lahermo *et al.* 1996).

Ihmisten altistuminen kromille voi tapahtua hengitysteitse tai ihon läpi imeytymällä. Metallisella kromilla ei ole todettu haitallisia terveysvaikutuksia, kun taas kuusi- ja

kolmenarvoiset kromiyhdisteet aiheuttavat erilaisia terveyshaittoja. Näistä kuusiarvoinen kromi on helppoliukoisempina kolmeaarvoista haitallisempi. Toisaalta kolmenarvoinen kromi on ihmiselle elintärkeä aineenvaihduntaan osallistuva hivenaine. Aikuisen ihmisen kromintarve on 50–200 µg/vrk ja normaali päivittäinen saanto on 60–100 µg (ATSDR/TP-92/08, Jaakkola ja Kokko 1992, Huvinen *et al.* 1989, Venugopal ja Luckey 1978). EPA (U.S. Environmental Protection Agency) on säätänyt Yhdysvalloissa juomaveden suurimmaksi sallituksi kromipitoisuudeksi 100 µg/l. Suomessa Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön päätöksen (päättös nro. 74) mukaisen talousveden kromipitoisuus ei saa ylittää 50 µg/l, mikä ei yleensä ylitä Suomen puro- ja pohjavesissä (Lahermo *et al.* 1996).

Kromin ja kromiyhdisteiden kahdeksan tunnin HTP-arvoiksi työpaikkailmalle on annettu seuraavat pitoisuudet (TTL/HTP-arvot 1996):

Aine	mg/m ³	µg/m ³
Metallinen kromi	0,5	500
Kromi(III)-yhdisteet kromina	0,5	500
Kromi(VI)-yhdisteet kromina	0,05	50

Kasveille kromiyhdisteistä ovat haitallisia negatiiviset kromi-ionit, kromaattit ja dikromaattit. Kromaattien haittavaikutukset lisääntyvät, kun maan pH-arvo nousee. Haittoja voi ilmetä 50 mg/kg pitoisuudessa, jos maan pH on yli 7 (Laveskog *et al.* 1976). Myös kasveilla kromin hapetusaste vaikuttaa haitallisuuteen. Cr(III) voi aiheuttaa haittoja kasveille pitoisuudessa 100 mg/kg ja Cr(VI) jo pitoisuudessa 5–10 mg/kg. Mikroorganismeille haittoja voi aiheutua Cr(III)-pitoisuudessa 50 mg/kg. Tanskassa ekotoksikologisiksi maaperänlaatukriteereiksi kromille on valittu 50 mg Cr(III)/kg ja 2 mg Cr(VI)/kg (Scott-Fordsmann *et al.* 1995).

Kaloilla tilanne on toinen. Niille kolmenarvoinen kromi on haitallisempi kuin kuusiarvoinen. Kuusiarvoisen kromin haitallisuus kasvaa kuitenkin pH:n laskiessa. Kromi on erityisen haitallinen leville ja selkärangattomille. Veden kovuudella on merkittävä vaikutus kolmenarvoisen kromin toksisuuteen. Toksisuus pienenee, kun veden kovuus kasvaa (Braunschweiler *et al.* 1996).

3.4.5 Molybdeeni

Molybdeeni esiintyy luonnossa molybdeenisulfidina sekä lyijy- ja rautamolybdaattina. Molybdeeniä käytetään mm. teräksen lisäaineena, pigmenttinä maaleissa, lakoissa ja musteissa, lannoitteissa sekä lasin ja keramiikan pinnoitteissa. Ympäristöön molybdeeniä pääsee teollisuudesta, maatalousmaan lannoittamisesta ja kalkituksesta sekä

fossiilisten polttoaineiden käytöstä (Venugopal ja Luckey 1978, Browning 1961, Lahermo *et al.* 1996).

Molybdeeni esiintyy kaikilla hapetusasteilla välillä +II ja +VI. Viisi- ja kuusiarvoisena molybdeeni on pysyvin (Venugopal ja Luckey 1978). Laimeassa vedessä molybdeeni esiintyy molybdaattina (MoO_4^{2-}). Molybdeenin liikkumiseen ja pidättymiseen vaikuttavat ympäristön pH, hapetus-pelkistysolosuhteet ja humuksen määrä. Laskeumaperäistä molybdeeniä sitoutuu mm. sammaliin ja jäkäliin, maannoksen humusainekseen ja soiden pintaosaan (Lahermo *et al.* 1996).

Molybdeeni on välttämätön hapetus-pelkistystoimintaa aktivoiva hivenaine ihmisille, useimmille eläimille ja kasveille. Ihmisen molybdeenintarve on 0,1–0,3 mg/vrk. Molybdeeniä ei pidetä erityisen vaarallisena aineena, mutta suurina annoksina se on myrkyllinen. Molybdeenille on siten annettu terveysperusteinen talousveden raja-arvo 0,07 mg/l (Sosiaali- ja terveysministeriö, Suomen kuntaliitto, Vesi- ja viemäriulaitosyhdistys, 1994). Myrkytyksen aiheuttava molybdeenimäärä riippuu molybdeenin kemiallisesta muodosta. Lisäksi molybdeenin myrkyllisyyteen vaikuttavat elimistön sulfaatti-, Cu^{2+} -, Zn^{2+} -, Pb^{2+} -, kupari- ja orgaanisen rikin pitoisuudet sekä proteiinien saanti. Esimerkiksi Armeniassa on todettu ihmisten oireiluja (nivelkipua, maksan suurentumista, sisäelinten häiriintymistä, munuaissairauksia), kun maaperän molybdeenipitoisuus on yli 77 mg/kg. Vaarallisin molybdeenin yhdisteistä on veteen (ja solunesteisiin) liukeneva molybdeenitrioksidi (MoO_3), jonka pöly on huomattavasti haitallisempi kuin CaMoO_4 - tai MoS_2 -pöly ja joka voi aiheuttaa silmä-, limakalvo- ja hengitystieärsytystä (Lahermo *et al.* 1996, Venugopal ja Luckey 1978).

Molybdeeniä ei pidetä kovin haitallisena vesieliöille. Esimerkiksi merilohessa ei 90 päivän altistuskokeessa havaittu molybdeenin kerääntymistä merivesipitoisuudessa 0,14 mg/l. (Venugopal ja Luckey 1978)

Märehtijät sietävät molybdeeniä huomommin kuin muut eläimet (Venugopal ja Luckey 1978, Browning 1961). Herkimpiä kotieläimiä ovat lehmät ja lampaat sekä hevoset ja porsaas. Eläinten sietokyky vaihtelee myös lajin sisällä, minkä vuoksi sitä on vaikeaa ennustaa. Esimerkiksi Armeniassa on todettu karjaan sairastumista (esim. kohonnut kuolleisuus) maaperän pitoisuuksissa 26 mg/kg. Karjalle haitallisena pidetään rehua, jonka molybdeenipitoisuus on yli 30 mg/kg.

Kasveilla molybdeenin tarve vaihtelee ja erityisen tärkeä se on tyyppiä sitovien kasvien aineenvaihdunnassa, joten sitä lisätään kasvun edistämiseksi joihinkin lannoitteisiin. Molybdeeni voi kuitenkin rikastua kasveihin, jolloin sitä saattaa olla jopa tuhansia milligrammoja kilossa kuiva-ainesta. Lisäksi molybdeeni poikkeaa muista kasviravinteista siten, että sen liikkuvuus kasvaa, kun maan pH nousee (Browning 1961, Lahermo

et al. 1996). Yhdysvalloissa on kasteluveden molybdeenipitoisuuden raja-arvoksi annettu 10 µg/l (jatkuva käyttö) ja 50 µg/l (satunnainen käyttö).

3.4.6 Vanadiini

Vanadiinia esiintyy luonnossa yli 50 eri mineraalissa. Maankuoren keskimääräinen vanadiinipitoisuus on eri arvioiden mukaan 100–170 mg/kg ja pohjavedessä vanadiinia on keskimäärin 0,04–2,0 µg/l (Lahermo *et al.* 1996). Ilmaan vanadiinia pääsee maaöljyjälösteiden ja kivihiilen poltosta. Nykyään on erilaisten puhdistusmenetelmien avulla saatu ilmaan aiheutuvia päästöjä huomattavasti vähennettyä, mutta ongelmaksi ovat muodostuneet puhdistuslaitteiden vanadiinia sisältävät kiinteät jätteet, kuten lentotuhka ja rikinpoistotuote.

Vanadiinin yleisimmät hapetusluvut ovat +IV ja +V, mutta vanadiini esiintyy myös hapetusluvuilla +II ja +III. Neliarvoisen vanadiinin yhdisteet ovat pysyvimpiä, mutta viisiarvoisena vanadiini on myrkyllisin. Myrkyllisyys vähenee vanadiinin hapetusluvun pienentyessä. Vanadiinin käyttäytyminen ja liukoisuus ovat riippuvaisia maan ja veden happamuudesta sekä hapetus-pelkistysolosuhteista. Yleisesti ottaen vanadiinin alhaisemman hapetusasteen muodot ovat vaikealiukoisempia kuin korkeamman hapetusasteen yhdisteet ja anioniset yhdisteet ovat myrkyllisempiä kuin kationiset (Venugopal ja Luckey 1978).

Useiden tutkimusten mukaan vanadiini on ihmisille ja monille eläimille elintärkeä ravintoaine, mutta suurempina annoksina se on myrkyllinen. Ihmisen pääaltistustapa on yleensä keuhkojen tai ihon kautta saatu altistus, jolloin vanadiinimyrkytyksen oireita ovat yskä, nuha, kurkkukipu, silmien punotus, keuhkoputken tulehdus sekä vihreä peite kielellä (Venugopal ja Luckey 1978, ATSDR/TP-91/29). Ihmiselle myrkyllinen pitoisuus ovat vain hieman suurempi kuin tarpeellinen pitoisuus, joka on yleensä muutamia kymmeniä mikrogrammoja (Byrne ja Kosta 1978, Randall *et al.* 1997). Suun kautta saadun vanadiinin alimmaksi päivittäiseksi riskitasoksi ihmiselle on esitetty 3 µg vanadiinia/paino kg ja vastaavasti hengityksen kautta 0,2 µg V/paino kg (Randall *et al.* 1997). Keskimäärin ihminen saa esimerkiksi ravinnosta 10–30 µg vanadiinia päivässä. Vanadiinin imeytyminen ravinnosta verenkiertoon riippuu sen liukoisuudesta ja kemiallisesta olomuodosta (ATSDR/TP-91/29). Vanadiini ei kuitenkaan kerry elimistöön vaan erittyä vähitellen virtsan mukana. Juomavedessä vanadiinia on tavallisesti noin 1 µgV/l (Randall *et al.* 1997). Terveysperusteista raja-arvoa talousveden vanadiinipitoisuudelle ei ole annettu sosiaali- ja terveysministeriön päätöksessä talousveden laatuvaatimuksissa (päätös nro. 74).

Useimmille kasveille yli 10 mg/kg vanadiinipitoisuus maaperässä on toksinen. Vanadiini edistää pieninä pitoisuuksina (1–10 µg/l) joidenkin vedessä elävien kasvien kasvua, mutta yli 100 µg/l pitoisuudet ovat myrkyllisiä (WHO, 1990).

Eläimille vanadiinimyrkytys aiheuttaa ruokahaluttomuutta, neurologisia häiriöitä, hengitysvaikeuksia ja kouristuksia. Hengitysteitse aiheutuneen vanadiinimyrkytyksen oireita eläimillä ovat lisääntynyt syljen ja kyynelnesteen erityys, ripuli, alentunut ruumiinlämpö sekä hengityselin- ja sydänvaivat (Venugopal ja Luckey 1978, Browning 1961). Vanadiinin LD₅₀-arvo (suun kautta otettuna) on rotalle 41 mg/paino-kg ja hiirelle 31 mg/paino-kg.

3.4.7 Ohjearvoja ja suosituksia vesien ja maa-aineisten haitta-ainepitoisuuksille

Taulukossa 12 esitetään kanadalaisia ohjearvoja juomavedelle, makealle vedelle, maatalouden kasteluvvedelle ja karjan juomavedelle. Näitä verrataan suomalaisiin talousveden laatuvaatimuksiin.

Taulukko 12. Julkaistut ohjearvot juomavedelle, makealle vedelle, maatalouden kasteluvvedelle ja karjan juomavedelle sekä pohjavedelle.

	Kanadalaiset ohjearvot juomavedelle ¹	Kanadalaiset ohjearvot makealle vedelle ¹	Kanadalaiset ohjearvot maatalouden kasteluvvedelle ¹ (kaikki maa)	Kanadalaiset ohjearvot maatalouden kasteluvvedelle ¹ (neutr. tai emäks. maa)	Kanadalaiset ohjearvot karjan juomavedelle ¹	Tanskalaiset laatukriteerit pohjavedelle ² (saastuneen maan lähellä)	Talousveden laatuvaatimukset Suomessa ³
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Cl ⁻	250	–	100–700 (riippuu kasvilajista)	–	–	–	100 (teknis-esteettinen)
SO ₄ ²⁻	500	–	–	–	1000	–	150 (teknis-esteettinen)
Cr	0,05	0,02 (kalojen suojelu) 2 µg/l (planktonien suojelu)	0,1	–	1,0	0,025 (kok) 0,001 (CrVI)	0,05
Mo	–	–	0,01 (0,05 ajoittain)	0,05	0,5	0,020	0,07
V	–	–	0,1	1,0	0,1	–	–

¹ CCME 1994. Canadian Water Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment.

² Miljøstyrelsen udkast til Vejledning om oprydning af forurenede lokaliteter, Danmark. 9. Oktober 1997.

³ Sosiaali- ja terveysministeriö, Suomen kuntaliitto, Vesi- ja viemäri- ja jätehuoltoyhdistys. 1994. Soveltamisopas Sosiaali- ja terveysministeriön päätökseen talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. Helsinki.

Lisäksi monet tutkimuslaitokset ovat antaneet erilaisia ohjearvoja tai suosituksia hyväksyttävälle haitta-ainepitoisuuksille, joita voidaan käyttää riskinarviointeja tehtäessä. Esimerkiksi Efroymsen *et al.* (1997) ovat määritelleet alustavat ekotoksikologiset tavoitearvot (PRG = Preliminary Remediation Goal) eri alkuaineille (taulukko 13). Jos nämä pitoisuudet alitetaan, ei heidän mukaansa aiheudu ekologisia haittoja.

Taulukko 13. Arvioidut ekotoksikologiset tavoitearvot eri alkuaineille (Efroymsen *et al.* 1997, Janus & Krajnc 1990).

	Makea vesi: Pitoisuus, joka ei aiheuta pitkällä ajalla haittaa (NOAEC)	Merivesi: Pitoisuus, joka ei aiheuta pitkällä ajalla haittaa (NOAEC)	Pintavedet: Alustavat ekotoksikologiset tavoitearvot	Maa-ainekset: Alustavat ekotoksikologiset tavoitearvot saastuneen maan puhdistuksessa
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/kg
Viite	<i>Janus et al. 1990</i>	<i>Janus et al. 1990</i>	<i>Efroymsen et al. 1997</i>	<i>Efroymsen et al. 1997</i>
Cr(III)	0,048		0,21	0,4
Cr(VI)	0,010	0,013	0,011	
Mo			0,37	2
V			0,02	2

EPA (1996b) on määritellyt arvot (Surface Water Screening Values), joita voidaan käyttää pintavesien haitta-ainepitoisuuksien tason arviointiin (taulukko 14). Jos nämä arvot ylitetään, alueella tarvitaan lisätutkimuksia.

Taulukko 14. EPA:n arvot pintavesien haitta-ainepitoisuuksien tason arvioimiseen (EPA 1996b).

	Lyhytaikainen (acute) arvo mg/l	Jatkuva (chronic) arvo mg/l
Cr(III)	0,984	0,117
Cr(VI)	0,016	0,011
Cl⁻	860	230

3.4.8 Tarkasteltavien aineiden ominaisuuksien vertailu

Taulukkoon 15 on koottu tarkasteltavien aineiden tärkeimmät ominaisuudet.

Taulukko 15. Tarkasteltavien aineiden ominaisuuksia.

	Kromi (Cr)	Vanadiini (V)	Molybdeeni (Mo)
Yleisimmät esiintymismuodot	Cr ⁰ , Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺ (b,c,i,h)	V ⁴⁺ , V ⁵⁺ (V ²⁺ , V ³⁺) (a,c,i,h)	Mo ²⁺ , Mo ³⁺ , Mo ⁴⁺ , Mo ⁵⁺ , Mo ⁶⁺ (c,j)
Pysyvin hapetustila	Cr ³⁺ (b,c,i,h)	V ⁵⁺ (a,c,i,h)	Mo ⁵⁺ , Mo ⁶⁺ (c,j)
Vesiliukoisuus	Cr ⁶⁺ helppoliukoisempi Cr ³⁺ . Alkalikromaattit vesiliukoisia. Pb-, Zn- ja Ba-kromaattit liukenemattomia (b,f)	Liukoisuus kasvaa hapetusluvun kasvaessa. Liukoisuuteen vaikuttaa myös pH (h,j).	Vedessä molybdaattina (MoO ₄ ²⁻). Liukoisuus kasvaa pH:n kasvaessa (h).
Pitoisuudet:			
– merivedessä (Itämeri)	0,15–0,2 µg/l (m)	0,25–1,5 µg/l (k)	1–3 µg/l (k)
– purovedessä	0,15–1,4 µg/l (h)	0,1–1,6 µg/l (h)	0,03–0,85 µg/l (h)
– pohjavedessä	0,1–1,5 µg/l (g)	0,04–2,0 µg/l (g)	0,02–1,0 µg/l (g)
– purosedimentissä	13–70 mg/kg (h)	20–80 mg/kg (h)	0,3–5,0 mg/kg (h)
Sitoutuminen	Savimineraaleihin, org. maa-ainekseen, metalli-hydroksideihin (h)	Savimineraaleihin, org. maa-ainekseen, rauta- ja mangaanisaostumiin (h)	Rauta- ja mangaanioksideihin, orgaaniseen maa-ainekseen, sammaliin ja jäkäliin (h)
Ihmisen vuorokausitarve	50–200 µg (b)	‘Joitakin kymmeniä mikrogrammoja’ (d)	0,1–0,3 mg (i)
Suurin sallittu pitoisuus juomavedessä (mg/l)	0,05 (i)	–	0,07 (i)
Kasveille haitallinen pitoisuus maaperässä (mg/kg)	Cr(III): 50 (o) Cr(IV): 2 (o)	10 (p)	5 (e)
HTP-arvo (mg/m³)	Kromi(VI): 0,05 (e) Kromi(0,II,III): 0,5 (e)	V ₂ O ₅ (huuru): 0,05 (e) V ₂ O ₅ (pöly): 0,5 (e)	Mo ⁶⁺ imeytyy hyvin vatsasta ja keuhkoista. Vaarallisin yhdiste MoO ₃ (h, j)
Toksisuus	Cr ⁶⁺ ja Cr ³⁺ aiheuttavat terveyshaittoja. Altistuminen hengitysteitse tai ihon läpi imeytymällä. (b, f, j)	Anioniset yhdisteet myrkyllisempiä kuin kationiset. Viiden arvoiset myrkyllisimpiä. Myrkyllisyys vähenee hapetusluvun pienentyessä (j)	Silmä-, limakalvo- ja hengitystieärsytys, luukato, anemia, nivelten epämuod. (c, j)
Haitta- ja myrkkövaikutukset	Ihon ja limakalvojen syöpymät, allergiat, astma, syöpä (b, f, j)	Yskä, nuha, kurkkukipu, silmien punotus, keuhkoputken tulehdus, vihreä peite kielellä (a, j)	

Taulukko 15 jatkuu...

	Sulfaatti (SO₄²⁻)	Kloridi (Cl)
Yleisimmät esiintymismuodot	SO ₄ ²⁻ -ionina (h)	Cl ⁻ -ionina (h)
Pysyvin hapetustila	Voi pelkistyä sulfidi-ioniksi S ²⁻ (h)	Cl ⁻ -ioni on hyvin pysyvä (h)
Vesiliukoisuus	Vedessä SO ₄ ²⁻ -ionina (h)	Vedessä Cl ⁻ -ionina (h)
Pitoisuudet: – merivedessä (Itämeri) – purovedessä – pohjavedessä – purosedimentissä	0,3–1 g/l (l) 1,0–35 mg/l (h) ka. 17,9 mg/l (g) 0,04–0,5 % rikkiä (h)	0,5–4 g/l (l) 0,5–15 mg/l (h) ka. 17,1 mg/l (g)
Sitoutuminen	Rikkiä sitoutuu maaperän humukseen, rauta- ja alumiinioksideihin (h)	Ei juuri sitoudu (h)
Ihmisen vuorokausitarve	–	–
Suurin sallittu pitoisuus juomavedessä (mg/l)	<150 (tavoite <50) (i)	<100 (tavoite <25) (i)
HTP-arvo (mg/m³)	–	–
Toksisuus	Ei toksinen (i)	Ei toksinen (i)
Haitta- ja myrkyvaikutukset	Suurina annoksina ulostava, aiheuttaa korroosiota vesijohdoissa (i)	Makuhaittoja ja korroosiota vesijohdoissa (i)
	Pöly	
Terveydelle haitallinen hiukkaskoko	< 10 µm (n)	
Keuhkorakkuloihin sitoutuva hiukkaskoko	< 4 µm (n)	
Sitoutuvaan pölymäärään vaikuttavat tekijät	Pölypitoisuus, hiukkaskoko, yksilöllinen keuhkojen hiukkasten poistamisnopeus, altistusaika (n)	
Haittavaikutukset	Keuhkojen toiminnan heikentyminen, keuhkosairaudet, astma, allergiat (n)	
Ohjearvot – kokonaisleijuma (TSP) – hengitettävät hiukkaset (PM ₁₀)	Vuosikeskiarvo 50 µg/m ³ , vuorokausikeskiarvo 120 µg/m ³ (VNp 480/96) Kuukauden toiseksi suurin vuorokausiarvo 70 µg/m ³ (VNp 480/96)	
Raja-arvo (kokonaisleijumalle)	300 µg/m ³ (vuoden vuorokausiarvojen 95. Prosenttipiste) (VNp 481/96)	

Taulukon 15 lähteet:

- (a) ATSDR/TP-91/29. 1992. Toxicological Profile for Vanadium. U.S. Department for Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 106 s.
- (b) ATSDR/TP-92/08. 1993. Toxicological Profile for Chromium. U.S. Department for Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 227 s.
- (c) Browning, E. 1961. Toxicity of Industrial Metals. Lontoo. 325 s.
- (d) Byrne, A.R. ja Kosta, L. 1978. Vanadium in foods and in human body fluids and tissues. *Sci Total Environ* 10, s. 17–30.
- (e) HTP-arvot 1996. 1996. Työturvallisuustiedote 25. Työministeriö, Kemian työsuojeluneuvottelukunta. Tampere.
- (f) Jaakkola, J. ja Kokko, A. 1992. Altisteet työssä 16. Kromi. Työterveyslaitos, työsuojelurahasto. Helsinki. 47 s.
- (g) Lahermo, P., Ilmasti, M., Juntunen, R. ja Taka, M. 1990. Suomen geokemian atlas, osa 1: Suomen pohjavesien hydrokemiaallinen kartoitus. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. 66 s.
- (h) Lahermo, P., Väänänen, P., Tarvainen, T. ja Salminen, R. 1996. Suomen geokemian atlas, osa 3: Ympäristögeokemia – purovedet ja sedimentit. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. 149 s.
- (i) Sosiaali- ja terveysministeriö, Suomen kuntaliitto, Vesi- ja viemärlaitosyhdistys. 1994. Soveltamisopas Sosiaali- ja terveysministeriön päätökseen talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. Helsinki. 20 s. + liitteet.
- (j) Venugopal, B. ja Luckey, T.D. 1978. Metal Toxicity in Mammals 2. Chemical toxicity of metals and metalloids. New York. 409 s.
- (k) Prange, A. ja Kremling, K. 1985. Distribution of dissolved molybdenium, uranium and vanadium in Baltic sea waters. *Marine Chemistry* 16, s. 259–274.
- (l) Grasshoff, K. 1976. Methods of seawater analysis. New York. 305 s.
- (m) Merentutkimuslaitos. 1997. Suullinen tiedonanto. Hannu Hahti.
- (n) Camner et al. 1994.
- (o) Scott-Fordsmand et al. 1995.
- (p) WHO. 1990.

3.4.9 Arvio käytettyjen vertailutietojen soveltuvuudesta

Riskinarviointia varten on haettu tietoja erityisesti tarkasteltavien aineiden hyväksyttävistä pitoisuuksista sekä terveysriskien että ekotoksikologisten riskien perusteella. Terveysvaikutusten arviointiin on löytynyt tietoja hyväksyttävistä annoksista, kuten päivittäisistä annoksista, joissa terveysriskit on arvioitu pieneksi.

Tässä työssä on ekotoksikologisten riskien arvioinnissa käytetty lähinnä kirjallisuudessa esitettyjä tavoite- tai suositusarvoja sekä luonnossa esiintyviä taustapitoisuuksia. Ekotoksikologisten riskien arviointia varten on vaikea löytää soveltuvia arvoja. Ongelmana on lisäksi tulosten luotettavuuden arviointi. Esitettyihin toksisuustietoihin vaikuttavat erityisesti tutkitun metallin esiintymismuoto ja käytetyn testiliuoksen ominaisuudet, kuten liuoksen pH-arvo ja koostumus.

Vertailututkimuksissa on todettu merkittäviä vaihteluja toksisuustestien tuloksissa. Esimerkiksi kahden hollantilaisen laboratorion vertailututkimuksissa LC₅₀ (48 h) -pitoisuudet tutkittuna vesikirpulla *Daphnia magna* samasta dikromaattiliuoksesta tehdystä lähtöliuoksesta olivat 0,7–1,9 mg/l (Janus & Krajnc 1990).

3.5 Arvio haitta-aineiden kulkeutumisesta rakenteessa

3.5.1 Kulkeutuminen rakenteessa

Päällystetty rakenne

Lähtökohtana ovat liitteessä 5 esitetyt ehjät rakenteet 3A ja 3B, joissa rakenne peitetään asfaltilla (40 mm) ja joiden kaltevuus on 3 %. Tarkastelun lähtökohtana on se, että peitemateriaalin k-arvon on oltava vähintään tasolla 10^{-8} m/s ja pinnan kaltevuuden >1 %. Luiska-alueet suojataan tiiviillä, vähintään 30 cm paksulla savi- tai moreenikerroksella (k-arvo $<10^{-7}$ m/s) ja niiden kaltevuus on vähintään 1/3.

Kulkeutumista päällystetyssä rakenteessa diffuusion kautta arvioitiin liitteessä 2 esitetyn periaatteen mukaan. Esimerkkitapauksen parametrit esitetään taulukoissa 16 ja 17. Lähtökohdaksi otettiin taulukossa 7 esitetyt diffuusiokertoimet (ks. myös liite 2). Eri aineille valitut diffuusiokertoimet kuvaavat melko suurta liikkuvuutta. Huokosveden metallipitoisuudet arvioitiin tässä kokonaispitoisuuden (taulukko 5, s. 30) perusteella. Tulokset pohjaveden pitoisuudelle eripituisille ajanjaksoille esitetään taulukossa 18.

Taulukko 16. Spesieskohtaiset parametrit. Raportin tarkastelussa kaikilla spesieksillä on sama diffuusiokerroin, vaikka etenkin pidätyks- ja muut reaktiot voisivatkin aiheuttaa eroja spesiesten välillä; tästä ei kuitenkaan ole käytössä riittävän luotettavaa tietoa. Veteen liukenee heti laskennan alkaessa koko kulkeutuva ainemäärä; tätä on arvioitu taulukon 5 kokonaispitoisuuksista, joita on hieman korjattu pienemmiksi ottamaan huomioon aineiden erilaista liukoisuutta.

	Cl	SO ₄	Cr	Mo	V
$D_w, \text{m}^2/\text{s}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$
$D_e = \phi GD_w, \text{m}^2/\text{s}$	$0,5 \cdot 10^{-9}$	$0,5 \cdot 10^{-9}$	$0,5 \cdot 10^{-9}$	$0,5 \cdot 10^{-9}$	$0,5 \cdot 10^{-9}$
$D_a = GD_w, \text{m}^2/\text{s}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$
$c_s, \text{mg}/\text{kg}$	200	18 000	60	6	20
$c_w = (\phi^{-1} - 1)\rho c_s, \text{mg}/\text{l}$	490	44 000	150	15	49
$M = hL\phi c_w, h = 1 \text{ m}, \text{kg}/\text{m}$	2	200	0,7	0,07	0,2
$M = hL\phi c_w, h = 0,5 \text{ m}, \text{kg}/\text{m}$	1	100	0,3	0,03	0,1

D = diffuusiokerroin, w = vedessä, e = efektiivinen, a = apparentti, c_s = pitoisuus kiintoaineksessa, c_w = veteen liuennut pitoisuus, M = aineen kokonaismassa tiimetriä kohti

Taulukko 17. Yhteiset parametrit.

Parametri	Selite	Arvo ja yksikkö
ρ	lentotuhkan tiheys	$2\,000 \text{ kg m}^{-3}$
G	geometrinen korjaus diffuusiokertoimeen	0,5
ϕ	lentotuhkan huokoisuus	0,45
ϕ_p	pohjamaan huokoisuus	0,35
H	lentotuhkakerroksen paksuus	1 m tai 0,5 m
H	koko tierakenteen paksuus	3 m
H_p	pohjamaakerroksen paksuus	1 m
L	tien leveys	10 m
V	pohjaveden virtausnopeus pohjamaassa	$10^{-5} \text{ m s}^{-1} = 315 \text{ m a}^{-1}$

Taulukko 18. Päällystetyn rakenteen suotoveden pitoisuudet. Lentotuhkan rakenteen paksuus 1 m.

Tarkastelu-aika vuosina	Päällystetyn rakenteen suotoveden pitoisuudet				
	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	Cr µg/l	Mo µg/l	V µg/l
1	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
3	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
10	<20	<20	8,1	0,8	2,7
50	<20	<20	39.	3,9	13

Eristämätön rakenne

Litteen 3 esitetyn yhtälön mukaan on arvioitu L/S-suhteen ja ajan riippuvuutta. Rakenteen suotovesipitoisuudet on arvioitu sen jälkeen L/S-suhteen perusteella taulukosta 6a. Suotoveden metallipitoisuudet eri tarkasteluajankohtina on esitetty taulukossa 19. Taulukossa ei ole huomioitu materiaalin kostuttamiseen menevää aikaa.

Taulukko 19. Arvio liukenevien aineiden kulkeutumisesta eristämättömästä rakenteesta, jonka paksuus on 1 m ja jossa suotautunut vesimäärä on 300 mm/vuosi.

Tarkastelu-aika vuosina	Keskimääräiset pitoisuudet rakenteen suotovedet				
	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	Cr µg/l	Mo µg/l	V µg/l
1	<20	500	3000	300	1000
3	<20	300	1000	200	600
10	<20	40	200	60	70
50	<20	30 (arvio)	100	30	60

3.5.2 Kulkeutuminen ympäristössä

Tässä on tarkasteltu seuraavia kriittisiä tapauksia:

- Suotovedet purkaantuvat suoraan ojaan tai rakenteesta muodostuva suotovedet kerääntyvät ja kulkeutuvat tierakenteen lähellä olevaan kaivoon (kriittisimmässä tapauksessa ei laimennusta).
- Sijoitusympäristössä rakenteesta muodostuvat suotovedet kulkeutuvat tierakenteen lähellä olevaan kaivoon. Laimennuskertoimeksi oletetaan 10 (Hjelmar *et al.* 1998, SSL-malli, EPA 1996a).
- Sijoitusympäristön rakenteesta muodostuvat suotovedet kulkeutuvat suoraan lähellä olevaan pieneen vesistöön). Laimennuskertoimeksi oletetaan 4 000 (HESP-malli, Naturvårdsverket 1996).

Tarkastelun tulokset ovat taulukoissa 20 ja 21.

Taulukko 20. Arvio liukenevien aineiden kulkeutumisesta päällystetystä rakenteesta, jonka paksuus on 1 m.

Tarkastelu-aika vuosina	Päällystetyn rakenteen suotoveden pitoisuudet				
	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	Cr µg/l	Mo µg/l	V µg/l
Tapaus: Laimennuskerroin = 1					
1	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
3	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
10	<20	<20	8,1	<0,8	2,7
50	<20	<20	39	3,9	13
Tapaus: Laimennuskerroin = 10					
1	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
3	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
10	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
50	<20	<20	4	0,4	1,3
Tapaus: Laimennuskerroin = 4 000					
1	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
3	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
10	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
50	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5

Taulukko 21. Arvio liukenevien aineiden kulkeutumisesta eristämättömästä rakenteesta, jonka paksuus on 1 m ja jossa suotautunut vesimäärä on 300 mm/vuosi.

Tarkastelu-aika vuosina	Eristämättömän rakenteen suotoveden pitoisuudet				
	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	Cr µg/l	Mo µg/l	V µg/l
Tapaus: Laimennuskerroin = 1					
1	<20	<20	3000	300	1000
3	<20	<20	1000	200	600
10	<20	<20	200	60	70
50	<20	<20	100	30	60
Tapaus: Laimennuskerroin = 10					
1	<20	<20	300	30	100
3	<20	<20	100	20	60
10	<20	<20	20	6	7
50	<20	<20	10	3	6
Tapaus: Laimennuskerroin = 4 000					
1	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
3	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
10	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
50	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5

3.6 Tarkastelun epävarmuusanalyysi

Epävarmuusanalyysissä tarkastellaan seuraavien tekijöiden vaikutusta rakenteiden päästöihin:

- päällystetty rakenne: diffuusiokerroinien muutos, huokosveden pitoisuuden muutos, halkeamien vaikutus
- eristämätön rakenne: lentotuhkakerroksen paksuuden muutos, liukoisuuslähtötietojen muutokset
- pohjaveden pinnan vaihtelu

Taulukoissa 22b ja 22c arvioidaan eristetyn rakenteen suotoveden pitoisuuksia, kun käytetyt diffuusiokerroinimet ovat kolminkertaisia tai kolmasosa mallitapaukseen verrattuna. Lisäksi arvioidaan materiaalipaksuuden merkitystä. Aineiden liikkuvuus ja siten pitoisuus suotovedessä pienenee, kun diffuusiokerroin pienenee. Kolminkertainen diffuusiokerroin vastaa kriittisintä tilannetta eli diffuusiokerroin on hyvin suuri. Toisaalta, koska lentotuhkakerros on huokoinen, ei katsottu aiheelliseksi pienentää diffuusiokerrointa enemmän kuin kolmasosaan lähtötarkastelun tilanteesta. Lisäksi laskelmilla haluttiin lähinnä selvittää kriittisiä pitoisuuksia. Tulosten mukaan pitoisuustaso pysyy melko samana. Kun diffuusiokerroin on kolminkertainen, saavutetaan maksimipitoisuus aikaisemmin ja se on noin kolminkertainen lähtötapaukseen verrattuna. Kun diffuusiokerroin on kolmasosa esimerkkitalauksesta, pitoisuudet ovat vielä nousussa ja pienempiä kuin mallitapauksissa. Yhteenvetona voidaan todeta, että diffuusiokerroimen

muutoksella ei ole olennaista vaikutusta tässä valitun esimerkkilentotuhkakerroksen päästötasoon tämän mallin mukaan.

Päällystetyssä rakenteessa materiaalin kanssa kosketuksessa oleva vesimäärä kasvaa merkittävästi, jos rakenteeseen tulee halkeamia. Halkeamien kautta vesi pääsee suotautumaan materiaalin läpi. Pitoisuudet suotovedessä voidaan arvioida suotautumismallin mukaan (ks. taulukko 23). Tässä on oletettu, että 10 % sadannasta menee rakenteen läpi, jolloin läpisuotautuneen veden määrä on 6 mm/vuosi. Vaikutusten arvioinnissa tulisi erityisesti huomioida suotoveden pieni vesimäärä.

Eristämättömälle rakenteelle on taulukossa 23 esitetty suotoveden pitoisuudet seuraaville tapauksille:

- materiaalipaksuus on 0,5 m tai 1 m
- rakenteen läpi suotautuneen veden määrä on 70 mm/vuosi tai 200 mm/vuosi.

Eristämättömän rakenteen suotoveden arvioidut pitoisuustasot pysyvät melko samana, kun rakenteen läpi suotautunut vesimäärä on 200 tai 300 mm/vuosi. Aineiden pitoisuustaso suotovedessä on suuri, kun materiaalin kanssa kosketuksessa oleva vesimäärä on pieni. Tästä syystä suotoveden pitoisuudet pysyvät suurina, kun rakenteen läpi suotautuneen veden määrä pienenee. Pitoisuuksien merkittävyyden arvioinnissa tulisi kuitenkin huomioida, että vesimäärät ovat vastaavasti huomattavasti pienemmät. Karkeasti arvioituna lopputulos on melko sama, kun huomioidaan laimennukset.

Pohjaveden pinnan vaihtelun seurauksena materiaali saattaa olla vesikyllästettyä, jolloin vesi virtaa rakenteen läpi. Tässä tapauksessa ei ole mielekästä tarkastella diffuusiolaskelmilla tilannetta, jossa materiaali on virtaavassa vedessä. Stabiloidun esimerkkimateriaalin vedenläpäisevyys oli niin suuri, että virtaavissa pohjavesiolosuhteissa liukoisuus ei enää todennäköisesti määräydy diffuusioliukenemisen perusteella. Tilanteen mallintaminen esim. suotautumismalleilla ei myöskään ole mahdollista. Arviota varten tarvittaisiin kokeellisia tietoja (erityisesti suurista L/S-suhteista tarvitaan liukoisuustietoja). Liukoisuustutkimuksissa lähtökohtana on kuitenkin yleensä jauhemaisen materiaalin sijoittaminen siten, että materiaali ei ole kosketuksessa pohjaveteen ja tästä syystä suuria L/S-suhteita ei yleensä tutkita.

Epävarmuusanalyysissä ei ole arvioitu pH-muutoksen vaikutusta liukoisuuteen. Kirjallisuuden mukaan lähinnä kromin liukoisuus saattaa muuttua pH-arvon laskiessa. Molybdeenin liukoisuus on riippumaton pH-arvosta alueella 7–12 (ks. kuva 2).

Taulukko 22a. Rakenteen suotoveden pitoisuudet eri tarkasteluaikoina yhden ja puolen metrin paksuisille lentotuhkakerroksille.

Tarkasteluaika vuosina	Päällystetyn rakenteen suotoveden pitoisuudet				
	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	Cr µg/l	Mo µg/l	V µg/l
Tapaus: Kerrospaksuus = 1 m					
1	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
3	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
10	<20	<20	8,1	0,8	2,7
50	<20	<20	39.	3,9	13
Tapaus: Kerrospaksuus =0,5 m					
1	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
3	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
10	<20	<20	1,4	0,1	<0,5
50	<20	<20	20	2,0	6,4

Taulukko 22b. Kuten 22a, mutta diffuusiokerroin on kolminkertainen.

Tarkasteluaika vuosina	Päällystetyn rakenteen suotoveden pitoisuudet				
	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	Cr µg/l	Mo µg/l	V µg/l
Tapaus: Kerrospaksuus = 1 m					
1	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
3	<20	<20	18	1,8	5,9
10	<20	<20	110	11	36
50	<20	<20	53	5,3	17
Tapaus: Kerrospaksuus= 0,5 m					
1	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
3	<20	<20	2,5	0,3	0,8
10	<20	<20	51	5,1	17
50	<20	<20	27	2,7	8,9

Taulukko 22c. Kuten 22a, mutta diffuusiokerroin on kolmasosa tapaukseen a) verrattuna.

Tarkasteluaika vuosina	Päällystetyn rakenteen suotoveden pitoisuudet				
	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	Cr µg/l	Mo µg/l	V µg/l
Tapaus: Kerrospaksuus = 1 m					
1	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
3	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
10	<20	<20	<0,5	<0,1	<0,5
50	<20	<20	7,3	0,7	2,4
Tapaus: Kerrospaksuus = 0,5 m					
1	<20	<20	<0,5	0	<0,5
3	<20	<20	<0,5	0	<0,5
10	<20	<20	<0,5	0	<0,5
50	<20	<20	2,3	0,2	0,8

Taulukko 23. Arvio eristämättömän rakenteen suotovesipitoisuuksista eri lähtöoletuksilla.

Tarkastelu-aika vuosina	Pitoisuudet suotovedessä				
	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	Cr µg/l	Mo µg/l	V µg/l
Tapaus: materiaalipaksuus 0,5 m, suotautunut vesimäärä 300 mm/v					
1	<20	300	3 000	200	1 000
3	<20	100	700	100	400
10	<20	40	200	40	60
50	<20	30 (arvio)	100 (arvio)	30 (arvio)	60 (arvio)
Tapaus: materiaalipaksuus 1 m, suotautunut vesimäärä 6 mm /v					
10	500	4000	40 000	10 000	3 000
50	<20	500	3 000	300	1 000
Tapaus: materiaalipaksuus 1 m, suotautunut vesimäärä 70 mm /v					
1	500	4000	40 000	10 000	3 000
3	200	2000	20 000	7 000	2 000
10	<20	300	2 000	200	1 000
50	<20	40 (arvio)	200	60	70
Tapaus: materiaalipaksuus 1 m, suotautunut vesimäärä 200 mm /v					
1	200	2000	20 000	7 000	2 000
3	<20	300	2 000	200	1 000
10	<20	60	400	100	200
50	<20	30	100	30	60

3.7 Altistusreitit ja -kohteet

3.7.1 Rakentamisen vaiheet

Seuraavana on esitetty mahdolliset altistusta aiheuttavat työvaiheet ja niihin sisältyvät riskit lentotuhkan tienrakennuskäytössä:

- varastointi siilossa
- esikäsitteily
- lastaus siilosta
- kuljetus
- välivarastointi (kasassa)
- tien rakennus
- tien käyttö
- tien kunnossapito ja korjaukset

- rakenteen purku
- tien käytöstä poistamisen jälkeinen tilanne.

Siilot ovat umpinaisia, jolloin varastoinnista ei aiheudu normaalisti pöly- eikä muita-kaan haittoja. Haittoja saattaa aiheutua kuitenkin esimerkiksi onnettomuustilanteessa, jos siilon sulkumekanismi pettää ja kuivaa lentotuhkaa pääsee valumaan ulos siilosta. Tällöinkin haitta on melko paikallinen, edellyttäen, että "sotku siivotaan nopeasti".

Jos esikäsitteily tapahtuu tuotantolaitoksen sisällä, mahdolliset haitat kohdistuvat laitoksen kyseisissä tiloissa oleskeleviin työntekijöihin. Mahdollisia altistustapoja ovat pölyn hengittäminen ja ihoaltistus. Jos esikäsitteily tapahtuu laitoksen ulkopuolella, saattaa pölyhaittoja aiheutua työntekijöiden lisäksi ympäristölle.

Lentotuhka lastataan siilosta kostutettuna. Pölyämistä saattaa kuitenkin tapahtua, jos kostutus on epätäydellistä. Lisäksi tuhkamassaa voi pudota maahan, jossa se kuivuu ja alkaa pölistä. Kuljetusautot nostavat kuivaa pölyä maasta ja kuljettavat sitä renkaissaan edelleen. Lastauspaikalla työntekijöille voi aiheutua pöly- ja ihoaltistusta.

Lentotuhka kuljetetaan avolava-autoilla kostutettuna. Pölyämistä voi tapahtua, jos kostutus on tehty huonosti tai pinta pääsee kuivumaan. Pölyäminen saattaa aiheuttaa keuhkoaltistuksen lisäksi altistumista ihon tai suun kautta. Haitat riippuvat pölyävän tuhkan määrästä ja paikasta.

Kuljetuksissa on huomioitava myös onnettomuusriski. Onnettomuuden sattuessa lentotuhkaa joutuu maahan, missä voi tapahtua liukenemista maaperään ja pölyämistä. Myös altistuminen ihon tai suun kautta on mahdollista. Haitta on kuitenkin hyvin paikallinen.

Jos lentotuhkaa varastoidaan kasassa peittämättömänä, tapahtuu kasasta runsaasti pölyämistä. Kasasta tapahtuu myös haitta-aineiden liukenemista, jos kasan alla ei ole eristävää materiaalia, kuten muovia tai asfalttia. Jos kasa pidetään peitettynä tai kosteana, pölyämistä tapahtuu vähemmän. Ihmisen altistus tapahtuu lähinnä hengityselinten kautta, varastoalueella myös ihon tai suun kautta.

Tien rakennuksen aikana tapahtuu pölyämistä, jos lentotuhkakerroksen pinta pääsee kuivumaan. Työntekijät voivat altistua keuhkojen tai ihon kautta. Jos tie rakennetaan keskellä asutusta, voivat aikuiset ja lapset altistua keuhkojen, ihon tai suun kautta.

Tien rakennuksen periaatteena tulisi olla, että tuhkerros tiivistetään ja peitetään murskekerroksella mahdollisimman pian eli peittämätöntä tuhkerrosta on kerrallaan mahdollisimman vähän paljaana.

Sadevesi pääsee imeytymään päällystämättömään tierakenteeseen, jolloin tapahtuu haitta-aineiden liukenemista ympäristöön. Myös pölyhaittoja saattaa aiheutua, jos lentotuhkakerrosta ei ole heti päällystetty murskekerroksella.

Asfaltointi vähentää huomattavasti tuhkarakenteeseen pääsevän veden määrää. Asfaltin pintaan tulee kuitenkin ajan myötä halkeamia, joista vettä pääsee rakenteeseen. Yleensä tierakenteiden asfalttikerros korjataan, jos päällysteessä on merkittävästi halkeamia. Myös asfaltilla päällystetystä tierakenteesta voi liueta jonkin verran haitta-aineita. Pölyämistä ei asfaltilla päällystetystä tiestä tapahdu.

Tien käytön aikana asfaltti halkeilee enemmän ja sen vedenläpäisevyys kasvaa. Haitta-aineiden liukenemista maaperään tapahtuu jonkin verran.

Tien kunnossapidon ja korjausten aikana, jos asfalttia poistetaan ja rakennekerroksia kaivetaan, voi tapahtua pölyämistä. Lisäksi vettä pääsee enemmän rakenteeseen, jolloin haitta-aineiden liukeneminen ympäristöön kasvaa.

Jos tien tilalle rakennetaan uusi tie, vanha olemassa oleva tie jää yleensä vielä käyttöön paikallistieksi tai vastaavaksi. Toinen yleinen vaihtoehto on tien leventäminen tai korjaaminen siten, että vanha tierakenne jää uuden tien alle. Vain harvoin tie puretaan kokonaan.

Altistuksen arvioinnissa tehtiin seuraavat rajoitukset:

- Altistuminen varastoinnin aikana, esikäsittelyn aikana, lastauksessa ja kuljetuksessa jätetään riskinarvioinnin ulkopuolelle, koska altistuminen on hetkellinen ja altistuvat kohteet rajoitettuja.
- Pitkäaikaisriskit (50 vuotta jälkeen) on tässä jätetty tarkastelun ulkopuolelle. Mikäli tie jää vielä paikalleen, jatkuu haitta-aineiden liukeneminen.

3.7.2 Onnettomuusriskit

Onnettomuusriski sisältyy kaikkiin työvaiheisiin. Mahdollisesta onnettomuudesta aiheutuvat haitat ovat usein kuitenkin melko paikallisia. Onnettomuusriski sisältyy ainakin seuraaviin työvaiheisiin: lentotuhkan lastaaminen siilosta, kuljetus, välivarastointi kasassa ja tien rakennus. Vaikka kaikkia onnettomuuksia ei voida estää, tulisi niihin varautua tekemällä toimintaohjeet, joista kävisi ilmi, miten pitää toimia onnettomuuden sattuessa. Tämä tulisi jakaa kaikille henkilöille, jotka ovat mukana tuhkan käsittelyn eri vaiheissa tai joita asia voi muuten koskea. Seuraavassa esitetään mahdollisia onnettomuustilanteita:

Siilon sulkumekanismi saattaa pettää, jolloin kuiva tuhka valuu ulos siilosta. Tästä aiheutuu pölyhaittoja. Onnettomuus tapahtuu voimalaitosalueella, jossa oleskelee suhteellisen pieni joukko ihmisiä ja haitat jäävät paikallisiksi. Haitat jäävät yleensä pieniksi, koska voidaan pitää todennäköisenä, että tuhka kerätään talteen mahdollisimman nopeasti ja sen pinta kastellaan ja pidetään märkänä haittojen minimoimiseksi.

Kuljetuksen aikana voi sattua onnettomuus, jossa esimerkiksi kuljetusauto kaatuu ja kaikki tuhka valuu tielle tai sen reunaan. Jos tuhka pääsee kuivumaan, aiheutuu pölyhaittoja. Toisaalta, jos alkaa sataa tuhkan ollessa tiellä, voi tuhkaa päästä imeytymään maahan, jolloin haitta-aineiden liukeneminen on mahdollista. Haitat jäävät yleensä pieniksi, koska voidaan pitää todennäköisenä, että tuhka kerätään talteen mahdollisimman nopeasti em. haittojen ehkäisemiseksi. Lisäksi tuhkan kuljettaminen suljetuilla kuorma-autoilla tai kuorman peittäminen vähentää onnettomuudesta aiheutuvia haittoja ympäristöön.

Luonnonolosuhteiden yhtäkkinen muuttuminen, kuten kova tuuli tai rankkasade, voivat levittää tuhkaa ympäristöön pölyttämällä tai imeyttämällä sitä maaperään. Näitä haittoja voidaan ehkäistä välttämällä pitempiä aikaista välivarastointia ja suojaamalla kasat sekä ala- että yläpuolelta. Näitä tilanteita ei tässä työssä ole tarkasteltu, koska niiden vaikutusten arvioiminen yleisellä tasolla on mahdotonta.

Tien rakennuksen aikainen onnettomuusriski liittyy lähinnä tilanteisiin, jolloin tuhka rakennettu kerros on peittämättömänä. Tällöin voi aiheutua pölyämistä tai haitta-aineiden liukenemista maaperään. Pölyämisen riskit voidaan arvioida pölymittauksilla. Pölyäminen estetään yleensä tekemällä kerros kostutetulla tuhalla ja peittämällä tuhka-kerros mahdollisimman pian murskekerroksella. Jos tie on pitkään asfaltoimattomana, aiheutuu haitta-aineiden liukenemista myös tänä aikana.

3.8 Materiaalikohtainen riskinarviointi

Esimerkkirakenteille laskettujen pitoisuuksien ja siitä arvioitujen ympäristön pitoisuuksien merkittävyyttä voidaan verrata erilaisiin ohjearvoihin ja suositusarvoihin (ks. taulukko 25). Koska lajikohtaista, ekotoksikologisiin ohjearvoihin perustuvaa arviointia varten ei ollut riittävästi taustatietoja saatavilla, ekotoksikologisen riskin merkittävyyttä on arvioitu vertaamalla laskettuja pitoisuuksia yleisiin ekotoksikologisiin perustein annettuihin suositusarvoihin.

3.8.1 Ihmisiin kohdistuvat vaikutukset

Hengityksen kautta

Lentotuhkan käytössä mahdollista pölyaltistumista voi tapahtua

- lastauksessa
- kuljetuksessa
- välivarastoinnin aikana
- tien rakentamisessa.

Tuhkan tuottajan mukaan pölyämistä ei tapahdu lastauksen aikana, koska tuhka on kostutettu optimikosteuteen, kun se puretaan siilosta. Asian varmistamiseksi tulisi kuitenkin tehdä pölymittauksia.

Lentotuhkan pölyämistä mitattiin Knutersintiellä Sipoossa *'Tuhkat hyötykäyttöön'* -projektin yhteydessä. Mittauskohteessa rakennettiin tieosuutta käyttäen kostutettua lentotuhkaa ilman lisäaineita. Mittaukset tehtiin keskimäärin 45 m etäisyydellä tuhkan käsittelypaikasta, tuulen alapuolelta tuulennopeuden ollessa 0,5–4 m/s. Sää oli mittaushetkellä poutainen. Mittausten aikana tuhkerrosta tasattiin ja tiivistettiin (Tomi 1997).

Kahdessa 100 min kestäneessä mittauksessa ilman pölypitoisuus oli 0,36 ja 0,38 mg/m³. Nämä pitoisuudet eivät ylitä, mutta ovat lähellä, lyhyiden mittausten leijuvan pölyn ohjearvoa 0,4 mg/m³. Mittausten aikana työmaan liikenne nostatti tiepölyä mittauspaikan lähellä, mikä saattoi hieman nostaa pölymäärää (Tomi 1997). Mittauksia tehtiin samalla paikalla myös toisena päivänä, jolloin sää oli osittain tihkusateinen ja tuulen nopeus oli 0–1 m/s. Tällöin kahdessa 200 min kestäneessä mittauksessa keskimäärin 60 m etäisyydellä työkohteesta oli leijuvan pölyn pitoisuus lähes nolla. Mittausten mukaan poutasäällä leijuvan pölyn ohjearvo voi kuitenkin ylittyä alle 40 m etäisyydellä työstä. (Tomi 1997).

Ihon kautta

Ihon kautta tapahtuvalla altistumisella ei todennäköisesti ole muuta vaikutusta kun ihoa kuivattava vaikutus. Epäorgaanisten aineiden imeytymisen ihon läpi arvioidaan olevan merkityksetöntä (Naturvårdsverket 1996).

Tuhkan syöminen ja altistuminen syljen kautta

Tuhkan varastoinnin aikana voivat alueella oleskelevat lapset altistua tuhkan haitta-aineille syömällä tuhkaa. Aikuiset (lähinnä työntekijät) saattavat esim. syödessään likaisilla sormilla saada ruoansulatuskanavaansa tuhkaa. Lisäksi tuhkan haitta-aineita voi päästä ruoansulatuskanavaan syljen mukana, kun sisäänhengitettyä pölyä jää kiinni limakalvoille.

Altistumismallien tulosten perusteella merkittävin altistuminen tapahtuu lasten tuhkan syönnistä (taulukko 24). Arviot tosin perustuvat oletukseen, että lapset altistuvat päivittäin tuhkalle. Tuhkan hyötykäytössä mahdollinen altistuminen voisi tapahtua lähinnä materiaalin varastoinnin ja levittämisen aikana. Altistusmäärä hengityksen kautta on tuhkan kuljetukseen ja sijoitukseen (tienrakennus) osallistuville henkilöille merkittävästi suurempi kuin taulukossa 24 arvioidut annokset.

Ihmisten alistumista suun ja hengityksen kautta on tässä arvioitu karkeasti yksinkertaisilla altistumismalleilla (hollantilainen CSOIL, van den Berg 1994), joissa ei ole huomioitu muista lähteistä (esimerkiksi päivittäisen ruoan ja juomaveden kautta) tapahtuvaa altistumista. Laskun tuloksena on arvio päivittäisestä annoksesta, jota verrataan toksisuustietoihin (esim. TDI-arvioihin – tolerable daily intake, jotka kuvaavat pitoisuutta, jossa terveysriskit on arvioitu pieneksi). Mallissa ei huomioida esimerkiksi metallien esiintymismuodon mahdollista vaikutusta myrkyllisyyteen.

Lasten ja aikuisen altistuminen suun kautta on arvioitu seuraavasti:

$$\text{Annos} = (\text{pitoisuus tuhkassa} \times \text{syöty määrä päivässä}) / (\text{lapsen tai aikuisen paino})$$

Laskuissa käytetyt oletusarvot ovat seuraavat:

- haitta-aineen pitoisuus esimerkkituhkassa (taulukko 5)
- syöty määrä päivittäin: 150 mg/d (lapsi) ja 50 mg/d (aikuinen)
- lapsen paino: 15 kg, aikuisen paino: 70 kg.

Altistuminen haitta-aineille hengityksen kautta on arvioitu olettamalla hengitetyn pölyn pääsevän ruoansulatuksen ja siten lisäävän päivittäistä altistumista. Laskuissa käytetyt oletusarvot ovat seuraavat:

- haitta-aineen pitoisuus esimerkkituhkassa
- pölystä puolet on peräisin tuhkasta

- ilman sisältämä pölymäärä ulkoilmassa on $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, josta puolet kulkeutuu keuhkoihin ja imeytyy
- altistumisaika ulkona 8 tuntia/päivä (joka korjataan vuositasolle käyttämällä kerrointa 0,143).

Taulukko 24. Arvio lasten ja aikuisten päivittäisestä altistumisesta. Arvio on laskettu hollantilaisella altistusmallilla CSOIL, jossa huomioidaan suun kautta ja hengitetyn pölyn kautta tulevat annokset. Vertailuarvona on TDI-arvo (van den Berg 1994).

Komponentti	Arvio lasten altistumisesta suun kautta	Arvio aikuisen altistumista suun kautta	Syljen kautta tuleva annos (lapsi)	Syljen kautta tuleva annos (aikuinen)	TDI-arvo
	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d	mg/kg/d
Kromi	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$
Molybdeeni	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$	$5,69 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
Vanadiini	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	

Altistuminen juomavedestä

Maaseutuympäristössä rakenteen suotovesien kulkeutuminen juomaveden ottoon käytettäviin kaivoihin on mahdollista. Päälystetyn rakenteen päästöt ovat pienet eivätkä ylitä juomavesistandardeja. Eristämättömässä rakenteessa laimenemattoman suotoveden arvioidut kromi- ja molybdeenipitoisuudet ylittävät ajoittain juomavesistandardissa annetut arvot. Sen sijaan pienellä laimennuksella pitoisuudet ovat lähellä tai alittavat kyseiset juomavesiarvot.

Päätelmät

Ihmisen altistuminen saattaa tapahtua juomaveden kautta, jos eristämättömän tuhkarakenteen vedet kulkeutuvat suoraan kaivoon. Yleensä suotovedet sekoittuvat muihin vesiin samalla laimentuen, mutta erityisesti sijoituksen alkuvuosina saattaa kaivovesiin kulkeutua juomavesistandardissa annettuja pitoisuuksia ylittäviä määriä kromia ja molybdeeniä. Päälystetystä rakenteesta liukenevat määrät ovat pieniä, eivätkä arvioidut pitoisuudet ylitä juomavesistandardeja.

Tuhkan pölyämistä pidetään tässä pienenä riskinä edellyttäen, että työohjeita noudatetaan.

3.8.2 Ekotoksikologiset vaikutukset

Pintavesien ja pohjavesien likaantumisen arviointi

Sijointusympäristön läheisyydessä arvioituja metallipitoisuuksia voidaan verrata luonnossa esiintyviin pitoisuuksiin ja minimaalista haittaa vesieliöille aiheuttaviin pitoisuuksiin (ks. taulukko 25). Vertailun perusteella voidaan selvittää, kuinka paljon suotoveden tulee laimentua, jotta saavutetaan sama pitoisuustaso kuin esim. luonnonvesissä. Pitoisuuserojen merkittävyyttä arvioidaan tapauskohtaisesti huomioiden tarkasteltavan komponentin haitallisuus, ympäristössä tapahtuva luonnollinen laimentuminen ja mahdolliset altistuskohteet. Suotovesi laimentuu kuitenkin tavallisesti vähintään kymmenkertaisesti, mutta joissakin tapauksissa, vesimäärän ollessa pieni laimennussuhde voi olla tätäkin suurempi. Tällä hetkellä ei ole saavavilla tietoa eri aineiden yhteisvaikutuksesta, ja on mahdollista, että pitkällä aikavälillä yhteisvaikutuksen vuoksi myös haitattomina pidetyillä pitoisuuksilla saattaa olla haitallisia vaikutuksia. Tästä syystä on perusteltua suuntaa-antavasti käyttää taustapitoisuusarvoja vaikutusten arvioinnin pohjana.

Päällystetyn esimerkkirakenteen sijoituspaikan suotovesien vanadiini- ja kromipitoisuudet ylittävät luonnonvesien taustapitoisuuksia tien käyttöajan loppupuolella. Mikäli suotovedet ohjautuvat meriveteen, on riskitekijänä tarkasteltava erityisesti kromin vaikutusta merieliöihin. Koska pitoisuudet ovat kuitenkin lähellä tai alittavat ekotoksikologiset tavoitearvot, ja koska vesimäärät päällystetyssä rakenteessa ovat pienet, vaikutukset pinta- ja pohjavesiin ovat pieniä.

Eristämättömän esimerkkirakenteen sijoituspaikan suotoveden kromi- ja vanadiinipitoisuudet ylittävät pintavedelle annetut ekotoksikologiset ohjearvot. Lisäksi molybdeenipitoisuus ylittää tanskalaisen ehdotuksen pohjaveden pitoisuuskriteeriksi saastuneen maan saneerausessa ja myös kanadalaiset ohjearvot pintaveden käytölle kasteluvetenä. Kriittimpiä ovat rakenteesta ensimmäisten 5–10 vuoden aikana muodostuvien vesien korkeat pitoisuudet, jotka ylittävät 10-kertaisen laimennuksenkin jälkeen ekotoksikologiset ohjearvot.

Taulukko 25. Rakenteen suotovesipitoisuuksien vertailu juomavesistandardeihin, taustapitoisuuksiin sekä vesille annettuihin ohje- ja raja-arvoihin.

Aine	Cl (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cr (µg/l)	Mo (µg/l)	V (µg/l)
Arvioidut pitoisuudet esimerkkirakenteen suotovesissä ennen laimennusta (ks. taulukot 18 ja 19)					
<i>Päällystetty rakenne</i>	<20	<20	<2–40	<2–4	<2–10
<i>Eristämätön rakenne</i>	<20	30–500	100–3 000	30–300	60–1 000
Juomavesistandardi¹	100	150	50	70	–
Taustapitoisuusvaihtelut pohjavedessä²	1–5		0,1–1,5	0,02–1	0,04–2,0
Taustapitoisuusvaihtelut purovedessä³	0,5–15	1–35	0,15–1,4	0,03–0,85	0,1–1,6
Alustavat ekotoksiologiset tavoitearvot pintavedessä⁴			210 CrIII 11 CrVI	370	20
Ohjearvo vesieliöiden suojelemiseksi makeassa vedessä			Kanadalaiset arvot ⁵ : 20 (kalat), 2 (plankton) NOAEC-arvot makealle vedelle ⁶ : 48 (Cr III), 10 (Cr VI)		
Kanadalainen ohjearvo maatalouden kasteluvedeksi⁵	100–700 riippuu kasvilajista		100	10 (ajoittain 50)	100
Kanadalainen ohjearvo karjan juomavedelle⁵		1 000	1 000	500	100
Tanskalainen laatukriteeriehtotus pohjavedelle⁷			25 1 (CrVI)	20	

¹ Sosiaali- ja terveysministeriö, Suomen kuntaliitto, Vesi- ja viemärlaitosyhdistys. 1994.

² Lahermo *et al.* 1990

³ Lahermo *et al.* 1996

⁴ Efrogmson *et al.* 1997

⁵ CCME 1994

⁶ Janus *et al.* 1990

⁷ Miljøstyrelsens udkast til Vejledning om oprydning af forurenede lokaliteter, 9. Oktober 1997.

Vaikutus kasvillisuuteen

Tuhkan suorat vaikutukset kasvillisuuteen voivat aiheutua

- alueilla kasvavien kasvien juurien tunkeutumisesta tuhkakerrokseen
- pölyn leviämisestä lähialueille varastoinnin ja levittämisen aikana
- sijoituskohteesta muodostuvan veden taustapitoisuuksista ympäristössä.

Sijoituskohteissa tuhkakerrokset peitetään kerroksella, jonka tarkoituksena on estää sekä tuhkan leviämistä pölynä ympäristöön että kasvillisuuden suora kosketus tuhkakerrokseen. Haitta-aineiden kerääntymistä kasveihin ja sitä kautta eläimiin tai ihmisiin ei voida pitää merkittävänä riskinä, koska sijoituspaikalla ei ole hyötykasvien viljelyä. Varastoinnin ja tierakentamisen aikana voidaan olettaa ympäristöön leviävän pölyn määrän olevan pieni (pölyämistä rajoitetaan jo ihmisen pölyaltistumisen takia).

Mahdollisesti pölynä leviävän tuhkan ympäristövaikutuksia kasvillisuuteen voidaan pitää merkityksettöminä. Esimerkiksi puutuhkaa on käytetty ja käytetään pieninä annoksina metsälannoituksessa. Puutuhkan lannoituskäytön ympäristövaikutuksia tutkitaan parhaillaan, mutta suoria haittavaikutuksia ei ole raportoitu. Kivihiilen lentotuhkan koostumus vastaa melko hyvin puutuhkaa.

Kivihiilen lentotuhkan suotovedet saattavat sijoituksen läheisyydessä ja sijoituksen alkuvaiheessa vaikuttaa kasvillisuuteen. Esimerkiksi suotovesien alkalisuus ja lähinnä korkeat kromi- ja molybdeenipitoisuudet saattavat sijoituspaikan lähiympäristössä aiheuttaa paikallisesti kohonneita pitoisuuksia sijoituskohteen lähellä olevissa maakerroksissa. Riskit riippuvat laimennusveden määrästä. Jos sijoituskohteesta tuleva vesimäärä on pieni, korkeatkin pitoisuudet laimentuvat nopeasti sijoituspaikan lähiympäristössä. Yhdysvalloissa on kasveille laskettu ekotoksikologinen ohje-ehdotus (molybdeenin kokonaispitoisuus 2 mg/kg) ja kasteluv veden suositusarvo (10 µg/l jatkuvalle käytölle). Suositusarvoa on sovellettava tapauksissa, jossa suotoveden suurta laimenemista ei tapahdu.

Vaikutukset eläimiin

Eläimet saattavat altistua sijoituspaikan suotoveden haitta-aineille. Sijoituspaikan lähiympäristössä liuenneilla metallipitoisuuksilla saattaa olla haitallisia vaikutuksia varsinkin, jos karja tai muut eläimet käyttävät suotovettä lähes ainoana vesilähteenään. Erityisesti lehmät, hevoset, porsaas ja lampaas saattavat saada myrkytysoireita (ks. kohta 3.4.5 Molybdeeni). Myös maaeläinten, kuten matojen, ravinto saattaa sisältää tuhkaa, joka kulkeutuu maaeläinten mukana ympäristöön.

Eläinten altistumiseen suoraan tuhkasta liittyviä riskejä ei tässä työssä pystytty arvioimaan, mutta ne tuskin ovat kriittisiä lentotuhkan sijoitusalueilla. Lentotuhka on tiivistetty rakenteissa, joten esimerkiksi maaeläinten liikkuminen on todennäköisesti hyvin rajoitettua. Lentotuhkan metallipitoisuudet ovat yleensä alle saastuneen maan toimenpideraja-arvojen ja usein lähellä uusia ehdotettuja tavoitearvoja. Saastuneiden maiden arviointia varten annettujen uusien tavoite- ja raja-arvoehdotusten laadinnassa on tarkasteltu myös ekotoksikologisia riskejä (ks. taulukko 5).

Päällystetyn esimerkkirakenteen suotovesipitoisuudet ovat usein lähellä taustapitoisuuksia tai erilaisia ohjearvoja. Koska vesimäärät ovat usein myös pieniä, voidaan rakenteen päästöjen vaikutusta pohja- tai pintavesiin pitää vähäisinä. Tämä tietysti edellyttää sitä, että rakenne pysyy ehjänä rakenteen käyttöaikana.

Eristämättömän esimerkkirakenteen suotovesipäästöjen merkitystä on nykytietämysten perusteella vaikea arvioida. Pitoisuustasot ovat hetkellisesti korkeita ja ylittävät selvästi annettuja vertailuarvoja. Tässä tapauksessa ovat sijoitusympäristön olosuhteet ratkaisevia.

3.9 Arvio rakenteen ja sijoitusympäristön vaikutuksesta

Taustatiedot riskinarvioinnissa tarkasteltaville lentotuhkarakenteille esitetään liitteessä 5. Rakenteen läpi suotautunut vesimäärä ja rakennekerroksen paksuus vaikuttavat merkittävästi päästöihin. Lähtötietojen perusteella valittiin kaksi rakennetta. Toisessa tierakenteessa tuhkaa ei peitetä ja toisessa tierakenne on päällystetty asfaltilla. Riskinarvioinnissa ei katsottu aiheelliseksi karkean pitoisuustiedon laskemiseksi tarkemmin tarkastella eri materiaalikerrosten ja luiskien merkitystä päästöihin.

Rakenteen merkitys otetaan huomioon seuraavasti:

- Eristämättömässä rakenteessa suotoveden liukoisuutta voidaan arvioida suotautumismallien perusteella (ks. taulukot 19 ja 23). Rakenteen kaltevuus vaikuttaa rakenteen läpi menevän veden määrään. Epävarmuusanalyseissä on tarkasteltu muutamia tilanteita. Materiaalipaksuus vaikuttaa suoraan liukenevien aineiden kokonaismäärään.
- Asfalttipäällystetyn rakenteen liukeneminen arvioidaan diffuusiomalleilla (ks. taulukot 18 ja 22). Rakenteesta huomioidaan lähinnä tuhkerakroksen paksuus. Rakenteen kaltevuus pienentää läpimenevän veden määrää, mutta ei vaikuta diffuusiolaskelmien oletuksiin. Asfaltin vedenläpäisevyys vaihtelee melko läpäisevästä lähes läpäisemättömään käytetystä valmistusreseptistä ja suhteutuksesta riippuen. Pää-

lysteen vedenläpäisevyyteen vaikuttavat myös eri rasituksista (liikenne, routa, painumat) päällysteeseen syntyvät halkeamat ja niiden suuruus. Asfaltin vedenläpäisevyyttä ei ole laskelmissa huomioitu, koska diffuusiomallintamisen lähtökohdaksi otettiin vesikyllästynyt tilanne, joka kuvaa kriittistä lähtötilannetta.

Lentotuhkan merkittävimmät riskit liittyvät haitta-aineiden kulkeutumiseen ympäristöön. Tähän vaikuttavat erityisesti maaperäolosuhteet. Savimaassa suotovedet saattavat kulkeutua pitkiäkin matkoja pintavaluntana. Osa haitta-aineista sitoutuu mahdollisesti hetkellisesti maaperän hiukkasiin, mutta sitoutumisen arviointi ei ole mahdollista, koska huomioonotettavia prosesseja on useita ja niiden vaikutuksia ei tunneta täysin.

Hyväksyttävänä voidaan yleisesti pitää seuraavia tilanteita: joko hidas liukeneminen tai nopea liukeneminen yhdessä suuren vesimäärän kanssa (esimerkiksi sijoituspaikka, jossa vedet on kanavoitu suoraan mereen ja laimentuvat nopeasti). Kriittisinä voidaan pitää tilannetta, jossa liukeneminen on nopeaa ja vesimäärät pieniä. Tällöin saattaa rakenteen lähistöllä esiintyä korkeita pitoisuuksia, minkä seurauksena paikallisia haitta-vaikutuksia saattaa esiintyä. Liukenevien aineiden määrään voidaan merkittävästi vaikuttaa rakenneratkaisuilla (eristyskerrokset ja kaltevuudet).

Mikäli päällystetty rakenne pysyy ehjänä, päästöjen vaikutus ympäristöön tien käyttöaikana on rajallista. Arvioidut pitoisuudet esimerkkirakenteen suotovesissä olivat usein lähellä ns. hyväksyttäviä pitoisuustasoja (esim. taustapitoisuusarvot, ekotoksikologiset arvot). Jos rakenteeseen tulee halkeamia, suotoveden pitoisuustasot alkavat nousta. Riskit ovat pieniä sijoitusympäristöissä, joissa vettä ei käytetä juoma- tai kasteluvetenä.

Eristämättömän rakenteen päästöihin vaikuttavat lentotuhkakerroksen paksuus ja suotautuneen veden määrä. Esimerkkirakenteista liukenevien aineiden pitoisuudet suotovesissä olivat laskelmien mukaan hetkellisesti korkeita. Kriittisimmässä sijoituspaikassa on kaivoja tai viljely- ja karjanlaidunalueita. Ekotoksikologisten riskien vaikutusten arviointi ei ole täysin mahdollista soveltuvien referenssitietojen puutteellisuuden takia. Suotoveden kromi- ja molybdeenipitoisuudet aiheuttavat taustapitoisuuksien nousua. Arvioidut pitoisuudet rakenteen suotovedessä ylittävät esitettyjä ekotoksikologisia tavoitearvoja. Pitoisuuksien merkitys riippuu sijoitusolosuhteista (laimennuksesta muihin vesiin ja sijoitusympäristön herkkydestä).

Kohdekohtaisessa riskinarvioinnissa, jossa on olemassa kohdassa 2.7.2 mainittuja tietoja, voidaan ottaa kantaa sijoituskohteen herkyyteen arvioiden erityisesti mahdollisten haittojen merkitystä nyt ja tulevaisuudessa. Yleisellä tasolla ei ole mahdollista antaa selkeitä arviota eri tekijöiden ja sijoitusympäristöjen vaikutuksista. Esimerkiksi sijoitusympäristön luokittelu esim. sen käyttötavan perusteella ei ole yleensä riittävä (esim. virkistysalue, kaupunkialue).

3.10 Loppupäätelmät

Työssä tarkasteltiin kivihiilen lentotuhkan maarakennuskäytössä ihmisiin ja ympäristöön kohdistuvia riskejä arvioimalla seuraavien haitta-aineiden vaikutusta: pöly, kromi, molybdeeni, vanadiini, kloridi ja sulfaatti. Mallirakennetyyppeinä tarkasteltiin sekä päällystettyä tierakennetta että eristämätöntä rakennetta.

Riskien merkittävyyden arvioinnissa käytettiin seuraavia kriteerejä:

- Sijoiuspaikan läheisyydessä olevissa kaivoissa veden tulisi pysyä juomakelpoisena (vertailut juomavesistandardeihin).
- Läheiset pintavedet eivät saa likaantua.
- Sijoiuspaikan suotoveden pitoisuudet eivät saa ylittää ekotoksikologisin perustein annettuja suositusarvoja.

Riskiin vaikuttavia tekijöitä, joita tässä ei pystytä arvioimaan, olivat

- rakenteen pysyminen ehjänä (ei halkeamia, routimista ym.)
- tilanne käytön jälkeen (tulevaisuuden tilanne).

Rakenteesta tulevien haitallisten aineiden pitoisuuksien merkittävyyden arvioinnissa todettiin seuraavaa:

- Päällystetyn esimerkkirakenteen suotovesipitoisuudet olivat usein lähellä taustapitoisuuksia tai erilaisia ohjearvoja. Koska vesimäärät ovat usein myös pieniä, voidaan rakenteen päästöjen vaikutusta pohja- tai pintavesiin pitää vähäisinä. Tämä edellyttää sitä, että rakenne pysyy ehjänä rakenteen käyttöaikana.
- Eristämättömän rakenteen päästöjä pidetään mahdollisina, joten ne aiheuttavat jonkinasteisen riskin. Eristämättömän rakenteen suotovesipäästöjen merkitystä voidaan arvioida lähinnä terveystarkien perusteella. Pitoisuustasot ovat hetkellisesti korkeita ja ylittävät selvästi annettuja vertailuarvoja (esim. juomavesistandardeja). Ekotoksikologisten riskien arviointi osoittautui hyvin vaikeaksi, koska sopivia vertailutietoja löytyi niukasti. Tässä tapauksessa ovat sijoiusympäristön olosuhteet ratkaisevia. Eristämätöntä rakennetta ei suositella herkille sijoiusalueille.

4 Ehdotus riskiluokitukselle

Tällä hetkellä osana VTT:n koordinoimaa Tekes-projektia *Sivutuotteet maarakenteissa – käyttökelpoisuuden osoittaminen*, selvitetään hyväksyttävän riskitason määrittelyperusteita (Suomen Ympäristökeskus: *Teollisuusjätteiden ulkoisen hyödyntämisen kriteerit*). Tämän raportin periaatteet perustuvat VTT:n tähänastisen kokemukseen ja näkemykseen, mitä tällä hetkellä voidaan käyttää perusteena soveltuvuuden arvioinnissa, kunnes em. tutkimusten perusteella suositellaan Suomen olosuhteisiin parhaiten soveltuvia sijoituskriteerejä.

Liukoisuusominaisuuksien merkittävyyden arvioinnissa VTT on käyttänyt hollantilaisia enimmäisliukoisuusehdotuksia, joissa materiaalin käytölle on esitetty kaksi sijoitusluokkaa. Tiukemman enimmäispitoisuusarvon alittuessa materiaalia voidaan käyttää lähes rajoituksetta, ja väljemmän enimmäispitoisuusohjearvon alittuessa materiaalia voidaan käyttää maarakentamisessa siten, että veden pääsy materiaaliin on estetty. Hollannissa hyväksytty riskitaso on sidottu periaatteeseen, jonka mukaan materiaalista liukenevat ainemäärät sadan vuoden aikana saavat aiheuttaa korkeintaan yhden prosentin lisäyksen materiaalin alapuolella olevan metrin paksun maakerroksen pitoisuuksiin. Hollantilainen riskitasojen määrittely perustuu sekä terveysriskit että ekologiset riskit huomioiviin puhtaan maan tavoitearvoihin, kun veden pääsy materiaaliin on estetty ja materiaali ei ole kosketuksessa pohjaveteen (suojaetäisyys 0,5 m).

Myös Suomessa tulisi haitta-aineiden liukoisuudelle määrittellä vastaavia ohjeellisia enimmäispitoisuusohjearvoja. Ohjeellisia enimmäispitoisuusohjearvoja voidaan esittää, kun määritetään hyväksyttävä riskitaso. Kriteerien laskennassa voidaan hyödyntää Hollannissa tehtyjä arviointimalleja. Hollantilaiset ohjearvoehdotukset perustuvat kuitenkin useisiin oletuksiin, joiden yksityiskohtainen tarkistaminen Suomen oloihin soveltuviksi on tarpeen.

Sivutuotemateriaalien riskiluokitusta voidaan hyödyntää käytännössä rinnakkain toisen, myös tässä Tekes-projektissa *Sivutuotteet maarakenteissa – käyttökelpoisuuden osoittaminen* valmisteltavan projektin sijoituspaikkaluokituksen kanssa (Geologian tutkimuskeskus: *Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä*). Tällöin tiettyyn riskiluokkaan ominaisuuksiensa perusteella luokitellulle sivutuotemateriaalille voidaan antaa sille ympäristökelpoisuuden osalta soveltuvat sijoituspaikkaluokat mahdollisine erityisvaatimuksineen (esim. asfaltointi).

Materiaalin riskiryhmäluokittelun tulisi perustua kokonaispitoisuuksiin ja liukoisuusominaisuuksiin. Riskiryhmäluokittelun toteutusehdotus on taulukon 26 mukainen.

Taulukko 26. Ehdotus sivutuotteiden riskiluokitukselle.

Materiaalin riskiluokka sijoitusluokan arviointia varten	Esimerkki soveltuvista kriteereistä	Riskiarvioinnin tarve
Täysin riskitön	Haitta-aineiden pitoisuudet alittavat puhtaan maan tavoitearvot	Yleensä ei lisätutkimuksia.
Riskitön	Haitta-aineiden pitoisuudet ylittävät puhtaan maan tavoitearvot, mutta haitta-aineen esiintymistavan perusteella voidaan pitää varmana, että liukoisuus on hyvin pieni myös muuttuvissa ympäristöolosuhteissa (esim. liukoisuus on merkityksetön, jolloin sillä ei ole merkitystä alueen taustapitoisuustasoon).	Laaja. Kaikki mahdolliset reitit käytävä läpi tai annettava perusteet niiden poisjättämiselle. Suorat vaikutukset ihmisille merkityksettömiä. Ekotoksikologiset vaikutukset pienet (esim. vertailut NOEL-pitoisuuksiin vesissä).
Lähes riskitön	Haitta-aineiden pitoisuudet alittavat maaperän saastuneisuudelle annetut raja-arvot ja liukoisuus on hyvin pieni. Haitta-aineiden esiintymismuoto tulisi karkeasti arvioida sivutuotteen syntyvän perusteella. Jos on epäily haitta-aineen lisääntyvästä liukoisuudesta, tulisi liukoisuus muuttuvissa pH-redox-ympäristöissä tarkistaa.	Laajuus arvioitava sijoituspaikan herkkyyden ja rakenteen (esim. mahdollisten eristekerrosten) perusteella.
Vähäinen riski	Haitta-aineiden pitoisuudet ylittävät maaperän saastuneisuudelle annetut raja-arvot, mutta liukoisuus on hyvin pieni myös muuttuvissa pH-redox-ympäristöissä.	Laajuus arvioitava sijoituspaikan herkkyyden perusteella.
Jonkin verran riskejä (esim. materiaali, josta on jonkin verran päästöjä, vaikutuksia ihmisille ja ympäristölle. (Rajoitettavissa sijoituspaikalla tapahtuvilla toimenpiteillä.)	Haitta-aineiden pitoisuudet alittavat hollantilaiset kokonaispitoisuuksille annetut enimmäispitoisuusarvot ja liukoisuus on hyvin pieni myös muuttuvissa pH-redox-ympäristöissä.	Tapauskohtaisesti arvioitava tarkasteltavat riskitekijät sijoitusympäristössä (esim. ekotoksikologisten riskien merkitys).
Erikoistapaukset	Haitta-aineiden pitoisuudet ylittävät hollantilaiset kokonaispitoisuuksille ehdotetut enimmäispitoisuusarvot ja liukoisuus on pieni myös muuttuvissa pH-redox-ympäristöissä. Haitta-aineiden esiintymismuodoista tarvitaan tietoja (esim. kemialliset analyysit tai mallinnus).	Tapauskohtaisesti arvioitava vaikutukset ihmisille ja ympäristölle sijoitustavan ja sijoitusympäristön perusteella.

5 Yhteenveto

Hyötykäytön edellytyksenä on se, että maarakentamisessa käytettävän materiaalin mahdollisesti sisältämien haitta-aineiden kokonaispitoisuuksia tai liukoisuusominaisuuksia voidaan pitää hyväksyttävänä verrattaessa niitä yleisesti hyväksytyihin tavoite- tai raja-arvoihin. Riskinarviointia tarvitaan, jos sijoitustapa poikkeaa olennaisesti kelpoisuus-kriteerien määrittelyissä tarkastelluista olosuhteista, esimerkiksi sijoitusympäristön ollessa herkkä tai rakenteiden koostuessa useista eri materiaaleista, tai jos haitta-aineiden ominaisuuksista on lisätietoja, joiden perusteella voidaan sijoituskohteessa hyväksyä tavoitearvoja suuremmat arvot. Riskinarvioinnin tavoitteena on tuoda esille tietoja, joiden perusteella tarkastellun sijoitusmuodon haitattomuutta voidaan arvioida.

Tutkimuksessa on annettu menettelytapaohje siitä, miten maarakentamisessa käytettävästä sivutuotteesta aiheutuvat riskit selvitetään perusteellisesti. Ohjeen lähtökohtana on useita oletuksia ja yksinkertaistuksia sisältävä mallitapaus, joka perustuu materiaali-kohtaiseen tarkasteluun. Yleisiä ohjeita kohdekohtaiselle arvioinnille ei ole mahdollista laatia, koska vaikuttavia tekijöitä on paljon ja niiden merkitystä ei voida arvioida yleisellä tasolla. Ohje on tarkoitettu mineraalisille sivutuotteille ja lähinnä epäorgaanisten aineiden riskien arviointiin.

Riskinarvioinnissa tunnistetaan haittatekijät ja arvioidaan niiden merkittävyyttä eri altistuskohteille (esim. vaikutukset ja esiintymistodennäköisyys). Tätä varten käydään perusteellisesti läpi kaikki hyötykäyttöön liittyvät työvaiheet sekä niihin liittyvät altistustilanteet ja -kohteet. Esimerkkejä tarkasteltavista työvaiheista ovat sivutuotteen kuljetus, rakentamisen vaiheet, rakenteen käyttö ja kunnossapito, rakenteen poistamisen jälkeinen tilanne sekä onnettomuusriskit.

Riskinarvioinnin vaiheet ovat seuraavat:

- materiaalin karakterisointi (kemiallinen koostumus, liukoisuus, esiintymismuodon arviointi)
- haitallisten aineiden tai haittatekijöiden tunnistaminen. Tyypillisesti tarkasteltavat haittatekijät ovat sivutuotteen suora toksisuus ihmisille ja ympäristölle, sivutuotteen sisältämien haitta-aineiden liukeneminen ja kulkeutuminen ympäristöön sekä pölyhaitat.
- arvio haitta-aineiden kulkeutumisesta rakenteesta ympäristöön (lähinnä veden ja ilman kautta)

- altistuskohteiden ja altistuksen arviointi. Ihmisiin kohdistuvat tyypilliset altistustavat ovat pölyn hengittäminen, haihtuvien yhdisteiden hengittäminen, ihokosketus sekä altistus suun kautta. Ympäristöön kohdistuvat tyypilliset altistustavat ovat vaikutukset sijoituspaikan kasvillisuuteen ja pieneliöihin sekä vaikutukset pohja- ja pintavesiin.
- epävarmuusanalyysi, jossa arvioidaan tärkeimpien lähtöarvojen vaikutus päästöpituisuuksiin.
- riskinarviointi, jossa arvioidaan riskien merkittävyyttä eri altistuskohteille ja joka sisältää arvion sekä materiaalikohtaisesta että kohdekohtaisesta riskistä. Kohdekohtaista riskinarviointia varten tarvitaan perusteelliset tiedot sijoituspaikan olosuhteista (esim. geoteknillinen, hydrogeologinen, maaperäolosuhteet) sekä arvio sijoitusympäristön käytöstä nyt ja tulevaisuudessa. Näiden tietojen perusteella voidaan arvioida eri haittojen merkittävyyttä ko. kohteessa.
- raportointi, jossa esitetään tarkastellut riskitekijät ja altistusreitit, huomioidut ympäristöolosuhteet sekä mahdolliset rajaukset. Erityisesti on esitettävä perusteet hyväksyttävään riskitasoon ja arvioitava käytettävien tiedonlähteiden luotettavuus ja kattavuus. Lisäksi on tärkeää esittää riskinarviointitekijöiden asiantuntevuus.

Materiaalikohtaisessa riskinarvioinnissa tarkastellaan mahdollisia riskitekijöitä materiaalin eri käsittelyvaiheissa ja yleisissä käyttätavoissa lähinnä sen materiaaliominaisuuksien perusteella. Esimerkiksi, jos haitta-aineiden esiintymismuodosta on lisätietoja, voidaan mahdollisia vaaratekijöitä tarkentaa ko. yhdisteiden osalta. Materiaalikohtaista riskinarviointia tarvitaan yleensä ennen kohdekohtaista arviointia. **Kohdekohtaisessa riskinarvioinnissa**, joka edellyttää tietoja sijoitusympäristöstä ja käyttötavoista (ks. kohta 2.7.2), voidaan ottaa kantaa myös sijoituskohteen herkkyteen arvioiden erityisesti mahdollisten haittojen merkitystä nyt ja tulevaisuudessa. Yleisellä tasolla ei ole mahdollista antaa selkeitä arviota eri tekijöiden ja sijoitusympäristöjen vaikutuksista. Esimerkiksi sijoitusympäristön luokittelu esim. sen käyttötavan perustella ei ole yleensä riittävä (esim. virkistysalue, kaupunkialue).

Riskinarviointimenettelyn käytännön soveltuvuuden arvioimiseksi tehtiin esimerkkiriskinarviointi kivihiilen lentotuhkalle tierakenteissa. Tarkastellut haitta-ominaisuudet olivat pöly, kloridi ja sulfaatti, kromi, molybdeeni ja vanadiini. Mahdollisia altistusreittejä ja -kohteita tyypillisissä työvaiheissa ja onnettomustilanteissa käytiin läpi.

Tarkastelussa todettiin merkittäväksi riskitekijäksi haitta-aineiden kulkeutuminen ympäristöön veden mukana. Esimerkkirakenteesta tulevien pitoisuuksien merkittävyyden arvioinnissa todettiin seuraavaa:

- Päälystetyn esimerkkirakenteen suotovesipitoisuudet olivat usein lähellä taustapitoisuuksia tai erilaisia ohjearvoja. Koska vesimäärät ovat usein myös pieniä, voidaan rakenteen päästöjen vaikutusta pohja- tai pintavesiin pitää vähäisinä. Tämä tietysti edellyttää sitä, että rakenne pysyy ehjänä rakenteen käyttöaikana.
- Eristämättömän rakenteen päästöjen haitallisia pitoisuuksia voidaan pitää mahdollisina, joten ne aiheuttavat jonkinlaisen riskin. Eristämättömän rakenteen suotovesipäästöjen merkitystä voidaan arvioida lähinnä terveysriskien perusteella. Pitoisuustasot ovat hetkellisesti korkeita ja ylittävät selvästi annetut vertailuarvot (esim. juomavesistandardit). Ekotoksikologisten riskien arviointi osoittautui hyvin vaikeaksi, koska sopivia vertailutietoja löytyi niukasti. Tässä tapauksessa ovat sijoitusympäristön olosuhteet ratkaisevia. Eristämätöntä rakennetta ei suositella herkille sijoitusalueille.

Tutkimusraportissa esitetään ehdotus kokonaispitoisuuksiin ja liukoisuusominaisuuksiin perustuvaksi riskiryhmäluokitteluksi. Materiaaliominaisuuksien perusteella tapahtuva riskiluokitus voidaan haluttaessa myöhemmin yhdistää sijoituspaikkaluokituksen kanssa.

Kirjallisuus

Assmuth, T. 1997. Selvitys ja ehdotuksia ympäristövaarallisten aineiden pitoisuuksien ohjearvoista maaperässä – tiedolliset perusteet, määrittelyperiaatteet, soveltaminen, kehittäminen. Suomen ympäristökeskuksen moniste no 92.

ATSDR/TP-91/29. 1992. Toxicological Profile for Vanadium. U.S. Department for Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 106 s.

ATSDR/TP-92/08. 1993. Toxicological Profile for Chromium. U.S. Department for Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 227 s.

Braunschweiler, H., Mattsoff, L. ja Assmuth, T. 1996. Ecotoxicological Assessment of CCA (Chromium, Copper, Arsenic) and CC (Chromium, Copper) Wood Preservatives. Helsinki: Finnish Environment Institute.

Browning, E. 1961. Toxicity of Industrial Metals. Lontoo. 325 s.

Brunekreef, B., Lumens, M., Hoek, G., Hofschreuder, P., Fischer, P. ja Biersteker, K. 1989. Pulmonary function changes associated with an air pollution episode in January 1987. JAPCA 39, s. 1444–1447.

Byrne, A. R. ja Kosta, L. 1978. Vanadium in foods and in human body fluids and tissues. Sci Total Environ 10, s. 17–30.

Camner, P. 1986. Partiklar i omgivningsluften – en bedömning av hälsorisker. Naturvårdsverket, Rapport 3165. S.

Camner, P., Johansson, A., Boström, C.-E. ja Nyqvist, G. 1994. Health effects of particles in the ambient air. Stockholm. 50 s.

CCME 1994. Canadian Water Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment.

CROW 1994. Uitloggen op karakter. Handboek Uitloogkarakterisering. II Materialen. Ede, The Netherlands: CROW. 145 s.

Dassen, W., Brunekreef, G., Hoek, G., Hofschreuder, P., Staatsen, B., de Groot, H. Schouten, E. ja Biersteker, K. 1986. Decline in children's pulmonary function during an air pollution episode. JAPCA 36, s. 1223–1227.

Efroymson, R. A., Suter, G. W. II, Sample, B. E. & Jones, D. S. 1997. Preliminary Remediation Goals for Ecological Endpoints. Oak Ridge, U.S.A. U.S. Department of Energy, ES/ER/TM-162/R2. 24 s. + liitt. 8 s.

Elert, M., Jones, C. ja Dock, L. 1994. Hälsoriskbaserade bedömningsmodeller för förorenad mark, Delrapport 1. Opublicerad rapport. 59 s.

- EPA. 1996a. Soil Screening Guidance: Technical Background document. Washington: US EPA, EPA/540/R-95/128. PB96-963502.
- EPA. 1996b. Office of Technical Services Supplemental Guidance to RAGS: Region 4 Bulletins. URL-osoite: /otsguid.htm#tbl
- de Groot, G. J., van der Sloot, H. A., Bounouvrie, P. ja Wijkstra, J. 1990. Karakterisering van het uitlooggedrag van intacte produkten. Nederland: Energionderzoek Centrum. ECN-C-90-007.
- Grasshoff, K. 1976. Methods of seawater analysis. New York. 305 s.
- Hjelmar, O., Holm, P. E., Lehmann, N. K. J., Asmusen O. ja Rose, N. 1998. Grundlag for nyttiggørelse af forurennet jord og restprodukter. København: Miljø- og Energiministeriet, Miljøstyrelsen, Nr. 415. 271 s.
- Hjelmar, O., Christensen, T. H. ja Ludvigsen, K. 1996. Preliminary study of the possibilities of classifying waste products for utilization. Draft report for the Danish EPA (in Danish).
- Hjelmar, O., Hansen, E. A., Larsen, F. ja Thomassen, H. 1991. Leaching and soil/groundwater transport of contaminants from coal combustion residues. EFP 1323/86-18 + 1323/86-19 + 1323/89-7 Elkraft A.m.b.A og EF (DGXII). Hørsholm, Vandkvalitetssinstituttet. 176 s.
- HTP-arvot 1996. Työturvallisuustiedote 25. Tampere: Työministeriö, Kemian työsuojeluneuvottelukunta.
- Huvinen, M. *et al.* 1989. Kromin biologiset vaikutukset jaloterästuotantoketjussa. Outo-kumpu Oy.
- Jaakkola, J. ja Kokko, A. 1992. Altisteet työssä 16. Kromi. Helsinki: Työterveyslaitos, työsuojelurahasto. 47 s.
- Janus, J. A. & Krajnc, E. I. 1990. Integrated criteria document chromium_ effects. Appendix to report no 71041002. Bilthoven: National Institute of Public Health and Environmental Protection. 85 s.
- Jones, C. ja Elert, M. 1995. Hälsöriskbaserade bedömningsmodeller för förorenad mark: USEPAs Soil Screening Levels. Opublicerad rapport. 25 s.
- Kivelä-Ikonen, P. 1992. Vaaran arviointi – Riskin arviointi. Seminaariesitys. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja nro 471. S. 40.
- Kohtamäki, T. 1995. Teollisuusjätteiden käyttö maarakentamisessa Satakunnan alueella. Lisensiaatintutkimus. Tampereen teknillinen korkeakoulu, Rakennustekniikan osasto.
- Kälvesten, E. 1996. Miljömässig karakterisering av vägbyggnadsmaterial. Examensarbete. Linköpings Tekniska Högskola. 18 s. + liitt.

- Lahermo, P., Ilmasti, M., Juntunen, R. ja Taka, M. 1990. Suomen geokemian atlas, osa 1: Suomen pohjavesien hydrokemiaallinen kartoitus. Espoo: Geologian tutkimuskeskus. 66 s.
- Lahermo, P., Väänänen, P., Tarvainen, T. ja Salminen, R. 1996. Suomen geokemian atlas, osa 3: Ympäristögeokemia-purovedet ja sedimentit. Espoo: Geologian tutkimuskeskus. 149 s.
- Laitinen, R. ja Toivonen, J. 1982. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. Espoo: Otakustantamon julkaisuja 477. Espoo. 339 s.
- Laveskog, A., Lindskog, A. ja Stenberg, U. (toim.) 1976. Om metaller – en literatursammanställning. Stockholm: Statens Naturvårdsverk. 262 s.
- Lyly, O. 1997. Pääkaupunkiseudun katupölyn vähentäminen – Tilanne ja toimet 1996. Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja 3/97. 29 s.
- Matilainen, E. 1986. Ympäristönsuojelu tien- ja maarakennustöissä. Helsinki: Suomen Rakennusinsinöörien Liitto. 205 s. (RIL 163.)
- Merentutkimuslaitos. 1997. Suullinen tiedonanto. Hannu Haahti.
- Mäkelä, E., Wahlström, M., Pihlajaniemi, M., Mroueh, U.-M., Keppo, M. ja Rämö, P. 1999. Kivihiilivoimaloiden rikinpoistotuotteet ja lentotuhka maarakentamisessa. Jatko-tutkimus. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 61 s. + liitt. 3 s. (VTT Tiedotteita 1952.)
- Mäkelä, E., Wahlström, M., Mroueh, U.-M., Keppo, M. ja Rämö, P. 1995. Kivihiilivoimaloiden rikinpoistotuotteiden ja lentotuhkan hyötykäyttö maarakentamisessa. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 78 s. + liitt. 8 s. (VTT Julkaisuja 809.)
- Naturvårdsverket. 1996. Development of generic guideline values. Models and data used for generic guideline values for contaminated soils in Sweden. Stockholm: Swedish Environmental Protection Agency. 49 s. (NV rapport 4639.)
- Olin, M. 1994. Hydrokemiaallisten mallien käyttö spesiaatiotutkimuksessa. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 49 s. + liitt. 27 s. (VTT Tiedotteita 1600.)
- Orkas, J., Vehmas, M., Wahlström, M. ja Laine-Ylijoki, J. 1999. Valimoiden ylijäämähiekan haitallisuus, hyötykäyttö ja kaatopaikkakelpoisuus. TKK, Valimotekniikan laboratorio, TKK-VAL-1. 40 s. + liitt. 20 s.
- Pankow, J. F. 1991. Aquatic Chemistry Concepts. Chelsea, MI: Lewis Publishers. 673 s.
- Prange, A. ja Kremling, K. 1985. Distribution of dissolved molybdenium, uranium and vanadium in Baltic sea waters. Marine Chemistry 16, s. 259–274.
- Randahl, H., Dock, L. ja Christiansson, J. 1997. Molybden, vanadin, vismut – Förekommande halter och effekter på miljö och hälsa. Sverige: Naturvårdsverket. 83 s. (Rapport 4762.)

- Ranta, J., Wahlström, M., Lindroos, P. ja Häkkinen, T. 1990. Kivihiilivoimaloiden rikinpoistojätteet: ympäristövaikutukset ja hyötykäyttö. Helsinki. Kauppa- ja teollisuusministeriö, Energiaosasto. 107 s. (Sarja D: 182.)
- Rekolainen, S. 1992. Mallien käyttö kemikaalien ympäristövaikutusten arvioinnissa. Seminaariesitys. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja, nro 471. S. 41–43.
- Sample, B. E., Beauchamp, J. J., Efrogmson, R. A., Suter, G. W. ja Ashwood, T. L. 1998. Development and Validation of Bioaccumulation Models for Earthworms. Environmental Restoration Program. Lockheed Martin Energy Systems, Inc. For the United States Department of Energy. 41 s.
- Scott-Fordsmand, J., Jensen, J., Pedersen, M. ja Folker-Hansen, P. 1995. Økotoksikologiske jordkvalitetskriterier. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen. Nr. 13. København: Miljø- og Energiministeriet Miljøstyrelsen. 46 s.
- Sloss, L. 1996. Residues from advanced coal-use technologies. IEA Coal Research. IEA Perspectives IEAPER/30. 40 s.
- Sosiaali- ja terveysministeriön päätös talousveden laatuvaatimuksista. Päätös nro. 74. Annettu 21.1.1994, s. 246–254.
- Sosiaali- ja terveysministeriö, Suomen kuntaliitto, Vesi- ja viemäri- ja ympäristöyhdistys. 1994. Soveltamisopas sosiaali- ja terveysministeriön päätökseen talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. Helsinki. 20 s. + liitteet.
- Soveri, J., Peltonen, K. ja Järvinen, O. 1998. Laskeuma Helsingin seudulla lumesta määritettynä talvikaudella 1995–1996. Helsinki: Suomen Ympäristö 179. 54 s.
- Tielaitos. Uudenmaan tiepiiri. 1995. Asfalttiasemien, kivenmurskaamojen ja öljysoraseman pöly- ja melumittaukset. Helsinki. 31 s.
- Tomi, H. 1997. Tuhkapölymittaukset Knutersintiellä Sipoossa. Mittausraportti 6.10.1997.
- van den Berg, R. 1994. Human exposure to soil contamination: a qualitative and quantitative analysis towards proposals for human toxicological intervention values (partly revised edition). Bilthoven: National Institute of Public Health and Environmental Protection. 93 s. (Report no. 725201011.)
- van der Sloot, Hoede, D. ja Bonourie. 1991. Comparison of different regulatory leaching test procedures for waste materials and construction materials. Nederland: Energionderzoek Centrum. (ECN-C-91-082.)
- van der Sloot, H. A. ja Gerritsen, R. 1989. Uitloging reststoffen en reststofprodukten. Nederland: Energionderzoek Centrum. (ECN-PB89-008.)
- Venugopal, B. ja Luckey, T. D. 1978. Metal Toxicity in Mammals 2. Chemical toxicity of metals and metalloids. New York: 409 s.

- Vieno, T., Hautojärvi, A., Koskinen, L. ja Nordman, H. 1992. Käytetyn polttoaineen loppusijoituksen turvallisuusanalyysi TVO-92. Helsinki, Voimayhtiöiden ydinjätetoimikunta. 250 s. (Raportti YJT-92-33.)
- Vuorinen, U. ja Leino-Forsman, H. 1992. Solubility and speciation calculations (EQ3/6) for elements of importance in TVO-92. Helsinki: Voimayhtiöiden ydinjätetoimikunta. 34 s. + liitt. 34 s. (Raportti YJT-92-11.)
- Wahlström, M. ja Laine-Ylijoki, J. 1996a. Standardoidut liukoisuustestimenetelmät maarakentamisessa hyötykäytettävien materiaalien ympäristötestauksessa. Espoo: Valtion teknillinen tutkimuskeskus. 44 s. + liitt. 16 s. (VTT Tiedotteita 1801.)
- Wahlström, M. ja Laine-Ylijoki, J. 1996b. Mineraalisen rakennusjätteen kierrätys – Mineraalisen rakennusjätteen laadunvarmistusjärjestelmä. VTT Kemiantekniikka. Julkaisematon.
- Wahlström, M. ja Pihlajaniemi, M. 1998. Snabblaktest för lakstudier av cementstabiliserade material: precisering av försöksbetingelser. VTT Kemiteknik. Slutrapport 29.5.1998. 26 s. + liitt. 12 s.
- WHO. 1990. Vanadium and Some Vanadium Salts. Geneva: World Health Organization. 35 s. Health and Safety Guide No. 42.
- Wolery, T. J. 1992. EQ6, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (Version 7.0). California: Lawrence Livermore Laboratory. 338 s. (UCRL-MA-110662 PT IV.)
- Ympäristöministeriö. 1997. Jäteasetuksen mukaisten jätteen ominaisuuksien selvittäminen. Muistio 13.2.1997. 20 s. + liitt. 13 s.
- Ympäristöministeriö. 1994. Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa. Saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojekti, loppuraportti. Helsinki: Ympäristöministeriö, Ympäristönsuojeluosasto. 218 s. (Muistio 5/1994.)

Liite 1: Metallien esiintymismuodon (spesiation) ja liukoisuuden arvioiminen geokemiallisten tasapainomallien avulla

Yleistä

Geokemialliset tasapainomallit käsittelevät kemiallisia tasapainoreaktioita vesiliuoksissa. Mallit perustuvat siihen, että kunkin alkuaineen kokonaismäärä säilyy muuttumattomana kemiallisissa reaktioissa. Geokemiallisissa tasapainomalleissa kaikkien systeemin sisältämien spesiesten välille voidaan kirjoittaa riippuvuuksia, jotka useimmiten ovat muokattavissa massavaikutuslain muotoon. Yleensä ohjelmat on suunniteltu laskemaan analysoiduista vesituloksista spesiaatio, jota voidaan hyödyntää muussa tutkimuksessa. Myös mineraali-vesitasapainoa, kaasujen vaikutusta veden koostumukseen tai sorptioilmiöitä puhtaille mineraalipinnoille voidaan mallintaa.

Seuraavassa esitetään lyhyt katsaus spesiaatiosta ja geokemiallisten tasapainomallien kehityksestä, jonka jälkeen siirrytään liukoisuusmallintamiseen, mallinnusstrategian valintaan, mallien käyttöön ja rajoituksiin sekä sovelluskohteisiin.

Spesiaatio

Useimmat vesianalyysit antavat tulokseksi alkuaineiden kokonaispitoisuuksia. Aineet eivät kuitenkaan esiinny vedessä vain puhtaina liuennaina alkuaineina, vaan ne voivat olla joko ioneina tai sitten muiden alkuaineiden kanssa muodostuneina komplekseina. Spesiaatio-termi viittaa siihen olomuotoon, jossa molekyyli tai ioni esiintyy liuoksessa. Esimerkiksi kromi voi vesiliuoksessa esiintyä yhtenä tai useampana mahdollisista kromispeieksistä Cr^{2+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , CrCl_2^+ tai $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})$. Lisäksi myös muita kromispeieksiä on olemassa. Tässä työssä käytetään kaikista näistä esiintymismuodoista nimitystä spesies. Kokeellista tai laskennallista spesiesten pitoisuuden määrittelyä nimitetään spesioinniksi ja menetelmän tulosta vastaavasti spesiaatioksi (Olin 1994). Vesispesiaation ymmärtäminen mahdollistaa hivenaineiden esiintymisen ja käyttäytymisen arvioinnin luonnon vesissä.

Liuosfaasin spesiaatio vaikuttaa aineen liikkuvuuteen tietyssä ympäristössä, sen bio-saataavuuteen ja sen mahdollisuuksiin osallistua erilaisiin saostumis- ja sorptioreaktioihin. Jonkin aineen hapetustila vaikuttaa merkittävästi sen muodostamiin komplekseihin ja sitä kautta aineen liukoisuuteen. Useimmissa uuttoliuoksissa liuenneet aineet esiintyvät pääasiallisesti liukoisina komplekseina vaihtelevien ligandien kanssa. Tästä esimerkkinä voidaan mainita vaikka lyijy, joka muodostaa komplekseja kloorin, liuoksen OH^- -ionin ja orgaanisen aineen kanssa niin, että kompleksoimattoman tai "vapaan"

Pb^{2+} -ionin pitoisuus on pieni verrattuna muihin Pb-komplekseihin (PbCl^- , PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{OH})^-$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^+$).

Vaikka spesiesten esiintyminen tiedostettiin tärkeäksi jo 1950-luvulla (Goldberg 1954, Krauskopf 1956), vesispesiaatiotutkimusta on lisääntyvässä määrin tehty vasta viimeisten 20 vuoden aikana. Tärkeitä spesiestutkimuksia tehtiin 1960-luvulla merivedestä (Sillen 1961) ja mineraalien liukenemisestä (Garrels & Christ 1965). Baes & Mesmer (1976) käsittelevät teoksessaan tyhjentävästi metalli-ionien spesiaatiota.

Geokemialliset tasapainomallit

Kaikkein yleisin tapa saada tietoa kemiallisesta spesiaatiosta on mallintaa termodynaamisista tasapainoista (Pankow 1991). Geokemialliset mallit käsittelevät kemiallisia tasapainoreaktioita vesiliuoksissa. Mallit perustuvat massan säilymiseen eli siihen, että kunkin alkuaineen kokonaismäärä säilyy muuttumattomana kemiallisissa reaktioissa. Alkuaine voi kuitenkin olla yksinkertaisena ionina, erilaisina komplekseina, kolloideina tai mineraaleina. Kaikkien näiden spesiesten välille voidaan kirjoittaa riippuvuuksia, jotka yleensä ovat muokattavissa massavaikutuslain muotoon (Olin 1994). Systeemeistä tulee yleensä monimutkaisia, koska sama spesies osallistuu useimmiten moniin kemiallisiin reaktioihin samanaikaisesti. Geokemialliset mallit ovat hyvä työkalu monimutkaisten systeemien käsittelyyn.

Tutkittavat vesisysteemit ovat yleensä tekemisessä jonkin kaasun kanssa, joista geologisissa systeemeissä tärkeimmät ovat happi ja hiilidioksidi. Jos hapen pitoisuus ei ole aivan pieni, se muuttaa olosuhteet hapettaviksi. Hapetus-pelkistysreaktiot eivät tosin ole kovin nopeita, joten systeemi ei välttämättä ole hapen osapaineen määräämässä hapetustilassa. Kaasuja voidaan mallintaa esimerkiksi EQ6-mallissa (Wolery 1992) kiinnittämällä kaasujen osapaineet (fugasiteetit) ja varaamalla niitä puskuriin jokin haluttu määrä. Tällä tavoin yritetään simuloida kaasukehää, joka vallitsee esimerkiksi laboratorionkokeessa, jossa kaasupuskuri on rajallinen (kuten suljettu astia).

Maailmalla on tarjolla yli 50 tietokoneohjelmaa, jotka mallintavat vesifaasia. Sekä laboratorionkokeita että kenttäkokeista mallinnetaan. Suurimmassa osassa malleista syöttöarvoina käytetään liuoksen pH-arvoa, lämpötilaa, analysoituja pitoisuuksia, joskus myös Eh-arvoa ja ionivahvuutta. Tulostus käsittää useimmiten vesifaasin spesiaation, spesiesten aktiivisuudet, aktiivisuuskertoimet ja mineraalien kyllästysindeksin (SI), joka kertoo kyseisen faasin pyrkimyksen saostua tai pysyä liuoksessa. Kiinteät faasit, jotka voivat saostua, ilmoitetaan myös usein. Uusimmissa malleissa on lisätty pinta-adsorptioreaktioita ja useita sorptiomalleja on valittavina sorption ja desorption mallintamiseen. Syöttöarvojen valinnassa on kaikkien mallien kohdalla noudatettava huolelli-

suutta, jotta esimerkiksi analyysiepävarmuudet eivät siirtyisi mallinnustuloksiin. Vaikeuksina malleja luotettavasti käytettäessä voivat olla esimerkiksi puuttuvat tai huonosti dokumentoidut tasapainovakioiden arvot sekä tietokannan tasapainovakioiden arvojen muuttamisen hankaluus tai mahdottomuus.

Geokemiallisten mallien kehitys

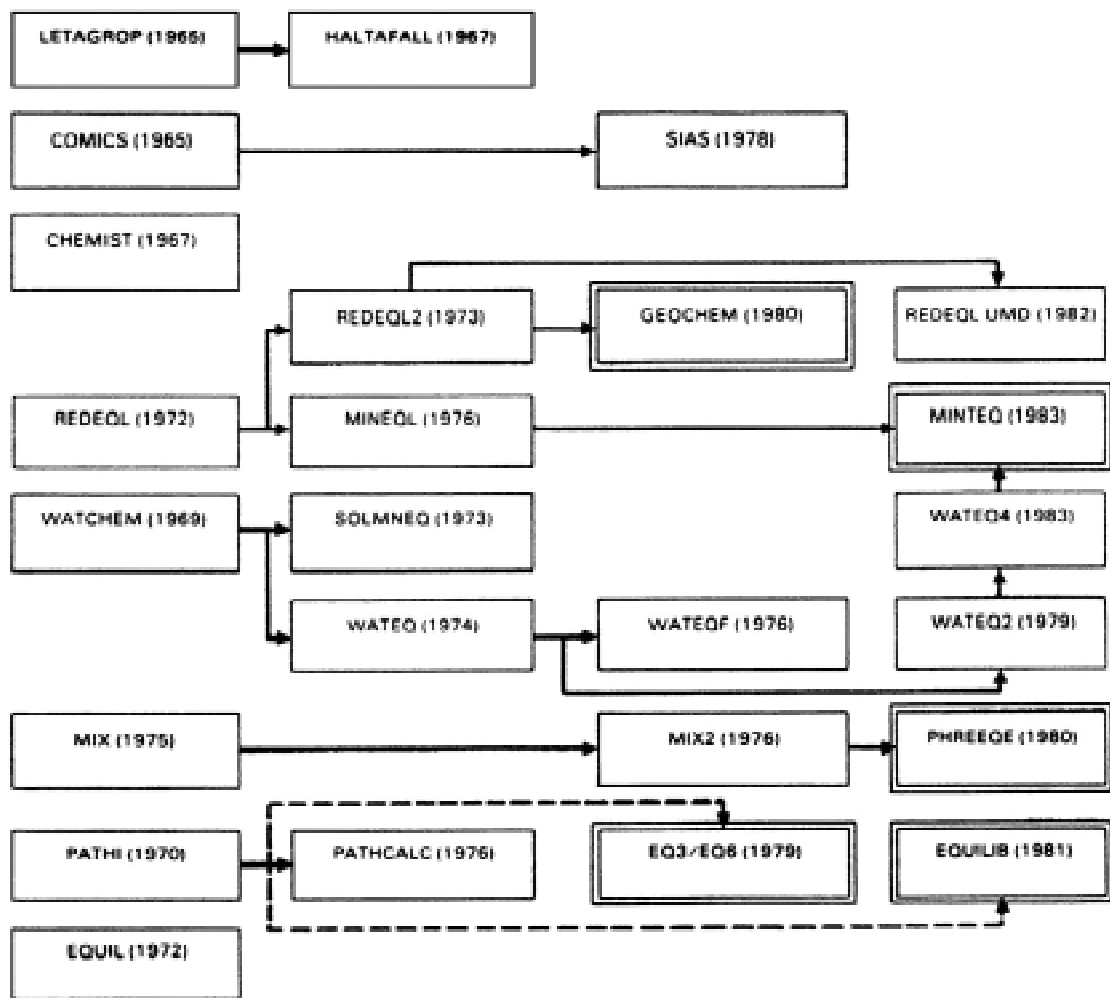
Kemiallista tasapainotilaa kuvaavia numeerisia malleja on tehty 1940-luvulta lähtien (Olin 1994). Yli 50 tietokoneohjelmaa on nykyään käytettävissä vesifaasien mallintamiseen. Nykyisten mallien juuret ovat 1960-luvulla ja 1970-luvun alussa, jolloin luotiin useita malleja, joista myöhemmin kehittyi malliperheitä (kuva 1). esimerkiksi WATEQ (Ball *et al.* 1979), REDEQL (Morel & Morgan 1972), PATHI (Helgeson 1968) tai MIX-PHREEQE (Parkhurst *et al.* 1982). VTT:n Kemianteeniikan yksikössä on käytössä mallit PHREEQE (Parkhurst *et al.* 1982), EQ3/6 (Wolery 1992), MINEQL/HYDRAQL (Papelis *et al.* 1988) ja ja SOLMINEQ.88 (Perkins *et al.* 1990). Hydrokemiallisista malleista on tehty useita vertailuja, joista mainittakoon Kincaid *et al.* (1984), van der Hejde *et al.* (1988) ja Waite (1989). Laajasti malleja esitellään myös Melchiorin ja Bassetin (1990) toimittamassa seminaarijulkaisussa.

Kemiallinen tasapainolaskenta aloitettiin käsikäyttöisillä laskimilla, jolloin mallinnusta rajoitti systeemin koko. Tietokoneiden käyttö avasi mahdollisuudet realistisempien luonnon systeemien mallinnukseen. Alun perin mallit suunniteltiin laskemaan tilanteita, joissa esimerkiksi oli yhteen kiloon vettä liuennut annettu määrä alkuaineita. Tästä laskettiin spesiaatio ja mineraalien kyllästysindeksit. Jos jokin mineraali oli kyllästynyt, sille ei välttämättä tehty mitään. Askel realistisempaan suuntaan oli saostaa ylikyllästynein mineraali ja jatkaa ylikyllästyneiden mineraalien saostamista, kunnes kaikki ylikyllästystilat oli poistettu ja kaikki saostuneet mineraalit ja niiden massat tiedossa.

Vielä realistisempaan mallinnukseen päästään nykyisin usein käytettävillä reaktioreittimalleilla. Mallinnettaessa reaktioreittejä ajatellaan systeemin kehittyvän tasapainotilojen kautta kohti jotain uutta tasapainoa. Muutos systeemin tasapainotilassa aiheutuu jostain ulkoisesta muutoksesta, joka voi olla esimerkiksi lämpötilan muutos tai jonkin aineen liukeneminen tai saostuminen. Mahdollista on myös simuloida lämpötilan muutosta tai kuvitteellista virtausta, jossa aikaisemmin saostuneet mineraalit eivät enää osallistu reaktioihin. Mallinnuksella voidaan silloin simuloida virtausta putkessa, läpi huokoisen aineen tai kallion tai muun kiinteän kappaleen raossa. Monet ohjelmat, esimerkiksi PHREEQE (Parkhurst *et al.* 1982) ja EQ3/6 (Wolery 1992), kykenevät tähän.

Reaktioreittimallin on kyettävä tarvittaessa poistamaan ylikyllästystilat, oli kyseessä sitten analyysitulosten mallinnus tai jonkin reaktion simulointi (Olin 1994). Vaikeutena

on tällöin saostuvan mineraalin valinta, sillä monesti useita mineraaleja on yhtä aikaa ylikyllästystilassa. Jos jotain mineraalia saostetaan, se muuttaa veden kokonaisainepitoisuuksia ja vaikuttaa kaikkien muidenkin mineraalien kyllästystilaan. Mitään yleispätevää teoreettista menetelmää oikean mineraalin valintaan ei ole (esim. suurimman kyllästysindeksin omaava mineraali ei välttämättä saostu, jos sen määrä muuten systeemissä on pieni). Valinta on joko jätetty käyttäjälle (PHREEQE) tai sitten malli tekee valintoja erilaisten kriteerien mukaan (EQ3/6) ja kokeilee sitten niiden vaikutusta systeemiin. Mallin käyttäjän kemian ja mineralogian asiantuntemus ratkaisee tällöin pitkälti mallinnuksen tulosten luotettavuuden.



Kuva 1. Malliperheet (Olin 1994, lähteenä: Kincaid, C.T., Morrey, J.R. & Rogers, J.E. 1984. *Geohydrochemical models for solute migration. I. Process description and computer code selection.* EPRI, Palo Alto, CA EPRI EA-3417).

Reaktioreittimallinnuksessa on mahdollista käyttää nk. suhteellista kinetiikkaa eli muuttaa reaktioiden suhteellista nopeutta. Oikean kinetiikan käytön esteenä on ennen kaikkea kineettisten kertoimien huono tuntemus. Kineettisiä kertoimia on mitattu ja mallinnettu niukasti, vaikka hitaat reaktiot (esimerkkinä useat mineraali-vesi-vuorovaikutukset) tarvitsevat kineettisen lähestymistavan mallinnuksessa. Myöskään kaikissa malleissa ei ole valmiuksia kineettiseen mallinnukseen.

Malleja on kehitetty ottamaan huomioon myös vallitseva kaasukehä; esimerkiksi suljetussa astiassa laboratorioissa on tietty määrä kaasuja, joiden määrä voi reaktion edetessä pienentyä tai kasvaa. Kaasujen osapaineella on suora vaikutus vastaaviin vesispesieksiin. Toinen aina läsnä oleva asia on jokin kiinteä rajapinta, joka voi olla kallioperä tai laboratorioastian seinämä. Hyvin monet spesieksiset reagoivat näiden seinämien kanssa ja pinnat voivat kerätä huomattavan osan alkuaineesta pois vesifaasista. Näiden ns. sorptioilmiöt otetaan jo mukaan monessa mallissa.

Useimmissa systeemeissä tulisi kemialliset reaktiot kytkeä muihin kulkeutumislmiöihin, kuten nestevirtauksiin, lämmönsiirtoon ja dispersioon (erilaiset diffuusioilmiöt). Tällaisia ns. kytkettyjä malleja on tehty, mutta ne ovat vielä keskeneräisiä ja niiden tarpeellisuutta (nykyisessä muodossaan) epäillään (Olin 1994). Kemian ja kulkeutumisen erillinen mallinnus interaktiivisesti vierekkäin on usein parempi keino välttää kytkettyjen mallien vaatimalta liialta yksinkertaistukselta jo systeemin kuvaamisvaiheessa.

Spesiaatiomallinnus

Geokemialliset tasapainomallit ovat erityisen käyttökelpoisia, kun halutaan kuvata metallien eri hapetusasteiden ja ionimuotojen (spesiesten) esiintymistä pH:n ja redox-potentiaalin eri alueilla. Arvioitaessa ympäristöön kohdistuvia riskejä mallinnus antaa nopeasti ja kustannustehokkaasti tietoa juuri ympäristöolosuhteiden muutoksen vaikutuksista liukoisuuksiin. Samojen tietojen saaminen laboratoriotesteistä vaatii runsaasti pitkiä kokeita vaikeissa koeolosuhteissa. Geokemiallisen mallin käytön vaatimukset käyttäjän asiantuntemuksen sekä datan määrän ja laadun suhteen ovat yleensä suuret. Malleja käytettäessä tulisikin kiinnittää runsaasti huomiota syöttötietojen laadukkuuteen, ja malleja tulisi aina mahdollisuuksien mukaan verifioida kokeellisilla tuloksilla.

Liukoisuuden mallintaminen

Kun liuokseen lisätään kiinteää ainetta, tilanne on monimutkaisempi verrattuna tilanteeseen, jossa tarkastellaan ainoastaan liuosfaasia. Tällöin saadaan heterogeeninen systeemi, jossa on sekä kiinteä että liuosfaasi. Erilaisissa olosuhteissa jotkut kiinteistä faa-

seista liukenevat, kun taas toiset saostuvat. Liukenemis- ja saostumisreaktiot ovat usein hitaampia kuin kompleksoitumisreaktiot liuoksessa. Kuitenkin, esimerkiksi tuhkissa, helpoimmin liukenevat fraktiot voivat liueta kohtalaisen nopeasti, jolloin kemiallisen tasapainotilan voidaan (näiden reaktioiden osalta) olettaa olevan vallitseva. Nämäkin reaktiot vaativat jonkin aikaa saavuttaakseen tasapainotilan; laboratoriossa voidaan tasapainotila saavuta muutamien päivien jälkeen, kentällä tämä vaatii viikkoja tai kuukausia. Aluminosilikaatit liukenevat hitaasti ja niiden ei voida olettaa saavuttavan tasapainoa liuoksessa tällä aikavälillä. Tällöin tarkastelussa on aina huomioitava kineettiikka.

Sivutuotteiden liukoisuuden mallinnus voidaan suorittaa sen jälkeen, kun tarkoituksenmukainen tieto on saatu kentältä tai liukoisuuskokeista. Tavoitteena voi olla liukenemiskäytöksen toteaminen ja sen ennustaminen ajan funktiona. Mallinnuksella on mahdollista saavuttaa monta etua, kun komplekseja liukoisuussysteemejä opitaan tuntemaan ja yksinkertaistamaan. Voidaan ennustaa pitkien aikojen tapahtumia (kymmenet → tuhannet vuodet) sekä muutoksia materiaalin liukoisuustavoissa käsittelyn ja sijoituksen aikana. Paras varmuus mallinnuksella saatujen tulosten oikeellisuudesta saadaan, jos mallinnuksen tuloksia voidaan verrata kokeellisiin tuloksiin.

Liukoisuutta mallinnetaan yleisesti kahdella eri lähestymistavalla:

1. Geokemiallisissa termodynaamisissa tasapainomalleissa mallinnettavan systeemin oletetaan olevan tasapainossa tai lähellä sitä. Tämä koskee kaikkia pääliuoksen reaktioita, liuos-kiinteäreaktioita ja kiinteä-kiinteäfaasien reaktioita. Systeemiä voidaan verrata valokuvaan tietystä pH-, Eh- ja L/S-tilanteesta, jolloin olosuhteissa ei tapahdu muutoksia.
2. Dynaamisessa mallissa tapahtuu esimerkiksi massan siirtymiä. Mallille annetaan reunaehdot ja ehdot alkutilanteelle. Systeemin saa kehittyä, jolloin liukenemista ja tasapainon säätelemää saostumista ennustetaan. Tällä tavalla voidaan mallintaa pidempien aikojen liukoisuuksia (joko huokoisuuden tai ajan funktiona). Kohdan 1 “valokuvia“ voidaan ottaa matkan varrella.

Mineralogia on avainasemassa kontrolloimassa kaikkia liukenemisprosesseja. Tieto kiinteiden faasien liukenemisestä ja saostumisesta on ratkaisevaa, kun tulkitaan liukoisuusdataa, suunnitellaan ja käytetään liukoisuustestejä tai verrataan kiinteän faasin spesiaatiodataa aineen liukoisuuskäyttäytymiseen. Oikea mineraloginen tieto on välttämätöntä mallinnettaessa luotettavasti liukoisuuskäyttäytymistä.

Yli- tai alikylläisyys ja kyllästysindeksi (SI)

Liuenneiden aineiden kyllästysindeksi (SI)-arvoja käytetään hyväksi arvioitaessa liukoisuustietoja ja mallinnettaessa liukoisuuksia. Kyllästysindeksi SI tietylle mineraalille määritellään seuraavasti:

Kyllästysindeksi $SI = \log IAP/K_t$, jossa

IAP on mineraalin ionitulo ja K_t on termodynaaminen tasapainovakio kyseissä lämpötilassa. Mineraalin SI-arvon suuruus kuvaa pyrkimystä pitää mineraali liuoksessa (SI negatiivinen) tai saostaa mineraalia (SI positiivinen). Geokemialliset mallit käyttävät tätä hyväkseen ehdottaessaan, mitkä mineraalifaasit saostuvat ja mitkä taas liukenevat. Mineraali, jolla on suurin positiivinen SI, saostuu ensin. Jos mineraalin SI on negatiivinen, on liuos alikylläinen kyseisen mineraalin suhteen ja mineraalia ei saostu kyseisissä olosuhteissa. Jos taas mineraalin SI on positiivinen, on liuos kyllästynyt tämän mineraalin suhteen ja mineraalia voi saostua. Jos SI on nolla, esiintyy mineraali kiinteänä faasina liuoksessa ja on liuoksen kanssa tasapainossa niin, ettei liukenemista tai saostumista tapahdu. Analyyseissä ja tietokannoissa esiintyvien epätarkkuuksien vuoksi voidaan käytännössä olettaa mineraalin vielä olevan kohtalaisen pysyvä, kun SI-arvo poikkeaa 0,5 yksikköä.

Mallilaskuihin tulee usein ylikyllästystiloja, vaikka käytetään liuoksen analyysituloksia. Tämä saattaa johtua puutteellisesta suodatuksesta, reaktioiden hitaudesta (kinetiikka), tietokantojen puutteista (esim. orgaaniset kompleksit) tai kokonaan analysoimattomista alkuaineista. Reaktioreittiohjelmat, kuten PHREEQE (Parkhurst *et al.* 1982) ja EQ3/6 (Wolery 1992), antavat käyttäjälle mahdollisuuden vaikuttaa mineraalireaktioiden käsitteelyyn eli siihen, tuleeko jonkun mineraalin saostua vai olla ylikyllästynyt.

pH- ja hapetus-pelkistysolosuhteiden vaikutus liukoisuuteen

Veden pH on tärkein raskasmetallien ja hivenaineiden liukoisuutta määräävä tekijä. pH voi muuttua ajan funktiona, kun tuhka-vesisysteemi joutuu kontaktiin ympäristönsä kanssa. Suurin osa tuhka-vesisysteemeistä on alkalisia (pH 11–12,5 (Chandler *et al.* 1998).

Liuotuksessa muodostuvien faasien tyyppi määräytyy hapetus- tai pelkistysolosuhteiden mukaan, jotka voidaan mitata Eh-arvona (mV). Jotkut tuhkista ovat luonnostaan pelkistäviä. Myös jotkut sijoitusratkaisut voivat vaikuttaa siihen, että ympäristöstä tulee pelkistävä. Siksi systeemin ja siinä tapahtuvien prosessien ymmärtäminen on mallinustulosten tulkinnan kannalta ensisijaisen tärkeää.

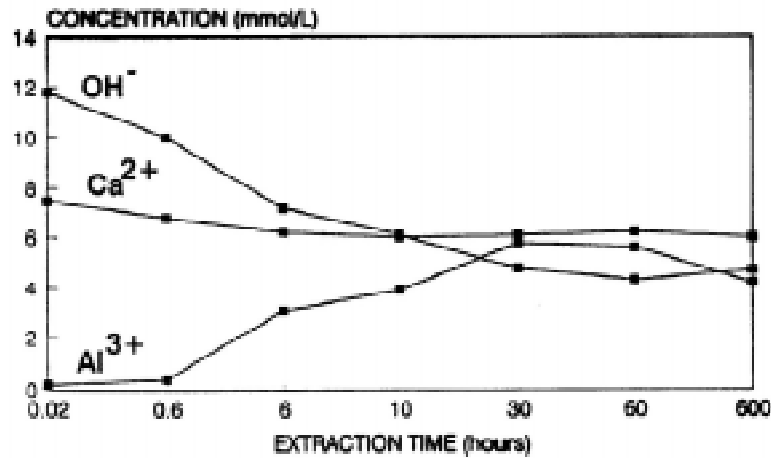
Hapetus-pelkistysolosuhteet voivat muuttua kiinteän faasin liuotuksissa hapellisista pelkistäviksi esimerkiksi, jos systeemissä bakteerit kuluttavat happea. Näin voi myös käydä, jos happi kuuluu systeemin pelkistyneessä tilassa olevien mineraalien hapettumiseen. Näitä mineraaleja, jotka ovat muodostuneet aikaisemmin vallitsevissa Eh-olosuhteissa ja jotka muuttuvat herkästi näiden olosuhteiden muuttuessa, on erityisesti raudan ja rikin mineraaleissa. Muuttumisreaktioiden nopeutta säätelevät kompleksinmuodostus- ja pintareaktiot, jotka määräävät aineen kuljetuksesta sekä mineraalin reaktiopinnalle että pinnalta pois. Mineraalien pysyvyyttä erilaisissa olosuhteissa voidaan arvioida Eh-pH-diagrammeilla (Brookins 1988).

Mallinnusstrategian valinnasta liukoisuuksien mallinnuksessa

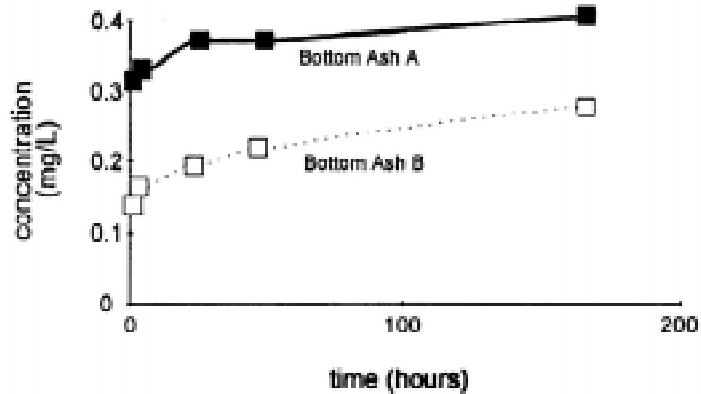
Kyky ymmärtää liukoisuusprosesseja, tehdä testejä, tulkita dataa ja lopulta mallintaa liukenemista vaatii reaktiokinetiikan ymmärtämistä. Kaikissa liukoisuusprosesseissa tapahtuu kemiallisia reaktioita, joista toiset ovat nopeita, toiset taas hitaita. On tärkeää ymmärtää aikaskaala, jossa tietty reaktio tapahtuu; se voi olla sekunnin murto-osa tai satoja, jopa tuhansia vuosia. Vesifaasin reaktiot (kuten happo-emäsreaktiot, kompleksaatio) ovat yleensä nopeita, sekunnin osista muutamiin sekunteihin kestäviä reaktioita. Saostuminen, liukeneminen ja hapetus-pelkistys-reaktiot, joihin kiinteät faasit osallistuvat ovat hitaita (suuruusluokka tunneista vuosiin) (Stumm & Morgan 1981). Diageneettiset muutokset, jotka vaativat muutoksia kristallirakenteeseen, ovat puolestaan erittäin hitaita (Berner 1981).

Mallinnettaessa liukoisuustestien tuloksia testien pituus sanelee reaktiot, joiden voidaan olettaa olevan tasapainossa ja joita voidaan mallintaa termodynaamisella tasapainomallinnuksella. Kuvassa 2 on esitetty tulokset kahdesta eri liukoisuustestistä. Kuvassa kohdan A systeemi voidaan mallintaa käyttäen termodynaamista tasapainomallinnusta, kun taas kohdan B tuloksia mallinnettaessa on käytettävä kineettistä lähestymistapaa, koska systeemi ei molybdeenin osalta selvästikään ole vielä tasapainossa kokeen aikaskaalassa.

A. sveitsiläinen pohjatuuhka (Stämpfli et al. 1990)



B. MSW pohjatuuhka (Comans et al. 1993)



Kuva 2. Tulokset molybdeenin liukoisuustesteistä.

Jos kiinteä faasi koostuu monesta kiinteästä komponentista, kuten esimerkiksi tuhka, tulee systeemistä monimutkainen. Kaikilla komponenteilla on tällöin erilaiset liukoisuudet. Liukeneminen alkaa liukoisten suolojen, esim. tuhkissa CaCl_2 , NaCl , KCl , liukenemisella. Tätä seuraa vähemmän liukoisten faasien, esim. aluminosilikaattien, hitaampi liukeneminen. Monet tuhkan liukenemisreaktioista ovat suhteellisen nopeita, mikä sallii tasapainolle perustuvien mallien ja tasapainovakioiden käytön. Esimerkiksi CaCl_2 on hyvin nopeasti liukeneva, jolloin kloridipitoisuuden nousu juotavaksi käytettävässä vedessä voi aiheuttaa terveysriskin. Lisäksi hivenmetallien liukoisuudet saattavat nousta, mikä tulisi huomioida materiaalin käsittelyssä. Jotkut reaktiot sen sijaan hitaita tai erittäin hitaita, jolloin tasapainoa ei koskaan saavuteta. Tällöin käytetyn mallin tulee perustua kinetiikkaan. Kineettistä systeemiä kuvataan yleensä liukseen

tulevien aineiden nopeudella lämpötilan, pH:n tai reaktiostökiömetrian funktiona. Kineettisiä malleja on useasti vaikea soveltaa, koska tarvitaan sekä tieto systeemin alkutilasta että kineettinen vakio reaktiolle (Pankow & Morgan 1981a, 1981b). Liukoisuuksiin sovellettaessa suurimmat ongelmat kineettisten mallien käytössä ovatkin monimutkaiset kytketyt reaktiot ja kineettiset vuorovaikutukset sekä kineettisten vakioiden puute (Pankow 1991).

Geokemiallisten tasapainomallien sovelluskohteet sekä käytön rajoitukset

Geokemiallisia malleja voidaan soveltaa hyvin monenlaisiin systeemeihin. Tässä työssä käytettyä EQ3/6-mallia on maailmalla sovellettu mallintamaan esimerkiksi uraanioksidin liukoisuutta pohjavedessä, kuparimalmion alkuperää ja pohjaveden kehityksen sekä sulfidin kerrostumista syvänmeren harjanteissa (Wolery 1992). VTT Kemiantekniikassa geokemiallista mallinnusta on käytetty ensisijaisesti ydinjätteiden loppusijoitustutkimuksissa, joiden turvallisuusanalyysissä (Vieno *et al.* 1992) on käytetty geokemiallisten mallien laskentatuloksia (esim. Vuorinen & Leino-Forsman 1992). Malleja voidaan käyttää myös pitkän ajan kuluessa tapahtuvien reaktioiden ennustamiseen. Rajoittavana tekijänä on kuitenkin useimmiten saatavilla oleva data.

Liukoisuuden geokemiallisessa mallintamisessa tuhkasovelluksissa on yleensä kaksi lähestymistapaa:

- 1) Tuhkan kiinteät faasit tunnistetaan ja niiden määrät tutkitaan, jonka jälkeen liuotetaan tuhka valittuun liuokseen. Eighmy *et al.* (1993) raportoivat kohtalaisen hyvän yhteensopivuuden testi- ja mallinnustuloksille, kun mallinnettiin liukoisuustestiä alhaisessa pH:ssa korkealla L/S-suhteella.
- 2) Vesikemiasovelluksessa liukoisuutta rajoittavat faasit saadaan selville mallintamalla analysoitu loppuliuos, jolloin mallin ehdottamia kokonaispitoisuuksia voidaan verrata testituloksiin. Voidaan esimerkiksi olettaa tasapaino testin loppuliuos ja potentiaalisten liukoisuutta rajoittavien faasien välillä.

Liukoiksi ravistelu-, kolumni- tai kenttäkokeista on mallinnettu geokemiallisilla tasapainomalleilla. Käytettäessä tasapainomalleja aina varmistuttava, että koe on tasapainossa ennen liuosnäytteen keräämistä ja kaikkien aineiden pitoisuuksien tulisi ennättää saavuttaa vakioarvo.

Vaikeuksina malleja käytettäessä voivat olla esim. tietokannan tasapainovakioiden arvojen muuttaminen tai Gibbsin faasisäännön rikkominen, jos systeemiin ahdetaan

liikaa kiinteitä faaseja. Myös matematiikka voi rajoittaa mallin käyttöä. Lisäksi lämpötilan vaihtelut, suuret ionivahvuudet tai puuttuvat tai huonosti dokumentoidut tasapainovakioiden arvot voivat olla mallinnusta rajoittavana tekijänä. Geokemiallisen mallin käytön vaatimukset käyttäjän asiantuntemuksen sekä datan määrän ja laadun suhteen ovat yleensä suuret, ja niiden taso määrää myös mallinnustuloksen tason. Malleja käytettäessä tulisikin kiinnittää runsaasti huomiota syöttötietojen laadukkuuteen sekä dokumentoinnin selvyyteen. Malleja tulisi aina mahdollisuuksien mukaan myös verifioida kokeellisilla tuloksilla.

Kirjallisuus

Baes, C. F. & Mesmer, R. E. 1976. *The Hydrolysis of Cations*. New York, John Wiley & Sons.

Ball, J. W., Jenne, E. A. & Cantrell, M. W. 1981. WATEQ3 – A geochemical model with uranium added. U.S. Geological Survey, Menlo Park (USGS 81-1183).

Berner, R. A. 1981. Kinetics of Weathering and Diagenesis. In: *Kinetics of Geochemical Processes* (eds. Lasaga, A.C. & Kirkpatrick, R.J.), Mineralogical Society of America, Washington, D.C. S. 111.

Broolins, D. G. 1988. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Berlin, Springer-Verlag.

Chandler, A. J., Eighmy, T. T., Hartlén, J., Hjelm, O., Kosson, D. S., Sawell, S. E., van der Sloot, H. A. & Vehlow, J. 1998. *Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Studies in Environmental Science 67*, Amsterdam, Elsevier. 974 s.

Eighmy, T. T., Domingo, D., Krzanowski, J. R., Stämpfli, D. & Eusden, D. 1993. The Speciation of Elements in Incineration Residues. *Air & Waste Management Association Pittsburg, Pennsylvania, Proceedings Municipal Waste Combustion, VIP 32*. S. 457–478.

Garrels, R. M. & Christ, C. L. 1965. *Solutions, Minerals, and Equilibria*. New York, Harper & Row.

Goldberg, E. D. 1954. *J. Geol* 62, s. 249.

Helgeson, H. C. 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions – I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, s. 853–877.

Kincaid, C. T., Morrey, J. R. & Rogers, J. E. 1984. *Geohydrochemical models for solute migration. I. Process description and computer code selection*. EPRI, Palo Alto, CA (EPRI EA-3417).

Krauskopf, K. B. 1956. Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 10, s. 1–26.

- Melchior, D. C. & Bassett, R. L. (eds) 1990. Chemical modeling of aqueous systems II. ACS Symposium Series 416. 556 s.
- Morel, F. & Morgan, J. J. 1972. A numerical method for computing equilibria in aqueous chemical systems. *Environ. Sci. Technol.* 6, s. 58–67.
- Olin, M. 1994. Hydrokemiallisten mallien käyttö spesiaatiotutkimuksessa. Espoo. VTT Tiedotteita 1600. 49 s. + liitt. 27 s.
- Pankow, J. F. 1991. *Aquatic Chemistry Concepts*. Chelsea, MI, Lewis Publishers.
- Pankow, J. F. & Morgan, J. J. 1981a. Kinetics for the Aquatic Environments. I. *Environ. Sci. Technol.* 15, s. 1155–1164.
- Pankow, J. F. & Morgan, J. J. 1981b. Kinetics for the Aquatic Environments. II. *Environ. Sci. Technol.* 15, s. 1306–1313.
- Papelis, C., Hayes, K. F. & Leckie, J. O. 1988. HYDRAQL: A program for the computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface-complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface. Stanford University, Department of Civil Engineering. 130 s. (Technical Report 306).
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. & Plummer, L. N. 1982. PHREEQE A computer program for geochemical calculations. U.S. Geological Survey. 210 s.
- Perkins, E. H., Kharaka, Y. K., Gunter, W. D. & DeBraul, J. D. 1990. Geochemical modeling of water-rock interactions using SOLMINEQ.88. In: *Chemical Modeling of Aqueous Systems II* (eds. Melchior, D. C. & Bassett, R. L.), American Chemical Society Symposium Series 416, Washington, D.C. S. 117–127.
- Sillén, L. G. 1961. Physical Chemistry of Sea Water. In: *Oceanography* (ed. Sears, M.), Am. Assoc. Advan. Sci. 67, Washington, D.C. S. 549–581.
- Stumm, W. & Morgan, J. J. 1991. *Aquatic Chemistry. An introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, 2. painos. New York, Wiley & Sons. 780 s.
- Van der Heijde, P. K. M., El-Kadi, A. I. & Williams, S. A. 1988. Groundwater modeling: An Overview and Status Report. International Ground Water Modeling Center. 259 s. (IGWMC 88-10).
- Waite, T. D. 1989. Mathematical modeling of trace element speciation. In: *Trace Element Speciation: Analytical methods and problems* (ed. Batley, G.E.), Florida, CRC Press. S. 117–183.
- Wolery, T. J. 1992. EQ6, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (Version 7.0). California, Lawrence Livermore Laboratory (UCRL-MA-110662 PT IV).

Liite 2: Kulkeutumisen mallintaminen

Haitta-aineiden vapautumista, pidättymistä ja kulkeutumista lentotuhkassa ja edelleen ympäröivissä maakerroksissa ei käsitellä täydellisenä mallisysteeminä, joka koostuisi virtausyhtälöiden ratkaisemisesta sekä kyllästyneessä että ei-kyllästyneessä vyöhykkeessä, liukoisuuden termodynaamisesta laskennasta ja lopulta kulkeutumisen, pidättymisen ja kemiallisten reaktioiden yhtäaikaisesta ratkaisusta. Matemaattisesti yllä kuvattu on mahdollista, mutta lähtötietojen puutteellisuus tekee tällaisen laskennan mielekkyyden kyseenalaiseksi todellisissa sovelluksissa.

Käsittelyssämme liukoisuus lasketaan erikseen, pidättymistä ei oteta huomioon lainkaan (maksimoi haitallisia pitoisuuksia useimmissa tapauksissa) ja kulkeutumista tarkastellaan yksinkertaistetuilla, mutta realistisilla tavoilla. Erityisesti jäljessä esitetyissä malleissa ei vielä ole suoraan sovellettu erilaisten laboratoriotestien tuloksia, sillä näiden tulosten skaalausta laboratorionkokeista kenttämittakaavaan ei vielä tunneta riittäväällä varmuudella.

Kulkeutumisen perusteet

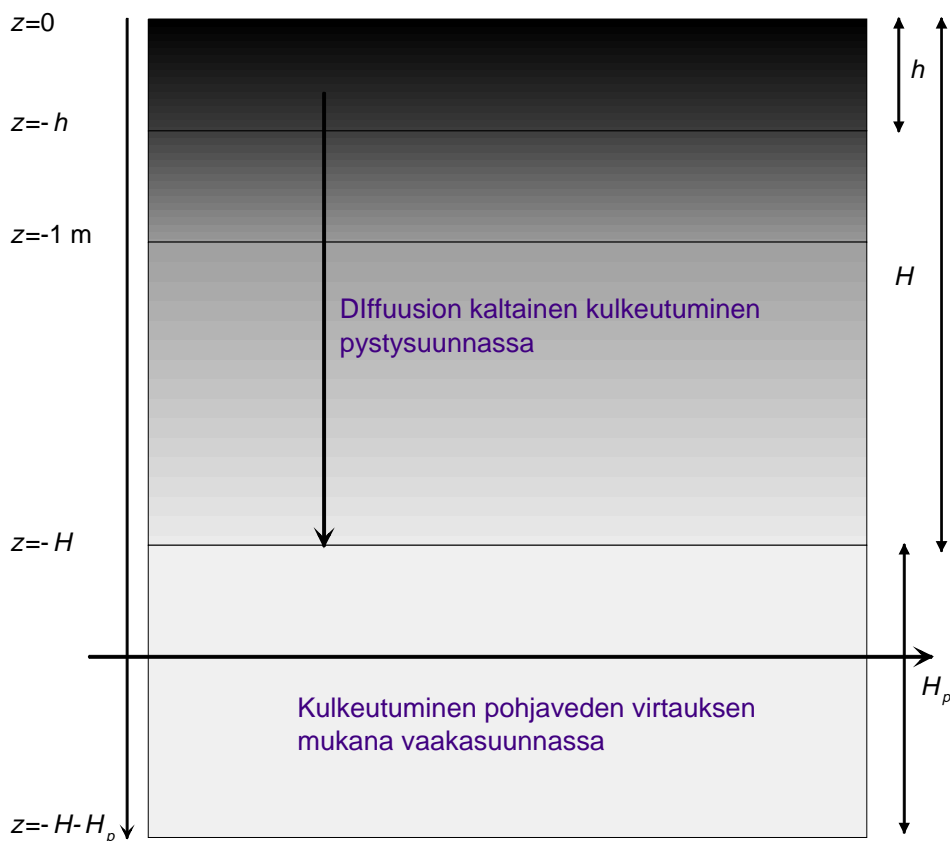
Haitta-aineiden liukeneminen lentotuhkasta ja kulkeutuminen ympäröivissä materiaaleissa on erittäin monimutkainen prosessi, jota hallitsevat parametrit, kuten lämpötila ja kosteus, muuttuvat jaksollisesti tai satunnaisesti tarkasteluaikana (0–100 a). Liitteessä 5 on esitetty kuvia esimerkkierakenteesta. Yksinkertaistetaan rakenne kuvan 1 mukaiseksi siten, että ylimmässä kerroksessa (paksuus h) on lentotuhkaa, sen alla on muuta tienrakennukseen käytettävää materiaalia ja alla maakerros, joiden yhteinen paksuus on $H-h$. Ylimmässä kerroksessa kulkeutumisen oletetaan tapahtuvan vain pystysuunnassa (alla olevaan kerrokseen saadaan tällöin suurin mahdollinen pitoisuus). Ylempien kerrosten alla on kerros (paksuus H_p), jonka läpi oletetaan kulkevan veden virtaus vaakatasossa.

Systeemiä yksinkertaistetaan edelleen (konservatiivisesti) käyttämällä ylempässä kerroksessa vain yhtä materiaaleja karakterisoivaa parametrijoukkoa, joka valitaan siten, että käytetään suurimpaan mahdolliseen kulkeutumiseen johtavaa arvoa kullekin parametrille erikseen koko kerroksessa. Tarvittavat parametrit ovat huokoisuus ϕ , kosteus Θ , veden kulkeutumisnopeus v ja diffuusiokerroin D .

Lentotuhka kerää paljon kosteutta, mutta ei yleensä tule vedellä kyllästetyksi etenkin, jos se on peitetty asfaltilla. Täten paine-erosta aiheutuva kyllästyneen vyöhykkeen virtausnopeus oletetaan nolllaksi ylempässä kerroksessa. Sen sijaan kosteus- ja lämpötilaerot aiheuttavat huokosveden kulkeutumista, mutta tämän virtauksen suunta muuttuu ulkoisten olosuhteiden muuttuessa: lämpötila tien pinnassa nopeasti, syvemmillä

vuodenaikojen mukaan; kosteus muuttuu pohjaveden pinnan vaihdella ja sadeveden tunkeutuessa tien alapuoliseen rakenteeseen. Tämän kokonaisuuden hallinta on erittäin vaikeaa ja vaatii joka tapauksessa joukon parametrejä, joita ei ole saatavissa riskitarkasteluihin. Esimerkiksi ei-kyllästyneen vyöhykkeen vedenjohtavuus tulee määrittellä kokeellisesti tarvittaville materiaaleilla. Diffuusiota arvioitaessa oletetaan, että lentotuhka on täysin vedellä kyllästynyt, mikä johtaa maksimaaliseen molekulaariseen diffuusion.

Kosteuden aiheuttamaa virtausta arvioitaessa oletetaan, että veden nettovirtaus systeemin läpi pystysuunnassa häviää keskimäärin: joskus virtaus on ylös ja joskus alas. Sivusuuntaan tapahtuva kulkeutuminen pienentää pitoisuuksia tarkasteltavassa kerroksessa eli sen huomioonottamattomuus on konservatiivinen (pitoisuuksia kasvattava) oletus. Oletetaan edelleen, että kyllästymättömän vyöhykkeen veden virtauksesta aiheutuva dispersio kuvataan myös diffuusion kaltaisena ilmiönä.



Kuva 1. Hahmotelma haitta-aineiden kulkeutumisesta lentotuhkassa, sen alapuolisessa kerroksessa ja pohjavedessä.

Ylemmstä kerroksesta haitta-aineet joutuvat pohjaveteen. Oletetaan, että pitoisuus rajapinnalla on nolla, mikä johtaa mahdollisimman suureen siirtymään pohjaveteen –

kaikki reunalle tulleet molekyylit siirtyvät sinne. Yksinkertaistetaan systeemiä myös niin, että kaikki ylemmästä kerroksesta tulleet haitta-aineet sekoittuvat pohjaveteen välittömästi.

Diffuusiomalli

Diffuusiota kuvataan Fickin laeilla, joista ensimmäinen kytkee pitoisuuden c gradientin ja diffuusiovuon J :

$$J(x,t) = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}, \quad (1)$$

missä D on diffuusiokerroin, joka on yleensä määritettävä kokeellisesti. Diffuusiovuo kuvaa massavirtaa Q poikkipinta-alaa kohti. Veden kyllästävässä huokoisessa aineessa diffuusio tapahtuu vedessä, jonka osuus kokonaistilavuudesta on huokoisuus, ϕ . Huokoisessa aineessa käytetään aineen kokonaispoikkipinta-alaa, josta diffuusioon osallistuu vain huokoisuuden suuruinen osuus – diffuusiokerroin vedessä D_w kerrotaan tämän takia huokoisuudella. Lisäksi otetaan huomioon huokoisessa aineessa tapahtuvan diffuusion efektiivinen kulkeutumismatkan kasvaminen fyysiseen etäisyyteen verrattuna kertomalla diffuusiokerroin geometrisella tekijällä G . Täten saatua diffuusiokerrointa

$$D_e = \phi G D_w \quad (2)$$

sanotaan efektiiviseksi ja se kuvaa huokoisen materiaalin diffuusiojohtavuutta stationääritilanteessa. Meidän tapauksessamme siihen on lisättävä kyllästymättömän vyöhykkeen virtauksesta aiheutuva dispersio eli

$$D_e = \phi G D_w + D(\theta). \quad (3)$$

Huokoisuudelle voidaan lentotuhkassa käyttää arvoa 0,5 (kyllästymättömässä vyöhykkeessä todellisuudessa pienempi), geometrista tekijää on vaikeampi arvioida, mutta se on suurella varmuudella pienempi kuin 0,5 (kyllästymättömässä vyöhykkeessä selvästi pienempi), diffuusiokerroin vedessä on yleensä pienempi kuin $2 \cdot 10^{-9}$ m²/s, mistä saadaan $D_e < 5 \cdot 10^{-10}$ m²/s. Jälkimmäisen tekijän suuruutta on vaikea arvioida, mutta toimivassa tierakenteessa kosteuden vaihtelu on pientä, joka johtaa erittäin pieniin virtausnopeuksiin. Dimensioanalyttinen arvio $D(\theta)$:lle on aHV , missä a on jokin tuntematon vakio, joka nyt oletetaan ykköseksi. Nopeus V keskimäärin katoaa (kosteus kasvaa ja pienenee jaksollisesti esim. vuodenaikojen mukaan) ja alun perin kosteus kulkeutuu sisäänpäin kuivaan lentotuhkaan. Nopeuden maksimisuuruuden voi arvioida kosteuden θ muuttumisesta ajassa T määrällä $\Delta\theta$ matkalla H , josta saadaan arvioksi $D(\theta)$:lle yhden prosentin kosteuden muutoksella vuodessa kolmen metrin kerroksessa:

$$D(\Theta) < \frac{\Delta\Theta}{\Theta} \frac{H^2}{T} \approx 0.01 \frac{3^2}{3 \cdot 10^7} \approx 3 \cdot 10^{-9} . \quad (4)$$

Kun otetaan huomioon edellä esitetty nopeuden keskimääräinen katoaminen ja suuntautuminen lentotuhkaan sisälle yo suuruusluokka-arvio maksimille, voidaan katsoa dispersion sisältyvän arvioon D_e :lle.

Diffuusio- ja dispersiovuoksi saadaan

$$J(x,t) = -D_e \frac{\partial c_w(x,t)}{\partial x} , \quad (5)$$

missä c_w on pitoisuus huokosvettä kohti.

Fickin toinen laki saadaan yhdistämällä vuohon jatkuvuusyhtälö:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial J(x,t)}{\partial x} = 0 , \quad (6)$$

missä c on kokonaispitoisuus mukaan lukien mahdolliset kiinnittyneet spesiekit. Yleensä oletetaan kiinnittymisen olevan lineaarista:

$$c = \alpha c_w = [\phi + (1 - \phi)K_d \rho] , \quad (7)$$

missä α on kapasiteettitekijä, K_d on jakautumiskerroin ja ρ on kiinteän aineen tiheys.

Yhdistämällä yllä oleva saadaan

$$\alpha \frac{\partial c}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} , \quad (8)$$

missä on oletettu diffuusiokerroin vakioksi paikan suhteen. Yhtälön vasen puoli kuvaa varastoitumista ja oikea puoli johtumista – jakamalla kapasiteettitekijällä saadaan Fickin toisen lain muotoinen yhtälö

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} , \quad (9)$$

missä $D_a = D_e / \alpha$ on apparentti diffuusiokerroin.

Kummassakaan yllä olevassa yhtälössä ei tarvitse välittää, mistä pitoisuudesta on kyse, sillä yhtälön molemmat puolet voidaan kertoa jollain skaalaustekijällä; tämä johtuu olettamastamme lineaarisesta sorptiosta.

Ratkaisu rajatussa alueessa

Yhtälölle (7) on olemassa paljon valmiita ratkaisuja (esim. Crank 1975). Tehtävänä on nyt löytää ratkaisu kuvan (1) esittämälle tapaukselle, jossa on paksuus H joko lentotuhkaa tai muuta täytämateriaalia, joille molemmille käytetään tässä tarkastelussa samaa diffuusiokerrointa ja huokoisuutta. Osa paksuudesta (kerroksen yläosa) sisältää alun perin jotain haitta-ainetta pitoisuuden c_0 , olkoon tämän kerroksen paksuus h . Yläosassa vallitsee nollavuoreunaehto eli ainetta ei siirry ylöspäin, ja alaosassa on nollapitoisuusreunaehto eli jokin virtaus huuhtelee reunaa tehokkaasti vieden haitta-aineet mennessään. Tehtävänä on laskea vuon suuruus alaosassa.

Crank (1975) antaa seuraavalle systeemille

$$\begin{aligned} c &= c_H & x &= -H & t &\geq 0 \\ c &= c_H & x &= H & t &\geq 0 \\ c &= c_0 & -h < x < h & t &= 0 \end{aligned} \quad (10)$$

ratkaisun

$$\frac{c - c_0}{c_H - c_0} = 1 - \frac{1}{H} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-D_a(2n+1)^2 \pi^2 t / (2H)^2} \cos \frac{(2n+1)\pi z}{2H} \int_{-h}^h \cos \frac{(2n+1)\pi z'}{2H} dz' .$$

Meidän tapauksemme on symmetrinen tilanne, jossa reunapitoisuus on nolla ja keskipisteessä vuo häviää symmetrian takia.

Integrointi on helppo suorittaa:

$$\int_{-h}^h dz' \cos \frac{(2n+1)\pi z'}{2H} = 2 \frac{2H}{(2n+1)\pi} \sin \frac{(2n+1)\pi h}{2H} \xrightarrow{h=H} \frac{4}{\pi} \frac{H}{2n+1} (-1)^n , \quad (11)$$

josta saadaan lopulliseksi ratkaisuksi

$$\frac{c}{c_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} e^{-D_a(2n+1)^2 \pi^2 t / 4H^2} \cos \frac{(2n+1)\pi z}{2H} \sin \frac{(2n+1)\pi h}{2H} . \quad (12)$$

Vuo saadaan käyttämällä kaavaa (1) pisteessä $z = -H$

$$J = \frac{2D_e c_0}{H} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-D_a(2n+1)^2 \pi^2 t / 4H^2} \sin \frac{(2n+1)\pi h}{2H} . \quad (13)$$

Kokonaisuudessaan systeemistä poistunut osuus on

$$\begin{aligned} \frac{Q}{Sh c_0} &= -\frac{S}{Sh c_0} \int_0^t dt' J(-H, t') \\ &= \frac{8H}{h^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \left[1 - e^{-D_a(2n+1)^2 t/4H^2} \right] \sin \frac{(2n+1) h}{2H} . \end{aligned} \quad (14)$$

Pitoisuus pohjavedessä

Oletetaan seuraavaksi, että tason $-H$ alapuolella virtaa vettä nopeudella v poikittain tien ali. Huokoisuudeksi oletetaan ϕ_p ja kerroksen paksuudeksi H_p . Oletetaan vielä, että kaikki diffundoituva aines sekoittuu pohjaveteen, jolloin diffuusion tuoma ja virtauksen viemä ainemäärä aikayksikössä samaa pinta-alaa ($S=dL$, missä d on tutkittavan tienpätjän pituus ja L tien leveys) kohti ovat yhtäsuuret:

$$J(-H, t)S = \phi_p v d H_p c_p , \quad (15)$$

mistä voidaan ratkaista pitoisuus c_p pohjavedessä:

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{JL}{v H_p} \\ &= -\frac{2 D_a L c_0}{v H H_p} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-D_a(2n+1)^2 t/4H^2} \sin \frac{(2n+1) h}{2H} . \end{aligned} \quad (16)$$

Vapautumismalli

Tässä vapautumismallissa pyritään käyttämään muutamaa hyvin tunnetuksi oletettavaa tosiasiaa, lähinnä veden massatasapainoa, mallin perusteiden luomiseen. Mallin yksityiskohtiin voidaan jatkossa yhdistää tietoa joko systeemin osien tarkemmasta mallinnuksesta tai laboratoriotesteistä, mutta tässä vaiheessa tätä ei ole vielä tehty. Esimerkiksi erilaisten kolumnitestiä tulosten skaalauksessa kenttämittakaavaan on joukko ongelmia, joiden ratkaiseminen on tämän työn laajuuden ulkopuolella.

Tuoreella asfaltilla päällystettyä lentotuhkakerrosta voidaan kuvata diffuusiomallilla, mutta ajan kuluessa päällyste huononee ja rupeaa läpäisemään vettä, joka virtaa lentotuhkakerroksen läpi. Veden mukana kulkeutuu myös haitta-aineita. Tutkitaan systeemiä, johon tulee ja josta poistuu sadevettä keskimäärin yhtä paljon. Oletetaan edelleen, että pitoisuuksia lentotuhkassa ja lentotuhkan välittömässä ympäristössä voidaan kuvata paikasta riippumattomilla pitoisuuksilla c_l ja c_y . Tämä edellyttää sitä, että pitoisuudet

lentotuhkassa ja ympäristössä tasoittuvat sekoituksella niin nopeasti, että aineen siirto lentotuhkasta ympäristöön ja ympäristöstä laajemmalla eivät aiheuta pitoisuusgradientteja. Eli kaikkea kulkeutumista hallitsee veden virtaus.

Kuten edellä, tutkitaan tienpätkää, jonka pituus on d (tämä parametri katoaa lopulta eli tutkitaan päästöä per tien pituus, mutta havainnollisuuden takia se on hyvä pitää mukana). Tien leveys olkoon L kuten edellä, mutta otetaan tarkasteluun mukaan tien penkereitä molemmin puolin siten, että koko tutkittavan alueen leveys on $(1+2p)L$. Kokonaisadanta olkoon s (m/a), josta ei-haihtuva osuus on τ . Eli koko tutkittavalle alueelle imeytyy vuodessa vettä määrä $dL(1+2p)\tau s$. Asfaltin läpi ei mene yhtä paljon vettä kuin muualle; oletetaan asfaltin läpäisyksi $\kappa\tau s$ (m/a). Eli vuodessa asfaltin läpi menee vuodessa vettä määrä $dL\kappa\tau s$.

Jos lentotuhka oletetaan vedellä kyllästyneeksi sen sisältämän vesimäärän tilavuudeksi, saadaan $V_l = \phi dLH$. Oletetaan, että lentotuhkasta haitta-aineet vapautuvat vesikerrokseen (pohja-, orsi- tai pintavettä), jonka tehollinen paksuus on H_v . Tämän veden kokonaistilavuus on siis $V_v = H_v dL(1+2p)$. Jos lentotuhkan haitta-ainepitoisuus on aluksi c_s , ja se vapautuu välittömästi lentotuhkan huokosvedeen, on huokosveden alkuarvo pitoisuus $c_0 = (\phi^{-1} - 1)\rho c_s$.

Jos lentotuhkan huokosvedessä on ajanhetkellä t pitoisuus $c_l(t)$, siihen tulee ajassa Δt sadevettä määrä $dL\kappa\tau s\Delta t$, jonka mukana poistuu haitta-ainemäärä $dL\kappa\tau s\Delta t c_l(t)$, eli pitoisuuden muutos $\Delta c_l(t) = \kappa\tau s\Delta t c_l(t) / \phi H$. Osa haitta-aineesta itse asiassa palautuu lentotuhkaan dispersion ja diffuusion ansiosta. On myös huomattava, että todellinen pitoisuus lentotuhkan alareunassa on diffuusion ja dispersion ansiosta pienempi kuin ylempänä olevissa kerroksissa; malli siten yliarvioi vapautumista lentotuhkasta. Periaatteessa myös pitoisuus pienenee enemmän lentotuhkan yläosassa, jonne tulee puhdasta vettä. Korvaamme nämä ilmiöt niiden kuvitellulla yhteisvaikutuksella, että pitoisuus lentotuhkan sisällä tasoittuu sisäisen sekoittumisen takia (edelleen diffuusio ja dispersio) samaan paikkaan riippumattomaan arvoon. Tämän oletuksen oikeellisuutta on melko mahdoton testata pelkällä mallinnuksella, johon tarvittaisiin todellisuudessa mm. diffuusio- ja dispersiovyöhykkeiden, ei-kyllästyneen lentotuhkavyöhykkeen ja asfaltin vedenjohdavuuskertoimet lämpötilan funktiona. Virtaus lentotuhkassa on todennäköisesti sellaista, että vedenjohdavuus on hysteerinen. Lopputuloksena on yhtälö pitoisuudelle lentotuhkassa:

$$\frac{dc_l}{dt} = - \frac{\kappa\tau s}{\phi H} c_l . \quad (17)$$

Todellisuudessa vapautuminen lentotuhkasta voi hidastua siitä syystä, että pitoisuus ulkoisessa vedessä nousee; tämä on jätetty huomiotta. Yhtälön (17) ratkaisu alkuarvolla $c_l(0) = c_0$ on

$$c_l(t) = c_s \rho \frac{1-\phi}{\phi} \exp\left(-\frac{\kappa l s t}{\phi H}\right). \quad (18)$$

Ympäröivässä vedessä olkoon vastaavasti pitoisuus $c_y(t)$ ajanhetkellä t . Siihen tulee haitta-ainemäärä $dL\kappa l s \Delta t c_l(t)$, ja siitä poistuu haitta-ainemäärä $dL(1+2p)l s \Delta t c_y(t)$, eli pitoisuuden muutoksesta ajassa Δt saadaan $\Delta c_y(t)$ ja siitä edelleen yhtälö

$$\begin{aligned} \frac{dc_y}{dt} &= \frac{s}{H_v(1+2p)} c_l(t) - \frac{s}{H_v} c_y(t) \\ &= c_s \frac{1-\phi}{H_v(1+2p)} \exp\left(-\frac{st}{H}\right) - \frac{s}{H_v} c_y(t). \end{aligned} \quad (19)$$

Tämän yhtälön ratkaisuksi saadaan alkuehdolla $c_y(0) = 0$

$$c_y(t) = \frac{\rho c_s H_l \kappa (1-\phi)}{(1+2p)(\kappa H_v - \phi H_l)} \left[\exp\left(-\frac{l s}{H_v} t\right) - \exp\left(-\frac{\kappa l s}{\phi H_l} t\right) \right]. \quad (20)$$

Esimerkkilaskun parametrit on annettu taulukossa 1.

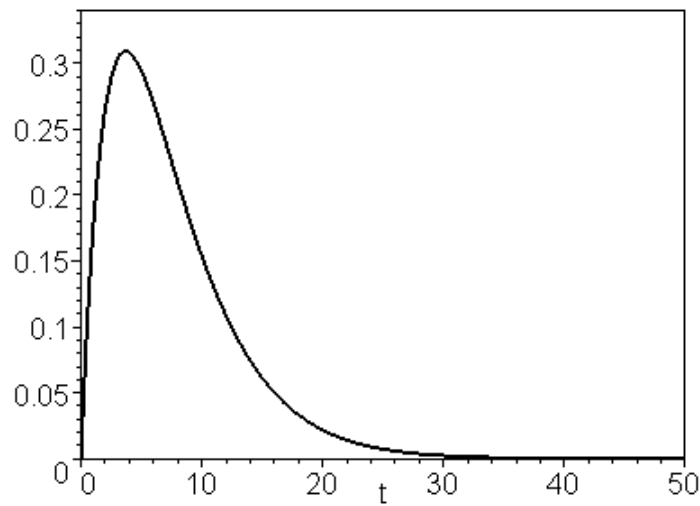
Taulukko 1. Esimerkkilaskun parametrit, vesikerroksen paksuus on suurehko, asfaltin läpäisee vuodessa 70 mm vettä, pengeralue on tienlevyinen.

Parametri	Arvo
H	0,5 m
H_v	1,5 m
P	1
κ	0,2
l	0,5
S	700 mm = 0,7 m

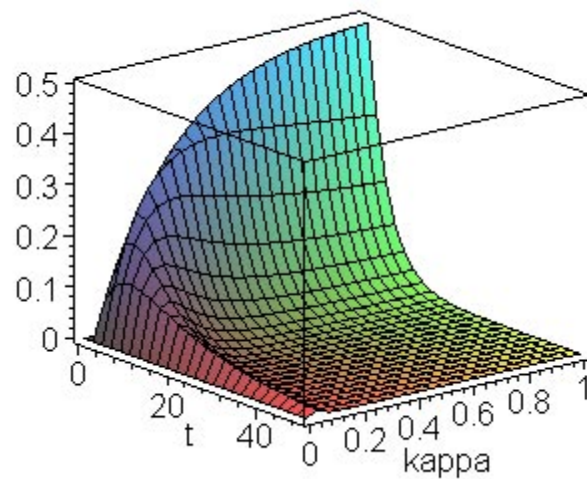
Sijoittamalla parametrit molybdeenille saadaan poistuvan veden pitoisuudeksi

$$c_y(t) = 2.93 \text{ mg} / L \left[\exp(-0.233 t/a) - \exp(-0.311 t/a) \right]. \quad (21)$$

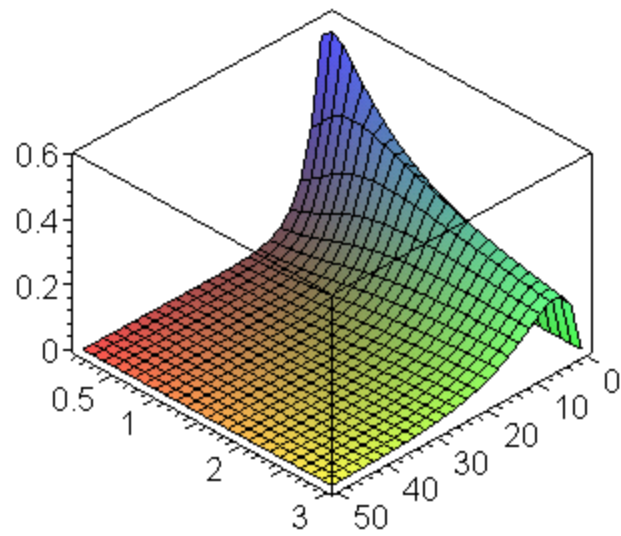
On huomattavaa, että pitoisuustaso yllä olevassa yhtälössä määräytyy suuresta joukosta systeemiä kuvaavia parametrejä, joiden luotettava arviointi voi olla vaikeaa. Siten yhtälöä (21) on parempi tulkita suhteellisen riippuvuutena systeemin eri parametreistä, ja lopullinen pitoisuustason arviointi voi vaatia – nykyisellä tietämyksen tasolla – asiantuntijalausuntoa, jossa yhdistetään tietämystä eri tietolähteistä.



Kuva 2. Pitoisuus poistuvassa vedessä kaavan (21) mukaisesti. Maksimi saavutetaan noin neljä vuotta asfaltin peittämisen jälkeen ja sen arvo on 0.31 mg/L.



Kuva 3. Sama tapaus kuin kuvassa 2, mutta nyt asfaltin vedenläpäisevyys saa arvoja nolasta ykköseen (täysin läpäisemättömästä täysin läpäisevään).



Kuva 4. Sama tapaus kuin kuvassa 3, mutta nyt varastoivan vesikerroksen paksuus saa arvoja 0.1 metristä kolmeen metriin (erittäin ohut vesikerros johtaa pieneneviin maksimipitoisuuksiin).

Kirjallisuus

Crank, J. 1975. The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, Oxford, U. K.

Liite 3: Tanskalainen suotautumismalli

Kun jätemateriaalikerroksen läpi suotautunut vuotuinen vesimäärä tunnetaan, voidaan yhtälön (1) avulla karkeasti arvioida aika tietyn L/S-suhteen saavuttamiseksi sijoituspaikalla (Wahlström 1992). Taulukossa 1 on esimerkinomaisesti esitetty ajan ja L/S-suhteen yhteys eri sademäärille sijoituspaikalla, jonka korkeus on 0,5 m tai 1 metri ja jossa materiaalin tiheys on 1,088 t/m³.

$$t = t_o + (1000 \times L / S \times \rho \times H) / I , \quad (1)$$

jossa	t	aika tietyn L/S-suhteen saavuttamiseksi (vuosi)
	t_o	sijoituspaikan perustamisen ja ensimmäisen suotoveden esiintymisen välinen aika (vuosi)
	H	materiaalikerroksen paksuus (m)
	ρ	materiaalin kuivatiheys (t/m ³)
	I	suotautunut sadevesimäärä vuodessa (mm/vuosi)
	L/S	veden ja materiaalin välinen suhde (m ³ /t).

Taulukko 1. Ajan ja L/S-suhteen riippuvuus sijoituspaikalla. Materiaalin tiheys on 1,5 t/m³ ja materiaalikerroksen paksuus 1 m. (Materiaalin kostuttamiseen menevää aikaa ei ole laskettu mukaan lukuihin.)

Tarkastelu-aika (vuosi)	L/S-suhde			
	Suotautumisnopeus: 70 mm/v		Suotautumisnopeus: 300 mm/v	
	Esimerkki 1: Materiaalipaksuus: 0,5 m	Esimerkki 2: Materiaalipaksuus: 1 m	Esimerkki 3: Materiaalipaksuus: 0,5 m	Esimerkki 4: Materiaalipaksuus: 1 m
1	0,12	0,06	0,55	0,28
3	0,39	0,19	1,7	0,83
10	1,2	0,64	5,5	2,9
50	0,6	3,2	28	14

Kirjallisuus

Wahlström, M. 1992. Utlakningstester för avfall. Nordtest. NT Techn. Report 193, Espoo, Finland.

Liite 4: Sivutuotteiden sisältämät haitalliset aineet

Sivutuotteet sisältävät useita ympäristölle mahdollisesti haitallisia aineita. Tähän on koottu muutamia sivutuotteissa tyypillisesti esiintyviä, ympäristölle mahdollista haittaa aiheuttavia aineita ja yhdisteitä sekä tietoja niiden yleisistä ominaisuuksista, taustapitoisuuksista, biologisesta merkityksestä ja haitallisuudesta ihmiselle, eläimille ja kasveille.

Sivutuotteissa tavallisesti esiintyvien aineiden yleisiä ominaisuuksia

Arseeni (As)

Arseeni on maankuoren 53. yleisin alkuaine ja sen keskimääräinen pitoisuus on 1,8 kg/mg. Se esiintyy luonnossa yleensä joko sulfideina tai arsenideina, mutta sitä on löydetty pieniä määriä myös alkuaineena. Tärkein arseenimineraali on rikkikiisu, FeAsS. Harvinaisempia arseenimineraaleja ovat löllingiitti, FeS₂, kobolttihohde, CoAsS, ja aurinkopigmentti, As₂S₃. Arseenin pysyvin hapetusluku on +III, mutta myös hapetusaste +V on suhteellisen pysyvä. Arseenia leviää ympäristöön pääasiallisesti ihmisen toiminnan tuloksena mutta myös luonnollisen kalliorapautumisen ja vulkaanisen toiminnan seurauksena. Kaasumaisia arseenipäästöjä syntyy lähinnä metallurgisessa teollisuudessa, esimerkiksi sulfidimineraalien sulatuksesta ja pasutuksesta sekä fossiilisten polttoaineiden, erityisesti hiilen, poltosta. (Antila *et al.* 1986, CCME 1994)

Arseenia käytetään pigmenteissä, lasinvalmistuksessa, lääke- ja puolijohdeteollisuudessa sekä yhdessä lyijyn ja kuparin kanssa metalliseoksissa. Lisäksi arseeniyhdisteitä käytetään torjunta-aineissa, rikkaruoho- ja vesakkomyrkyissä sekä säilöntäaineena. (CCME 1994)

Kadmium (Cd)

Kadmium on maankuoren 64. yleisin alkuaine ja sen keskimääräinen pitoisuus on 0,2 mg/kg. Se esiintyy luonnossa yhdessä sinkin kanssa varsinkin sinkkivälkkeissä. Kadmiumin yleisin hapetusluku on +II ja kadmium, kuten kaikki sen yhdisteet, ovat erittäin myrkyllisiä. Kadmiumin pääasiallisia antropogeenisiä päästölähteitä ympäristöön ovat metallurginen teollisuus, erityisesti raudan, sinkin ja kuparin valmistus, maali- ja muoviteollisuus, maatalouden lannoitteet ja torjunta-aineet sekä fossiilisten polttoaineiden poltto. (Antila *et al.* 1986, CCME 1994)

Kadmiumia käytetään korroosiosuojauksessa, pigmenttien valmistuksessa, akuissa, juotteissa ja elektroniikassa sekä lisäaineena esimerkiksi voiteluaineissa ja torjunta-aineissa. Myös PVC-muovien valmistuksessa käytetään kadmiumyhdisteitä. (CCME 1994)

Kloridi (Cl)

Klooria on maankuoressa keskimäärin 126 mg/kg. Se esiintyy pääasiallisesti alkaliklorideina vuorisuolakerrostumissa sekä meriveteen liuenneena. Valtamerien veden keskimääräinen kloridipitoisuus on 19 g/l, mutta Itämeren kloridipitoisuus on huomattavasti alhaisempi, alle 4 g/l (Grasshoff 1976). Purovesissä kloridia on yleensä alle 0,015 g/l ja pohjavedessä vastaavasti 0,017 g/l (Lahermo *et al.* 1990). Klorideja kulkeutuu ympäristöön luonnollisen rapautumisen lisäksi tiesuolauksesta, teollisuuden jätevesistä sekä öljynporaustoinnasta. Arviolta 25–50 % tiensuolaukseen käytetyistä klorideista kulkeutuu pohjaveteen. Ilman kloridipitoisuudet ovat yleensä alhaisia lukuun ottamatta rannikkoalueita, joissa merestä kulkeutuva suola nostaa ilman kloridipitoisuutta. (Antila *et al.* 1986, CCME 1994)

Natrium- ja kalsiumklorideja käytetään sellaisenaan huomattavia määriä jään ja lumen poistoon. Lisäksi klorideja käytetään yleisesti kemianteollisuudessa sekä lannoitteiden ja lääkkeiden valmistuksessa. (CCME 1994)

Kromi (Cr)

Kromia on maankuoressa keskimäärin 120 mg/kg. Tavallisimpia kromimineraaleja ovat kromiitti, FeCr_2O_4 , krokoiitti, PbCrO_4 , ja dikromitrioksidi, Cr_2O_3 , joista kromiitti on ainoa merkittävä kromin raaka-aine. Kromi voi esiintyä hapetusluvulla +I – +VI, joista pysyvimpiä ovat +III ja +VI. Useimmat kromiyhdisteet ovat värillisiä. Kromia kulkeutuu ympäristöön luonnollisen rapautumisen seurauksena, mutta myös antropogeenisen toiminnan tuloksena. Kromipäästöjä syntyy ferrokromin ja sementin valmistuksessa, metallipinnoituksesta sekä fossiilisten polttoaineiden poltosta. (Antila *et al.* 1986, CCME 1994)

Kuusiarvoisen kromin yhdisteitä käytetään teollisuudessa kromin ja sen metalliseosten valmistuksessa sekä kemianteollisuudessa hapettimena ja lisäaineina käytettävien kromiyhdisteiden valmistuksessa. Kolme arvoisen kromin yhdisteitä käytetään tekstiilien ja lasin värjäyksessä sekä keraamisessa teollisuudessa. Lisäksi kromiyhdisteitä käytetään korroosionestoon. (CCME 1994).

Kupari (Cu)

Kupari on maankuoren 25. yleisin yhdiste ja sen keskimääräinen pitoisuus on 68 mg/kg. Tärkeimpiä kuparimineraaleja ovat kuparikiisu eli kalkopyriitti, CuFeS_2 , kirjava kuparikiisu eli borniitti, Cu_5FeS_4 , kuparihohde eli kalkosiitti, Cu_2S , malakiitti, $\text{Cu CO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, ja atsuriiitti, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$. Kupari esiintyy jalona metallina, joskus myös vapaana alkuaineena. Sen tärkeimmät hapetusluvut ovat +I ja +II. Kuparia vapautuu ympäristöön luonnollisen rapautumisen lisäksi korroosion vaikutuksesta, jätevesien käsittelystä sekä torjunta-aineista. Lisäksi kuparipäästöjä syntyy metallurgisesta teollisuudesta, öljynjalostuksesta sekä metallin valmistuksesta. (Antila *et al.* 1986, CCME 1994)

Kuparia käytetään elektroniikkateollisuudessa, esimerkiksi sähköjohtimissa, metalliseosten valmistuksessa sekä rakentamisessa. Lisäksi kuparia käytetään levänesteen maaleissa, torjunta-aineissa sekä tekstiileissä. (CCME 1994)

Lyijy (Pb)

Lyijyä on maankuoressa keskimäärin 13 mg/kg. Tärkein lyijymineraali on lyijyhohde eli galeniitti, PbS . Lyijyn tavallisin hapetusluku on +II, mutta se muodostaa yhdisteitä myös hapetusluvulla +IV. Kaikki lyijy-yhdisteet ovat myrkyllisiä. Huomattavasti luonnollista rapautumista enemmän lyijyä kulkeutuu ympäristöön antropogeenisten lähteiden kautta. Lyijypäästöjä syntyy nykyään lähinnä kaivostoiminnassa ja metallurgisesta teollisuudesta sekä fossiilisia polttoaineita poltettaessa, sillä lyijyttömien polttoaineiden lisääntynyt käyttö on vähentänyt huomattavasti liikenteen lyijypäästöjä. Vielä 1980-luvun alussa liikenteestä aiheutui yli 60 % lyijypäästöistä. (Antila *et al.* 1986, CCME 1994)

Lyijyä käytetään akuissa ja erilaisten kemiallisten yhdisteiden, kuten alkyylilyijylisäaineiden, valmistuksessa. Lisäksi lyijyä käytetään yleisesti metalliteollisuudessa mm. pinnoituksessa ja elektroniikassa, rakentamisessa sekä säteilysuojauksessa. (CCME 1994)

Molybdeeni (Mo)

Molybdeenin keskimääräinen pitoisuus maankuoressa on 1,5 mg/kg. Tärkeimpiä molybdeenimineraaleja ovat molybdeenihohde, MoS_2 , ja wulfeniitti, PbMoO_4 . Molybdeenihohde on varsin laajalle levinnyt materiaali, mutta suurina esiintyminä sitä on vain harvoin. Molybdeeni voi esiintyä kaikilla hapetusluvulla välillä +II – +VI.

Ympäristöön molybdeeniä kulkeutuu lannoitteiden käytöstä sekä fossiilisten polttoaineiden poltosta. (Antila *et al.* 1986, CCME 1994)

Molybdeeniä käytetään rautaseosten valmistuksessa ja elektroniikassa. Lisäksi molybdeeniyhdisteitä käytetään lasi- ja keramiikkateollisuudessa sekä lannoitteissa. (CCME 1994)

Nikkeli (Ni)

Nikkeliä on maankuoressa keskimäärin 99 mg/kg. Nikkelin tärkeimmät mineraalit ovat pentlaniitti, $(\text{Ni,Fe})\text{S}$, jota esiintyy megneetikiisun yhteydessä, nikkeliitti, NiAs , milleriitti, NiS , ja garnieriitti, $(\text{Ni,Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Nikkelin tärkein hapetusluku on +II. Korkeammilla hapetusasteilla (+III ja +IV) se esiintyy vain muutamissa oksideissa ja komplekseissa. Nikkeli esiintyy myös hapetusasteella 0 esimerkiksi nikkelikarbonyylinä, joka on myrkyllinen, haihtuva neste. Nikkeliä kulkeutuu ympäristöön luonnollisen rapautumisen ja vulkaanisen toiminnan lisäksi antropogeenisistä lähteistä, joista merkittävin on fossiilisten polttoaineiden poltto. Lisäksi nikkeliä päästetään syntyy kaivos- ja metalliteollisuudessa. (Antila *et al.* 1986, CCME 1994)

Nikkelin käyttö perustuu sen korroosion- ja lämpötilankestävyyteen sekä hyviin seosominaisuuksiin ja käytettävyyteen. Nikkeliä käytetään eniten metalliteollisuudessa ja katalyyttinä öljynjalostuksessa. (CCME 1994)

Seleeni (Se)

Maankuoressa seleeniä on keskimäärin 0,09 mg/kg. Seleeniä esiintyy pieniä määriä metalliselenideinä sulfidimineraalien yhteydessä. Puhtaat seleenimineraalit ovat harvinaisia. Seleeniä on useita allotrooppisia muotoja. Tavallisimmat ovat epämetallinen punainen seleeni, joka koostuu Se_8 -rengasmolekyyleistä, sekä metallinen harmaa seleeni, jossa on pitkiä seleeniketjuja. Seleenin pysyvin hapetusluku on +IV. Seleeniä kulkeutuu ympäristöön pääasiallisesti vulkaanisen toiminnan ja luonnollisen kalliorapautumisen seurauksena. Antropogeenisiä lähteitä ovat esimerkiksi fossiilisten polttoaineiden poltto ja metallien jalostus. (Antila *et al.* 1986, CCME 1994)

Seleeniyhdisteitä käytetään laajasti puolijohdeteollisuudessa. Lisäksi seleeniä käytetään esimerkiksi lasin, pigmenttien ja lääkkeitten valmistuksessa. (CCME 1994)

Sinkki (Zn)

Sinkkiä on maankuoressa keskimäärin 76 mg/kg ja sen tärkeimmät mineraalit ovat sinkkivälke eli sfaleriitti, ZnS, ja smithsoniitti, ZnCO₃. Sinkki on suhteellisen voimakas pelkistin ja vesiliuoksissa sen hapetusaste on +II. Luonnollisen rapautumisen lisäksi sinkkiä kulkeutuu ympäristöön lähinnä jätevesien ja puunpolton yhteydessä. (Antila et al. 1986, CCME 1994)

Sinkkiä käytetään pinnoitteena ja metalliseoksissa. Lisäksi sinkkiä käytetään painoprosesseissa sekä rakentamisessa. (CCME 1994)

Rikki (S) ja sulfaatti (SO₄²⁻)

Rikkiä on maankuoressa keskimäärin 340 mg/kg. Se esiintyy maaperässä pääasiassa metallisulfideina. Sulfidimineraaleja kutsutaan vaihtelevasti kiisuiksi, välkkeiksi tai hohteiksi. Rikki muodostaa myös monia sulfaattimineraaleja, esimerkiksi kipsi CaSO₄·2H₂O ja baryytti BaSO₄. Eri puolilla maapalloa on myös laajoja esiintymiä alkuainerikkiä. Rikki muodostaa yhdisteitä hapetusluvuilla –II, +I, +II, +IV ja +VI, joista stabiileimmat ovat –II ja +VI. Sulfaattia liukenee ympäristöön kallioperästä ja sedimenteistä. Lisäksi sulfaattipäästöjä syntyy esimerkiksi sellunvalmistuksessa ja tekstiiliteollisuudessa. Myös hiilen poltossa ja malmin pasutuksessa syntyy haihtuvia rikkidioksideja ja -trioksideja. (Antila et al. 1986, CCME 1994)

Sulfaatteja käytetään laajasti erilaisissa kemian- ja paperiteollisuuden valmistusprosesseissa. Lisäksi sulfaatteja käytetään jätevesien puhdistuksessa ja puunsuojauksessa. (CCME 1994)

Vanadiini (V)

Vanadiinin keskimääräinen pitoisuus maankuoressa on 136 mg/kg ja sen tärkeimmät mineraalit ovat patroniitti, VS₄, vanadiiniitti, Pb₅Cl(VO₄)₃, ja karnotiitti, K₂(UO₂)₂·3H₂O. Vanadiini voi esiintyä kaikilla hapetusasteilla välillä +II – +IV, joista pysyvin on +IV. Huomattava osa ympäristöön kulkeutuvasta vanadiinista syntyy pintaerosion vaikutuksesta. Pääsiallisia antropogeenisiä lähteitä ovat fossiilisten polttoaineiden poltto ja teräksen valmistus. (Antila et al. 1986, CCME 1994)

Vanadiinia käytetään yleisesti metallurgisessa teollisuudessa. Lisäksi sitä käytetään katalyyttinä esimerkiksi muovien, maalien sekä rikki- ja typpihapon valmistuksessa. (CCME 1994)

Sivutuotteissa tyypillisesti esiintyvien aineiden taustapitoisuuksia

Taulukoihin 1 ja 2 on koottu kirjallisuudessa esitettyjä taustapitoisuuksia eri haitta-aineille.

Taulukko 1. Taustapitoisuuksia (¹CCME 1994, ²Lääkintöhallitus 1990).

Haitta-aine	Raakaveden mediaani- taustapitoisuus Kanada ¹ (mg/l)	Juomaveden keskimääräinen taustapitoisuus Kanada ¹ (mg/l)	Keskimääräinen päiväannos ihmiselle Kanada ¹ (mg/d)	Talousveden keskimääräinen pitoisuus Suomi ² (mg/l)
Arseni	< 0,05	–	0,05–0,098 ¹	< 0,001
Kadmium	≤ 0,01	–	–	< 0,00005
Kloridi	–	< 10	6020 ²	–
Kromi	0,002	0,002–0,009	0,189 ¹ 0,2 ²	0,00007
Kupari	< 0,005	0,1–0,56	2,2 ¹ 2,4 ²	vedenjakeilulaitteet ja -johdot
Lyijy	< 0,001	0,008	0,13 ¹ 0,1–0,3 ²	0,0005–0,001
Molybdeeni	–	–	–	–
Nikkeli	–	–	–	ei tietoja saatavilla
Seleeni	–	< 0,005	0,17 ¹ 0,2 ²	< 0,001 (1984)
Sinkki	≤ 0,005	< 0,2	15,2–19,9 ¹ 0,4 ³	vedenjakeilulaitteet ja -johdot
Sulfaatti	–	–	453 ¹ (USA) 116–1000 ³	20–50
Vanadiini	–	–	–	

¹ruoan välityksellä, ²kokonaisannos, ³juomavedestä

Taulukko 2. Suomen pohja-, joki- ja järvivesien taustapitoisuuksia ($\mu\text{g/l}$).

Haitta-aine	Joki- ja järvesi /Anon. 1994/	Pohjavesi /Anon. 1994/		Järvivesi /Mannio <i>et al.</i> 1993/	Purovesi /Lahermo 1996/
		Keskiarvo	Mediaani	Mediaani	Mediaani
Alumiini				38	95
Antimoni	< 0,1				0,028
Arseeni	4				0,36
Barium	20				10,0
Beryllium	0,1				<0,1
Elohopea	0,05				
Kadmium	0,02	0,5	0,5	0,02	<0,02
Koboltti	0,2				0,17
Kromi	0,7				0,50
Kupari	3	4,6	2	0,32	0,64
Lyijy	3	1,2	1	0,08	0,23
Mangaani				23	29
Molybdeeni	0,5				0,15
Nikkeli	0,3			0,19	0,52
Rauta				190	680
Seleeni	< 0,2	322	100		0,067
Sinkki	15			2,7	3,6
Tallium	0,04				<0,015
Tina	< 0,01				
Uraani	0,04	21,2	1		0,073
Vanadiini	0,9				0,53
Boori	10				2,78
Fluoridi	1	420	100		80

Sivutuotteissa tyypillisesti esiintyvien aineiden ohjearvoja

Vedelle ekotoksikologisin perustein julkaistuja ohjearvoja:

Haitta-aine	Makea vesi Kanada ¹	Makea vesi EPA (1980b, 1985)	Maatalouden kasteluvesi Kanada ¹
Arseeni, mg/l	0,05 28-d EC ₅₀ : 0,55 (kala)	0,44 As(III) <i>ylityskerta / 3 vuotta As(III):</i> <0,19/4d >0,36/1h EC ₅₀ : 0,04 (selkärangaton)	0,1 (kaikki maat) 2,0 (ei happamat maat) <i>Herkät kasvit:</i> max. 0,1 hiekkainen siltti max. 1,0 savi
Kadmium, mg/l	<0,000017 CaCO ₃ -pit. vrt. (30) 0,00001 (90) 0,00003 (150) 0,00005 (210) 0,00006 48-h LC ₅₀ : 0,0036 (selkär.) 96-h LC ₅₀ : <0,0005 (kalat)	<i>ylityskerta / 3 vuotta:</i> 0,00066 /4d, CaCO ₃ : 50 0,0011 /4d, CaCO ₃ : 100 0,002 /4d, CaCO ₃ : 200 0,0018 /1d, CaCO ₃ : 50 0,0039 /1d, CaCO ₃ : 100 0,0086 /1d, CaCO ₃ : 200	0,01 (kaikki maat)
Kloridi, mg/l	–	–	100–700 (kaikki maat)
Kromi, mg/l	0,02 (kalat) 0,002 (plankton)	0,00029 /24h max kok.Cr(VI) 0,00021/24 h äkill. Kok.Cr(VI) <i>ylityskerta / 3 vuotta Cr(VI):</i> <0,011/4d >0,016/1h <i>ylityskerta / 3 vuotta Cr(III):</i> 0,12 /4d, CaCO ₃ : 50 0,21 /4d, CaCO ₃ : 100 0,37 /4d, CaCO ₃ : 200 0,98 /1d, CaCO ₃ : 50 1,7 /1d, CaCO ₃ : 100 3,1 /1d, CaCO ₃ : 200 <i>vesieläimille:</i> 96-h LC ₅₀ : >0,0153 Cr(VI) 96-h LC ₅₀ : >2,221 Cr(III)	0,1 (kaikkia maat)

Haitta-aine jatkuu...	Makea vesi		Makea vesi	Maatalouden kasteluvesi
Kupari, mg/l	CaCO ₃ -pit. (0–60) (60–120) (120–180) (> 180)	vrt. 0,002 0,002 0,004 0,006	<i>ylityskerta / 3 vuotta</i> : 0,0065 /4d, CaCO ₃ : 50 0,012 /4d, CaCO ₃ : 100 0,021/4d, CaCO ₃ : 200 0,0092 /1d, CaCO ₃ : 50 0,018 /1d, CaCO ₃ : 100 0,034 /1d, CaCO ₃ : 200	0,2 (kaikki maat) 5,0 (ei happamat maat)
Lyijy, mg/l	CaCO ₃ -pit. (0–60) (60–120) (120–180) (> 180)	vrt. 0,001 0,002 0,004 0,007	<i>ylityskerta / 3 vuotta</i> : 0,0013 /4d, CaCO ₃ : 50 0,0032 /4d, CaCO ₃ : 100 0,0077/4d, CaCO ₃ : 200 0,034 /1d, CaCO ₃ : 50 0,082 /1d, CaCO ₃ : 100 0,2 /1d, CaCO ₃ : 200	0,2 (kaikki maat) 2,0 (ei happamat maat)
Molybdeeni, mg/l	–			0,1–0,05 (kaikki maat) 0,05 (ei happamat maat)
Nikkeli, mg/l	CaCO ₃ -pit. (0–60) (60–120) (120–180) (> 180)	vrt. 0,025 0,065 0,110 0,150	0,056 /24h, CaCO ₃ : 50 0,096 /24h, CaCO ₃ : 100 0,160 /24h, CaCO ₃ : 200 1,1 /aina, CaCO ₃ : 50 1,8 /aina, CaCO ₃ : 100 3,1 /aina, CaCO ₃ : 200	0,2 (kaikki maat) 2,0 (ei happamat maat)
Seleeni, mg/l	0,001		0,035 /24 h 0,26 /aina	0,02–0,05 (kaikki maat)
Sinkki, mg/l	0,03		0,047 /24 h 0,18 /aina, CaCO ₃ : 50 0,32 /aina, CaCO ₃ : 100 0,57 /aina, CaCO ₃ : 200 96-h LC ₅₀ : 0,09–7,2 (kalat) 48-h LC ₅₀ : 0,04 (selkärangaton)	1,0 (pH<6,5) 5,0 (pH<6,5)
Sulfaatti, mg/l	–			
Vanadiini, mg/l	–			0,1 (kaikki maat) 1,0 (ei happamat maat)

¹CCME 1994. Canadian Water Quality Guidelines

Muita julkaistuja ohjearvoja:

Haitta-aine	Juomavesi Kanada ¹	Pohjavesi Tanska ² (saastuneen maan lähellä)	Karjan juomavesi Kanada ¹	Talousvesi Suomi ³	TDI Hollanti ⁴ (mg/kg d)
Arseeni, mg/l	0,05	0,008	0,5 5,0 (ei ruokalisäystä)	0,01	0,0021
Kadmium, mg/l	0,005	0,0005	0,02	0,005	0,001
Kloridi, mg/l	250	–	–	100 (teknisesteettinen)	
Kromi, mg/l	0,05	0,025 (kok.Cr) 0,001 (CrVI)	1,0	0,05	0,005 (Cr III) 0,0000007 (Cr VI)
Kupari, mg/l	1,0	0,1	1,0 (nautaeläimet) 5,0 (siat ja siipikarja) 0,5 (lampaat)	1,0 (teknisesteettinen)	0,14
Lyijy, mg/l	0,05	0,001	0,1	0,01	0,0036
Molybdeeni, mg/l	–	0,020	0,5	0,07	0,01
Nikkeli, mg/l	–	–	1,0	0,02	0,05
Seleeni, mg/l	0,01	–	0,05	0,01	–
Sinkki, mg/l	5,0	0,1	50	3,0 (teknisesteettinen)	1,0
Sulfaatti, mg/l	500	–	1000	150 (teknisesteettinen)	–
Vanadiini, mg/l	–	–	0,1	–	–

¹ (CCME 1994. Canadian Water Quality Guidelines),

² (Miljöstyrelse 1997),

³ (STM, Suomenkuntaliitto, Vesi-ja viemärlaitosyhdistys 1994),

⁴ (van der Berg 1994 RIVM -report 725201011)

Haitalliseksi tunnetut pitoisuudet (TTL, HTP-arvot 1998):

Haitta-aine	8 h (mg/m ³)	15 min (mg/m ³)	Huomautus
Arseeni ja epäorg. yhdisteet	0,01	–	
Kadmium ja yhdisteet	0,02	–	iho
Kloridi	–	–	
Kromi	0,5	–	
Kromi(VI) ja yhdisteet	0,05	–	
Kromi(II/III) ja yhdisteet	0,5	–	
Kupari ja yhdisteet	1	–	
Kuparihuurut	0,1	–	
Kuparipöly	0,1	–	
Lyijy ja epäorg. yhdisteet	–	–	Pitkäaikainen altistus: suurin sallittu pit. 0,1 mg/m ³ (liite 3)
Lyijytetrametyyli/-etyyli	0,075	0,23	iho
Molybdeeni ja liukoiset yhdisteet	5	–	
Nikkeli, metalli	1	–	
Nikkelin yhdisteet	0,1	–	
Seleenin ja yhdisteet	0,1	0,3	
Seleenivety	–	0,01	
Sinkkikloridi, huuru	1	–	
Sinkkioksidi, huuru	5	–	
Sinkkisteariitti	10	–	
Sulfaatti	–	–	
Vanadiinipentoksidi, huuru	0,05	–	
Vanadiinipentoksidi, pöly	0,5	–	

Sivutuotteissa tyypillisesti esiintyvien aineiden käyttäytyminen ja vaikutukset

Aineiden kulkeutumiseen ja käyttäytymiseen ympäristössä vaikuttavat useat eri luonnossa tapahtuvat kemialliset ja fysikaaliset prosessit. Tällaisia prosesseja ovat kompleksinmuodostus, hydrolyysit, ioninvaihto, mikrobiologinen hajoaminen, hapetus- ja pelkistysreaktiot, fotolyysi ja -transformaatio, saostumisreaktiot, liukeneminen, sorptio sekä haihtuminen (CCME 1994). Prosessien tuloksena aineiden saatavuus, myrkyllisyys, pysyvyys ja kulkeutuminen saattavat huomattavasti muuttua. Lisäksi vallitsevat olosuhteet vaikuttavat prosessien nopeuteen ja voimakkuuteen ja sitä kautta eri aineiden esiintymismuotoon ja ekotoksikologisiin vaikutuksiin.

Eliöiden herkkyys haitta-aineille vaihtelee huomattavasti ja siihen vaikuttavat useiden lajikohtaisten tekijöiden lisäksi ulkoiset olosuhteet. Lajikohtaisiin tekijöihin kuuluvat metaboliatapa ja -nopeus, jotka säätelevät esimerkiksi ruokavalion kautta tulevien aineiden myrkyllisyyttä fysiologisille ja biokemiallisille toiminnoille. Lisäksi eliöiden herkkyttä säätelee eliöiden ikä, fysikaalinen aktiivisuus, sukupuoli jne. Yleensä haitallisten aineiden vaikutukset voivat olla välittömiä tai pitkäaikaisesta altistumisesta johtuvia, jolloin vaikutuksen voimakkuuteen ja nopeuteen vaikuttavat eliöiden lajikohtaisten ominaisuuksien lisäksi haitta-aineen ominaisuudet ja eliön biotransformaatiokyky. (CCME 1994)

Sivutuotteissa tyypillisesti esiintyvien aineiden käyttäytyminen ja vaikutukset esitetään seuraavilla sivuilla.

Arseeni

Vaikutukset ihmiseen

Arseeni on myrkyllinen alkuaine, jonka myrkyllisyyteen ihmiselle vaikuttavat kemiallinen muoto, nautittu ravinto, altistuksen kesto, henkilön ikä ja sukupuoli. Arseniitti on arseenin myrkyllisin muoto. Arseenin biologinen puoliintumisaika ihmisen elimistössä on 10–48 h ja se erittyy pääasiallisesti virtsaan. Akuutti, tappava arseenimyrkytys on todettu annoksilla 40–180 mg. Pitkäaikaisen arseenimyrkytyksen oireita ovat heikkouden tunne raajoissa, ruokahaluttomuus ja pahoinvointi. Pitkäaikainen altistus päiväannoksilla 2–5 mg on aiheuttanut myrkytysoireita. Epäorgaanisen arseenin siedettäväksi viikkosaanniksi on esitetty 0,015 mg/paino-kg. (Lääkintöhallitus 1990)

Vaikutukset karjaan

Arseenia esiintyy luontaisesti pieniä määriä karjan rehussa. Orgaanisia arseeniyhdisteitä käytetään rehuissa myös lisäaineina nopeuttamaan sikojen ja siipikarjan kasvua. Rehuissa epäorgaanisia arseeniyhdisteitä ei tulisi olla yli 50 mg/kg ja vastaavasti orgaanisia saisi olla enintään 100 mg/kg. Kolmearvoisen arseenin suolat, arseniitit, ovat karjalle myrkyllisempiä kuin viisiarvoisen arsenaatit. Yksittäisenä kuolettavana annoksena eläimille pidetään: 10–50 mg/kg lyijyarsenaatille ja 35–100 mg/kg kalsiumarsenaatille. (8CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset vedessä

Luonnonvesissä arseenin epäorgaaniset yhdisteet ovat vallitsevia. Arseeni esiintyy vedessä hapetusluvulla –III, 0, III ja V, joista tärkeimmät ovat As(III) ja As(V). Hapettavissa olosuhteissa arseenin esiintyy pysyvänä viidenarvoisena arsenaattina, AsO_4^{3-} , mutta vähähappisissa pintavesissä arseeni saattaa esiintyä myös arseniittina, AsO_3^{3-} . Esiintymismuotoon vaikuttavat vallitsevat redox-, Eh- ja pH-olosuhteet. Makeissa vesissä arseeni on yleensä vesiliukoinen ja saattaa esiintyä myös keraaostuneena hydratoituneisiin rauta- ja alumiinioksidiin tai kelatoituneena orgaanisen aineksen kanssa. Kolmenarvoinen arseeni sitoutuu helposti rikkiin ja muiden metallien sulfideihin. Sen sijaan viidenarvoinen arseeni sitoutuu hydratoituneisiin rauta- ja alumiinioksidiin sekä saveen. Sekä As(III) että As(V) muodostavat hiilen kanssa pysyviä orgaanisia arseeniyhdisteitä, joista osa, esimerkiksi biologisen metylaation tuloksena syntyvät metyyliarsiinit, ovat erittäin myrkyllisiä. (CCME 1994)

Veden lämpötilan nousu yleensä lisää arseenin myrkyllisyyttä. Sen sijaan veden kovuudella ei ole havaittu olevan vaikutusta arseenin myrkyllisyyteen. Arseeni ei juurikaan kerääntynyt kaloihin, mutta pieniä määriä arseenia saattaa rikastua alempiin vesieliöihin. Vesieliöillä kolme- ja viisiarvoisen arseenin myrkyllisyydellä ei ole havaittu eroja. Sen sijaan vesikasveille viisiarvoinen arseeni on huomattavasti haitallisempi kuin kolmearvoinen. Yleisesti selkärangattomat vesieläimet ovat arseenille herkempiä kuin kalat siten, että selkärangattomille äkillisiä myrkytysoireita aiheuttava pitoisuus on samaa luokkaa kuin kaloille pitkäaikaista myrkyllisyyttä aiheuttava pitoisuus. Äkillisiä myrkytysoireita selkärangattomilla esiintyy, kun veden As(III)- ja As(V)-pitoisuus on yli 0,8 mg/l. Kaloilla äkillisiä myrkytysoireita on havaittu As(III)-pitoisuuksilla yli 13 mg/l ja As(V)-pitoisuudella 10,8 mg/l. Kasveilla myrkytysoireita esiintyy, kun veden arseenipitoisuus ylittää 0,048 mg/l. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset maaperässä

Maaperän keskimääräinen arseenipitoisuus on tavallisesti alle 15 mg/kg. Liuenneen arseenin myrkyllisyys kasveille vähenee yleensä maaperässä, sillä arseeni sitoutuu voimakkaasti saveen ja reagoi fosforin kanssa muodostaen vähemmän myrkyllisiä yhdisteitä. Arseeni saattaa kerääntyä mukulakasveihin, kuten perunaan. Toisaalta kasvien kasvu kuitenkin yleensä heikkenee, ennen kuin esimerkiksi ihmisille haitalliset pitoisuudet ylittyvät. Kasveilla arseenin sietokyky vaihtelee lajeittain siten, että kasvun hidastumista ja myrkytysoireiden esiintymistä on havaittu ravinneliuosten arseenipitoisuuksilla 0,5–10 mg/l. (CCME 1994)

Kadmium

Vaikutukset ihmiseen

Kadmium on elimistöön kertyvä myrkyllinen raskasmetalli, joka ei ole välttämätön ihmiselle. Kadmium rikastuu munuaisiin ja maksaan. Lisäksi sen biologinen puoliintumisaika ihmisen elimistössä on pitkä, 13–38 vuotta. Kadmiumin on myös todettu aiheuttaneen suolisto- ja hengitystieoireita. Pitkäaikaisaltistuksen vaikutukset kohdistuvat munuaisiin, keuhkoihin ja luustoon. Lisäksi on epäiltyä kadmiumin karsinogeenisuudesta, teratogeenisuudesta ja verenpainetta kohottavasta vaikutuksesta. Kadmiumin siedettäväksi viikkosaanniksi on esitetty 0,007 mg/paino-kg. (Lääkintöhallitus 1990)

Vaikutukset karjaan

Kadmiumilla on nisäkkäisiin myrkyllisiä, teratogeenisiä sekä lisäksi myös mahdollisesti mutageenisia ja karsinogeenisiä vaikutuksia. Annoksilla 1–160 mg/paino kg kadmium aiheuttaa eläimille anemiaa ja keskenmenoja, hidastaa kasvua sekä vähentää vastustuskykyä. Kadmiumin myrkyllisyys kasvaa, jos ravinto ei sisällä riittävästi kalsiumia. Kadmium kerääntyy pääasiassa eläinten maksaan ja munuaisiin. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset vedessä

Pintavesissä kadmiumia on keskimäärin alle 1 µg/l. Kadmium esiintyy luonnonvesissä yleensä kahdenarvoisena ionina tai kloridiin ja karbonaattiin sitoutuneena. Toisaalta kadmiumin kulkeutuminen ja vallitseva muoto kuitenkin määräytyvät sen spesiaation perusteella, mihin vaikuttavat oleellisesti veden pH ja kovuus sekä mahdollinen kelatoituvien yhdisteiden esiintyminen. Kahdenarvoisen kadmiumin liukoisuus kuitenkin vähenee pH:n noustessa arvoon yli 9, jolloin kadmiumhydroksidin muodostuminen alkaa. Kadmium sitoutuu suhteellisen helposti hydratoituneisiin oksideihin ja joihinkin orgaanisiin yhdisteisiin. Lisäksi kadmiumia poistuu vedestä kationinvaihtoreaktioiden kautta. (CCME 1994)

Kadmiumia kerääntyy runsaasti lähinnä vesikasveihin, mutta kadmiumin kerääntymistä on havaittu myös kalojen kudoksissa ja elimissä. Eläinplankton on kadmiumille herkempi kuin esimerkiksi vesihyönteiset. Äkillisiä myrkytysoireita eri eläimille on havaittu, kun kadmiumpitoisuus ylittää 0,001 mg/l. Pitkäaikaismyrkyllisyyden aiheuttamia oireita selkärangattomilla vesieliöillä ja kaloilla esiintyy lajista riippuen kadmiumpitoisuuksilla 0,00015–0,156 mg/l. Vesikasveilla haittoja esiintyy jo pitoisuustasolla 0,002 mg/l. Kadmiumin myrkyllisyyteen vaikuttaa veden kovuuden lisäksi pH, veden lämpötila sekä orgaanisten yhdisteiden, seleenin ja metalliseosten esiintyminen. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset maaperässä

Maaperän kadmiumpitoisuus on suhteellisen alhainen, esimerkiksi kanadalaisessa maaperässä on kadmiumia alle 0,3 mg/kg. Vaikka kasvit eivät tarvitse metaboliassaan kadmiumia, ne keräävät sitä helposti. Maaperän happamuus nopeuttaa kadmiumin kerääntymistä kasveihin. Kasveilla, esimerkiksi soijapavuilla myrkytysoireita alkaa esiintyä, kun maaperän kadmiumpitoisuus ylittää 1mg/kg. Kasvien kasvun on lajista riippuen havaittu hidastuvan ravinne-
liuosten kadmiumpitoisuuksilla 0,1–1 mg/l. (CCME 1994)

Kloridi

Vaikutukset ihmiseen

Kloridien päivittäisen saannin ravinnosta arvioidaan olevan 6000–12000 mg riippuen ruokasuolan käyttömäärästä. Juomavedestä saatava määrä on keskimäärin 100 mg. Aikuisen ihmisen päivittäinen kloridin tarve on 9 mg/paino kg ja lasten 45 mg/paino kg (WHO 1984). Klorideilla ei tiedetä olevan haitallisia terveysvaikutuksia, mutta veteen ne aiheuttavat makua ja korroosiovaikutuksia jo pitoisuuksilla 200–300 mg/l. (Lääkintöhallitus 1990)

Vaikutukset karjaan

Kuten ihmisille kloridi on eläimille välttämätön aine. Se osallistuu eläinten aineenvaihduntaan ja esimerkiksi ulkoisten nesteiden osmoottisen paineen säätelyyn. Klorideilla ei tiedetä olevan haitallisia terveysvaikutuksia. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset vedessä

Kloridi-ioni on yleisin vedessä esiintyvä komponentti (CCME 1994). Makeissa pintavesissä klorideja on yleensä alle 10 mg/l (Lääkintöhallitus 1990). Pinta- ja pohjavesien kloridipitoisuuksiin vaikuttaa lähinnä se, miten valuma-alueet ovat kehittyneet jääkauden jälkeisenä aikana. Esimerkiksi Suomessa rannikon valuma-alueilla on runsaasti hienorakenteisia pohjasedimenttejä, joiden sisältämiä jäännössuoloja huuhtoutuu edelleen pohja- ja pintavesiin. Sen sijaan hiekka- ja moreenikerrostumissa jäännössuoloja ei enää esiinny. Lisäksi eri savityypeillä kloridipitoisuus saattaa vaihdella huomattavastikin (Lahermo et al. 1996).

Käyttäytyminen ja vaikutukset maaperässä

Vaikka kloridi yleisesti on välttämätön kasvien kasvulle, sen myrkyllisyys ja kasvien sietokyky vaihtelee lajista riippuen huomattavasti. Useat puumaiset kasvit ovat herkkiä pienillekin kloridipitoisuuksille. Kloridi voi vaurioittaa kasveja kahdella eri tavalla: kloridit kulkeutuvat juurien kautta ja kerääntyvät lehtiin kautta aiheuttaen lehtien palamista, viherkatoa ja varpuuntumista tai kloridipitoinen vesi imeytyy suoraan lehtien kautta. (CCME 1994)

Kromi

Vaikutukset ihmiseen

Kromin on katsottu olevan välttämätön glukoosi- ja rasva-aineenvaihdunnalle sekä eräiden aminohappojen hyväksikäytölle. Kolmearvoinen kromi on välttämätön hivenaine ihmiselle. Kuusiarvoinen on sen sijaan toksinen. Kromiannos 10 mg/paino kg kuusiarvoista kromia aiheuttaa maksa- ja munuaisvaurioita johtaen kuolemaan. Alhaisemmat pitoisuudet ärsyttävät ruuansulatuskanavan limakalvoja. Suurten pitoisuuksien on myös todettu, esimerkiksi työympäristössä, olevan yhteydessä ruoansulatus- ja hengityselinten syöpään. Sen sijaan muista kuin työperäisestä kromialtistuksesta ei ole osoitettu aiheutuneen terveydellistä haittaa ihmiselle. (Lääkintöhallitus 1990)

Vaikutukset karjaan

Kromi esiintyy luonnossa yleensä kolmenarvoisena, Cr(III) tai erittäin myrkyllisenä kuudenarvoisena, Cr(VI) muotona. Cr(III) sitoutuu ruoan sisältämiin kuituihin tai saostuu liukenemattomassa muodossa ruoansulatuksessa. Eläinten ruokavalion ei tulisi sisältää kuudenarvoista kromia oksidina yli 3 000 mg/kg eikä kloridina yli 1 000 mg/kg. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset vedessä

Vedessä kromi esiintyy yleensä hapetusluvulla +III ja +VI. Kolmearvoinen kromi esiintyy vesiliuoksissa harvoin vapaana ionina, sillä se sitoutuu helposti negatiivisesti varautuneisiin epäorgaanisiin ja orgaanisiin yhdisteisiin. Lisäksi neutraaleissa olosuhteissa kolmearvoinen kromi muodostaa kolloidisia hydroksisia oksideja. Liuoksessa yleensä oksoanionina esiintyvä kuusiarvoinen kromi on suhteellisen liukeneva. Se ei juurikaan sitoudu maaperään tai kiinteään ainekseen, joten sen liikkuvuus on huomattavasti suurempi kuin kolmearvoisen kromin. Vähän orgaanista ainesta sisältävissä vesissä tai hapellisissa olosuhteissa kuusiarvoinen kromi on erittäin stabiili. Sen sijaan anaerobisissa olosuhteissa se pelkistyy hydrolysoituen kolmenarvoiseksi hydratoituneeksi kromioksidiksi. (CCME 1994)

Veden kovuus vaikuttaa kromin myrkyllisyyteen huomattavasti. Kolmearvoinen kromi on pehmeässä vedessä myrkyllisempi kuin kovassa vedessä. Kuusiarvoisen kromin myrkyllisyyden on havaittu kasvavan, kun veden kovuus pienenee ja pH laskee. Kasviplankton on kromille herkempi kuin esimerkiksi kalat ja selkärangattomat vesieläimet. Vesikasveilla kuusiarvoinen kromi on huomattavasti myrkyllisempi kuin kolmearvoinen kromi, ja myrkytysoireita alkaa esiintyä kun kuusiarvoisen kromipitoisuus ylittää 0,002 mg/l. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset maaperässä

Pieninä pitoisuuksina kromi edistää kasvien kasvua, minkä vuoksi useat lannoitteet sisältävät kromia. Myrkytysoireita alkaa kuitenkin lajikohtaisesti esiintyä kuudenarvoisella kromilla pitoisuustasoilla 5–500 mg/kg ja kolmenarvoisella 50–5000 mg/kg. Eri kasvilajien kasvun on havaittu hidastuvan ravinneliuosten kromipitoisuuksilla 1–10 mg/l. Liuoksesta kasvit keräävät yhtä tehokkaasti sekä kolmen- että kuudenarvoista kromia. Sen sijaan maaperässä kasvit keräävät liikkuvaa kuudenarvoista kromia tehokkaammin, kun taas kolmenarvoinen kromi sitoutuu maaperään tai kompleksoituu. Kromin kerääntyvyyteen kasveihin vaikuttaa maalaji ja kosteuspitoisuus ja suurin osa kromista sitoutuu kasvien juuriin. (CCME 1994)

Kupari

Vaikutukset ihmiseen

Kupari on välttämätön hivenaine, jonka keskimääräiseksi saanniksi ravinnosta arvioidaan 2,7 mg/d. Veden ja ravinnon mukana saadun kuparin myrkyllisyydestä ihmiselle ei ole yksiselitteistä näyttöä, mutta eräitä yksittäistapauksia on kuvattu. Kupari aiheuttaa veteen karvasta makua ja kuparipitoinen vesi saattaa muuttaa hiukset vihertäviksi. (Lääkintöhallitus 1990)

Vaikutukset karjaan

Kupari on välttämätön eläinten terveydelle ja sen puute lisää eläinten sairastuvuutta ja kuolevuutta. Useimmille eläimille turvallisenä rehun kuparipitoisuutena pidetään alle 15 mg/kg. Lampaat ovat kuitenkin kuparille muita eläimiä herkempiä. Lampailla myrkytysoireita esiintyy jo kuparipitoisuuksilla 45 mg/kg, kun taas sioilla ja siipikarjalla oireita on havaittu pitoisuustasolla 250 mg/kg. Kupari kerääntyy pääasiassa eläinten maksaan (noin 70 %). Ravinnon kuparin ja molybdeenin pitoisuuksien suhde on eläinten terveyden kannalta tärkeä ja sen tulisi olla 2:1. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset vedessä

Pintavesien kuparipitoisuus on yleensä reilusti alle 0,02 mg/l ja luonnonolosuhteissa suurin osa kuparista esiintyy karbonaattikomplekseihin sitoutuneena. Kuparin käyttäytymiseen vedessä vaikuttaa merkittävästi veden pH ja vedessä mahdollisesti esiintyvät orgaaniset tai epäorgaaniset ligandit. Yleensä kupari on liukoisempi happamissa vesissä ja saostuu hydroksidina pH-arvon ylityksessä 6,5. Kaksiarvoisen kuparin yhdisteet ovat tavallisesti veteen liukoisia. Emäksisissä vesissä ylimääräinen kupari saostuu tai muodostaa kolloidisia suspensioita karbonaattien, hydroksidien, oksidien ja sulfidien kanssa. Kupari sitoutuu voimakkaasti hydratoituneisiin rauta- ja mangaanioksideihin, saviin, karbonaattimineraaleihin ja orgaaniseen ainekseen. (CCME 1994)

Kuparin myrkyllisyys vedessä kasvaa, kun veden kovuus ja liuenteen hapen pitoisuus pienenee. Sen sijaan veden emäksisyys sekä kelatoituvien yhdisteiden, humus- ja aminohappojen esiintyminen vähentää kuparin myrkyllisyyttä. Kuparia kertyy suuressa määrin leviin, mutta pienissä määrin rikastumista tapahtuu myös vesihyönteisiin. Äkillisiä myrkytysoireita eri lajeille on havaittu, kun kromipitoisuus ylittää 0,0065 mg/l. Metalliseoksissa kuparin on kuitenkin havaittu olevan myrkyllisempi kuin yksinään esiintyessään. Pitkäaikaismyrkyllisyyden aiheuttamia oireita selkärangattomilla vesieläimillä ja kaloilla esiintyy lajista riippuen kuparipitoisuuksilla 0,0039–0,060 mg/l. Kasviplanktonin sietokyky kuparille on yleisesti verrattavissa kalojen sietokykyyn. Kasvien kasvu hidastuu lajikohtaisesti kuparipitoisuuksilla 0,001–8 mg/l. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset maaperässä

Maaperän kuparipitoisuudet ovat keskimäärin 20–50 mg/kg. Kupari on kasveille ja niiden entsyymitoiminnalle välttämätön alkuaine. Kasvien normaali kasvu edellyttää maaperän kuparipitoisuudeksi vähintään 6 mg/kg. Maaperä sisältäessä paljon mangaania, sinkkiä tai fosfaatteja tulee kuparipitoisuuden kuitenkin olla huomattavasti korkeampi. Herkimmissä kasveissa myrkytysoireita esiintyy jo kuparipitoisuuksilla 25–50 mg/kg, mutta tavallisesti myrkytysoireita alkaa ilmetä pitoisuustasoilla 140–500 mg/kg. Ravinneliuksilla myrkytysoireita on havaittu, kun kuparipitoisuudet ovat välillä 0,1–17,7 mg/l. (CCME 1994)

Lyijy**Vaikutukset ihmiseen**

Talousveden raakavesinä käytettävien pintavesien lyijypitoisuus on yleensä alle 0,0005 mg/l ja pohjavesien alle 0,002 mg/l. Lyijy on elimistöön kertyvä myrkyllinen raskasmetalli, joka voi aiheuttaa monenlaisia haittavaikutuksia mm. hermostoon ja luustoon. Lyijyn ei tiedetä olevan välttämätön hivenaine. Yli 70 % ihmisen lyijyaltistuksesta tulee ruoasta ja suomalaisen keskimääräiseksi päiväsaanniksi onkin arvioitu 0,066 mg. Juomaveden osuus kokonaissaannista on alle 10 %. Lapset, raskaana olevat naiset ja sikiöt ovat herkimpiä lyijyn aiheuttamille haitoille, minkä vuoksi lyijyn suurimmaksi hyväksyttäväksi viikkosaanniksi on määritetty aikuiselle 0,05 mg/paino kg ja lapsille 0,025 mg/paino kg. (Lääkintöhallitus 1990)

Vaikutukset karjaan

Lyijy on myrkyllinen aine, joka kerääntyy huomattavissa määrin luustoon. Nautaeläimissä myrkytysoireita alkaa esiintyä lyijypitoisuudella 6–7 mg/kg/d. Hevoset ovat lyijylle erittäin herkkiä ja pitkäaikaismyrkytyksen oireita niillä ilmenee veden lyijypitoisuudella 0,5–1,0 mg/l ja ruohon lyijypitoisuudella 5–20 mg/kuivapaino kg. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset vedessä

Liuenneen lyijyn määrä makeissa vesissä on yleensä vähäinen, välillä 0,001–0,01 mg/l, sillä lyijysulfidit, -sulfaatit, -oksidit, -karbonaatit ja -hydroksidit ovat veteen suhteellisen niukkaliukoisia. Vedessä lyijy saattaa esiintyä sitoutuneena orgaanisiin ligandeihin tai kiinteään aineeseen. Luonnonolosuhteissa lyijyn pysyvin hapetusluku on +II. Lyijyn kemialliseen muotoon vedessä vaikuttaa vallitseva pH, liuenneen hapen määrä ja esiintyvät epäorgaaniset ja orgaaniset yhdisteet. Lyijy saostuu hydroksidina ja adsorboituu savisuspensioihin pH-alueella 5–6, mutta happamissa olosuhteissa saostuminen estyy pysyvien liukoisten kationiyhdisteiden muodostumisen vuoksi. (CCME 1994)

Lyijyn äkillinen ja pitkäaikainen myrkyllisyys vedessä kasvaa kun veden kovuus pienenee. Lyijyn on havaittu kerääntyvän lähinnä juurellisiin vesikasveihin. Pitkäaikaismyrkyllisyyden aiheuttamia oireita selkärangattomilla vesieliöillä ja kaloilla esiintyy lajista riippuen lyijypitoisuuksilla 0,012–0,019 mg/l. Leville lyijyn ei oleteta olevan kovin myrkyllinen, mutta erilaisia haitallisia vaikutuksia on havaittu pitoisuustasoilla 0,5–64 mg/l. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset maaperässä

Lyijyä ei yleisesti pidetä kasveille kovin myrkyllisenä. Kasvien keräämän lyijyn määrään vaikuttavat maaperän pH ja orgaanisen aineksen pitoisuus. Lyijy sitoutuu suhteellisen helposti maaperään, minkä vuoksi sitä ei keräännä kasveihin kovin suuria määriä juurien kautta. Kasvien juurissa lyijypitoisuudet ovat kuitenkin yleensä korkeampia kuin maanpäällisissä osissa, mikä osoittaa, että lyijyn siirtyminen kasveissa on suhteellisen hidasta. Toisaalta on kuitenkin havaittu kasveihin sitoutuneen ihmisille ja karjalle haitallisia määriä lyijyä. (CCME 1994)

Molybdeeni

Vaikutukset ihmiseen

Molybdeeni toimii ihmisen entsyymi- ja hapetus-pelkistystoimintaa aktivoivana hivenaineena. Sen sijaan ylimääräinen molybdeeni inhiboi esimerkiksi flavoproteiiniensyymien ja eräiden biologisten reaktioiden kulkua ja vaikuttaa kalsiumfosforimetaboliaan aiheuttaen luukatoa ja nivelten epämuodostumia. Ihmisen molybdeenitarve on 0,1–0,3 mg/vrk. Liukoiset kuudenarvoiset molybdeeniyhdisteet, joista myrkyllisin on molybdeenitrioksidi, imeytyvät elimistöön helposti ruoansulatuskanavasta. Suurin osa molybdeenistä erittyy virtsaan. (Laveskog *et al.* 1976)

Vaikutukset karjaan

Molybdeenin oletetaan olevan eläimille välttämätön alkuaine ja sen myrkyllisyyteen vaikuttaa huomattavasti kuparin ja epäorgaanisen sulfaatin saanti. Molybdeenin on havaittu pitoisuustasolla 25,6 mg/kg aiheuttavan sille herkissä nautaeläimissä ripulia, painon laskua, anemiaa ja lisääntynyttä kuolleisuutta. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset vedessä

Luonnonvesissä molybdeeni esiintyy hapetusluvulla +IV molybdeenisulfidina ja hapetusluvulla +VI molybdaattianionina (MoO_4^{2-}). Molybdeenisulfidi liukenee heikosti veteen ja hapettuu liukoiseksi ja pysyväksi molybdaatiksi. Molybdaatti sitoutuu ja kersaostuu herkästi hydratoituneisiin rauta- ja alumiinihydroksideihin. Sorption vaikutus vähenee pH-arvoilla yli 5. Redox-potentiaalin lasku lisää molybdeenin liukoisuutta. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset maaperässä

Kasvit sietävät molybdeeniä ilman vaikutuksia useita satoja mg/kg. Kasveihin kerääntynyt molybdeeni on kuitenkin haitallinen karjalle, sillä esimerkiksi märehitjöillä lisääntynyt molybdeenin saanti aiheuttaa kuparinpuutosta. Emäksisessä maassa molybdeenin kerääntyminen kasveihin nopeutuu anioninvaihtoreaktioiden vuoksi. Sen sijaan happamassa maassa molybdeeni reagoi eikä siten ole kasvien käytettävissä. Tällöin maan kalkitus kuitenkin vapauttaa molybdeenin kasvien käyttöön. (CCME 1994)

Nikkeli

Vaikutukset ihmiseen

Nikkeli on välttämätön hivenaine. Sen imeytyminen ruoansulatuskanavasta on niukkaa, joten suhteellisen suurten nikkeli-pitoisuuksienkaan, esimerkiksi juomavedessä 5 mg/l, ei ole todettu aiheuttaneen haittavaikutuksia. Jotkut nikkeliyhdisteet ovat kuitenkin osoittautuneet koe-eläimillä karsinogeenisiksi. Lisäksi nikkeli aiheuttaa kontakti-allergiaa, jonka yhteyttä ruoan välityksellä saatavaan nikkeliin ei vielä tunneta. (Lääkintöhallitus 1990)

Vaikutukset karjaan

Nikkeli on välttämätön eläinten terveydelle ja sen puute aiheuttaa eläimissä vahingollisia fysiologisia muutoksia. Eläinten kasvu alkaa kuitenkin hidastua, kun nikkeli-pitoisuus ylittää 250 mg/kg. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset vedessä

Nikkelin liikkuvuus vedessä on melko suuri. Se esiintyy vedessä suhteellisen liukenevina suoloina sitoutuneena orgaaniseen tai suspendoituneeseen kiinteään ainekseen. Anaerobisissa olosuhteissa nikkeli muodostaa rikin kanssa liukenemattomia sulfideja. Sen sijaan hapellisessa ympäristössä, pH-arvoilla alle 9 nikkeli reagoi hydroksidin, karbonaatin, sulfaatin ja orgaanisten ligandien kanssa. Yleensä nikkeli sitoutuu pH-tasolla yli 6 rauta- ja mangaani-oksidiin, jolloin sen liukenevien vesikompleksien pitoisuus laskee. (CCME 1994)

Nikkelin myrkyllisyys vedessä lisääntyy veden kovuuden ja pH laskiessa. Nikkelin biokerääntyvyys ei vesiympäristössä ole kovin merkittävä. Nikkelipitoisuudet laskevat järjestyksessä: kasvit > selkärangattomat > pedot. Äkillisiä myrkytysoireita aiheuttavat nikkeli-pitoisuudet vaihtelevat lajikohtaisesti selkärangattomilla vesieliöille välillä 0,51–34 mg/l ja kaloilla välillä 2,5–36 mg/l. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset maaperässä

Pieninä määrinä nikkelin on havaittu parantavan kasvien kasvua, mutta kasvu hidastuu tietyillä lajeilla jo, kun maaperän nikkeli-pitoisuus on 50 mg/kg. Maaperän happamuus nopeuttaa nikkelin kerääntymistä kasveihin. (CCME 1994)

Seleeni

Vaikutukset ihmiseen

Seleeniä pidetään ihmiselle välttämättömänä hivenaineena. Sen päivittäinen saanti esimerkiksi suomalaisesta ravinnosta on noin 0,110 mg, jonka katsotaan olevan riittävällä tasolla. Seleeni on suurina annoksina myrkyllinen aine, joka saattaa aiheuttaa muun muassa maksan ja muiden sisäelinten vaurioita. Lisäksi viljelykasveihin kerääntynyt seleeni voi aiheuttaa ihmisille äkillisiä myrkytyksiä. (Lääkintöhallitus 1990)

Vaikutukset karjaan

Seleeni on eläimille välttämätön hivenaine. Karjan ravinnon tulisikin sisältää lajista riippuen seleeniä vähintään 0,06–0,2 mg/kg. Toisaalta ravinnon välityksellä saatavan seleenin myrkyllinen pitoisuus on jo tasolla 5 mg/kg. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset vedessä

Seleeni käyttäytyy hyvin samankaltaisesti kuin rikki. Seleeni esiintyy luonnossa hapetusluvulla: 0, –II (selenidinä), +IV (seleniittinä) ja +VI (selenaattina). Epäorgaaniset ja orgaaniset selenidit ovat niukkaliukoisia tai hajoavat nopeasti ja muodostavat hapellisissa olosuhteissa veteen liukenematonta vapaata seleeniä. Vapaata seleeniä pidetään inerttinä ja se toimiikin seleenin pääasiallisena luonnollisena nieluna. Liukoinen seleeni esiintyy yleensä seleniitteinä tai selenaatteina. Useimmat seleniitit ovat niukkaliukoisempia kuin vastaavat selenaatit. Seleniitit sitoutuvat helposti rauta- ja alumiinioksidiin muodostaen pysyviä komplekseja. Liukoiset selenaatit ovat pysyvämpiä emäksisissä ja hapettavissa olosuhteissa. Seleeni myös organismien toiminnan tuloksena metyloituu suhteellisen helposti. (CCME 1994)

Veden lämpötila vaikuttaa huomattavasti seleenin äkilliseen myrkyllisyyteen. Seleniitin ja selenaatin myrkyllisyydessä vedessä ei ole suuria eroja, vaikkakin seleniitin on oletettu olevan hieman selenaattia myrkyllisempi. Sen sijaan seleenin järvisedimenteissä tapahtuvan biologisen metyloitumisen seurauksena muodostuva selenometioniini on noin kymmenen kertaa myrkyllisempi kuin seleenin epäorgaaniset muodot. Seleniitin oletetaan kuitenkin lisäävän altistusajan kasvaessa sekä kalojen että selkärangattomien vesieläinten kuolleisuutta. Yleisesti selkärangattomat vesieläimet ovat seleeniitille herkempiä kuin kalat. Äkillisiä myrkytysoireita alkaa ilmetä vesiorganismeilla seleeniittipitoisuuksilla yli 0,34 mg/l ja vastaavasti kaloilla pitoisuuksilla yli 0,6 mg/l. Vihreiden levien on havaittu olevan suhteellisen herkkiä seleenille ja vaikutuksia on havaittu jo pitoisuustasolla 0,05 mg/l. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset maaperässä

Maaperän seleenin haittavaikutukset kohdistuvat ensisijaisesti seleenipitoisia kasveja syövään karjaan. Useimpien kasvien kasvulle seleeni ei ole välttämätön. Kasvien keskimääräinen seleenipitoisuus on tavallisesti alle 50 mg/kg muutamia kasvilajeja lukuun ottamatta, joihin seleeniä voi kerääntyä useita tuhansia mg:ja/kg. Emäksisissä maissa epäorgaaninen seleeni esiintyy veteen liukenevana selenaattina (SeO_4^{2-}), kun taas happamissa maissa veteen liukenemattomana, rautahydroksidin kanssa kelatoituvana seleniittinä (SeO_3^{2-}). Kasveihin seleeni sitoutuu useimmiten selenaatteina. (CCME 1994)

Sinkki

Vaikutukset ihmiseen

Sinkki on välttämätön hivenaine, jonka keskimääräiseksi päiväsaanniksi arvioidaan 16 mg. Sinkkiä ei pidetä myrkyllisenä aineena. Suuret sinkkimäärät tosin häiritsevät kuparin ja raudan toimintaa soluissa. Toisaalta sinkillä on kadmiumin haitoilta suojaava vaikutus. Sinkki aiheuttaa veteen karvasta makua ja sameutta. (Lääkintöhallitus 1990)

Vaikutukset karjaan

Sinkki on tärkeä eläinten proteiini- ja hiilihydraattiaineenvaihdunnalle. Ravinnon tulee eläinlajista riippuen sisältää sinkkiä 35–100 mg/kg. Herkkyys sinkille laskee järjestyksessä: nautaeläimet < lampaat < porsaat < kalkkunat. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset vedessä

Vesiliuoksissa hapetusluvulla +II esiintyvällä sinkillä on amfoteerisiä ominaisuuksia. Sinkki liukenee happamiin liuoksiin hydratoituneena Zn(II) kationina ja emäksiin sinkaattianioinia, $Zn(OH)_4^{2-}$. Luonnonvesissä sinkki esiintyy kuitenkin pääasiallisesti kaksiarvoisena kationina, esimerkiksi hydratoituneina ioneina, epäorgaanisina yhdisteinä, kuten $ZnCO_3$, pysyvinä orgaanisina komplekseina tai sitoutuneena saveen ja orgaanisiin kolloideihin. Sinkin esiintymismuotoon vaikuttavat pH, sinkin ja muiden metallien kokonaispitoisuus sekä orgaanisen aineksen määrä ja laatu. Sinkki adsorboituu helposti hydratoituneisiin metallioksideihin, saveen, orgaaniseen ainekseen ja suspendoituneisiin partikkeleihin. (CCME 1994)

Sinkin äkilliseen myrkyllisyyteen vedessä vaikuttavat veden kovuus ja pH. Sen sijaan pitkäaikaiseen myrkyllisyyteen veden kovuus ei vaikuta. Sinkin äkillinen myrkyllisyys laskee veden kovuuden lisääntyessä ja pH:n laskiessa. Äkillisiä myrkytysoireita aiheuttavat sinkkipitoisuudet selkärangattomilla ja kaloilla ovat 0,058–0,090 mg/l. Sinkin pitkäaikaismyrkyllisyyden alaraja on keskimäärin 0,07 mg/l. Lisäksi levien kasvun on havaittu alkavan estyä, kun sinkkipitoisuus ylittää 0,03 mg/l. (CCME1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset maaperässä

Sinkki on kasveille välttämätön vain hyvin pieninä määrinä. Määrien ylittyessä sinkki haittaa kasvien kasvua aiheuttamalla raudanpuutosta. Myrkytysoireita kasveilla alkaa ilmetä maaperän sinkkipitoisuuksilla yli 50 mg/kg, ylimääräisen sinkin myrkyllisyys lisääntyy happamassa maaperässä. Sen sijaan orgaaninen aines vähentää sinkin kerääntymistä kasveihin. (CCME 1994)

Sulfaatti

Vaikutukset ihmiseen

Sulfaattien saanti ravinnosta ja juomavedestä vaihtelee runsaasti ja voi olla satoja milligrammoja päivässä. Sulfaateilla on suurina annoksina ulostava vaikutus, ja esimerkiksi juomaveden sisältämä magnesiumsulfaatti voi jo pitoisuuksilla 400 mg/l aiheuttaa ärsytysoireita herkille ihmisille. Jatkuva saanti kuitenkin nostaa ärsytyskynnystä. (Lääkintöhallitus 1990)

Vaikutukset karjaan

Veden kautta sulfaatti aiheuttaa karjalla ripulia pitoisuustasolla 1 000 mg/l. Eläinten sulfaatin sietokykyyn vaikuttaa pääasiassa laji sekä eläinten ikä ja sopeutumiskyky. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset vedessä

Makeissa vesissä sulfaattipitoisuudet ovat tavallisesti 10–80 mg/l. Sulfaatti on pysyvä, rikin hapettunut muoto ja veteen yleensä helppoliukoinen. Lyijy-, barium- ja strontiumsulfaatit ovat kuitenkin veteen niukkaliukoisia. Liennut sulfaatti voi pelkistyä sulfidiksi ja haihtua ilmaan vetysulfidia, saostua liukenemattomina suoloina tai sitoutua eläviin organismeihin. Hapettomissa olosuhteissa bakteerit käyttävät sulfaattia hapen lähteenään, jolloin syntyy vetysulfidia. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset maaperässä

Maaperässä rikin esiintymismuotoon ja hapetusasteeseen vaikuttavat pH- ja redox-olosuhteet. Myös mikrobit osallistuvat rikin olomuodon muutoksiin ja kiertoon sekä aerobisissa että anaerobisissa olosuhteissa. Sulfaatit ovat helposti liikkuvia yhdisteitä, joiden kulkeutuminen edistää veteen liennut humus. Rikki sitoutuu maaperän humukseen ja vesipitoisiin rauta- ja alumiinioksideihin. Kasvit sisältävät yleensä 0,2–1 % rikkiä. Rikki on kasvien ravintokierron välttämätön ravinne, ja rikin saanti maaperästä tapahtuu yleensä sulfaatteina. (Lahermo *et al.* 1996)

Vanadiini

Vaikutukset ihmiseen

Vanadiinin oletetaan olevan ihmiselle tärkeä hivenaine ja ihmisen päivittäinen vanadiinin tarve on joitakin kymmeniä milligrammoja. Kuolettavana vanadiiniannoksena pidetään jo kuitenkin 60–120 mg. Lisäksi anioniset vanadiiniyhdisteet ovat myrkyllisempiä kuin kationiset. Ylimääräinen vanadiini inhiboi useita entsyymitoimintoja. Ravinnosta ihmisten päivittäinen vanadiinin saanti on keskimäärin 0,01–0,03 mg (ATSDR/TP-91/29). Sekä suun kautta että verenkiertoon imeytynyt vanadiini erittyy pääasiallisesti virtsaan. Vanadiini kerääntyy ihonalaiseen rasvakudokseen, luustoon ja kudoksiin, mutta sitä voi sitoutua myös mm. munuaisiin ja maksaan. Hengitettynä vanadiini sitoutuu liukenemattomassa muodossa hitaasti keuhkoihin ja oireita esiintyy jo pitoisuustasolla 1 mg/m³. (Laveskog et al. 1976)

Vaikutukset karjaa

Vanadiinin oletetaan olevan välttämätön lipidien, hampaiden ja luiden metabolialle. Eläinten kasvu kuitenkin hidastuu esimerkiksi kananpojilla vanadiinipitoisuudella 13 mg/kg. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset vedessä

Raakaveden vanadiinipitoisuus on 0,0003–0,2 mg/l. Sen sijaan pohjaveden, vanadiinipitoisuus on yleensä alle 0,001 mg/l. Kahden- ja kolmenarvoiset vanadiiniyhdisteet ovat emäksisiä, kun taas neljän- ja viidenarvoiset yhdisteet ovat amfoteerisia. Vanadiinin liikkuvuus on suuri neutraaleissa ja emäksisissä olosuhteissa. Sen liikkuvuus vähenee hapettavissa ja happamissa olosuhteissa. Veteen liuenneena vanadiini esiintyy yleensä viidenarvoisena. Vanadiinin on havaittu pienissä määrin sitoutuvan leviin. (CCME 1994)

Käyttäytyminen ja vaikutukset maaperässä

Putkimaiset kasvit eivät tarvitse kasvuunsa vanadiinia. Lisäksi ylimääräinen vanadiini estää kasveille välttämättömien aineiden, kuten kalsiumin, kuparin, raudan, mangaanin ja fosforin, sitoutumisen kasveihin. Maa- ja kasvilajista riippuen kasvien kasvu häiriintyy maaperän vanadiinipitoisuuden ylittäessä 10 mg/kg. (CCME 1994)

Kirjallisuus

- Antila, A.-M., Koskentalo, T., Toivonen, J. & Yliruokanen, I. (1986) Analyyttisen kemian harjoitustyöt: Ionien reaktioita. 846. Otatiето 1986.
- ATSDR/TP-91/29.
- CCME. 1994. Canadian Water Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment.
- Grasshoff, K. 1976. Methods of seawater analysis. New York. 305 s.
- HTP-arvot 1998. Työterveyslaitos.
- Lahermo, P., Ilmasti, M., Juntunen, R. ja Taka, M. 1990. Suomen geokemian atlas, osa 1: Suomen pohjavesien hydrokemiaallinen kartoitus. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. 66 s.
- Lahermo, P., Väänänen, P., Tarvainen, T. ja Salminen, R. 1996. Suomen geokemian atlas, osa 3: Ympäristögeokemia-purovedet ja sedimentit. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. 149 s.
- Lavesog, A., Lindskog, A. & Stenberg, U. 1976. Om metaller. Statens naturvårdsverk. 261 s.
- Lääkintöhallitus. 1990. Yleiskirje Nro 1977 12.12.1990.
- Anon. (1994). Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa. Saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojekti, loppuraportti. Helsinki: Ympäristöministeriö, Ympäristönsuojeluosasto, Muistio 5/1994. 218 s.
- Miljöstyrelse. 1997. Miljöstyrelsens udkast til Vejledning om oprydning af forurenede lokaliteter, 9. Oktober 1997.
- van den Berg, R. 1994. Human exposure to soil contamination. RIVM. Report no. 725201011.
- STM, Suomenkuntaliitto, Vesi- ja viemärlaitosyhdistys. 1994. Soveltamisopas Sosiaali- ja terveysministeriön päätökseen talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista.
- WHO. 1984. Guidelines for drinking-water quality. Volume 2. Health criteria and other supporting information. Geneva. 335 s.

Liite 5: Tarkasteltavat tierakenteet: Sipoon kohde

Esimerkkirakenteiden valinnan lähtökohtana on tutkia erilaisia tuhkarakenteita, joista aiheutuvaa ympäristöriskiä voidaan luonnehtia ”pieneksi”, ”kohtuulliseksi” tai ”suureksi”. Koska kaikissa esimerkkirakenteissa käytetään samaa uusiomateriaalia, ympäristöön kohdistuva riski voi vaihdella pelkästään uusiotuotteen massamäärän ja/tai sen läpi kulkeutuvan, sadannasta aiheutuvan vesimäärä funktiona. Pohjamaan laatuun ei tässä tarkastelussa ole kiinnitetty erityistä huomiota. Riskiä arvioidaan aluksi pelkästään uusiomateriaalin ja rakenteen näkökulmasta. Rakennuspaikan topografiasta, maapohjan ja uusiotuotteesta mahdollisesti liukenevien aineiden ominaisuuksista riippuen liukenevat aineet joko pidentyvät maakerroksiin, leviävät ja laimentuvat kohteen läheisyydessä tai laimentuvat ja kulkeutuvat pintavalunnan mukana kauemmas kohteesta.

Edellä mainitut kriteerit täyttäviksi esimerkkirakenteiksi valittiin *Tuhkat hyötykäyttöön* -projektin koerakenteet Tielaitoksen kohteessa Yksitystien Knuters–Östersundom muuttaminen paikallistieksi P11636 Sipoossa. Tien perusparannustyöt alkoivat toukuussa 1997 ja lopullisesti tie valmistuu 1998. Kohteen suunnittelun ja rakentamisen tekee Uudenmaan tiepiiri omana työnään. Tuhkakoerakenteiden suunnittelun on tehnyt Viatek Oy Tuhkat hyötykäyttöön -tutkimusprojektin yhteydessä.

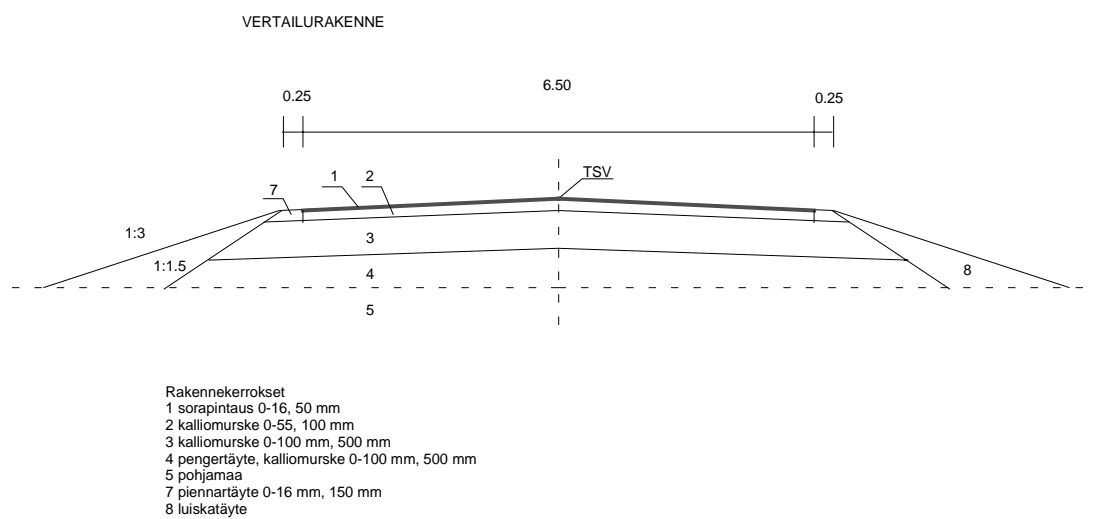
Kohteessa rakennetaan perinteisin materiaalein toteutettavan vertailuosuuden lisäksi lentotuhkaa käyttäen kaikkiaan kuusi erilaista koerakennetyyppiä. Tuhkaosuudet rakennettiin syksyllä 1997. Tie päällystettiin 1998. Kohteen rakenteiden käyttäytymistä seurataan erilaisilla rakenteisiin asennetuilla instrumenteilla ja mittauksilla useamman vuoden ajan. Rakentamisen ympäristövaikutuksia seurataan mm. pölyleijumamittauksin, tierakenteiden läpi suotautuvien vesimäärien lysimetreillä tapahtuvien mittauksin ja niiden vesianalyysin sekä pohjavedestä otettavien näytteiden kemiallisin analyysin.

Esimerkkirakenteet

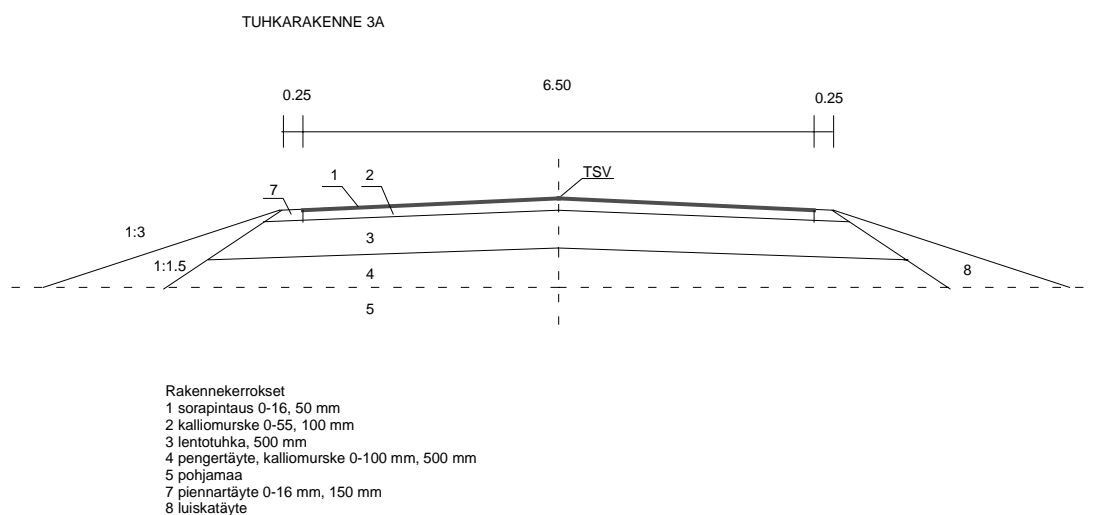
Laskennallisesti läpikäytäviksi esimerkkirakenteiksi Sipoon erityyppisistä koerakenteista valittiin kolme rakennetyyppiä: vertailurakenne, lentotuhkarakenne, jossa kantava kerros on tehty lentotuhkasta sekä lentotuhkapengerrakenne. Esimerkkirakenteet vastaavat kohteen koerakenteita keskimäärin lähes sellaisenaan. Yksinkertaisemman rakennemallin luomiseksi ja keskinäisen vertailtavuuden mahdollistamiseksi pieniä muutoksia on tehty lähinnä pengerkorkeuteen, joka on valittu siten, että kaikkien rakenteiden rakennekerrosten kokonaispaksuudeksi tulee 1 150 mm ilman päällystettä ja 1 190 mm päällysteen kanssa.

Sipoossa vertailurakenne (1) on rakennettu plv 3 200–3 300, lentotuhkarakenne (3A), jossa kantava kerros on lentotuhkaa, plv 3 400–3 450, ja lentotuhkapenger (3B), plv 3 450–3 500.

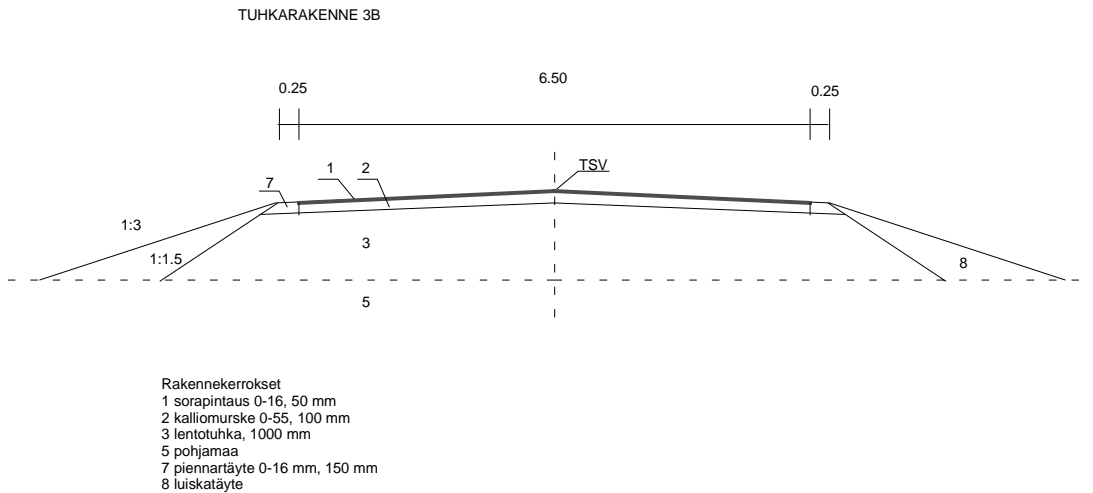
Laskentaa varten modifioidut tyyppirakenteet esitetään kuvissa 1, 2 ja 3. Tien poikki-leikkaustyyppi on IIIN7/6.5 ja tien päällysrakenneluokka 5–6AB. Tien pinnan suunniteltu kaltevuus on 3 %. Päällystämisen yhteydessä (40 mm AB) tien tasausviivaa todennäköisesti nostetaan 50–100 mm murskelisäyksellä. Tätä lisäystä ei laskentamalleissa ole huomioitu, vaan asfalttipinnoite mallinnetaan suoraan nykyisen rakenteen päälle.



Kuva 1. Vertailurakenne.



Kuva 2. Tuhkarakenne 3A.



Kuva 3. Tuhkarakenne 3B.

Vertailurakenteen rakennekerrokset ja -paksuudet ovat ylhäältä alaspäin luetellen:

- asfaltti 40 mm
- sorapinta 0-16 mm, 50 mm
- kalliomurske 0-55 mm, 100 mm
- kalliomurske 0-100 mm, 500 mm ja
- pengertäyte, kalliomurske 500 mm.

Tuhkarakenteen (3A) rakennekerrokset ja -paksuudet ovat

- asfaltti 40 mm
- sorapinta 0-16 mm, 50 mm
- kalliomurske 0-55 mm, 100 mm
- lentotuhka 500 mm ja
- pengertäyte, kalliomurske 500 mm.

Tuhkarakenteen (3B) rakennekerrokset ja -paksuudet ovat

- asfaltti 40 mm
- sorapinta 0-16 mm, 50 mm
- kalliomurske 0-55 mm, 100 mm ja
- lentotuhka 1 000 mm.

Näissä koerakenteissa käytetty lentotuhka on varastoimatonta, suoraan siilosta otettua lentotuhkaa, jota on käytetty sellaisenaan ilman sideainelisäystä.

Tien tavoitekantavuus kantavan kerroksen päältä on 150 MPa. Mitoituksen lähtökohtana on ollut se, että tuhkarakenteen kantavuus on vähintään tai lähes yhtäsuuri kuin Tiepiirin suunnitelman mukaisen kiviainesrakenteen kantavuus. Alkuperäisen vertailurakenteen kantavuudeksi kantavan kerroksen päältä on Odemarkin menetelmällä saatu 142 MPa, tuhkarakenteen (3A) 130 MPa ja tuhkarakenteen (3B) 148 MPa. Mitoituksessa murskeen materiaalimoduulina on käytetty 280 MPa (kantava kerros) ja 80 MPa (jakava kerros). Siilosta otetun lentotuhkan materiaalimoduulina on käytetty 250 MPa (tai $<6 \cdot E_a$). Routamitoituksen lähtökohtana on ollut se, että tuhkarakenteen roudan vastus on vähintään yhtäsuuri kuin alkuperäisellä kiviaineksella.

Lähtöolettamukset ja tarkastelutapaukset

Tarkasteluissa ”suuren” ympäristöriskin otaksutaan syntyvän, jos tuhkarakenteen (3B) sisältämää suurehkoa tuhkamäärää ei lainkaan peitetä päällystämällä tie asfaltilla. Riskin otaksutaan muuttuvan ”kohtuulliseksi”, kun tie on päällystetty asfaltilla. ”Kohtuullisen” riskin arvioidaan syntyvän myös silloin, kun vähemmän tuhkaa sisältävän tuhkarakenteen (3A) rakenteita ei ole peitetty tietä asfaltoimalla. Tämän rakenteen asfaltoinnilla siitä aiheutuva riski muuttuu ”pieneksi”.

Omana muuttujanaan on tarkasteluihin otettu mukaan myös asfalttipäällysteen vedenläpäisevyys. Asfaltin vedenläpäisevyys vaihtelee melko läpäisevästä lähes läpäisemättömään käytetystä reseptistä ja suhteutuksesta riippuen. Kokonaisuutena päällysteen vedenläpäisevyyteen vaikuttaa lisäksi ajanmittaan eri rasituksista (liikenne, routa, painumat) päällysteeseen syntyvät halkeamat ja niiden suuruus. Edellä mainittuja tekijöitä kombinoimalla on tarkasteluihin valittu seuraavat tapaukset, jossa riski lasketaan 50 vuoden aikana liukenevina pitoisuuksina:

1. Vertailurakenteesta aiheutuva riski
2. Päällystämättömästä, runsaasti tuhkaa sisältävästä tuhkarakenteesta (3B) aiheutuva riski
3. Päällystämättömästä, vähemmän tuhkaa sisältävästä tuhkarakenteesta (3A) aiheutuva riski
4. Päällystetystä tuhkarakenteesta (3B) aiheutuva riski
5. Päällystetystä tuhkarakenteesta (3A) aiheutuva riski.

Vertailurakenteesta ja päällystämättömistä tuhkarakenteista (tapaukset 1–3) riski laskeetaan olettaen, ettei rakenteita päällystetä tarkasteluajanjakson aikana ollenkaan. Mahdollisten korjausten vaikutuksia ei huomioida. Tapaukset ovat lähinnä teoreettisia ja suoritetaan riskin maksimiarvon määrittämiseksi.

Tarkastelutapauksissa 4 ja 5 rakenteiden oletetaan olevan rakentamisaikana ja sen jälkeen päällystämättöminä yhteensä yhden vuoden (12 kk) ajan. Tämän jälkeen rakenteet päällystetään. Päällysteen vedenläpäisevyyden oletetaan tämän jälkeen pysyvän muuttumattomana aina 10 vuotta kerrallaan. Tämän jälkeen päällysteen läpäisevyys on suuremmalla tasolla 1 vuoden ajan, jonka jälkeen päällyste korjataan uuden veroiseksi. Muiden korjausten vaikutuksia ei huomioida tarkastelussa.

Tuhkarakenteesta (3B) mahdollisesti aiheutuvien riskien pienentämiseksi rakenteeseen valitun ehjän päällysteen alkuperäinen vedenläpäisevyys oletetaan pienemmäksi kuin tuhkarakenteella (3A).

Massamäärät ja materiaaliparametrit

Eri rakenteissa käytettävät massamäärät / 100 m tietä ($\text{m}^3\text{-rtr/kg}$) ja niiden kyllästetyn tilan vedenläpäisevyydet (k) ovat seuraavat:

Vertailurakenne	Massamäärä	Vedenläpäisevyys
sorapinta 0–16 mm, 50 mm	35 m^3 / 70 750 kg	1×10^{-6} m/s
kalliomurske 0–55 mm, 100 mm	73 m^3 / 153 300 kg	1×10^{-6} m/s
kalliomurske 0–100 mm, 500 mm	460 m^3 / 966 903 kg	5×10^{-6} m/s
pengertäyte, kalliomurske 500 mm	485 m^3 / 1 018 500 kg	5×10^{-6} m/s

Tuhkarakenne (3A)	Massamäärä	Vedenläpäisevyys
sorapinta 0–16 mm, 50 mm	35 m^3 / 70 750 kg	1×10^{-6} m/s
kalliomurske 0–55 mm, 100 mm	73 m^3 / 153 300 kg	1×10^{-6} m/s
lentotuhka, 500 mm	460 m^3 / 500 948 kg	5×10^{-7} m/s
pengertäyte, kalliomurske 500 mm	485 m^3 / 1 018 500 kg	5×10^{-6} m/s

Tuhkarakenne (3B)	Massamäärä	Vedenläpäisevyys
sorapinta 0–16 mm, 50 mm	35 m^3 / 70 750 kg	1×10^{-6} m/s
kalliomurske 0–55 mm, 100 mm	73 m^3 / 153 300 kg	1×10^{-6} m/s
lentotuhka, 1 000 mm	460 m^3 / 1 028 628 kg	5×10^{-7} m/s

Piennartäytteen ja luiskatäytteen vedenläpäisevyydeksi on arvioitu 1×10^{-6} m/s.

Asfalttipinnoitteen paksuudeksi oletetaan kaikissa ratkaisuisissa 40 mm. Tuhkarakenteen (3B) asfaltin vedenläpäisevyydeksi ehjänä oletetaan 1×10^{-10} m/s ja tuhkarakenteen (3A) 1×10^{-8} m/s. Halkeilleen asfaltin keskimääräiseksi vedenläpäisevyydeksi otaksutaan vastaavasti $1,3 \times 10^{-7}$ m/s (3B) ja 1×10^{-6} m/s (3A).

Halkeilleen asfaltin keskimääräiset vedenläpäisevyysarvot on laskettu halkeilleelle maatiivisteelle esitettyjen periaatteiden mukaisesti. Halkeilurakojen osuudeksi on arvioitu 0,2 pituusmetriä rakoja / 1 pinnoite- m^2 . Englannissa tämän arvioidaan vastaavan 10 % pinta-alan vaurioitumista, mitä pidetään korjauksen raja-arvona. Halkeilleen asfaltin vedenläpäisevyyksiä laskettaessa on alunperin tiiviimpään asfalttiin ($k=1 \times 10^{-10}$ m/s) arvioitu tulevan 0,1 mm levyinen asfaltin läpi ulottuva pystysuunnassa tien koko leveydeltä poikkisuuntainen halkeama 5 m välein ja alun perin läpäisevämpään asfalttiin ($k=1 \times 10^{-8}$ m/s) vastaava 0,2 mm levyinen halkeama myös viiden metrin välein. Halkeamat määräävät lähes täysin pinnoitteen vedenläpäisevyyden halkeilleessa tilassa.

Esitetyt massamäärät (kg) sorapintauksen osalta on laskettu käyttäen rakenteessa toteutuvana kuivatilavuuspainon arvona $2\,000 \text{ kg/m}^3$ ja kalliomurskeiden osalta $2\,100 \text{ kg/m}^3$. Näiden materiaalien vedenläpäisevyydet (m/s) on arvioitu rakeisuudeltaan 0–32 mm olevan murskeen muissa yhteyksissä suoritetuista vedenläpäisevyyuskokeista.

Rakenteissa käytetyn lentotuhkan (Hanasaaren B3-kattila) optimivesipitoisuus on 27 % ja maksimikuivatiheys $1\,170 \text{ kg/m}^3$. Rakenteessa vaadittava ja toteutunut tiiviysaste on 93 %, joten tuhkan kuivatilavuuspaino rakenteessa on $1\,088 \text{ kg/m}^3$. Tuhkan vedenläpäisevyydeksi vastaavassa tiiviydessä on eri tiiviyksissä suoritettujen vedenläpäisevyyksimääritysten perusteella arvioitu 1×10^{-7} m/s.

Maapohja koerakennuskohteessa

Tuhkakoerakenteet sijoittuvat sivukaltevaan maastoon. Noin metrin syvyyteen ulottuvan kuivakuoren alla on pääosin 3 metrin paksuinen lihavaa savea oleva kerros, jonka vesipitoisuus on 50–130 %. Tämän alla on karkearakeisempaa maata. Rakenteiden kohdalla alarinteen puolella olevassa pohjavesiputkessa veden pinta on maanpinnan yläpuolella likimain pengerrakenteen alapinnan tasolla. Penkereet on rakennettu savikerroksen päälle. Savikerroksen vedenläpäisevyyden voidaan arvioida olevan 10^{-9} m/s.