



Kymijoen
vesi ja ympäristö ry

PCDD/F- JA ELOHOPEAPITOISUUDET KYMIJOEN EDUSTAN MERIALUEELLA – PITKÄN AIKAVÄLIN MUUTOKSET JA ENNUSTEET

Kymijoen vesi ja ympäristö ry:n tutkimusraportti no 555/2022

Janne Raunio



TIIVISTELMÄ

Kaakkois-Suomen ELY-keskus tilasi Kymijoen vesi ja ympäristö ry:ltä tutkimuksen, jolla selvitettiin haitallisten aineiden nykyisiä ja historiallisia pitoisuuksia Kymijoen edustan merialueella. Sedimenttinäytteitä kerättiin joen länsihaaran edustan Ahvenkoskenlahden syvänteestä ja sedimenttiprofiilista tehtiin Cesium-ajoitukset. Työn tavoitteena oli myös muodostaa dioksiini- ja furaaniyhdisteille (PCDD/F) sekä elohopeayhdisteille (Hg) pitoisuuksien aikasarjat ja kulkeuma-arviot. PCDD/F- ja elohopeayhdisteiden ohella näytteistä määritettiin myös PFAS-, PAH- ja TOC-pitoisuudet.

Ahvenkoskenlahden pintasedimentin PCDD/F -summapitoisuus vastaa tällä hetkellä 1960-luvun alun tasoa. PCDD/F-kuormituksen arvioitiin olleen vuosien 1937–2021 välillä n. 15,7 kg (I-TEQ). Kymijoen dioksiinikuorman arvioitiin olevan tulevana vuosina-vuosikymmeninä yhteensä noin 2,7 kg, kunnes arviolta 2050-luvun lopulla kulkeuma joesta merelle lienee lähellä ilmaperäisen laskeuman aiheuttamaa taustatasoa. Kymijoen nykyinen kuormitus rannikolle on arviolta noin 200-kertainen taustatasoon nähden. Osa jokeen päätyneestä kuormasta on hautautunut pysyvästi jokisuvantojen syville ja pehmeille pohjille.

Elohopean osalta Ahvenkoskenlahden pintasedimentin pitoisuudet vastaavat 1950-luvun tasoa. Kymijoen arvioitiin kuljettaneen merialueelle vuosien 1937–2021 aikana yhteensä n. 4000 kg elohopeaa. Mallinnusten perusteella historiallisen kuorman aiheuttama kulkeuma ja rannikon sedimentin pitoisuudet tulevat laskemaan, kunnes arviolta 2040-luvulla kulkeuma saavuttaa taustatason. Tänä aikana (2022–2040-luku) elohopeakuorma Kymijoesta merelle on arviolta vielä n. 700 kg.

SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 AINEISTO JA MENETELMÄT	2
3 TULOKSET	3
3.1 Sedimenttinäytteiden ajoitustulokset	3
3.2 PCDD/F- ja elohopeapitoisuuksien ajalliset vaihtelut	4
3.3 Kokonaiskuormitus vuosien 1937–2021 aikana	5
3.4 PCDD/F- ja Hg-pitoisuuksien yhteys kiintoainekuormaan	6
3.5 PCDD/F- ja Hg-kulkeumien ennusteet	7
3.6 Muut sedimentistä tehdyt analyysit	8
4 TULOSTEN TARKASTELU	10
VIITTEET	14
LIITTEET 1-5	
Liite 1 Sedimentin ajoitustulokset	
Liite 2 Testausseloste – PCDD/F	
Liite 3 Testausseloste – TOC	
Liite 4 Testausseloste – Hg, PAH & PFAS	
Liite 5 Tutkimusseloste – PCDD/F (Saksanahon kaatopaikan laskuoja)	

1 JOHDANTO

Kymijokea on kuormitettu voimakkaasti eri kemikaaleilla. Haitallisimmat aineet ovat olleet KY-5 puunsuoja-aineen valmistuksen sivutuotteena syntyneet dioksiinit ja furaanit sekä KY-5 -tehtaan ja eri puunjalostuslaitosten sivutuotteena veteen päässyt elohopea. Näiden ohella elohopeaa on päätenyt jokeen myös muista lähteistä, kuten maataloudesta. Kymijokivarteen sijoittunut puunjalostusteollisuus luopui elohopean käytöstä vuonna 1968 ja KY-5 valmistus lopetettiin Kuusankoskella vuonna 1984. Suurin yksittäinen dioksiini- ja furaaniyhdisteiden päästö ajoittui vuoteen 1960, jolloin Kuusankoskella sijaitseva natriumperoksiditehdas paloi, ja samassa rakennuksessa valmistettua kloorifenolivalmistetta KY-5 tuhoutui tulipalossa ja päätyi sammutusvesien mukana jokeen.

Kymijoen pohjasedimentteihin ja eliöstöön kertyneitä haitallisia aineita selvitettiin laajasti ns. KYPRO-projektissa (Verta ym. 1999). Sedimentti- ja kalanäytteistä löytyi mm. polykloorattuja dioksiineja (PCDD), polykloorattuja furaaneja (PCDF), polykloorattuja difelyynieettereitä (PCDE), kloorifenoleita (PCP) ja elohopeaa. PCDD/F-yhdisteiden myrkyllisyyttä ilmaistaan ns. toksisuusekvivalenttikertoimen (I-TEQ) avulla. Tämä saadaan laskemalla yhteen toksisten yhdisteiden pitoisuusarvot, jotka on saatu kertomalla mitattu pitoisuus kunkin yhdisteen toksisuuskertoimella. KYPRO-projektissa PCDD/F-yhdisteitä tavattiin erityisesti Kuusankosken tehtaan ja Keltin väliseltä alueelta, jossa I-TEQ pitoisuudet ylittivät monisatakertaisesti esitetyn raja-arvot. Em. alue on PCDD/F -yhdisteiden osalta pahiten pilaantunutta Kymijokea. PCDD/F-yhdisteille esitetyn I-TEQ pitoisuuden raja-arvon ylittäviä pitoisuuksia löytyi kuitenkin koko jokialueen sedimenteistä.

Joen pohjasedimentteihin varastoituneen elohopean esiintyminen painottuu välittömästi Kuusankosken tehtaan alapuolelle, jossa sedimentin pintakerroksesta mitattiin KYPRO-projektissa pilaantuneelle maalle esitetyn raja-arvon ylittäviä pitoisuuksia. Kuusankosken ja Keltin välillä elohopeapitoisuus määritettiin myös syvemmistä sedimenttikerroksista ja näissä kerroksissa pilaantuneille maa-alueille asetettu ylempi ohjearvotaso ylittyi yleisesti. Myös Kymijoen kaloista löytyi kaloille asetetun raja-arvon ylittäviä pitoisuuksia, mutta kalojen pitoisuuksissa ei ollut havaittavissa sedimenttipitoisuuksien kaltaista alueellista painotusta. Viimeisimmät kalojen elohopeamittaukset ovat osoittaneet, että pitoisuudet ovat vähitellen laskeneet (Raunio 2021).

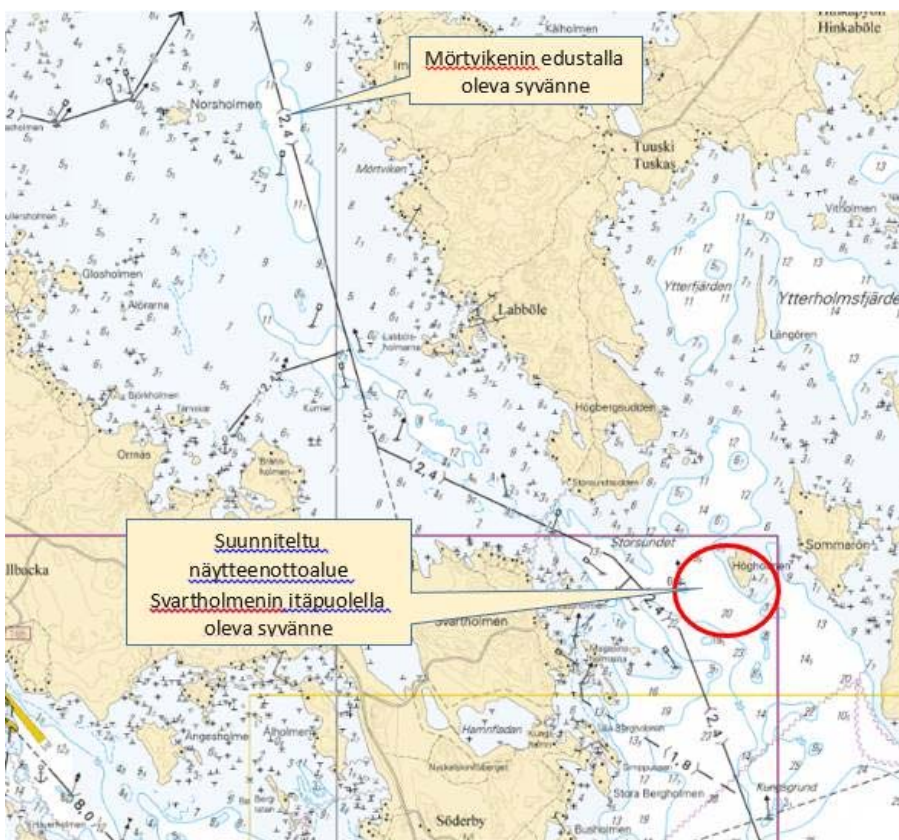
Kymijoen haitta-aineiden kulkeutumista Suomenlahdelle on selvitetty KYPRO-projektin jälkeisissä hankkeissa (Salo ym. 2008, Raunio & Itkonen 2018). Viimeiset Kymijoella tehdyt mittaukset antoivat viitteitä siitä, että etenkin PCDD/F-yhdisteiden talviaikaisia kulkeumia on saatettu aliarvioida (Raunio & Itkonen 2018). Kaakkois-Suomen ELY-keskus tilasi Kymijoen vesi ja ympäristö ry:ltä tutkimuksen, jolla haluttiin selvittää Kymijoen kontaminanttien pitoisuuksia sekä nykyistä että historiallista kulkeumaa Kymijoen edustan merialueelle. Työn tavoitteena oli muodostaa PCDD/F- ja elohopeayhdisteille pitoisuus- ja kulkeumamallit, joilla voidaan tarkastella pitkän aikavälin haitta-ainekuormaa. Lisäksi selvitettiin myös PAH- ja PFAS-yhdisteiden pitoisuuksia sedimentissä ja niiden ajallisia vaihteluita.

2 AINEISTO JA MENETELMÄT

Näytteenotto ja haitta-aineiden analyysit

PCDD/F- ja elohopeayhdisteiden sekä muiden haitallisten aineiden pitoisuuksia selvitettiin Kymijoen länsihaaran edustalla, Ahvenkoskenlahdella (Kuva 1). Näytealueen syvyys Svartholmenin itäpuolella oli n. 20 m. Edellisissä sedimenttitutkimuksissa näytteitä on kerätty pohjoisemmasta Mörtvikenin syvänteestä (Kuva 1), jolla sedimentaatio on todennäköisesti vielä nopeampaa. Näytteenotossa käytettiin viipaloivaa Limnos-sedimenttinoudinta. Limnos-noudin on jaettu yhden senttimetrin korkuisiin siivuihin. Noutimen sisähalkaisija on 10 cm. Tässä työssä näytemäärä rajattiin 15 osanäytteeseen, koska analyysikustannukset yhtä siivua kohden olivat korkeat. Työn tavoitteena oli saada mahdollisimman hyvä kuva viime vuosikymmenten haitta-ainepitoisuuksista ja kulkeumasta, joten em. näytemäärä jaettiin eri syvyyksille sedimenttiprofiilia. Eri analyysien vaatima sedimenttimäärä oli sen verran suuri, että useiden rinnakkaisten nostojen vastaavat siivut oli yhdistettävä kokoomanäytteiksi, jotta sedimenttiä riitti eri laboratorioihin lähetettäviin analyysihin.

Näytteenotto toteutettiin toukokuussa 2021 (10.5.2021). Ensimmäiseksi suoritettiin näytteiden ajoitus, joka teetettiin Säteilyturvakeskuksella (Liite 1). Eri laboratoriossa näytteistä analysoitiin tämän jälkeen kuiva-aineen elohopea- ja PCDD/F-yhdisteet, hehkutushäviö sekä PAH, PFAS ja TOC -pitoisuudet (Liitteet 2–4). Maastotöistä vastasivat Kymijoen vesi ja ympäristö ry:n sertifioidut näytteenottajat. Näytteiden analysoinnista vastasivat THL (PCDD/F-yhdisteet), SYKE (elohopea, PAH ja PFAS) sekä KVVY Oy (TOC). Ainepitoisuudet on jatkossa ilmoitettu kuivapainoa kohden.

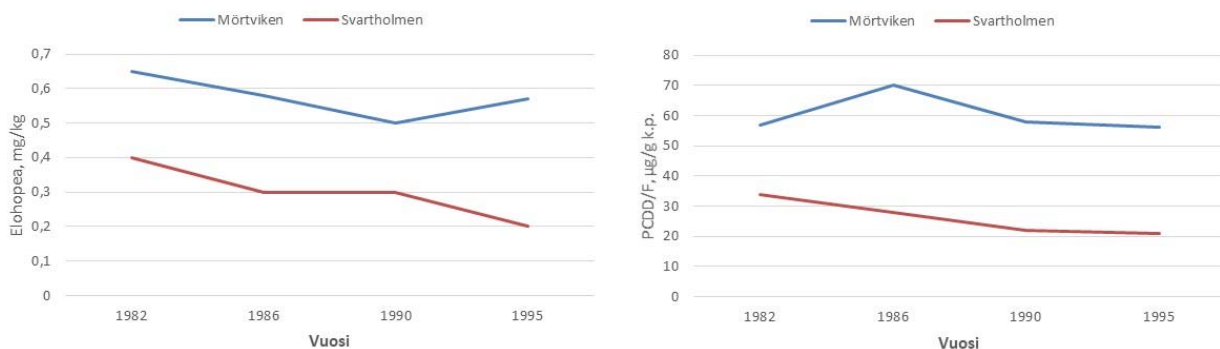


Kuva 1. Näytealueen sijainti Kymijoen länsihaaran edustalla, Ahvenkoskenlahdella.

Tausta-aineisto ja kulkeutumismallit

Tässä työssä kerätyn aineiston ohella hyödynnettiin aikaisempaa Ahvenkoskenlahdelta kerättyä aineistoa (Verta ym. 1999). Aiemman tutkimuksen näytepiste sijaitti tähän työhön nähden pohjoisempana, Mörtvikennin edustalla, eivätkä tulokset ole siten suoraan vertailukelpoisia (Kuva 1). Niinpä tutkimusten ajallisesti vastaavia mittaustuloksia verrattiin toisiinsa, ja tästä voitiin johtaa pitoisuuksien ennuste, ikään kuin näytteet olisi kerätty samalta alueelta (Kuva 2). Verta ym. (1999) tutkimuksessa kerätyissä näytteissä sedimenttinäytteiden syvimmät kerrokset ajoittuivat 1930-luvun lopulle. Näin tämän tutkimuksen aineistolle saatiin pitempi ajallinen kattavuus. Keskimääräinen näytepaikkojen välinen pitoisuusero oli elohopean osalta 2,0 -kertainen ja PCDD/F-yhdisteiden osalta 2,4 -kertainen (Kuva 2). Lähempänä jokisuuta pitoisuudet olivat korkeampia. Näitä kertoimia käytettiin johdattaessa pitoisuuksia 1980-lukua edeltäneille vuosikymmenille.

PCDD/F- ja elohopeapitoisuuksien ajallisia vaihteluita tutkittiin ns. käyrän sovituksen (curve fitting) avulla. Käyrän sovituksen avulla eri ajankohtia edustavien pitoisuuksien välille saatiin estimoitua kuormitusarvot. PCDD/F- ja Hg-pitoisuuksille tehtiin myös ennustavat mallit, joilla simuloitiin Ahvenkoskenlahden pintasedimentin pitoisuuksia tuleville vuosille.

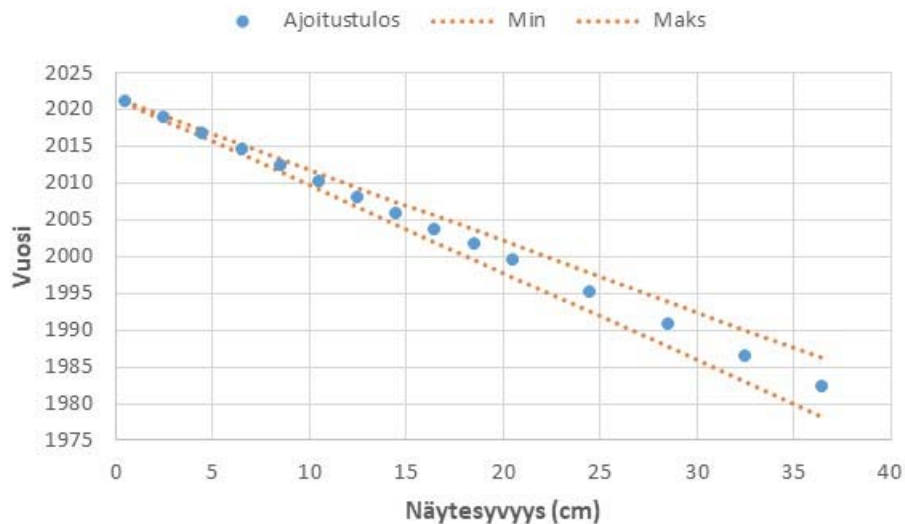


Kuva 2. Elohopea- ja PCDD/F-yhdisteiden pitoisuuserot Mörtvikenin (Verta ym. 1999) sekä Svartholmenin (tämä tutkimus) syvänteissä 1980- ja -90 -luvulla.

3 TULOKSET

3.1 SEDIMENTTINÄYTTEIDEN AJOITUSTULOKSET

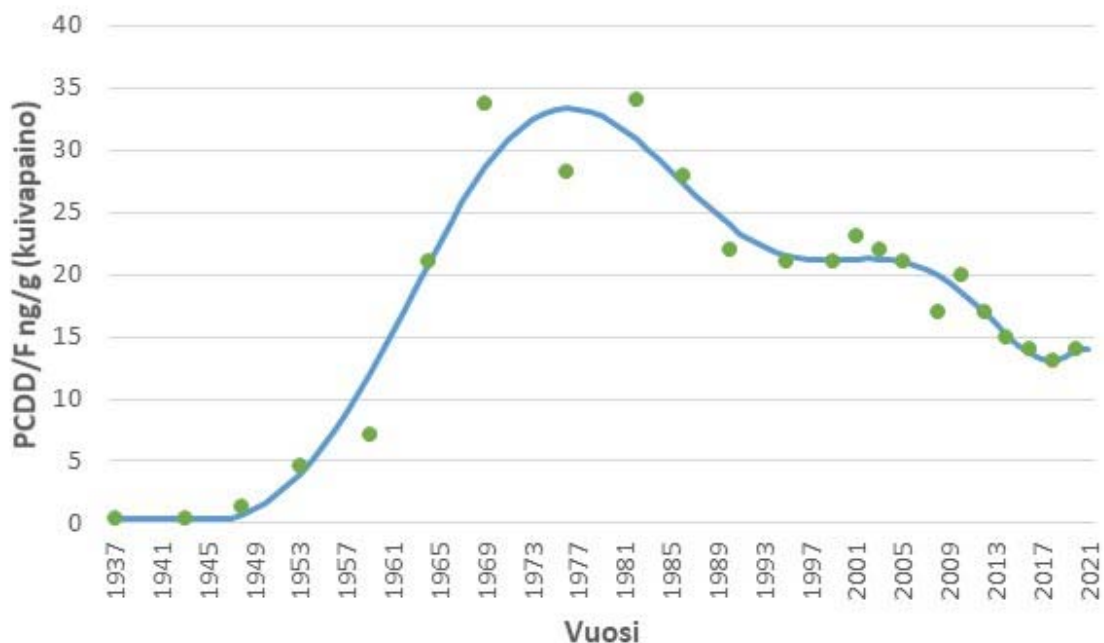
Ahvenkoskenlahden syvänteestä saatiin Limnos-noutimella kerättyä sedimenttinäytteet, jotka ulottuivat sedimentin pinnasta aina 37 cm:n syvyyteen. Sedimentin ajoitustulosten perusteella propun alin siivu/näyte edusti 1980-luvun alkua (Kuva 3). Kiintoaineen sedimentaatio oli Ahvenkosken tutkimusalueella runsasta ja nopeaa, vaikka näytealue oli ulompana merellä kuin aiempien tutkimusten näyteenottosyvänne. Viime vuosina Svartholmenin itäpuoliselle syvänteelle on kertynyt kiintoainetta hieman yli 10 mm vuodessa. On toki huomioitava, että ajan myötä sedimentti tiivistyy ja sen vesipitoisuus laskee, joten syvemmissä kerroksissa sedimenttikertymä on vuotta kohden vähemmän.



Kuva 3. Ahvenkoskenlahden sedimenttinäytteiden ajoitustulokset: 37 cm:n syvyydellä propulla päästiin ajassa taaksepäin 1980-luvun alkuun asti. Pisteviivat kuvaavat ajoitustuloksen hajontaa (min-maks.).

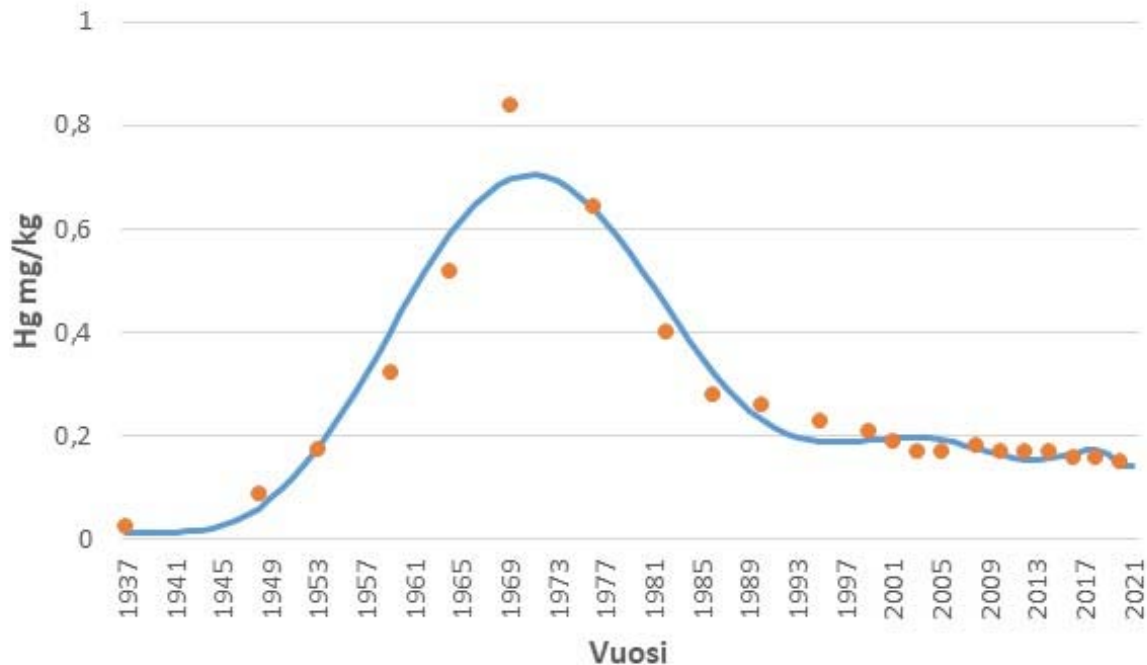
3.2 PCDD/F- JA ELOHOPEAPITOISUUKSIEN AJALLISET VAIHTELUT

Ahvenkoskenlahden PCDD/F -pitoisuudet ovat pitkällä aikavälillä vaihdelleet paljon (Kuva 4). Pitoisuudet alkoivat kasvaa voimakkaasti 1960-luvulla ja huippupitoisuudet ajoittuivat 1960-luvun lopulta 1980-luvun alkuun. Tämän jälkeen pitoisuudet alkoivat laskea. Vielä 1990-luvun ja 2000-luvun alun aikana pitoisuudet näyttivät tasaantuvan, mutta noin kymmenen vuotta sitten pitoisuudet jälleen laskivat. Tämänhetkinen pintasedimentin PCDD/F -summapitoisuus vastaa 1960-luvun alun tasoa (Kuva 4).



Kuva 4. PCDD/F -yhdisteiden summapitoisuus Ahvenkoskenlahden (Svartholmen) syvänsedimentissä vuosien 1937–2021 välillä.

Elohopeapitoisuuksien aikasarjassa näyttäisi olevan vastaavia ajallisia muutoksia, kuin mitä PCDD/F -yhdisteiden kohdalla havaittiin (Kuva 5). Tosin pitoisuuksien lasku 1960-luvun lopun huippupitoisuuksista on ollut nopeampaa ja pitoisuuserot viimeisten 20–30 vuoden aikana ovat olleet melko pieniä. Viimeaikaiset pitoisuudet vastaavat 1950-luvun tasoa.



Kuva 5. Elohopeapitoisuus Ahvenkoskenlahden (Svartholmen) syvänesedimentissä vuosien 1937–2021 välillä.

3.3 KOKONAISKUORMITUS VUOSIEN 1937–2021 AIKANA

PCDD/F- ja elohopeayhdisteiden kokonaiskuormaa arvioitiin vuosien 1937–2021 välillä sekä pitoisuusmallien (Kuvat 4 ja 5) että kulkeuma-arvioiden avulla. Raunio & Itkonen (2018) arvioivat Kymijoen elohopeakulkeuman merialueelle olleen vuonna 2017 n. **27 kg**. Arvio oli melko hyvin linjassa aiempien tutkimusten kanssa, sillä Salo ym. (2005, 2008) arvioivat vuosikuorman olleen vuosina 2000 ja 2001 noin 26–32 kg. Huomioiden sedimentin pitoisuuksien melko vähäiset erot viime vuosikymmenten aikana (Kuva 5), ei kulkeumassa ole todennäköisesti tapahtunut 2000-luvulla isoja muutoksia.

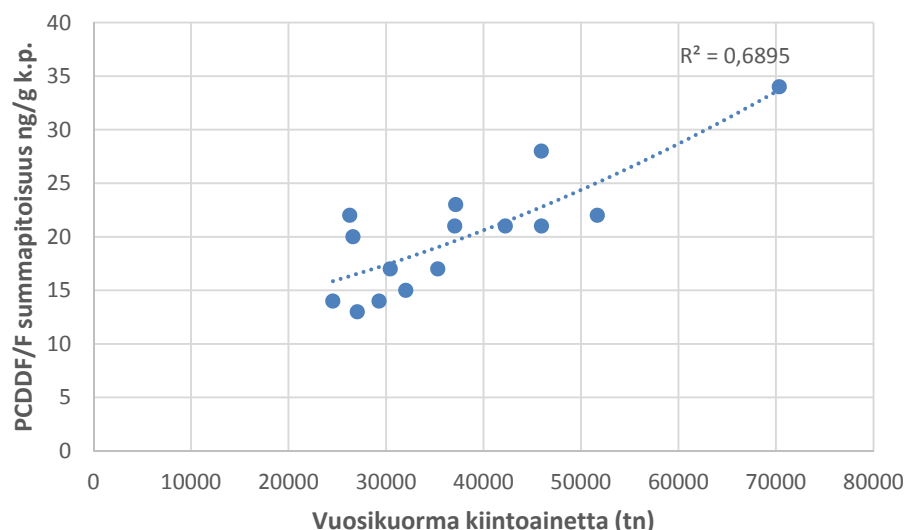
PCDD/F-yhdisteiden osalta eri tutkimukset antavat kulkeumasta hyvin erilaisen kuvan. Raunio & Itkonen (2018) arvioivat vuoden 2017 kulkeumaksi laskutavasta riippuen 0,44 kg tai 1,05 kg (I-TEQ). Vuosina 1997–2001 vuosikuormaksi arvioitiin 44–177 g/a (Salo ym. 2005) ja vuonna 2006 noin 75 g/a (I-TEQ) (Salo ym. 2008). Verta ym. (1999) arvioivat 1990-luvulla kulkeuman Kymijoesta merelle olleen n. 140 g (I-TEQ) vuodessa. Tuloksia verrattiin Ahvenkoskenlahden sedimentaatioon ja kuormitukseen, jonka arvioitiin olleen 125 g/vuosi ja koko joen kuorma merialueelle n. 250 g vuodessa (I-TEQ). Koska PCDD/F-yhdisteiden kulkeumaan liittyy monia epävarmuustekijöitä, käytetään tässä arvioissa Verta ym. (1999) esittämää, merialueen kuormitukseen perustuvaa arviota

250 g/vuosi (1990-luvun alussa). Arvioitu vuosikuorma kiinnitettiin vastaamaan saman vuoden (PCDD/F: vuosi 1990 ja elohopea: vuosi 2017) pitoisuutta Ahvenkoskenlahden sedimentissä. Vuosien 1937–2021 vastaavat vuosikuormat ennustettiin pitoisuusmallien avulla.

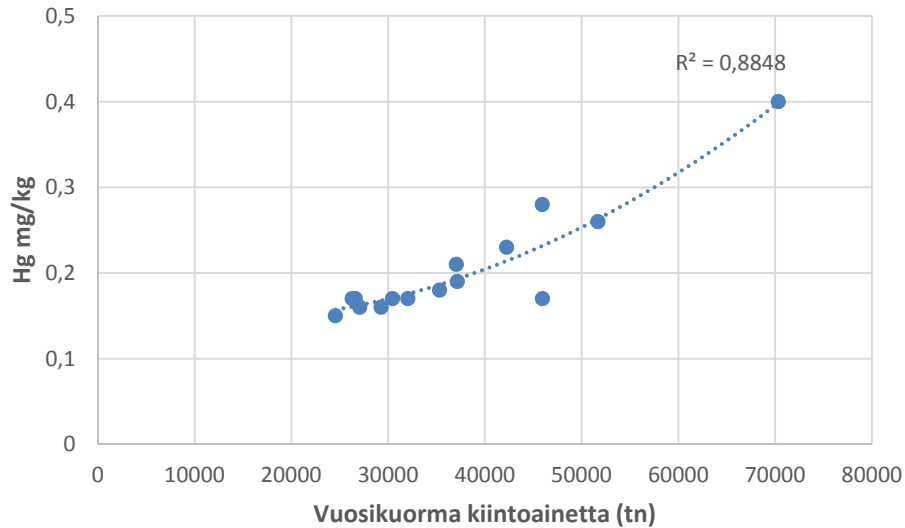
PCDD/F-yhdisteiden osalta arvio vuosien 1937–2021 kokonaiskuormasta oli Verta ym. (1999) 1990-luvun alun kulkeuma-arvioon pohjautuen **15,7 kg** (I-TEQ). Elohopean osalta vuosien 1937–2021 kokonaiskuorma Kymijoelta rannikolle olisi vastaavasti **3860 kg**.

3.4 PCDD/F- JA HG-PITOISUUDEN YHTEYS KIINTOAINEKUORMAAN

Sedimenttinäytteiden PCDD/F- ja Hg-pitoisuuksia verrattiin VEMALA-kuormitusmallin arvioihin Kymijoen alaosan kiintoainekuormituksesta. Hydrofobiset dioksiinit ja furaanit sitoutuvat voimakkaasti kiintoaineeseen, joten suurien kiintoainepitoisuuksien ja -määrien tulisi näkyä myös rannikon sedimentin PCDD/F-pitoisuuksissa. Tämän tutkimuksen aineistossa kiintoainekuorman ja dioksiinien välillä olikin melko selvä yhteys, vaikka kuormituksessa on tapahtunut myös ajallisia muutoksia (Kuva 6). Kiintoainekuorman ja elohopean välinen yhteys oli vielä edellistä selvempi, eli runsaat virtaamat ja suuri kiintoainekuorma ovat kuljettaneet merelle enemmän elohopeaa (Kuva 7).



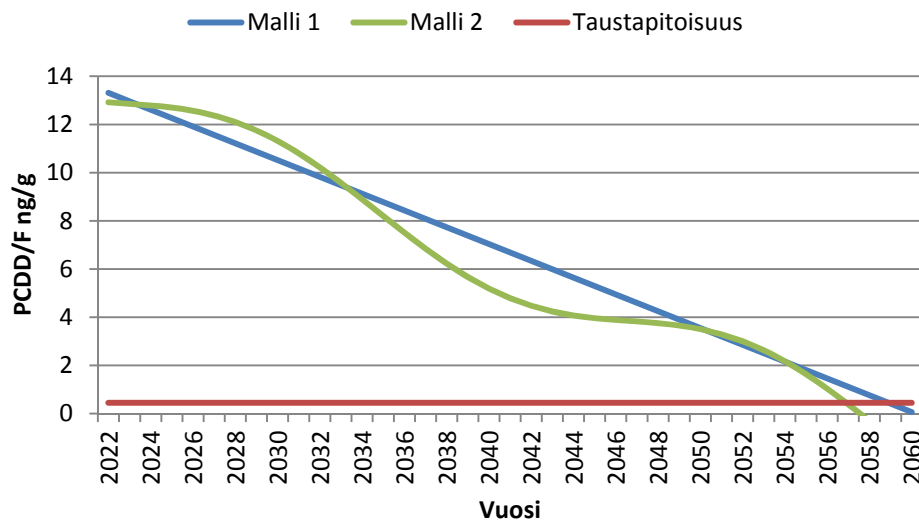
Kuva 6. PCDD/F-pitoisuuden yhteys Kymijoen alaosan (Huruksela) kiintoainekulkeumaan Ahvenkoskenlahden sedimenttinäytteiden perusteella (1980-luvun alku – 2021).



Kuva 7. Elohopeapitoisuuden yhteys Kymijoen alaosan (Huruksela) kiintoainekulkeumaan Ahvenkoskenlahden sedimenttinäytteiden perusteella (1980-luvun alku – 2021).

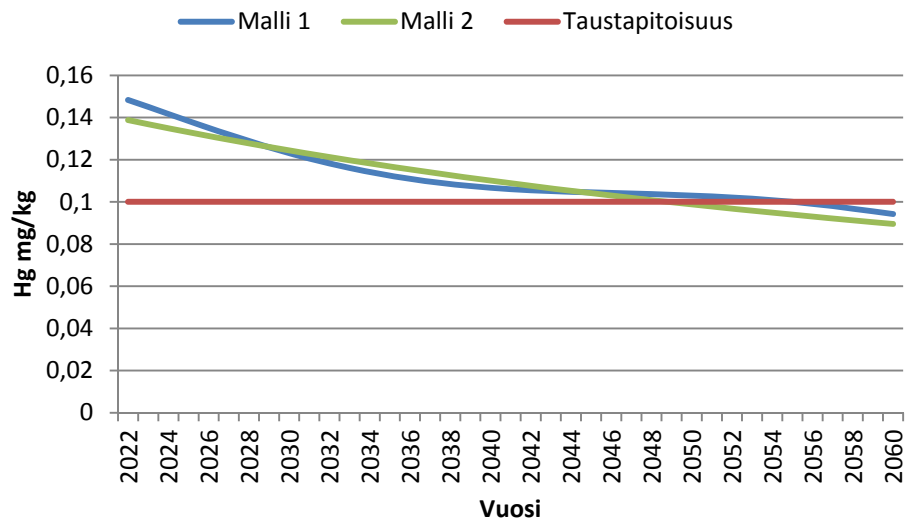
3.5 PCDD/F- JA HG-KULKEUMIEN ENNUSTEET

Dioksiini- ja elohopeapitoisuuksille muodostettiin ennustavia malleja hyödyntäen sedimenttiprofiilista (1980-luvun alku–2021) saatuja ajallisia muutoksia sekä Kymijoen kiintoainekulkeuma-arvioita. Tilastollisessa tarkastelussa kiintoainekuorma ei päätynyt malleihin selittäväksi tekijäksi, vaan ajallinen muutos oli yksinään riittävä ennustava tekijä. PCDD/F-mallien perusteella Ahvenkoskenlahden sedimentin pitoisuudet tulevat laskemaan ajan myötä, kunnes arviolta 2050-luvun lopulla saavutetaan kuormituksen taustataso (Kymijoen Pyhäjärvi: 0,45 ng/g, Kuva 8). Vuosien 2022–2060 tuleva kulkeuma Kymijoelta merelle olisi arviolta noin **2,7 kg** (I-TEQ). Yhdistettynä tähänastiseen kuormitukseen (15,7 kg), on kokonaisarvio Kymijoen KY-5 -pohjaisesta PCDD/F-kuormasta **18,4 kg** (I-TEQ). Tulevien vuosien kuorma on n. 14 % arvioidusta kokonaiskuormasta.



Kuva 8. Kahdella eri mallilla ennustetut PCDD/F-summapitoisuudet Ahvenkoskenlahden sedimentissä vuosille 2022–2060. Pitoisuuden taustataso on osoitettu punaisella viivalla.

Elohopean osalta aika (näytevuosi) oli niin ikään kiintoainekulkeumaa parempi ennustava tekijä. PCDD/F-yhdisteiden tavoin mallit ennustivat pitoisuuksien pienenevän tulevina vuosina (Kuva 9). Mikäli taustapitoisuutena käytetään Kymijoen Pyhäjärven pintasedimentin pitoisuutta 1990-luvun alussa (0,1 mg/kg), tasaantuu kuormitus taustatasolle arviolta 2040-luvulla. Nykyisen kulkeuman ollessa n. 26–27 kg/vuosi voi ennusteen toteutuessa elohopeakulkeuma Kymijoelta merelle olla vuosien 2022–2050 aikana n. **700 kg**.

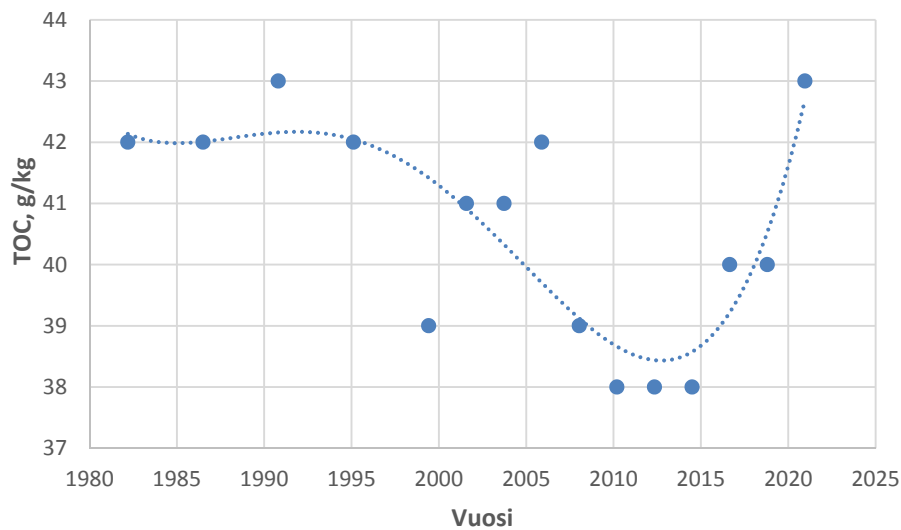


Kuva 9. Ennustetut Hg-pitoisuudet Ahvenkoskenlahden pintasedimentissä vuosille 2022–2060. Pitoisuuden taustataso on osoitettu punaisella viivalla.

3.6 MUUT SEDIMENTISTÄ TEHDYT ANALYYSIT

TOC

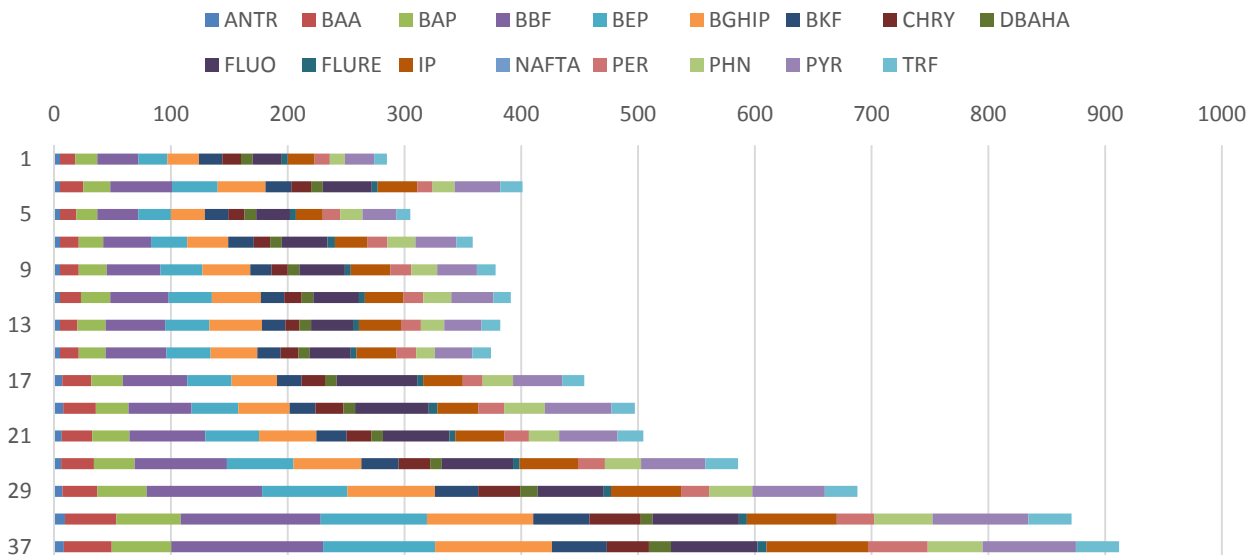
Sedimentin kokonaishiilipitoisuudessa on ollut haitta-aineiden tavoin ajallista vaihtelua (Kuva 10). Pitoisuudet ovat laskeneet 1980-luvun tasosta, n. 42–43 g/kg, pienimpien pitoisuuksien (38 g/kg) ajoittuessa 2010-luvun alkupuolelle. Viimeisen vuosikymmenen aikana pitoisuudet ovat kuitenkin jälleen nousseet (Kuva 10).



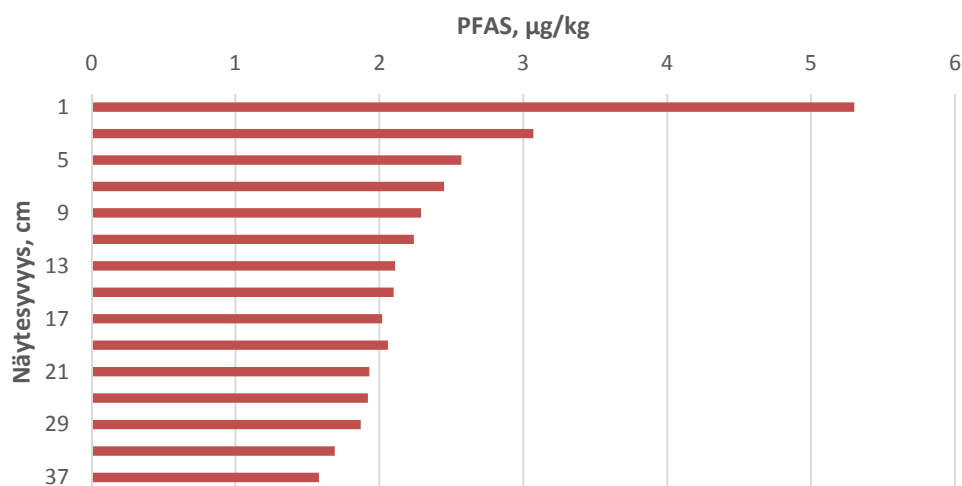
Kuva 10. Kokonaishiilen ajallinen vaihtelu Ahvenkoskenlahden sedimenttinäytteissä (1980-luvun alku – 2021).

PAH- ja PFAS -yhdisteet

PAH-yhdisteiden pitoisuudet ovat laskeneet Ahvenkoskenlahden sedimentissä kuluneen n. 40 vuoden aikana (Kuva 11). Tämänhetkiset pitoisuudet ovat noin kolmasosan 1980-luvun alun tasosta. Pitoisuuksien lasku on tapahtunut kautta linjan eri PAH-yhdisteiden osalta. PFAS-yhdisteiden osalta pitoisuuksien kehitys on ollut päinvastainen (Kuva 12). Vielä 1980-luvulla summapitoisuudet olivat n. 1,5–1,7 µg/kg, mutta viime vuosien pitoisuudet ovat näihin verrattuna noin kolminkertaiset (>5 µg/kg).



Kuva 11. PAH-yhdisteiden (µg/kg) ajallinen vaihtelu Ahvenkoskenlahden sedimenttinäytteissä (1980-luvun alku – 2021).



Kuva 12. PFAS-yhdisteiden ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ajallinen vaihtelu Ahvenkoskenlahden sedimenttinäytteissä (1980-luvun alku – 2021)

4 TULOSTEN TARKASTELU

Kymijoen PCDD/F -kuormituksen lähteet

Kymijoen saastuminen PCDD/F-yhdisteillä liittyy Kuusankoskella toimineeseen ja KY-5 -puunsuoja-ainetta valmistaneen tehtaan toimintaan ja sen paloon vuonna 1961. KY-5 -puunsuoja-ainetta valmistettiin vuosien 1939–1984 välillä arviolta 24 000 tn (Malve ym. 2003). Tämä määrä puunsuoja-ainetta sisälsi PCDD/F -yhdisteitä n. 20 kg (I-TEQ). Tiedossa ei ole, kuinka paljon valmistetusta KY-5:stä on käytetty Kymijokivarren teollisuudessa ja paljonko ainetta on käytössä päätynyt hulevesien mukana jokeen. Tiettävästi ainetta käytettiin kuitenkin pääosin sahoilla, muualla kuin Kymijokivarressa.

KY-5:n valmistusprosessissa ei syntynyt jätevesiä, mutta laitteiden ja tilojen pesussa valmistu tuotetta on kulkeutunut jokeen. UPM:n tekemien haastattelujen pohjalta päädyttiin arvioon 5–30 kg sakkaa / pesukerta, ja vuosien 1940–1984 aikana yhteensä n. 1,4–8,4 tn sakkaa (0,3–2 kg I-TEQ PCDD/F-yhdisteitä). Dioksiinit ja furaanit syntyivät fenolin kloorausvaiheessa sivutuotteena. Nämä kaikki kiinteät yhdisteet päätyivät alkuvaiheessa tuotteeseen. Myöhemmin natriumfenolaattiliuosta ryhdyttiin suodattamaan (Saatsi 2002). Liuos haihdutettiin kuuman terässylinterin päällä kiinteäksi tuotteeksi. Vuodesta 1967 alkaen sakka läjitettiin UPM:n Saksanahon kaatopaikalle, ja vuodesta 1981 alkaen se vietiin ongelmajätelaitokselle (Verta ym. 1999). Kaatopaikalta lähtevää ojaa tutkittiin vuonna 1995 sedimenttinäyttein, syvyyksiltä 0-5 cm ja 5-10 cm (Liite 5). Suuremmat pitoisuudet havaittiin sedimentin pintakerroksesta (11,3 ng/g I-TEQ), mutta myös syvemmillä pitoisuudet olivat korkeita (7,8 ng/g I-TEQ). Vastaavia pitoisuuksia mitattiin samoihin aikoihin 1990-luvulla Kymijoen saastuneimman alueen pintasedimentistä (Kuusankoski–Anjala: 10-130 ng/g I-TEQ, Verta ym. 1999). Sakan läjitys ja haitta-aineiden kulkeutuminen kaatopaikalta jokeen on voinut muodostaa yhden, joskin hyvin pienen päästölähteen. Kaatopaikalta lähtevän oja laskee Kuusaanlampeen,

Kuusankosken tehtaan yläpuolelle. Ojan virtaamat ovat hyvin pieniä, ja lisäksi Kuusankosken tehtaan yläpuolisen alueen sedimentin PCDD/F-pitoisuudet todettiin selvästi pienemmiksi kuin Kuusaansaaren alapuolella, joten kaatopaikalla ei ole ollut merkittävää vaikutusta.

Kuormitusta on joka tapauksessa muodostunut Kymijokeen jo varhaisessa vaiheessa KY-5 -tuotantoa, sillä kohonneita dioksiinipitoisuuksia (1,2–1,8 ng/g I-TEQ) löydettiin Myllykosken Koivusaaren näytepisteen sedimentistä (kokoomanäyte 0–30 cm), joka ei ole ollut pääuomaan yhteydessä vuoden 1953 jälkeen (Anttila-Huhtinen 1997). Kuusankosken yläpuolinen PCDD/F-pitoisuuksien taustataso oli 0,01–0,45 ng/g I-TEQ.

Klooritehtaan sivutuoteosastolla valmistettiin samassa rakennuksessa kloorifenolituotetta KY-5 puutavaran sinistymisen estoon ja paperimassan valkaisussa käytettyä natriumperoksidia. Varhain aamuyöllä (klo 02.30) 19.7.1960 natriumperoksidin valmistuksessa tapahtui räjähdys ja sitä seurasi tulipalo. Räjähdys tapahtui lingossa, missä natriumperoksidikiteet erotettiin kiertoliuoksesta. Tulenarka kiertoliuos syttyi kaasuuntumisen jälkeen palamaan. Palo ja räjähdys aiheuttivat putkien katkeamista. Palo saatiin hallintaan hieman yli tunnin kestäneiden sammutustöiden jälkeen (Virta 2006).

Valmista KY-5:tä tuhoutui arviolta 2224 kg. Palon aikana lämpötila oli noussut KY-5 -laitoksella niin korkeaksi, että säiliöitä oli räjähtänyt. Lisäksi palossa tuhoutui 6680 kg hiilitetrakloridia, 2845 kg fenolia, 1539 kg lipeää ja 160 kg klooria. Näistä päätyi suuri osa sammutusvesien (n. 14.000 l/min) mukana jokeen. Paikalla olleiden palomiesten mukaan jokivesi oli värjäytynyt sammutusvesien ja siihen sekoittuneiden yhdisteiden vuoksi punertavaksi (Harri Jussila, suullinen tiedonanto). Tulipalon aiheuttama kuumuus on todennäköisesti johtanut tuhoutuneen KY-5:n ja sen välituotteiden reaktioon, jolloin tehtaan kloorifenoleista on muodostunut dioksiineja, ja palossa syntynyt PCDD/F -kuorma on todennäköisesti ollut paljon suurempi, kuin mitä pelkkä KY-5 -päästö olisi yksinään aiheuttanut. On hyvin tunnettua, että kuumennettaessa alkalisissa olosuhteissa kloorifenoleita ja -fenolijohdannaisia, ne tuottavat korkealla saannolla mm. kloorattuja dioksiineja (Stanmore 2004). Tarkkaa dioksiinikuormaa on joka tapauksessa lähes mahdoton arvioida, mutta 1960-luvulla PCDD/F-kuormitus ja samalla kulkeuma merelle nousivat täysin uudelle tasolle edeltäneisiin vuosikymmeneihin verrattuna. Samaan aikaan kasvoi voimakkaasti myös KY-5-tuotanto.

PCDD/F -kuormitus

Kymijoen haitta-aineiden kulkeumaa ja leviämistä merialueelle on tutkittu eri yhteyksissä. Eriyisen vaikeaksi on osoittautunut PCDD/F-yhdisteiden kulkeuman arviointi. Tutkimustulosten välillä on suuria eroja, vaikka menetelmät ja näytepisteet ovat olleet vertailukelpoisia. Keskeisiä syitä tulosten poikkeavuuteen ovat mm. vuosittain vaihtelevat virtausolot, sedimenttikeräimiin päätyvän ja kiintoainekseen sitoutuneiden PCDD/F-yhdisteiden ajalliset ja paikalliset pitoisuuserot joen pintasedimenttiin nähden (ts. keräinnäytteiden huono edustavuus), tutkimusten lyhyt ajallinen kattavuus (talvikauden kulkeumasta ei ole mittaustuloksia) ja joen kiintoainekulkeuman erilaiset arviointimenetelmät (mm. Rossi 2011, Raunio & Itkonen 2018).

Tässä työssä käytettiin Ahvenkoskenlahden sedimentaationopeudesta ja sedimentin pitoisuuksista johdettua kulkeuma-arviota, jonka perusteella PCDD/F-kuormituksen arvioitiin olleen vuosien 1937–2021 aikana yhteensä n. 15,7 kg (I-TEQ). Tämä vastaa hyvin Verta ym. (1999) arviota, jonka perusteella PCDD/F-yhdisteitä olisi päätyneet Kymijokeen n. 16–21 kg (I-TEQ). Isosaari (2004) arvioi sedimenttinäytteisiin perustuen Kymijoen kuljettaman KY-5-pohjaisen kuorman olleen merialueelle vuosina 1960–1997 yhteensä 12,4 kg (WHO-TEQ), mikä on myös hyvin linjassa tämän työn arvioon nähden. Kymijoen dioksiinikuorman arvioitiin olevan tulevina vuosina yhteensä noin 2,7 kg (I-TEQ), kuormituksen jatkuessa arviolta 2050-luvun lopulle asti. Siinä vaiheessa pitoisuudet ja kulkeuma joesta merelle lienevät lähellä ilmaperäisen laskeuman aiheuttamaa taustatasoa. Sedimenttikeräimillä tehtyjen tutkimusten perusteella PCDD/F-taustakuormitus oli Kuusankosken yläpuolella n. 0,7 g/vuosi I-TEQ (Isosaari ym. 2002). Kymijoen nykyinen kuormitus rannikolle olisi siten noin 200-kertainen taustatasoon nähden. Kymijoen merelle tuoma KY-5 -pohjainen PCDD/F-kokonaiskuorma tulee olemaan yhteensä noin 18,4 kg (I-TEQ). Arvion perusteella n. 14 % kokonaiskuormasta olisi vielä Kymijoessa ja päätyisi tulevina vuosina ja vuosikymmeninä merelle. Osa jokeen päätyneestä kuormasta on hautautunut pysyvästi jokisuvantojen syville ja pehmeille pohjille. PCDD/F-yhdisteiden hajoaminen syvällä sedimentissä on hyvin hidasta tai lähes olematonta (Rossi 2011), joten osa historiallisesta kuormasta tulee säilymään Kymijoessa.

Elohopeakuormitus

Metyylielohopean aiheuttamaan vesistöjen saastumiseen ja kansanterveyttä uhkaaviin riskeihin herättiin Suomessa 1960-luvulla. Havaittiin, että etenkin puunjalostustehtaiden alapuolisissa vesissä pitoisuudet olivat korkeita. Syyksi todettiin se, että tehtaat käyttivät putkistojen limantorjunnassa ja tukkien homeenestoaineissa vaikuttavana aineena fenyylielohopeaa (Nuorteva 1976). Isoiksi päästölähteiksi osoittautuivat myöhemmin etenkin klooritehtaat, jotka käyttivät elohopeakatodia hajotettaessa elektrolyyttisesti ruokasuolaliuosta klooriksi ja natriumhydroksidiksi. Elohopeaa huuhtoutui elektrolyysikemien puhdistuksen yhteydessä runsaasti veteen. Puunjalostusteollisuus luopui elohopeayhdisteiden käytöstä vuonna 1968.

Pääosa vesistöjen kokonaiselohopeasta (yli 99 %) on epäorgaanisessa muodossa sitoutuneena pohjasedimenttiin, ja metyylielohopean osuus on alle 1 % (Kokko & Turunen 1988). Luonnonvesisiin joutuneen elohopean on arvioitu sitoutuvan sedimenttiin muutamissa päivissä tai viikoissa. Hapellisissa olosuhteissa elohopea saostuu myös helposti rauta- ja mangaaniyhdisteiden kanssa (Fagerström & Jernelöv 1972). Pohjasedimentissä tapahtuvaa metyloitumista on pidetty tärkeimpänä metyylielohopean tuottajana sisävesissä. Happamissa ja neutraaleissa olosuhteissa metyylielohopea esiintyy eliöihin tehokkaasti kertyvässä monometyylimuodossa. Metyloituneen elohopean poistumista sedimentistä veteen edistävät sedimentin pintakerroksia sekoittavat ja kuluttavat tapahtumat, kuten tulvavirtaamat.

Biokertyvänä yhdisteenä metyylielohopea rikastuu ravintoketjuissa. Eliöihin rikastunut elohopea on yleensä suurimmaksi osaksi em. monometyylielohopeaa. Kymijoen ja sen edustan merialueen petokalojen elohopeapitoisuudet olivat korkeita 1960-luvun loppupuolen tutkimuksissa. Pyhtään alueen kaloista mitattiin korkeita pitoisuuksia: 2,5–5,8 mg/kg (Häsänen & Sjöblom 1968), ja Kotkan edustallakin pitoisuudet olivat yli 2 mg/kg. Vielä 1990-luvun lopulla petokalojen elohopeapitoisuudet

olivat pääosin n. 0,5-1 mg/kg ja etenkin hauissa monin paikoin yli 1 mg/kg. Viimeisessä, vuoden 2020 tutkimuksessa haukien elohopeapitoisuudet olivat Kymijoella ja sen edustan merialueella enää keskimäärin 0,14–0,34 mg/kg (Raunio 2021).

Kaikkiaan Kymijoen alaosaan kohdistuneeksi teollisuuden elohopeakuormitukseksi on arvioitu yhteensä noin 31 tn metallista elohopeaa vuodesta 1950 lähtien (Kokko & Turunen 1988). Kokonaiskuorma on tätäkin suurempi. Tässä työssä Kymijoen arvioitiin kuljettaneen rannikolle vuosien 1937–2021 aikana yhteensä n. 4000 kg kiintoaineeseen sitoutunutta elohopeaa. Mallinnusten perusteella kulkeuma ja rannikon sedimentin pitoisuudet laskevat tulevina vuosina, kunnes arviolta 2040-luvulla kulkeuma saavuttaa taustatason. Tänä aikana (2022–2040-luku) Kymijoen elohopeakuorma merelle on arviolta n. 700 kg.

Tulevaan elohopeakulkeumaan kuten muihinkin ennusteisiin liittyy monia epävarmuustekijöitä. Historiallisen kuorman aiheuttama kulkeuma merelle tulee vähenemään, mutta ilmastonmuutoksen ja maankäytön (mm. ojitukset ja metsien hakkuut) aiheuttama elohopeakulkeuma voi tulevaisuudessa hyvinkin kasvaa. On arvioitu, että ilmastonmuutos lisää globaalisti valumia n. 10–50 %:lla. Tämä aiheuttaa humus- ja kiintoainekuorman kasvua, joka lisää myös elohopeakulkeumaa. Ahvenkoskenlahden sedimentin kokonaishiilen (TOC) pitoisuuden havaittiin kasvaneen viimeisen kymmenen vuoden aikana. TOC on Suomen pintavesissä eniten yhteydessä DOC- (humus) ja rautapitoisuuteen sekä veden väriin (Kortelainen 1993). Kokeellisissa tutkimuksissa on voitu havaita, että valumien runsastuminen 10–30 %:lla kasvatti metyylielohopean kertymisen eläinplanktoniin moninkertaiseksi (Johnsson ym. 2017). Tämä oli seurausta ravintoverkon painopisteen siirtymisestä autotrofisesta kohti heterotrofista. Lisäksi kasvaneet valumat edistivät elohopean säilymistä vesirungossa, joka edelleen kasvatti pelagisten eliöiden altistumista elohopealle.

PAH- ja PFAS -yhdisteet

PAH-yhdisteitä syntyy epätäydellisessä palamisessa. PAH-yhdisteiden pitoisuudet havaittiin laskeneen Ahvenkoskenlahden sedimentissä kuluneen n. 40 vuoden aikana. Tämänhetkiset pitoisuudet olivat noin kolmasosan 1980-luvun alun tasosta. Sen sijaan PFAS-yhdisteiden osalta pitoisuuksien kehitys on ollut päinvastainen. Viime vuosien pitoisuudet Ahvenkoskenlahden sedimentissä ovat 1980-luvun alkuun verrattuna noin kolminkertaiset.

PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet olivat Ahvenkoskenlahden sedimenttiprofiilissa samaa tasoa kuin mitä on havaittu Lahden Vesijärven sedimenttitutkimuksissa (439–1475 µg/kg, Eronen 2008). Vuonna 2004 eri puolilta Suomenlahtea kerätyistä pintasedimenttinäytteissä 13 eri PAH-isomeerin summapitoisuudet vaihtelivat välillä 611–847 µg/kg (Pikkarainen 2003), johon nähden Ahvenkoskenlahden vastaavan ajankohdan pitoisuus (n. 450 µg/kg) oli hieman matalampi.

PFAS-yhdisteet ovat hiilivetyketjuja, joiden kaikki vetyatomit on korvattu fluorilla. Kestävän hiili-fluorisidoksen vuoksi PFAS-yhdisteet hajoavat ympäristössä hyvin hitaasti. Lisäksi ne rikastuvat ravintoketjussa ja kertyvät elimistöön. PFAS-yhdisteitä käytetään monissa kuluttajatuotteissa niiden vettä, likaa ja rasvaa hylkivien ominaisuuksien vuoksi.

Ahvenkoskenlahden pintasedimentissä yleisimmät PFAS-yhdisteet olivat PFNA (1,32 µg/kg), PFOS (0,9 µg/kg) ja PFOA (0,88 µg/kg). Vertailutietoa sedimentin PFAS-pitoisuuksista Suomenlahdella on vielä melko niukasti saatavilla, mutta tulokset viittaavat PFOS ja PFOA-pitoisuuksien olevan korkeimmillaan lähellä 1 µg/kg (Korpinen & Laamanen 2010), kuten Ahvenkoskenlahdella havaittiin. Esimerkiksi Helsingin edustalta on mitattu 0,9 µg/kg PFOS-pitoisuuksia, Porvoon edustalta 0,2-2 µg/kg, Tukholman läheltä 0,6 µg/kg ja Puolan rannikolta niin ikään n. 0,6 µg/kg (Korpinen & Laamanen 2010, Holmberg ym. 2020). Pitkäketjuisten PFAS-yhdisteiden lyhytketjuisia suurempi pidättyminen kiintoainekseen oli havaittavissa myös Ahvenkoskenlahden sedimenttinäytteissä. Vastaavasti vesiliukoisempien lyhytketjuisten yhdisteiden pitoisuudet ovat vesinäytteissä korkeampia (Reinikainen ym. 2019).

VIITTEET

- Anttila-Huhtinen, M. 1997. Koivusaaren sedimenttitutkimus Kymijoen helmikuussa 1997. Kymijoen vesiensuojeluyhdistys ry:n tutkimusraportti no 9/1997.
- Eronen, S. 2008. Ihmistoiminnasta peräisin olevat ainekertymät (PCB, PBDE, PAH ja lyijy) Vesijärven Enonselän syvänesedimentissä vuosina 1986-2006.
- Fagerström, T. & Jernelöv, A. 1972. Some aspects of the quantitative ecology of mercury. *Water Res.* 6: 1193-1202.
- Holmberg, J., Anttila-Huhtinen, M. & Raunio, J. 2020. Porvoon edustan merialueen yhteistarkkailun vuosiraportti 2019 – laajat tutkimukset. Kymijoen vesi ja ympäristö ry:n julkaisu no 294/2020.
- Häsänen, E. & Sjöblom, V. 1968. Kalojen elohopeapitoisuus Suomessa vuonna 1967. *Suomen Kalatalous* 36: 1-24.
- Isosaari, P., Kankaanpää, H., Mattila, J., Kiviranta, H., Verta, M., Salo, S., Vartiainen, T. 2002. Spatial distribution and temporal accumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in the Gulf of Finland. *Environ. Sci. Technol.* 36:2560-2565.
- Isosaari, P. 2004. Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran Contamination of Sediments and Photochemical Decontamination of Soils. Väitöskirja. Kuopion yliopisto, 95 s.
- Johnsson, S., Andersson, A., Nilsson M. B., Skyllberg, U., Lundberg, E., Schaffer, J. K., Åkerblom, S. & Björn, E. 2017. Terrestrial discharges mediate trophic shifts and enhance methylmercury accumulation in estuarine biota. *Science Advances* 3: 1-9.
- Kokko, N. & Turunen, T. 1988. Kymijoen alaosaan kohdistunut elohopeakuormitus ja hauen elohopeapitoisuus vuoteen 1986 saakka. *Vesitalous* 3: 30-38.
- Korpinen, S. & Laamanen, M. (toim.) 2010. Hazardous substances in the Baltic Sea. An integrated thematic assessment of hazardous substances in the Baltic Sea. *Baltic Sea Environment Proceedings* No. 120B, 119 s.
- Kortelainen, P. 1993. Content of total organic carbon in Finnish lakes and its relationship to catchment characteristics. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50: 1477-1483.
- Malve, O., Salo, S., Verta, M. & Forsius, J. 2003. Modeling the transport of PCDD/F compounds in a contaminated river and the possible influence of restoration dredging on calculated fluxes. *Environ. Sci. Technol.* 37: 3413-3421.
- Nuorteva, P. 1976. Elohopea Suomen luonnossa ja hallintokoneistossa. WSOY, Porvoo, 279 s.

- Pikkarainen, A-L. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Baltic Sea sediments. *Polycyclic Aromatic Compounds* 24: 667-679.
- Raunio, J. 2021. Kymijoen ja sen edustan merialueen kalataloudellinen tarkkailu vuonna 2020. Kymijoen vesi ja ympäristö ry:n julkaisu no 301/2021.
- Raunio, J. & Itkonen, A. 2018. Kymijoen PCDD/F- ja elohopeakulkeuman arviointi. Kymijoen vesi ja ympäristö ry:n tutkimusraportti no 386/2018.
- Reinikainen, J., Perkola, N., Takala, M., Äystö, L. & Ahkola, H. 2019. Perfluorattujen alkylyyhdisteiden ympäristötutkimukset ja riskinarviointi. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 21/2019.
- Rossi, E. 2011. Kymijoen pilaantuneet sedimentit. Riskinarvio. Esko Rossi Oy.
- Saatsi, K. 2002. Valobakteeritestin soveltuvuus dioksiinien määrittämiseen maanäytteistä. Opinnäytetyö. Hämeen ammattikorkeakoulu, ympäristötekniikka.
- Salo, S., Verta, M., Malve, O., Korhonen, M., Isosaari, P., Kiviranta, H., Ruokojärvi, P. 2005. Kymijoen sedimentteihin varastoituneet PCDD/F- ja elohopeayhdisteet sekä niiden kulkeutuminen. Raporttiluonnos 27.1.2005.
- Salo, S., Verta, M., Malve, O., Korhonen, M., Lehtoranta, J., Kiviranta, H., Isosaari, P., Ruokojärvi, P., Koistinen, J., Vartiainen, T. 2008. Contamination of river Kymijoki sediments with polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and mercury and their transport to the Gulf of Finland in the Baltic Sea. *Chemosphere* 73: 1675-1683.
- Stanmore, B. R. 2004. The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame* 136: 398-427.
- Verta M., Ahtiainen, J., Hämäläinen, H., Jussila, H., Järvinen, O., Kiviranta, H., Korhonen, M., Kukkonen, J., Lehtoranta, J., Lyytikäinen, M., Malve, O., Mikkelsen, P., Moisio, V., Niemi, A., Paasivirta, J., Palm, H., Porvari, P., Rantalainen, A-L., Salo, S., Vartiainen, T., & Vuori, K-M. 1999. Organoklooriyhdisteet ja raskasmetallit Kymijoen sedimentissä: esiintyminen, kulkeutuminen, vaikutukset ja terveysriskit. Suomen ympäristökeskus, Helsinki. Suomen ympäristö 334, 72 s.
- Virta, R. 2006. Hälyytyksestä hälytykseen: tehdaspalokunnat 100 vuotta väen ja tehtaiden turvana Kuusankoskella. UPM-Kymmene, 179 s.