Sanna Eronen

HELSINGIN YLIOPISTON
YMPÄRISTÖEKOLOGIAN LAITOKSEN
TUTKIMUKSIA JA RAPORTTEJA
67

# Ihmistoiminnasta peräisin olevat ainekertymät (PCB, PBDE, PAH ja lyijy) Vesijärven Enonselän syvännesedimentissä vuosina 1968-2006

# IHMISTOIMINNASTA PERÄISIN OLEVAT AINEKERTYMÄT (PCB, PBDE, PAH JA LYIJY) VESIJÄRVEN ENONSELÄN SYVÄNNESEDIMENTISSÄ VUOSINA 1968–2006

50, 13
ERO
TYL

SANNA ERONEN
HELSINGIN YLIOPISTO
YMPÄRISTÖEKOLOGIAN LAITOS
PRO GRADU -TUTKIELMA
27.4.2008

LAHDEN TIEDEKIRJASTO
Lahti Science Library

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ ..... 1

KÄYTETYT LYHENTEET ..... 2

1. JOHDANTO ..... 3

1.1 Sedimentaatio ja sedimenttien käyttö paleolimnologisissa tutkimuksissa ..... 3
1.2 Vesijärven valuma-alueen historiaa - miten Vesijärveä on kuormitettu eri aikoina ..... 5
1.3 Tässä työssä tutkittujen yhdisteiden ominaisuudet, esiintyminen ja toksisuus 7
1.3.1 PBDEt ..... 7
1.3.2 PCBt ..... 9
1.3.3 PAHt ..... 12
1.3.4 Lyijy ..... 16
1.4 Työn tarkoitus ..... 18

2. AINEISTO JA MENETELMÄT ..... 19

2.1 Tutkimusalue ..... 19
2.1 Näytteenotto ..... 19
2.2 PCB-, PBDE- ja PAH-yhdisteiden analytiikka ..... 21
2.2.1. Uuttomenetelmän testaus ..... 21
2.2.2 Varsinainen analyysi ..... 22
2.3 Kaasukromatografi-massaspektrometri analyysi ..... 27
2.4 Kemiallisen analytiikan laadunvarmistus (orgaaninen analytiikka) ..... 27
2.5 Kaasukromatografi-massaspektrometrin antamien tulosten lasku ..... 29
2.6 Kokonaislyijyn määrittäminen sedimentistä ..... 30
2.7 Atomiabsorptiospektrometrianalyysi ..... 31
2.8 Atomiabsorptiospektrometri tulosten laskeminen ..... 32
2.9 Sedimentin kuivapaino ja orgaanisen aineksen määrä (OM) ..... 32
2.10 Sedimentin ajoitus ..... 33

3. TULOKSET ..... 34

3.1.Ajoitus ..... 34
3.2. Sedimentin orgaaninen materiaali ja kuiva-aine ..... 35
3.3 "Esianalyysit" ..... 36
3.3.1 PBDEt ..... 36
3.3.2 PCBt ..... 38
3.4 Enonselän syvännesedimentin analyysit ..... 39
3.4.1 PCBt Enonsaaren syvännesedimentissä ..... 39
3.4.2 PAHt Enonsaaren syvännesedimentissä ..... 42

3.4.3 Lyijy Enonselän syvännesedimentissä ..... 46

4. TULOSTEN TARKASTELU ..... 48

4.1. Tutkittujen yhdisteiden trendit 1968-2006 ..... 48
4.2. Vertailua muihin aineistoihin ..... 54

5. JOHTOPÄÄTÖKSET ..... 58

6. KIITOKSET ..... 59

7. LÄHTEET ..... 59

8. LIITEET

HELSINGIN YLIOPISTO – HELSINGFORS UNIVERSITET

| Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion | Laitos Institution |
|---|---|
| Biotieteellinen | Ympäristöekologia |

Tekijä Författare

Sanna Eronen

Työn nimi Arbetets titel

Ihmistoiminnasta peräisin olevat ainekertymät (pcb, pbde, pah, lyijy) Vesijärven Enonselän syvännesedimentissä vuosina 1968-2006

Oppiaine Läroämne

Ympäristöekologia

| Työn laji Arbetets art | Aika Datum | Sivumäärä Sidoantal |
|---|---|---|
| Pro-gradu | 2008 | 67 |

Tiivistelmä – Referat


Järvisedimenttejä voidaan pitää hyvinä ympäristön tilan kuvaajina - niin sanottuina arkistoina, koska ne sisältävät runsaasti erilaisia sedimentoituneita aineita ja yhdisteitä sekä biologisia jäänteitä Näin ollen sedimenttejä analysoimalla voidaan saada arvokasta tietoa esimerkiksi ihmistoiminnan aiheuttamista muutoksista. Lisäksi järvisedimenttejä voidaan käyttää laajalti ympäristön pilaantumisen ja sen voimakkuuden sekä levinneisyyden rekonstruoimiseen.

Tämän pro gradu –työn tavoitteena oli selvittää näkyvätkö Vesijärven valuma-alueella menneinä vuosikymmeninä tapahtuneet muutokset Enonselän syvänteeseen kertyneessä sedimentissä. Ihmistoimintaa kuvaavina merkkiaineina käytettiin PBDE- PCB- ja PAH-yhdisteitä sekä lyijyä. Ennen varsinaisten analyysien aloittamista tarkoituksena oli kehittää tähän työhön parhaiten sopiva uuttomenetelmä orgaanisten kemikaalien määrittämiseksi ja testata menetelmän tehokkuus rantavyöhykkeestä ja ulapalta otetuilla pintasedimenttinäytteillä. Orgaaniset yhdisteet analysoitiin kaasukromatografi massaspektrometrillä ja lyijy atomiabsorptiospektrometrillä.

Tämän tutkimuksen perusteella havaittiin, että Vesijärveen päätyvä PCB- ja PAH-kuormitus on tänä päivänä pienempi kuin 1970-luvun "huippuvuosina". Kaukokulkeutuminen näyttäisi vaikuttaneen merkittävästi PCB-yhdisteiden pitoisuuksiin, sillä pitoisuudet olivat laskeneet jo selvästi ennen kuin PCB-yhdisteitä koskevat rajoitukset alkoivat Suomessa. Toisaalta pitoisuuksien pienentymiseen on voinut vaikuttaa myös se, ettei Lahden kaupungin puhdistamattomia yhdyskunta- ja teollisuusjätevesiä ole laskettu järveen vuoden 1978 jälkeen. Tämän tutkimuksen perusteella PAH-yhdisteet ovat olleet menneinä vuosikymmeninä peräisin sekä polttoprosesseista että petrogeenisista lähteistä. Polttoperäiset PAH-yhdisteet osoittautuivat olevan peräisin liikenteen päästöistä, sekä raakaöljyn poltosta. Esimerkiksi Kymijärven voimalaitos on voinut vaikuttaa Vesijärven PAH-kuormitukseen, mutta voimalaitoksen valmistumisen jälkeen syvännesedimentin PAH-pitoisuudet ovat laskeneet. Vesijärven sedimentin lyijyprofiilissa ei havaittu oletettua muutosta aikana, jolloin Suomessa siirryttiin käyttämään lyijytöntä bensiiniä. Lyijy voisi olla päätynyt Vesijärven sedimenttiin kaukokulkeutumalla tai esimerkiksi hulevesien mukana kaupunki- ja teollisuusalueilta. PBDE-yhdisteitä ei sedimentissä havaittu lainkaan. Kaikkien tutkittujen yhdisteiden pitoisuudet olivat alle maaperälle määritettyjen alempien ohjearvojen, minkä vuoksi yhdisteiden mahdolliset negatiiviset vaikutukset järven ekologiaan eivät ole olleet merkittäviä.



Avainsanat – Nyckelord

Vesijärvi, sedimentti, pcb, pah, pbde, lyijy

Säilytyspaikka – Förvaringställe

Ympäristöekologian laitoksen kirjasto

Muita tietoja

*Käytetyt lyhenteet*

| | |
|---|---|
| AAS | Atomiabsorptiospektrometri |
| DDT | Diklooridifenyylitrikloorietaani |
| EPA | Environmental Projection Agency |
| GC-MS | Kaasukromatografi massaspektrometri |
| LOI | Loss on ignition (= Hehkutushäviö) |
| OM | Orgaaninen materiaali |
| PAH | Polyaromaattinen hiilivety |
| PBDE | Polybromattu difenyylieetteri |
| PCB | Polykloorattu bifenyyli |
| POPs | Persistent organic pollutants (= Pysyvät orgaaniset yhdisteet) |

# *1. Johdanto*

## *1.1 Sedimentaatio ja sedimenttien käyttö paleolimnologisissa tutkimuksissa*

Sedimentit koostuvat kolmesta peruskomponentista – elävästä ja kuolleesta orgaanisesta materiaalista, partikulaarisesta mineraaliaineksesta, kuten savesta, karbonaateista ja silikaateista sekä biologista alkuperää olevista epäorgaanisista aineksista ja rakenteista, joita ovat esimerkiksi levien piikuoret. Järvisedimenttien sisältämä materiaali on järven oman tuotannon kautta syntynyttä, autoktonista ainesta, valuma-alueelta peräisin olevasta alloktonista ainesta sekä resuspendoituvaa ainesta. Resuspendoituva aines on alloktonisen ja autoktonisen materiaalin seosta, joka sekoittuu uudelleen sedimentistä vesipatsaaseen. (Wetzel 2001)

Sedimentaatiolla tarkoitetaan materiaalin laskeutumista vesipatsaassa altaan pohjalle painovoiman vaikutuksesta, jolloin syntyy sedimenttikerrostumia. Nettosedimentaatio, eli sedimentin paksuuskasvu vaihtelee järvissä millimetrin osista pariin senttimetriin vuodessa. Partikulaarisen materiaalin sedimentaatio on monimutkainen prosessi, johon vaikuttaa monet eri tekijät, kuten partikkelien koko, muoto ja tiheys, erilaiset virtaukset, järven lämpökerrostuneisuus ja alttius tuulille sekä aallokon vaikutus. Lisäksi sedimentaatioon vaikuttaa järven pohjan topografia, bioturbaatio, sekä resuspensio. Eri tekijöiden merkitys vaihtelee paljon vesistöjen välillä ja siten sedimentaation ennustaminen on vaikeaa. Sedimentaatiolla on suuri merkitys vesiekosysteemissä, sillä sedimentaation kautta energiaa ja erilaisia yhdisteitä, kuten ravinteita poistuu vesipatsaasta sedimenttiin. Lisäksi sedimentaatio vaikuttaa merkittävästi veden laatuun suoraan sekä välillisesti sedimentin kautta. (Håkanson ja Jansson 2001, Koski-Vähälä ym. 2000)

Vesijärven Enonselän Lankiluodon syvänteellä sedimentaationopeus oli keskimäärin 31 $g/m^2/d$ vuonna 1994. Verrattuna Tuusulanjärveen tai Tämnaren-

järveen on Vesijärven maksimaalinen bruttosedimentaatio korkea. Enonselällä tehtyjen aikaisempien paleolimnologisten tutkimusten mukaan suurin osa syvänteen alueella sedimentoituneesta materiaalista on joko alloktonista, tai matalammasta pelagiaalista (syvyys 10 m) resuspendoitunutta ainesta (Liukkonen ym. 1997). Sedimentaationopeuden ajatellaan laskevan syvyyden kasvaessa. Enonselällä bruttosedimentaatio on alusvedessä korkeampi kuin välivedessä, mikä johtuu resuspensiosta. Mikäli sedimentoituva materiaali olisi peräisin järven omasta tuotannosta, noudattaisi bruttosedimentaationopeus kasviplanktonin tuotantoa tai muutoksia kasviplanktonbiomassassa. (Koski-Vähälä ym. 2000)

Erilaisilla pohjilla myös sedimentaatio on erilaista. Eroosiopohjilla aallokon vaikutus ja virtaukset ovat voimakkaita, jolloin hieno materiaali on jatkuvassa liikkeessä eikä sedimentoitumista tapahdu. Tällaisia pohjia on yleisesti matalanveden alueella rantavyöhykkeessä. Transportaatiopohjilla hienot partikkelit ja aggregaatit voivat sedimentoitua jaksottaisesti esimerkiksi talvisaikaan. Alueita, joille kertyy jatkuvasti hienointa materiaalia kutsutaan akkumulaatiopohjiksi. Akkumulaatioalueelle kertyvä materiaali on aina suhteellisen löysää ja materiaalin vesi- ja orgaanisen aineksen pitoisuus on korkea. Järvien syvänteet ovat akkumulaatioalueita. (Håkanson & Jansson 2002)

Menneinä aikoina vesiekosysteemeissä tapahtuneet muutokset ovat olleet seurausta ilmastollisista vaihteluista - toisin kuin nykypäivänä, jolloin muutos johtuu suurelta osin ihmistoiminnasta (Wetzel 2001). Paleolimnologia on tieteenala, joka selvittää vesiympäristön historiaa ja sen kuluessa tapahtuneita lyhyt-, ja pitkäaikaisista muutoksia analysoimalla järvien pohjasedimenttikerrostumien ominaisuuksia sekä kerrostumissa säilyneitä yhdisteitä ja eliöiden jäänteitä. Järvisedimenttejä voidaan pitää hyvinä ympäristön tilan kuvaajina - niin sanottuina arkistoina, koska ne sisältävät runsaasti erilaisia sedimentoituneita aineita ja yhdisteitä sekä biologisia jäänteitä (Håkanson & Jansson 2002). Järvisedimenttejä analysoimalla voidaan saada arvokasta tietoa esimerkiksi ihmistoiminnan aiheuttamista muutoksista kuten

rehevöitymisestä, happamoitumisesta, ilmastonmuutoksesta sekä eliöstössä ja valuma-alueella tapahtuneista muutoksista. Lisäksi järvisedimenttejä voidaan käyttää laajalti ympäristön pilaantumisen ja sen voimakkuuden sekä levinneisyyden rekonstruoimiseen (Håkanson & Jansson 2002).

### *1.2 Vesijärven valuma-alueen historiaa - miten Vesijärveä on kuormitettu eri aikoina*

Vesijärven ekosysteemiä on menneinä aikoina kuormittanut esimerkiksi Lahden kaupungin puhdistamattomat jätevedet, teollisuuden ja liikenteen päästöt sekä hulevesien mukana järveen päätyvät erilaiset aineet ja yhdisteet. Suurimpia Vesijärven läheisyydessä toimineita teollisuusyrityksiä ovat olleet esimerkiksi sahateollisuudesta Lahden Saha Oy, jonka toiminta päättyi Niemenkadulla 1986, Fennia Faneri, Askon Oy:n ja Iskun Oy:n huonekalutehtaat, metalliteollisuutta edustava Upo Oy ja Raute Oy sekä Kymijärven voimalaitos, jossa tuotetaan valtaosa Lahden sähköstä ja kaukolämmöstä. Lahti Energian omistama Kymijärven voimalaitos aloitti toimintansa marraskuussa 1975. Aluksi voimalaitoksessa poltettiin pelkästään raskasta ja superraskasta polttoöljyä. Vuonna 1982 voimalaitoksessa alettiin käyttää kivihiiltä ja maakaasua vuonna 1986. (Pihlaja 2005, Heinonen 1980)

Ennen Lahden teollistumista ja viemäriverkon rakentamista Vesijärvi oli tunnetusti kirkasvetinen ja kalastoltaan arvokas järvi. Rehevöityminen ja sen aiheuttamat ongelmat alkoivat jo 1920-luvulla ja voimistuivat toisen maailmansodan jälkeen Lahden kaupungin jätevesikuormituksen nopean kasvun takia. Kariniemen jätevedenpuhdistamo aloitti toimintansa vuonna 1975 ja kokonaan kaupungin aiheuttama jätevesikuormitus loppui huhtikuussa 1976. Ranta-asutuksen ja teollisuuden jätevesikuormitus saneerattiin vuosina 1976-1978. (Sammalkorpi ym. 1995)

Hajakuormitusta Vesijärveen tulee esimerkiksi maatalouden päästöjen ja hulevesien mukana. Lähes 50 % Vesijärveen päätyvästä ulkoisesta ravinnekuormituksesta on peräisin maataloudesta (Suoraniemi ym. 2000). Hulevedet ovat kaupunkialueilta ja muilta rakennetuilta alueilta viemäreihin tai suoraan vesistöihin pintavaluntana joutuvia sade- ja sulamisvesiä (Kotola & Nurminen 2003). Vesijärveen laskee Lahden kaupungin hulevesiä neljästä päälinjasta ja lisäksi monista muista pienemmistä. Hulevesien purkuputket sijaitsevat Jalkarannassa Myllysaaren luona, Ankkurin asuinalueen edustalla, Pikku-Vesijärven tuntumassa ja Teivaanrannassa (Rantalainen 2008, suullinen tiedonanto).

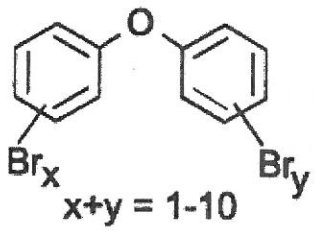
Kaupunkialueiden virtavesien ainepitoisuudet ovat yleisesti 1-2 kertaluokkaa suurempia, kuin metsäisten valuma-alueiden virtavesien pitoisuudet. Hulevesien mukana Vesijärveen kulkeutuu hulevesien mukana paljon erilaisia yhdisteitä ja aineita, kuten raskasmetalleja, ravinteita, bakteereja ja orgaanisia yhdisteitä, mitkä ovat kiinnittyneinä vedessä oleviin partikkeleihin. Hulevedet voivat vaikuttaa vesistön biologiseen tilaan ja heikentää vesistön virkistys- ja hyötykäyttöä. Useissa maissa kaupunkialueiden hulevesien on todettu olevan merkittäviä vesistöjen pilaajia. Monin paikoin vesistöjen pistekuormituslähteiden, kuten teollisuuden ja asutuksen jätevesien merkitys vesistöjen likaajana on tehostuneen jätevesien käsittelyn ansiosta vähentynyt. Tällöin huleveden suhteellisen merkitys vesistöjen pilaajana on kasvanut. (Kotola & Nurminen 2003)

### *1.3 Tässä työssä tutkittujen yhdisteiden ominaisuudet, esiintyminen ja toksisuus*

#### *1.3.1 PBDEt*

Maailmassa eniten käytettyjä bromattuja palonestoaineita ovat polybromatut difenyylieetterit (PBDE), tetrabromibisfenoli-A (TBBP-A) ja heksabromisyklodekaani (HBCD). PBDEt ovat näistä palonestoaineista tutkituin ryhmä (de Wit 2002). PBDEt ovat orgaanisia kemikaaleja, joiden tarkoituksena on estää erilaisten materiaalien syttymistä tuleen, tai hidastaa niiden palamista. PBDE-yhdisteitä käytetään esimerkiksi muoveissa, kumeissa, huonekalujen vaahtomuoveissa, kodin tekstiileissä ja sähkölaitteissa (Hites 2004, Song ym. 2004). Joitakin PBDE-yhdisteitä voi kuitenkin syntyä myös luontaisesti, sillä esimerkiksi eräissä tutkimuksissa sienistä on löydetty polybromattuja fenoksi-fenoleja ja joidenkin merissä elävien sienien tiedetään myös tuottavan metoksi-PBDE-yhdisteitä (Rahman ym. 2001).

PBDEt muistuttavat rakenteellisesti polykloorattuja bifenyylejä, minkä vuoksi niiden on ajateltu voivan aiheuttaa ympäristössä samanlaisia ongelmia kuten PCB-yhdisteiden (Koistinen ym. 1997). Viimeisten 5-10 vuoden aikana PBDEt ovatkin saaneet paljolti huomiota, mikä on seurausta niiden potentiaalisesta toksisuudesta, pysyvyydestä ja biokertyvyydestä (Hites 2004). Polybromatut difenyylieetterit koostuvat kahdesta eetterisidoksella sitoutuneesta bentseenirenkaasta, jotka sisältävät yhdestä kymmeneen bromiatomia (Kuva 1.). PBDE-yhdisteitä on teoriassa olemassa 209 eri kongeneeria. PBDEt joihin on liittyneenä neljästä viiteen bromiatomia ovat pysyvämpiä ja rasvaliukoisempia, kuin okta- ja deka-BDEt ja ne myös biokeräytyvät herkemmin organismeihin.




**Kuva 1**. Polybromattujen difenyylieetterien rakennekaava (de Wit 2002)

Aikaisemmin luultiin, etteivät palonestoaineet pääse leviämään ympäristöön niiden matalan höyrynpaineen ja suuren rasvaliukoisuuden vuoksi (Hale ym. 2006). Tänä päivänä bromattuja palonestoaineita kuitenkin löytyy kaikkialta ympäristöstä, kuten ilmasta, vedestä, maaperästä, sedimenteistä sekä eläin- ja ihmiskudosnäytteistä (Hites 2004, de Wit 2002). Polybromattujen difenyylieetterien pitoisuuksien onkin havaittu selkeästi kohoavan ympäristössä 1970-luvulta alkaen. Ensimmäisen kerran polybromattuja difenyylieettereitä löydettiin maaperä- ja jätevesilietenäytteistä USA:ssa vuonna 1979 ja Viskan-joen kaloista Ruotsista vuonna 1981 (de Wit 2002). Tutkimusten perusteella Euroopassa ja Japanissa PBDE-pitoisuudet olisivat olleet ympäristössä korkeimmillaan 1990-luvun puoliväliin mennessä, ja alkaneet laskea tämän jälkeen. Kuitenkin esimerkiksi Yhdysvalloissa pitoisuudet tulevat vielä säilymään korkeina, sillä PBDE-yhdisteiden valmistus kiellettiin vasta vuonna 2004 (Hale ym. 2006). Suomessa PBDE -yhdisteitä on tutkittu varsin vähän, mutta tutkituista ympäristönäytteistä, kuten maaperästä, sedimentistä, jätevesilietteestä ja hulevedestä on löytynyt PBDE-yhdisteitä (Fraktman 2002).

Bromattujen difenyylieetterien käyttö sähkö- ja elektroniikkalaitteissa kiellettiin EU:ssa erityisellä direktiivillä 1.7.2006 alkaen. Kiellossa on kuitenkin poikkeus, jonka mukaan dekabromidifenyylieetteriä saa käyttää laitteiden muoviosissa. EU:n Vesipolitiikan puitedirektiivi edellyttää ensin PBDE:n päästöjen vähentämistä,

myöhemmin mahdollisesti muidenkin bromattujen palonestoaineiden päästöjen vähentämistä. (www.ympäristö.fi)

Polybromattuja difenyylieettereitä vapautuu luontoon kaikissa niitä sisältävien tuotteiden elinkaaren vaiheissa; valmistuksessa, käytössä ja jätteenkäsittelyssä. PBDE:tä kulkeutuu ympäristöön pistemäisistä lähteistä, kuten erilaisten tuotteiden poltoissa, valuntana jätevesien ja -lietteiden mukana sekä huuhtoutumalla kaatopaikoilta (Song ym. 2004). Kuitenkin suurin maaperään ja sedimentteihin saapuva PBDE-kuormitus on peräisin ilmakehän laskeumasta (Zhu & Hites 2005).

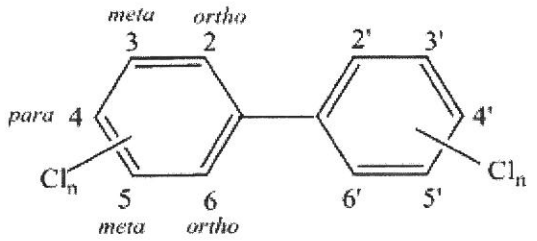
PBDE-yhdisteisteet eivät ole akuutisti toksisia eliöille eivätkä ne ole genotoksisia (Darnerud ym. 2001). Krooniset oireet kohdistuvat etenkin maksaan, munuaisiin ja kilpirauhaseen. PBDE-yhdisteillä voi olla hormonitoimintaa häiritseviä vaikutuksia, koska niiden on todistettu vaikuttavan androgeeni-, progesteroni- ja estrogeeni-reseptoreihin (Costa & Ciordano 2007). Osa PBDE-kongeneereista on biokertyviä ja niiden on todettu voivan vaikuttaa haitallisesti maksan entsyymiaktiivisuuteen, immunotoksisuuteen. Lisäksi ne vaikuttavat aivojen neurologiseen kehitykseen hiirillä ja rotilla tehdyissä tutkimuksissa (Zhu & Hites 2005).

### *1.3.2 PCBt*

Polyklooratut bifenyylit (PCBt) ovat orgaanisia ympäristömyrkkyjä, jotka ovat aiheuttaneet vakavia lisääntymisongelmia esimerkiksi Itämeren hylkeiden (Helle ym. 1976) ja merikotkien populaatioissa 1970-luvulla. PCBt muistuttavat ominaisuuksiltaan hyönteismyrkyiksi valmistettuja diklooridifenyyli-trikloorietaaneja (DDT-yhdisteitä). PCB-yhdisteet ovat ympäristössä pysyviä. Lisäksi PCBt ovat rasvaliukoisia, minkä vuoksi ne keräytyvät organismien rasvakudokseen ja täten rikastuvat ravintoverkoissa etenkin huippupetoihin

(Hammond ym. 2005). PCB-yhdisteiden rasvaliukoisuus ja pysyvyys on sitä suurempi, mitä enemmän ne sisältävät klooria.

PCB-yhdisteitä tuotetaan klooraamalla bifenyyliä, jolloin on mahdollista saada 209 erilaista kongeneeria (Borja ym. 2005). Kongeneerit voivat sisältää yhdestä kymmeneen klooriatomia (Kuva 2.). Toksisissa kongeneereissa on viidestä kymmeneen klooria, mutta kaikista toksisimpia ovat ne kongeneerit, joilla on klooriatomeja vain asemissa 3, 4, 5 ja 3',4',5'. Näitä kongeneereja kutsutaan *non-orto*-PCB:ksi tai koplanaariseksi PCB:ksi. Kloorin puuttuminen *orto*-asemasta mahdollistaa molekyylin tasomaisen rakenteen ja se muistuttaa silloin rakenteeltaan hyvin paljon polykloorattuja dibentso-*p*-dioksiineja, jotka ovat erittäin myrkyllisiä ympäristökemikaaleja.




**Kuva 2.** PCB-yhdisteen rakennekaava (Wiegel & Whu 2000).

PCB-yhdisteitä tuotettiin paljon maailmanlaajuisesti vuosina 1930–1970 (Borja ym. 2005). PCB-yhdisteitä on käytetty erilaisissa teollisuuden sovelluksissa niiden erinomaisten fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien ansiosta. PCBt ovatkin alun perin valmistettu eristysmateriaaleiksi, koska ne eivät pala helposti. PCB-yhdisteitä on käytetty erilaisten sähkölaitteiden, kuten muuntajien ja kondensaattorien jäähdytysnesteissä ja voiteluöljyissä, sekä maaleissa, muoveissa ja papereissa (Sanders ym. 1992).

Vaikkakin PCB-yhdisteiden käyttö on ollut kielletty useissa teollisuusmaissa jo yli 30 vuotta, voidaan niitä yhä nykypäivänä havaita ympäristöstä (Sun ym. 2007). PCB-yhdisteiden käyttö, tuotanto ja maahantuonti on ollut kielletty monissa teollisuusmaissa 1970-luvulta lähtien - esimerkiksi Ruotsissa kielto tuli voimaan vuonna 1970, sekä Japanissa ja Yhdysvalloissa vuonna 1976. Suomessa PCB-yhdisteitä koskevat rajoitukset alkoivat 1980-luvun alussa (Korhonen ym. 1997). PCB-yhdisteiden ja niitä sisältävien tuotteiden valmistus, maahantuonti, myynti ja luovutus kiellettiin Suomessa vuoden 1990 alussa (www.ympäristö.fi) ja PCB-yhdisteitä sisältävät muuntajat ja kondensaattorit tuli poistaa käytöstä vuoden 1994 loppuun mennessä (VNp 1071/89).

PCB-yhdisteitä voidaan löytää kaikkialta ympäristöstä niin kaupunkialueilta, kuin syrjäisiltäkin seuduilta, missä ihmistoiminta on vähäistä - esimerkiksi Pohjoisnavalta ja Etelämantereelta (Rossi ym. 2004). PCB-yhdisteitä vapautuu nykypäivänä ympäristöön alkuperäisistä lähteistä, kuten haihtumalla niitä sisältävistä tuotteista (Sun ym. 2007). PCB-yhdisteitä voi päätyä ympäristöön esimerkiksi rakennusten elementtirakenteista (Priha ym. 2005). PCBt viipyvät pitkään ilmakehässä ja pystyvät siten kulkeutumaan ympäri maapalloa hyvin kauas niiden alkuperäisestä päästölähteestä. Partikkelien mukana tai kaasumaisina muotoina ilmakehässä kulkeutuvat ympäristökemikaalit päätyvät maaperään ja sedimentteihin pääosin märkä- ja kuivalaskeumana. Lisäksi PCB-yhdisteiden on todistettu päätyvän vesistöihin kaupunkialueilta pintavalunnan eli hulevesien mukana. (Rossi ym. 2004)

PCB-yhdisteiden vaikutukset ihmisiin ovat enimmäkseen pitkäaikaisia. PCB-yhdisteet absorboituvat ihmisiin ja eläimiin ihon, keuhkojen ja suoliston kautta (Borja ym. 2005). Vaikkakin PCB-yhdisteiden akuutti toksisuus on ihmisissä alhainen, ovat PCBt akuutisti erittäin toksisia etenkin vesieliöille. Lisäksi PCBt ovat karsinogeenisiä ja ne vaikuttavat haitallisesti hormoni- ja hermotoimintaan, heikentävät immuniteettia ja voivat aiheuttaa iho-oireita, mikäli altistuminen on

voimakasta. Erittäin rasvaliukoisina ne kertyvät eliöiden rasvakudokseen ja rikastuvat ravintoverkoissa etenkin huippupetoihin, kuten hylkeisiin ja merikotkiin. PCBt aiheuttavat maksavaurioita ja lisääntymishäiriöitä, esimerkiksi heikentämällä lintujen munankuoren kestävyyttä ja aiheuttamalla urosten lisääntymiskyvyn alentumista. PCBt vaikuttavat myös kasviplanktonin tuottavuuteen ja siten kasviplanktonyhteisön koostumukseen. (Borja ym. 2005)

### *1.3.3 PAHt*

Polysykliset aromaattiset hiilivedyt ovat orgaanisia yhdisteitä, jotka koostuvat tyypillisesti kahdesta kahdeksaan aromaattisesta renkaasta (Kuva 3.). Monet PAHt sisältyvät pysyvien orgaanisten yhdisteiden (POPs) ryhmään ja kuuluvat EU:n prioriteettiaineiden listalle (Fernandez ym. 1999). PAH-yhdisteiden määrä kaupunkiympäristössä on lisääntynyt voimakkaasti viimeisen vuosisadan aikana johtuen fossiilisten polttoaineiden kulutuksen kasvamisesta ja liikenteen määrän lisääntymisestä (Boving & Neary 2007).

PAHt ovat suurelta osin peräisin kaupunkialueilta ja teollisuudesta. PAH-yhdisteitä muodostuu pääasiallisesti ihmistoiminnan tuloksena, mutta myös luonnollisten prosessien kautta (Grimalt ym. 2004). Toisin kuin esimerkiksi polykloorattuja bifenyylejä, PAH-yhdisteitä syntyy diageneettisten prosessien kautta sedimenteissä ja maaperässä sekä niitä voi vapautua ympäristöön tulivuorenpurkauksissa ja metsäpaloissa (Grimalt ym. 2004, Hites & Farrington 1977). PAHt voidaan jakaa pyro- ja pertrogeenisiin yhdisteisiin alkuperänsä perusteella. Pyrogeenisiä PAH-yhdisteitä syntyy korkeissa lämpötiloissa epätäydellisen palamisen tuloksena ja niitä vapautuu luontoon etenkin poltettaessa puuta, kasvillisuutta, hiiltä ja fossiilisia polttoaineita. Näin ollen esimerkiksi liikenteen päästöt sisältävät pyrogeenisiä PAH-yhdisteitä. Petrogeeniset PAHt puolestaan muodostuvat suhteellisen matalissa

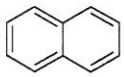
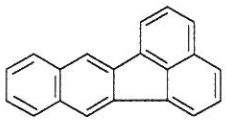
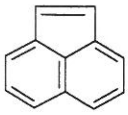
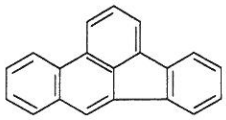
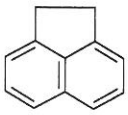
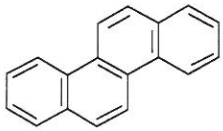
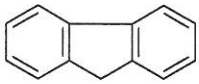
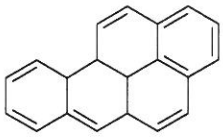
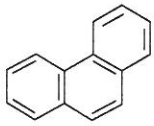
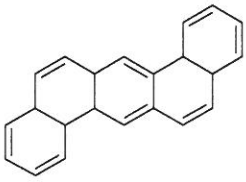
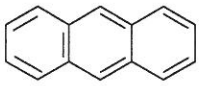
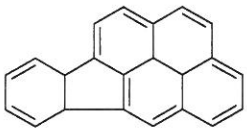
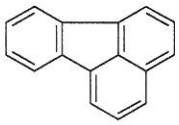
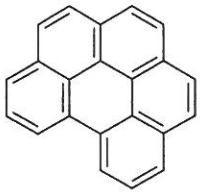
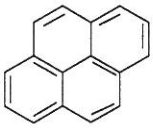
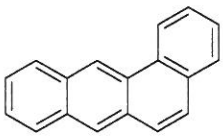
lämpötiloissa orgaanisen materiaalin hajotessa hitaasti pitkän geologisen ajanjakson kuluessa. Esimerkiksi raakaöljy ja hiili sisältävät petrogeenisia PAH-yhdisteitä. Ympäristöön pääsee PAH-yhdisteitä erilaisista pistemäisistä lähteistä, esimerkiksi raakaöljy- ja dieselvuodoista sekä teollisista prosesseista, kuten hiilen nesteyttämisestä ja kaasuttamisesta koksin tuotannon yhteydessä (Bamforth & Singleton 2005). Eräs merkittävä PAH-päästölähde on myös puunsuojauksessa käytettävä kreosootti, joka sisältää yli 85 % polysyklisiä hiilivetyjä (Hyötyläinen & Oikari 1999).

PAHt ovat hydrofobisia ja suhteellisen heikosti veteen liukenevia yhdisteitä, minkä vuoksi ne ovat ympäristössä pysyviä. PAH-yhdisteiden pysyvyys ympäristössä riippuu kuitenkin monista tekijöistä, kuten PAH-yhdisteen kemiallisesta rakenteesta, sen konsentraatiosta ja levinneisyydestä sekä biosaatavuudesta. Lisäksi monet ympäristöolosuhteet, kuten maaperän laatu ja rakenne, pH, happipitoisuus, ravinteiden määrä ja lämpötila vaikuttavat pysyvyyteen. Yleisesti ottaen molekyylipainoltaan suurimmat PAHt ovat hydrofobisimpia sekä toksisimpia ja myös ympäristössä pysyvimpiä. PAH-yhdisteiden pysyvyyttä ympäristössä voivat pidentää myös muut ympäristökemikaalit, kuten raskasmetallit ja hiilivedyt. (Bamforth & Singleton 2005).

Myös PAH-yhdisteitä voidaan löytää useista erilaisista ympäristönäytteistä, kuten sedimenteistä, maaperästä, ilmakehästä ja jopa pohjavedestä (Bamforth & Singleton 2005). PAHt pystyvät kulkeutumaan ilmakehässä hyvin pitkiä matkoja kaasumaisina, aerosoleina tai kiinnittyneinä pieniin partikkeleihin. Ilmakulkeutuminen onkin PAH-yhdisteiden pääasiallinen leviämismuoto. Lisäksi PAHt ovat resistenttejä ilmakehässä tapahtuvalle hajoamiselle, mikä edesauttaa niiden kulkeutumista myös syrjäisille alueille kauaksi alkuperäisestä lähteestään. Esimerkiksi Euroopan syrjäisillä vuoristojärvillä tehdyissä tutkimuksissa ovat PAH-yhdisteiden konsentraatiot olleet sedimenteissä yhtä korkeita kuin kaupunki- ja teollisuusalueilla (Fernandez ym. 1999). PAHt päätyvät maaperään ja vesistöihin

märkä- ja kuivalaskeumana, pintavaluntana valuma-alueelta sekä hulevesien mukana kaupunkiympäristöstä. PAHt sitoutuvat tiukasti orgaaniseen materiaaliin, minkä vuoksi ne päätyvät lopulta sedimentteihin, missä ne hajoavat hyvin hitaasti ja säilyvät pitkiä aikoja etenkin hapettomissa olosuhteissa. Pohjasedimenteissä PAH-pitoisuudet ovat tuhatkertaisia sedimentin yläpuoliseen vesikerrokseen verrattuna. (Pikkarainen 2004).

Osa PAH-yhdisteistä on mutageenisiä, teratogeenisiä ja karsinogeenisiä (Grimalt ym. 2004). Etenkin bentso(*a*)pyreeni on erittäin toksinen ja karsinogeeninen yhdiste (Zhang ym. 2003). PAH-isomeerit, jotka koostuvat kahdesta tai kolmesta aromaattisesta renkaasta ovat akuutisti toksisia monille merieliöille. Suurimolekyyliset PAHt ovat puolestaan vähemmän toksisia, mutta karsinogeenisempia kuin kaksi- ja kolmirenkaiset yhdisteet. (Pikkarainen 2004)

| Yhdiste | Rakennekaava | Yhdiste | Rakennekaava |
|---|---|---|---|
| Naftaleeni |  | Bentso (k) fluoranteeni |  |
| Asenaftyleeni |  | Bentso (b) fluoranteeni |  |
| Asenafteeni |  | Kryseeni |  |
| Fluoreeni |  | Bentso (a) pyreeni |  |
| Fenantreeni |  | Dibentso (a,h) antraseeni |  |
| Antraseeni |  | Indeno (1,2,3-cd) |  |
| Fluoranteeni |  | Dibentso(g,h,i) peryleeni |  |
| Pyreeni |  | Bentso (a) antraseeni |  |

**Kuva 3.** PAH-yhdisteiden rakennekaavat

### *1.3.4 Lyijy*

Raskasmetallit ovat hyviä ympäristön pilaantumisen merkkiaineita (Salonen & Korkka-Niemi 2007), joista lyijy on yksi tutkituimmista (Åberg ym. 1999). Lyijy on hyvä saastumisen mittari, sillä sen pitoisuuksia on helppo analysoida ja se on lähes liikkumaton järvisedimenteissä. Myrkyllisiä metalleja, kuten lyijyä, kadmiumia ja kromia keräytyy etenkin kaupunkialueiden ympäristöön. Metallipitoisuudet ovat yleensä alhaiset syrjäisten alueiden sedimenteissä ja maaperässä. Kuitenkin monet kaupunki- ja teollisuusalueiden tuntumassa sijaitsevat järvet ja joet saattavat sisältää merkittäviä määriä erilaisia raskasmetalleja, johtuen ihmisen toiminnan aiheuttamasta haja- ja pistekuormituksesta (Kähkönen ym. 1997).

Lyijyä vapautuu luontoon monista erilaisista lähteistä, kuten kaivos- ja metalliteollisuudesta, jäteveden puhdistamoilta ja fossiilisten polttoaineiden poltoista (Brännvall ym. 2001). Vuosina 1950-1970 moottoriajoneuvojen määrän kasvun seurauksena pääasialliseksi lyijysaasteen lähteeksi muodostui autojen pakokaasun mukana leviävä tetraetyyli- ja/tai tetrametyylilyijy, minkä seurauksena lyijypitoisuuksien on huomattu selvästi kohoavan maaperässä ja rannikko- sekä järvisedimenteissä, mutta laskevan käytön lopettamisen jälkeen (Gale ym. 2002). Nykypäivänä lyijyä on esimerkiksi autojen akuissa, rakennusten saumamassoissa, monenlaisissa sähköisissä ja elektronisissa tavararoissa, vaa'oissa, hauleissa ja PVC-muoveissa. Lisäksi lyijyä käytetään papereissa, muoveissa, maaleissa ja keramiikassa (Callender ym. 2000). Lyijyä päätyy ympäristöön myös esimerkiksi lyijymalmien, lannoitteiden ja fossiilisten polttoaineiden, etenkin kivihiilen mukana. Tänä päivänä merkittävin lyijyn käyttökohde ja päästölähde lienee metallisulattamoiden prosessit, joissa valmistetaan lyijyä sisältäviä pattereita (Tukker ym. 2006). Pääasiallisesti antropogeenisista lähteistä peräisin olevaa lyijyä tulee maaperään ja vesistöihin ilmakehän laskeuman mukana. Esimerkiksi vuonna

2000 suurin osa ilmakehään päätyvästä lyijystä oli seurausta fossiilisten polttoaineiden poltosta. (Tukker ym. 2006)

Lyijy on vapaana alkuaineena luonnossa erittäin harvinainen, minkä vuoksi se esiintyy pääasiassa lyijysulfidina, -karbonaattina tai -sulfaattina. Maaperässä lyijy pidättyy tiukasti orgaanisen ainekseen, mikä estää sen kulkeutumista edelleen vesistöihin. Sedimenttiin päädyttyään lyijy adsorboituu voimakkaasti savimineraaleihin, mangaanioksideihin, rauta- ja alumiinihydroksideihin ja orgaaniseen ainekseen, minkä vuoksi lyijyn uudelleen liukeneminen on vähäistä. Näin ollen lyijyn biosaatavuus vähenee organismien kannalta. (Gale ym. 2002)

Suomessa liikenteen lyijypitoisuudet ovat tänä päivänä aikaisempaa pienemmät lyijyttömän bensiinin käytön ansiosta. Suomessa lyijypäästöt vähenivät 1990-luvun alusta vuoteen 1997 noin 95 %. Suomessa autoliikenne ei ole tuottanut lyijypäästöjä ollenkaan vuoden 1994 jälkeen, milloin lyijyä sisältävän bensiinin myynti lopetettiin maassa kokonaan. Autoliikenteen lyijypäästöjen loputtua päästöistä on vastannut lähinnä teollisuus, etenkin metalliteollisuus. Vuonna 1997 Suomen lyijypäästöt olivat yhteensä noin 18,5 tonnia, josta noin 45 % aiheutui teollisuuden prosesseista ja noin 35 % teollisuuden polttoaineiden käytöstä. Kohonneita lyijypitoisuuksia voi Suomessa esiintyä tulevaisuudessa ainoastaan paikkakunnilla, joissa on merkittävässä määrin lyijypäästöjä tuottavaa metalliteollisuutta, kuten Harjavallassa, Torniossa, Porissa ja Raahessa. (Pietarila ym. 2001)

Lyijy on ympäristössä yleinen alkuaine, jolla ei ole kuitenkaan mitään hyödyllisiä ominaisuuksia eliöiden kannalta. Lyijy häiritsee entsyymien toimintaa ja hemoglobiinin muodostumista sekä aiheuttaa hermosto- ja kehitysvaurioita. Sitoutuessaan luustoon lyijy syrjäyttää osittain kalsiumin. Lyijyn toksisuus vesieliöille vaihtelee saatavuuden ja kyseisen lajin herkkyyden mukaan. Lyijy on haitallisempaa nuorille eliöille, kuten kalojen mätimunille ja kalanpoikasille.

## *1.4 Työn tarkoitus*

Vesijärvi on ollut yksi Suomen pahiten rehevöityneistä suurista järvistä, minkä vuoksi järven ekologista tilaa sekä tarvetta ja keinoja kunnostamiseen on tutkittu runsaasti. Vesijärvellä tehdyt sedimenttitutkimukset ovat käsitelleet enimmäkseen brutto- ja nettosedimentaatiota, ravinteiden vapautumista, hapettomuutta ja kasviplanktonbiomassan vaihteluja. Kuitenkin tieto järven pilaantumisesta esimerkiksi orgaanisilla kemikaaleilla on hyvin vähäistä.

Tämän pro gradu –työn tavoitteena oli käyttää hyväksi Vesijärven Enoselän vuosilustoista sedimenttiaineistoa ja selvittää sen avulla näkyvätkö Vesijärven valuma-alueella menneinä vuosikymmeninä tapahtuneet isot muutokset, kuten yhdyskunta- ja teollisuuspäästöt sekä liikenteestä aiheutuvat päästöt Enonselän syvänteeseen kertyneessä sedimentissä. Ihmistoimintaa kuvaavina merkkiaineina käytettiin PBDE- PCB- ja PAH-yhdisteitä sekä lyijyä. Ennen varsinaisten analyysien aloittamista tarkoituksena oli kehittää tähän työhön parhaiten sopiva uuttomenetelmä orgaanisten kemikaalien määrittämiseksi sedimentistä ja testata menetelmän tehokkuus rantavyöhykkeestä ja ulapalta otetuilla pintasedimenttinäytteillä. Lisäksi tavoitteena oli pohtia ainekertymien perusteella mistä päästöt ovat peräisin sekä sitä ovatko päästöt vaikuttaneet ekosysteemin ekologisiin toimintoihin.

Koska PBDE-yhdisteet ovat suhteellisen uusia ympäristökemikaaleja, odotettiin niitä havaittavan vasta aivan sedimentin pintakerroksessa, toisin kuin PCB-yhdisteitä, joiden pitoisuuksien oletettiin olevan suurimmat vanhimmissa kerrostumissa. Lyijyn kohdalla pitoisuuksien odotettiin selkeästi romahtavan lyijyttömään bensiinin siirtymisen aikoihin, eli viimeistään 1990-luvulla. PAH-pitoisuuksien taasen oletettiin laskevan tähän päivään tultaessa, mihin on vaikuttanut muun muassa liikenteen ja teollisuuden aiheuttamien päästöjen

vähentyminen ja polttoprosessien tehostuminen. Toisaalta voimistunut kaupungistuminen olisi voinut puolestaan nostaa nykypäivän PAH-pitoisuuksia.

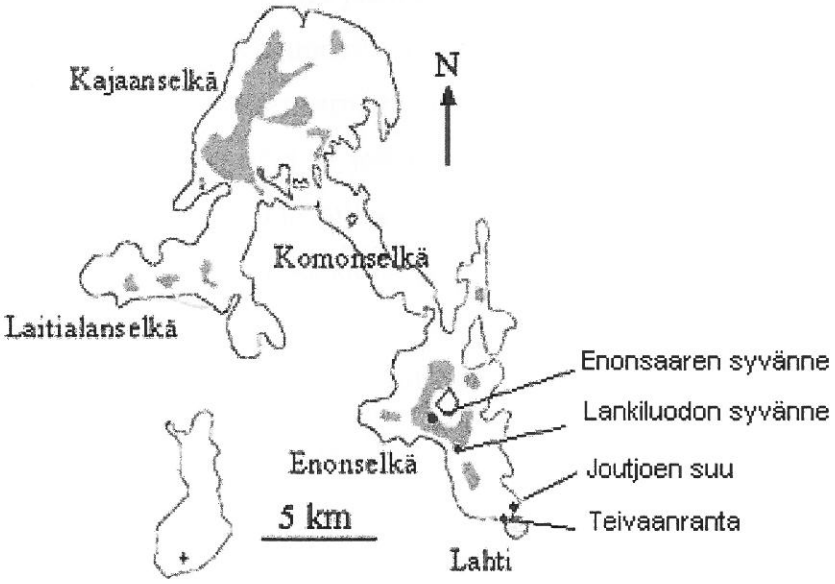
## 2. *Aineisto ja menetelmät*

### 2.1 *Tutkimusalue*

Vesijärvi sijaitsee Etelä-Suomessa (61°00'N, 25°30'E) ja sitä ympäröivät Lahden kaupunki sekä Asikkalan ja Hollolan kunnat. Vesijärvi laskee Päijänteeseen Vääksyn kanavan kautta ja kuuluu Kymijoen vesistöalueeseen. Järven pinta-ala on 111 $km^2$, valuma-alue 509 $km^2$ ja keskisyvyys 6 metriä sekä veden viipymä 5,4 vuotta. Vesijärvessä on kaikkiaan neljä syvännettä. Enonselän syvänne on kooltaan 26 $km^2$ ja sen maksimisyvyys on 33 metriä.

### 2.1 *Näytteenotto*

Tätä työtä varten Vesijärven Enonsaaren syvänteestä otettiin yksi sedimenttinäyte sekä lisäksi pintasedimenttejä niin sanottuihin esianalyyseihin rantavyöhykkeistä (Kuva 4.). Sedimenttinäytteet otettiin Vesijärveltä keväällä ja kesällä 2006. Pintasedimenttejä otettiin esianalyyseihin kaikkiaan kolmesta eri pisteestä; Lankiluodon syvänteestä, Teivaanrannasta ja Joutjoen suulta. Pintasedimentit otettiin viipaloivalla sedimenttinoutimella (Limnos) 0-5 cm:n ja 5-10 cm:n kerroksina. Kustakin kolmesta paikasta otettiin pintasedimenttejä kahdesta eri pisteestä suhteellisen läheltä toisiaan (piste A ja piste B).




**Kuva 4**. Kartta Lahden Vesijärvestä, johon on merkitty näytteenottopisteiden sijainti mustilla pisteillä.

Syvännesedimenttinäyte otettiin Vesijärven Enonsaaren syvänteestä noin 32 m:n syvyydestä toukokuussa 2006 jääsormi-noutimella. Tällä menetelmällä voidaan saada luotettavasti häiriintymätön sedimenttinäyte (Huttunen ja Meriläinen 1978). Jääsormi täytettiin hiilihappojäällä (-79 °C) ja joukkoon lisättiin etanolia sulamisen nopeuttamiseksi. Jääsormi laskettiin veneestä kohtisuoraan pohjaan, jossa se oli noin tunnin verran. Tänä aikana sedimenttinäyte jäätyi näytteenottimen ympärille noin 80 cm:n syvyydeltä (Liite 4.). Noston jälkeen näyte kuljetettiin laboratorioon, missä se irrotettiin jääsormesta täyttämällä noudin lämpimällä vedellä. Laboratoriossa näyte halkaistiin kahtia, sillä toinen puolikas käytettiin varsinaisiin analyyseihin ja toinen sedimentin iän määrittämiseen. Sedimenttinäyte säilöttiin pakastimeen - 20 °C lämpötilaan.

Jäinen syvännesedimentti jaettiin osanäytteisiin 1 cm:n välein käsisahan ja veitsen avulla. Yhden senttimetrin paksuiset sedimenttikerrokset päätettiin yhdistää kolmen-neljän senttimetrin välein kokoomanäytteiksi, jotta materiaalia olisi riittävästi analyyseihin ja jottei analyysien määrä kasvaisi liian suureksi. Kaikki sedimenttinäytteet kuivattiin kylmäkuivurilla (Christ alpha 1-4, B. Braun Biotech International) kahdesta kolmeen päivään näytteestä riippuen, minkä jälkeen sedimentti jauhettiin mahdollisimman homogeeniseksi. Kustakin kokoomanäytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista osanäytettä. Pintasedimenteistä tehdyissä esianalyyseissä ei tehty lainkaan rinnakkaisia määrityksiä.

## *2.2 PCB-, PBDE- ja PAH-yhdisteiden analytiikka*

### *2.2.1. Uuttomenetelmän testaus*

Ennen varsinaisten analyysien aloittamista testattiin erilaisia tapoja uuttaa tutkittavat yhdisteet sedimentistä hyvän saannon varmistamiseksi ja tähän työhön parhaiten sopivan menetelmän löytämiseksi. Kehittelyvaiheessa testattiin Soxhlet-uuttoa, joka kuitenkin hylättiin menetelmän hitauden vuoksi, vaikkakin saannot olivat tällä menetelmällä hyvät. Lisäksi kokeiltiin ravistelu-uuttoa, erilaisia uuttoliuottimia ja niiden seoksia. PCB:n, PBDE:n ja PAH-yhdisteiden määrittämiseksi sedimenttinäytteistä päädyttiin käyttämään sovelletusti Zegersin käyttämää uuttomenetelmää (Zegers ym. 2003).

### *2.2.2 Varsinainen analyysi*

PBDE- ja PCB -analyyseissä käytettiin sisäisinä standardeina PCB- 29 (52,7 pg/µl) ja $^{13}C_{12}$ -leimattua PCB-101 (57,6 pg/µl), sekä $^{13}C_{12}$-PBDE-47 (56,8 pg/µl). PAH-yhdisteitä määritettäessä sisäisenä standardina käytettiin deuteroitua PAH –seosta (4 ng/µl), joka sisälsi viittä eri PAH-standardia; naftaleeni-$D_8$, asenafteeni-$D_{10}$, fenantreeni-$D_{10}$, kryseeni-$D_{12}$ ja peryleeni-$D_{12}$. Saantostandardeina käytettiin PBDE- ja PCB-analyysissä PCB-204:ää (1,4 ng/µl). PAH-saantostandardina käytettiin puolestaan deuteroitua antraseeni-$D_{10}$ (10 ng/µl).

Kylmäkuivattua sedimenttiä punnittiin analyysiin noin 5 grammaa. Jokaisen näytteeseen lisättiin ensin liuottimeksi 30 ml 1:1 (v:v) heksaani-asetonia. Näytteisiin pipetoitiin 100 µl jokaista sisäistä standardia ja lisättiin lusikan kärjellinen kuparijauhetta rikin poistoa varten. Näytettä pidettiin ultraäänihauteessa (Everest Ultrasonic) 30 minuuttia, jonka jälkeen näytettä sekoitettiin ravistelijassa yön yli. Ensimmäisen ravistelun jälkeen uute kerättiin talteen ja näytteelle tehtiin sama ultraäänihaudekäsittely ja sitä ravisteltiin vielä kahden tunnin ajan (30 ml:lla heksaani-asetonia (1:1)). Liuottimet yhdistettiin samaan kolviin ja haihdutettiin pyöröhaihduttimella noin yhdeksi ml:ksi.

Konsentroinnin jälkeen näytteestä poistettiin mahdollinen vesi pipetoimalla se natriumsulfaattikolonnin läpi. Seuraavaksi tehtiin silikageeli kolonnipuhdistus, jonka tarkoituksena oli puhdistaa näyte mahdollisista muista määritystä häiritsevistä orgaanisista yhdisteistä. Silikageeli aktivoitiin uunissa 160 °C lämpötilassa 5 tunnin ajan, jonka jälkeen 1 g silikageeliä pakattiin heksaanipestyllä pumpulilla tukittuun Pasteur-pipettiin. Näyte pipetoitiin tähän Pasteur-pipetistä valmistettuun liuottimella kostutettuun kolonniin, jota eluoitiin ensin heksaanilla 4 ml (jäte). Lopuksi kolonnia eluoitiin dikloorimetaanilla keräten liuotinta talteen noin 10 ml. Näyte konsentroitiin 0,5-1 ml:ksi typpihaihdutuksella.

Kolonnipuhdistuksen jälkeen näytteeseen lisättiin PAH-saantostandardiksi 10 µl deuteroitua antraseenia (10 ng/µl). Näytteestä otettiin osanäyte (noin 5 % näytteestä) insertillä varustettuun näytekuppiin, josta analysoitiin 16 EPAN PAH-yhdistettä (Taulukko 1.) kaasukromatografi-massaspektrometrillä (GC-MS)*.

Loput näytteestä ravisteltiin rikkihapolla ja siitä analysoitiin 13 PBDE-kongeneeria (Taulukko 2.)** ja 27 PCB-kongeneeria (Taulukko 3.). Heksaanissa oleva näyte (tilavuudeltaan 0-5-1 ml) laimennettiin heksaanilla noin 4 ml:ksi ja siihen lisättiin väkevää rikkihappoa 4 ml ja seosta keinuteltiin varovasti 3 minuuttia. Ravistelun jälkeen liuotin pipetoitiin puhtaaseen koeputkeen niin, ettei lainkaan happoa tullut mukaan. Tämä liuotin haihdutettiin pisaraksi typpikaasulla. Näytteeseen pipetoitiin 10 µl PCB-204 saantostandardia (1,4 ng/µl).

*PAH-yhdisteitä analysoitiin vain varsinaisesta tutkimuskohteesta, eli Enonselän syvännesedimentistä.

**PBDE-analyysit päätettiin jättää tekemättä Enonselän syvännesedimenttinäytteistä, koska kyseisiä yhdisteitä ei löydetty lainkaan esianalyyseissä. Näin ollen polybromattuja difenyylieettereitä on analysoitu tässä tutkimuksessa ainoastaan esianalyyseissä Teivaanrannan, Joutjoen suun ja Lankiluodon pintasedimenteistä.

**Taulukko 1.** Analysoidut PAH-isomeerit, niistä käytettävät lyhenteet ja massat, joilla yhdisteet on tunnistettu GC-MS-ajossa. Kvant. = Kvantitointimassa. Kvalit. = Kvalitatiivinen massa, jolla varmistetaan yhdisteen oikeellisuus

| *Lyhenne* | *Virallinen nimi* | *kvant. m/z* | *kvant. m/z* | *kvalit. m/z* | *kvalit. m/z* |
|---|---|---|---|---|---|
| N | Naftaleeni | 128 | 127 | 153 | |
| Acy | Asenaftyleen | 152 | 151 | 152 | 151 |
| Ace | Asenafteeni | 154 | 153 | 164 | |
| F | Fluoreeni | 166 | 165 | 176 | |
| Ph | Fenantreeni | 178 | 152 | 176 | |
| A | Antraseeni | 178 | 152 | | |
| FL | Fluoranteeni | 202 | 101 | | |
| Py | Pyreeni | 202 | 101 | 114 | 113 |
| B(a)A | Bantso(a)antraseeni | 228 | 226 | 113 | 114 |
| Ch | Kryseeni | 228 | 226 | 125 | 250 |
| B(b)Fl | Bentso(b)fluoranteeni | 252 | 126 | 125 | 250 |
| B(k)Fl | Bentso(k)fluoranteeni | 252 | 126 | 137 | |
| I(1,2,3-cd)Py | Indeno(1,2,3-cd)pyreeni | 276 | 138 | 276 | |
| DiB(a,h)A | Dibentso(a,h)antraseeni | 278 | 139 | 137 | |
| B(g,h,i)Pe | Bentso(g,h,i)peryleeni | 276 | 138 | | |

**Taulukko 2**. Esianalyyseissä analysoidut PBDE-kongeneerit ja massat, joilla yhdisteet on tunnistettu GC-MS-ajossa. Kvant. = Kvantitointimassa. Kvalit. = Kvalitatiivinen massa, jolla varmistetaan yhdisteen oikeellisuus

| *Lyhenne* | *Virallinen nimi* | *kvant. m/z* | *kvalit. m/z* | *kvalit m/z.* |
|---|---|---|---|---|
| PBDE-17 | 2,2',4-Tribromidifenyylieetteri | 246,0 | 248,0 | |
| PBDE-28 | 2,2,4'-Tribromidifenyylieetteri | 246,0 | 248,0 | |
| PBDE-47 | 2,2',4,4'-Tetrabromidifenyylieetteri | 325,9 | 327,9 | 323,9 |
| PBDE-66 | 2,3',4,4'-Tetrabromidifenyylieetteri | 325,9 | 327,9 | 323,9 |
| PBDE-71 | 2,3',4',6-Tetrabromidifenyylieetteri | 325,9 | 327,9 | 323,9 |
| PBDE-85 | 2,2',3,4,4'-Pentabromidifenyylieetteri | 405,8 | 403,8 | 563,6 |
| PBDE-99 | 2,2',4,4',5-Pentabromidifenyylieetteri | 405,8 | 403,8 | 563,6 |
| PBDE-100 | 2,2',4,4',6-Pentabromidifenyylieetteri | 563,6 | 405,8 | 403,8 |
| PBDE-138 | 2,2',3,4,4',5'-Heksabromidifenyylieetteri | 483,7 | 485,7 | 481,7 |
| PBDE-153 | 2,2',4,4',5,5'-Heksabromidifenyylieetteri | 483,7 | 485,7 | 481,7 |
| PBDE-154 | 2,2',4,4',5,6'-Heksabromidifenyylieetteri | 483,7 | 485,7 | 481,7 |
| PBDE-183 | 2,2',3,4,4',5',6-Heptabromidifenyylieetteri | 563,6 | 561,6 | 565,6 |
| PBDE-190 | 2,2',3,3',4,4',5,6-Heptabromidifenyylieetteri | 563,6 | 561,6 | 565,6 |

**Taulukko 3**. Analysoitujen PCB-kongeneerien täydelliset nimet ja yhdisteistä käytettävät lyhennenimet sekä massat, jolla yhdisteet on tunnistettu GC-MS-ajossa. Kvant. = Kvantitointimassa. Kvalit. = Kvalitatiivinen massa, jolla varmistetaan yhdisteen oikeellisuus

| *Lyhenne* | *Virallinen nimi* | *kvant. M/z* | *kvalit. m/z* | *kvalit. m/z* |
|---|---|---|---|---|
| PCB-8 | 2,4'-Diklooribifenyyli | 221,9 | 223,9 | |
| PCB-18 | 2,2',5-Triklooribifenyyli | 225,9 | 257,9 | |
| PCB-28 | 2,4,4'-Triklooribifenyyli | 225,9 | 257,9 | |
| PCB-29 | 2,4,5-Triklooribifenyyli | 291,9 | 257,9 | |
| PCB-44 | 2,2',3,5'-Tetraklooribifenyyli | 291,10 | 289,9 | |
| PCB-52 | 2,2',5,5'-Tetraklooribifenyyli | 291,9 | 289,9 | |
| PCB-66 | 2,3',4,4'-Tetraklooribifenyyli | 291,9 | 289,9 | |
| PCB-77 | 3,3',4,4'-Tetraklooribifenyyli | 291,9 | 289,9 | |
| PCB-87 | 2,2',3,4,5'-Pentaklooribifenyyli | 291,9 | 289,9 | |
| PCB-101 | 2,2',4,5,5'-Pentaklooribifenyyli | 325,9 | 323.9 | 327,9 |
| PCB-105 | 2,3,3',4,4'-Pentaklooribifenyyli | 325,9 | 323.9 | 327,9 |
| PCB-114 | 2,3,4,4',5-Pentaklooribifenyyli | 325,9 | 323.9 | 327,9 |
| PCB-118 | 2,3',4,4',5-Pentaklooribifenyyli | 359,85 | 323.9 | 327,9 |
| PCB-123 | 2',3,4,4',5-Pentaklooribifenyyli | 325,9 | 323.9 | 327,9 |
| PCB-126 | 3,3',4,4',5-Pentaklooribifenyyli | 325,9 | 323,9 | 327,9 |
| PCB-128 | 2,2',3,3',4,4'-Heksaklooribifenyyli | 359,85 | 357,85 | 361,85 |
| PCB-138 | 2,2',3,4,4',5'-Heksaklooribifenyyli | 395,65 | 357,85 | 361,85 |
| PCB-153 | 2,2',4,4',5,5'-Heksaklooribifenyyli | 359,85 | 357,85 | 361,85 |
| PCB-156 | 2,3,3',4,4',5-Heksaklooribifenyyli | 359,85 | 357,85 | 361,85 |
| PCB-157 | 2,3,3',4,4',5'-Heksaklooribifenyyli | 359,85 | 357,85 | 361,85 |
| PCB-167 | 2,3',4,4',5,5'-Heksaklooribifenyyli | 325,9 | 357,85 | 361,85 |
| PCB-170 | 2,2',3,3',4,4',5-Heptaklooribifenyyli | 395,65 | 393,65 | |
| PCB-180 | 2,2',3,4,4',5,5'-Heptaklooribifenyyli | 395,65 | 393,65 | |
| PCB-187 | 2,2',3,4',5,5',6-Heptaklooribifenyyli | 395,65 | 393,65 | |
| PCB-195 | 2,2',3,3',4,4',5,6-Oktaklooribifenyyli | 429,7 | 427,7 | |
| PCB-206 | 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonaklooribifenyyli | 463,6 | 465,6 | |
| PCB-209 | 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Dekaklooribifenyyli | 497,5 | 499,5 | |

## *2.3 Kaasukromatografi-massaspektrometri analyysi*

Sedimenttinäytteet analysoitiin GC-MS:llä (Shimadzu QP5000). PBDE-, PCB- ja PAH -yhdisteiden analysoinnissa käytettiin ns. poolittomille aineille sopivaa HP-5 - kolonnia (pituus 30 m, sisähalkaisija 0,25 mm, faasin paksuus 0,25 µm). Injektorin lämpötila oli 280 °C ja injektointi tehtiin splitless-menetelmällä (splitless-aika oli 1 min). Kantajakaasuna käytettiin heliumia. Uunin lämpötilaohjelmat olivat seuraavat; PCB-analyysissä 100 °C - 1 min - 7 °C/min - 250 °C - 4 °C/min - 290 °C - 10min, PBDE-analyysissä 150 °C - 1 min - 15 °C/min - 250 °C - 10 min - 300 °C - 23 min ja PAH-analyysissä 80 °C - 1 min - 250 °C - 10 °C/min - 280 °C - 7 °C/min - 320 °C - 20°C/min - 10 min. Detektorin lämpötila oli 280 °C. Massaspektrometrillä käytettiin SIM-menetelmää (single ion monitoring), jossa kullekin yhdisteelle käytettiin kahta tai kolmea valittua m/z-arvoa (taulukko 1, 2, 3).

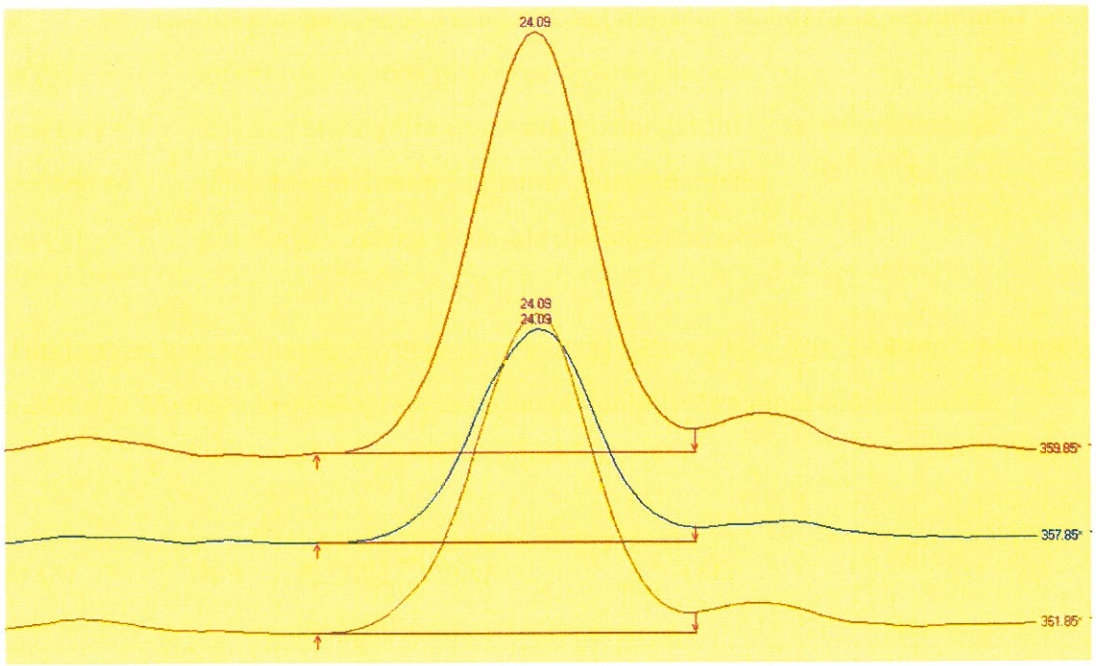
## *2.4 Kemiallisen analytiikan laadunvarmistus (orgaaninen analytiikka)*

Kemiallisten analyysien laadunvarmistamiseksi jokaisesta kokoomanäytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista analyysiä. Mikäli rinnakkaisten näytteiden tulokset vastasivat hyvin toisiaan, voitiin tulosta pitää luotettavana. Varsinaisten näytteiden lisäksi tehtiin myös yhteensä seitsemän nollanäytettä analyysivaiheiden puhtauden varmistamiseksi. Nollanäytteet käsiteltiin aivan samalla tavalla kuin varsinaiset näytteetkin. Tässä työssä nollanäytteet olivat PCB-näytteiden kohdalla puhtaat, eli yhdestäkään nollanäytteestä ei löytynyt PCB-yhdisteitä (Liite 1.).

Näytteisiin lisättyjen sisäisten standardien ja saantostandardin avulla tuloksista voitiin laskea näytteen sisältämien yhdisteiden pitoisuudet sekä sisäisten standardien saantoprosentit, jotka kuvaavat luotettavasti koko analyysin onnistumista. Hyväksytyn saantoprosentin piti olla välillä 30-120 %.

Näyteajon kromatogrammista kukin piikki tunnistettiin oikeaksi yhdisteeksi vertaamalla sitä malliaineista valmistetun standardiajon kromatogrammiin ja siitä saatuihin tunnettuihin retentioaikoihin. Vaikkakin retentioajat muuttuivat kolonnin likaantumisesta johtuen standardiajon ja näyteajon välillä, tuli retentioaikojen poiketa suhteessa saman verran läpi näyteajon. Esimerkiksi PCB-kongeneereja kerättiin kahdella tai kolmella eri m/z-arvolla. GC-MS:n detektorin tuli havaita tutkittava yhdiste jokaisella analyysiohjelmaan määritetyllä massalla, jotta tiettyä yhdistettä voitiin luotettavasti sanoa olevan näytteessä (Kuva 5.). PAH-analyysissä luotettavuuteen riitti etenkin suurten molekyylien kohdalla kaksi massaa. Lisäksi piikinkorkeuden tuli olla vähintään kolminkertainen taustakohinaan verrattuna.

Saman aineen eri m/z-arvojen antamien piikkien pinta-alojen suhteita seurattiin myös. Suhteita verrattiin standardiajosta saataviin suhteisiin ja näytteessä suhteet saivat poiketa korkeintaan 20 % standardiajon vastaaviin lukuihin verrattuna.




**Kuva 5.** Esimerkki PCB-153 kromatogrammista. Kerätyt massat olivat 359,85, 357,85 ja 361,85.

## *2.5 Kaasukromatografi-massaspektrometrin antamien tulosten lasku*

Kunkin näytteen sisältämät tutkittavien yhdisteiden pitoisuudet saadaan laskettua responssikertoimen, sisäisen standardin määrän sekä kromatogrammista saatavien piikkien pinta-alojen perusteella. Jokainen piikki tunnistetaan näyteajon kromatogammissa vertaamalla sitä ajostandardiajon antamaan kullekin aineelle ominaiseen retentioaikaan.

Ensin lasketaan ajostandardiajosta jokaiselle tutkittavalle yhdisteelle GC-MS-laitteen vaste eli responssikerroin (*R*) kaavalla 1.

$$R = \frac{m(x) * int\ std}{m(std) * int(x)} \qquad (1)$$

missä,

| | | |
|---|---|---|
| *R* | = | tutkittavan aineen vastekerroin (sisäiseen standardiin verrattuna) |
| m (x) | = | tutkittavan aineen pitoisuus ajostandardissa |
| int (std) | = | sisäisen standardin pinta-ala ajostandardin kromatogrammissa |
| m (std) | = | sisäisen standardin pitoisuus ajostandardissa |
| int (x) | = | tutkittavan aineen pinta-ala ajostandardiajossa |

Tutkittavan aineen massa näytteessä ratkaistaan kaavalla 2 *R*:n, sisäisen standardin määrän ja näytteen kromatogrammista saatavien piikkien pinta-alojen avulla;

$$m(x) = R * \frac{m(std) * int(x)}{int(std)} \qquad (2)$$

missä;

m (x) = tutkittavan aineen massa näytteessä

R = tutkittavan aineen vastekerroin

int (std) = sisäisen standardin pinta-ala näytteen kromatogrammissa

int (x) = tutkittavan aineen pinta-ala näytteen kromatogrammissa

Lisäksi jokaisesta näytteestä laskettiin saantoprosentti (recovery %) kaavalla 3, joka ilmaisee kuinka paljon analyysin alussa lisättyä sisäistä standardia saadaan takaisin, eli kuinka suuri osuus standardista häviää analyysin edetessä. Saantoprosentin avulla voidaan sanoa kuinka suuren osan näytteen sisältämistä yhdisteistä analyysillä on saatu määritetyksi. Korkea saantoprosentti osoittaa näytteen analyysin onnistuneen hyvin ja tulosten olevan luotettavia.

$$\text{Saantoprosentti} = 100\ \% * m_{\text{lisätty}}\,(\text{saantostd}) / m_{\text{laskettu}}\,(\text{saantostd}) \quad (3)$$

## *2.6 Kokonaislyijyn määrittäminen sedimentistä*

Orgaanisten yhdisteiden lisäksi sedimentistä määritettiin myös kokonaislyijy käyttäen Väisäsen menetelmää (Väisänen ym. 2002). Lyijyn määritys aloitettiin punnitsemalla koeputkeen noin 500 mg kylmäkuivattua sedimenttiä. Putkeen lisättiin 5 ml väkevää typpihappoa ja 5 ml ultrapuhdasta vettä. Seosta pidettiin kolme kertaa kolmen minuutin ajan ultraäänihauteessa (45-50 °C). Jokaisen ultraäänihaudekäsittelyn jälkeen seoksia ravisteltiin minuutin ajan. Lopuksi näyte suodatettiin kahdesti lasikuitusuodattimen (Whatmann) läpi 50 ml mittapulloon, joka täytettiin ultrapuhtaalla vedellä merkkiin asti.

Ennen analyysiä näyte laimennettiin 1%:lla $HNO_3$ –liuoksella (1:10), joten lopullinen tilavuus oli 500 ml. Näytteestä osa suodatettiin ruiskusuodattimen läpi näytekuppeihin.

Lyijyn määrittämiseksi sedimenttinäytteistä valmistettiin standardit kalibrointisuoraa varten 1000 mg/l Pb kantaliuoksesta. Ensin valmistettiin liuos, jonka pitoisuus oli 100 µg/l lyijyä. Tästä liuoksesta laite laimensi itse loput standardit, joiden pitoisuudet olivat 5, 10, 20, 40 ja 80 µg/l.

Laadunvarmistamiseksi valmistettiin 1000 mg/l lyijyä sisältävästä kantaliuoksesta kontrollinäyte (Quality check = QC), jonka pitoisuus oli 10 µg/l. Kontrollinäyte analysoitiin näytteiden ja standardien keskellä yhteensä 16 kertaa (Taulukko 4.). Kontrollinäytteen avulla voitiin seurata laitteen toistotarkkuutta ja suorituskykyä. Puhtauden varmistamiseksi valmistettiin näytteiden lisäksi neljä nollanäytettä, yksi kussakin näytesarjassa (Liite 3.). Nollanäytteet esikäsiteltiin täysin samalla tavalla, kuin varsinaiset näytteetkin. Lisäksi jokaisesta kokoomanäytteestä valmistettiin kolme rinnakkaista näytettä toistettavuuden varmistamiseksi.

**Taulukko 4.** Lyijyanalyysissä määritetyt kontrollinäytteet. QC = Quality Check. Kontrollinäytteen pitoisuus oli 10µg/l.

| *Toisto* | *QC (µg/l)* | *Toisto* | *QC (µg/l)* |
|---|---|---|---|
| 1 | 11,2 | 9 | 11,1 |
| 2 | 11,7 | 10 | 11,2 |
| 3 | 11,1 | 11 | 9,6 |
| 4 | 11,2 | 12 | 10,3 |
| 5 | 10,4 | 13 | 9,3 |
| 6 | 11,2 | 14 | 9,7 |
| 7 | 10,5 | 15 | 10,4 |
| 8 | 10,8 | 16 | 10,4 |

## *2.7 Atomiabsorptiospektrometrianalyysi*

Sedimenttinäytteiden kokonaislyijypitoisuus analysoitiin atomi-absorptiospektrometrillä (AAS) (Thermoelectron corporation, Hosmed Oy). Koska



LAHDEN TIEDEKIRJASTO
Lahti Science Library

pitoisuuksien arvioitiin olevan melko pienet, käytettiin grafiittiuunitekniikkaa. Kantajakaasuna käytettiin argonia (0,2 l/min). Taustankorjauksessa käytettiin Zeeman-laitteistoa (GF95Z). Injektiolämpötila oli 20 °C. Automaattinen näytteensyöttäjä (Autosampler FS95) injektoi näytteet, tehden kolme toistoa (15µl/l/injektio). Uunin lämpötilaohjelma eteni 100 asteesta 2600°C. Lyijypitoisuus määritettiin aallonpituudella 217 nm.

### *2.8 Atomiabsorptiospektrometri tulosten laskeminen*

Tulokset laskettiin kaavalla 4;

$$C_{sed} = \frac{C_{anal} * V}{m_{sed}} \qquad (4)$$

missä;

$C_{sed}$ = lyijyn pitoisuus sedimentissä (µg/g kuivaa sedimenttiä)

$C_{anal}$ = näytteestä analysoitu lyijyn pitoisuus (µg/l)

V = näytteen lopullinen tilavuus (0,5 l)

$m_{sed}$ = näytteen sedimentin massa (g)

### *2.9 Sedimentin kuivapaino ja orgaanisen aineksen määrä (OM)*

Sedimentin kuivapaino määritettiin laskemalla tuoreesta sedimentistä kylmäkuivauksen aikana haihtuneen veden määrä yhtälön 5 avulla.

$$Ka\ \% = 100*(DW_{kylmäkuivaus}/WW) \qquad (5)$$

jossa;

ka % = sedimentin kuivapaino

$DW_{kylmäkuivaus}$ = sedimentin massa kylmäkuivauksen jälkeen

WW = sedimentin tuorepaino

Orgaanisen aineksen osuus määritettiin polttamalla kaikki orgaaninen aines uunissa kuivasta sedimentistä. Ensimmäiseksi tyhjiä posliiniupokkaita hehkutettiin tunti muhveliuunissa 550°C lämpötilassa ja jäähdytettiin eksikaattorissa. Upokkaisiin punnittiin homogenisoitua kylmäkuivattua sedimenttiä ja niitä hehkutettiin muhveliuunissa kaksi tuntia (550°C), joka jälkeen upokkaat jäähdytettiin eksikaattorissa ja punnittiin.

Orgaanisen aineksen osuus saatiin määrittämällä hehkutushäviö, joka laskettiin yhtälön 6 avulla (Håkanson & Jansson 1983, Oliver ym. 2001):

$$LOI_{550} = ((DW_{kylmäkuivaus}-DW_{550})/DW_{kylmäkuivaus})*100 \qquad (6)$$

missä;

$LOI_{550}$ = orgaanisen aineksen määrä (%) sedimentissä

$DW_{kylmäkuivaus}$ = sedimentin massa kuivatuksen jälkeen

$DW_{550}$ = sedimentin massa hehkutuksen jälkeen

## *2.10 Sedimentin ajoitus*

Sedimenttikerrosten ikä määritettiin käyttäen lustoajoitustekniikkaa. Häiriintymättömiin sedimentteihin syntyy vuosittain hapettomien olojen seurauksena vuosilustoja (eng. varves), jossa voidaan erottaa tummia ferrosulfidikerroksia ja vaaleita keväisin piilevämaksimin aikaan muodostuvia

kerroksia. Lustot saatiin näkyviin tasoittamalla sedimenttinäytteen pinta höylällä ja kuivattamalla sedimenttinäytteen pintakerrosta riittävän pitkän ajan. FM Mikko Liukkonen ajoitti sedimenttinäytteen kerrokset lustoja laskemalla ja vertailemalla näytettä aikaisemmin ajoitettuihin Vesijärven sedimenttinäytteisiin. Näin ollen Enonselän syvänteen sedimenttinäytteen eri kerroksista määritetyt tutkittujen yhdisteiden pitoisuudet voitiin yhdistää tiettyyn ajanjaksoon.

## *3. Tulokset*

### *3.1.Ajoitus*

Vesijärven Enonsaaren syvänteestä keväällä 2006 otetun sedimenttinäytteen vanhin kerros oli vuodelta 1968 (Taulukko 5.). Sedimenttinäytteen matalin orgaanisen aineksen pitoisuus oli näytteessä 28-31 cm. Tässä kerroksessa näkyi vaaleanharmaa savilusto, joka viittaa vuoteen 1991, jolloin Niemen satama ruopattiin (Liukkonen ym. 1997).

**Taulukko 5.** Vesijärven Enonselän sedimenttikerrokset yhdistettynä vuosiin. Sedimenttinäyte jaettiin yhden senttimetrin välein ja yhdistettiin 3-4 cm:n kokoomanäytteiksi. Näin ollen näytettä ei ole jaettu lustojen mukaan, minkä vuoksi saman vuoden materiaalia on päätynyt peräkkäisiin näytteisiin ja siksi sama vuosi voi esiintyä peräkkäisissä näytteissä.

| Syvyys (cm) | Vuosi | Syvyys (cm) | Vuosi |
|---|---|---|---|
| 0-4 | 2006-2005 | 40-43 | 1987-1986 |
| 4-7 | 2005-2004 | 43-46 | 1986-1985 |
| 7-10 | 2004-2002 | 46-49 | 1985-1984 |
| 10-13 | 2002-2000 | 49-52 | 1983-1982 |
| 13-16 | 2000-1999 | 52-55 | 1982-1981 |
| 16-19 | 1999-1997 | 55-58 | 1980-1979 |
| 19-22 | 1997-1996 | 58-61 | 1979-1978 |
| 22-25 | 1996-1995 | 61-64 | 1978-1977 |
| 25-28 | 1995-1992 | 64-67 | 1977-1976 |
| 28-31 | 1992-1991 | 67-70 | 1975-1974 |
| 31-34 | 1991-1990 | 70-73 | 1973-1972 |
| 34-37 | 1990-1989 | 73-76 | 1971-1970 |
| 37-40 | 1989-1988 | 76-80 | 1970-1968 |

### *3.2. Sedimentin orgaaninen materiaali ja kuiva-aine*

Vesijärven Enonselän sedimentin orgaanisen aineksen määrä (OM) vaihteli yhdeksästä prosentista 16 %:iin (Taulukko 6.), joten sedimentti koostui pääosin saviaineksesta. Orgaanisen aineksen määrä on tärkeä tieto sen vuoksi, että sen perusteella saadaan käsitys, kuinka paljon orgaaniseen materiaaliin sitoutuvia kemikaaleja sedimentti voi sisältää. Orgaanisen aineksen määrä vaihtelee sedimentissä suuresti eri vuosina ja vuodenaikoina johtuen siitä, onko sedimentti alloktonista vai autoktonista alkuperää. Orgaanisen hiilen (OC) määrä on kyseisessä sedimentissä orgaanisesta materiaalista noin puolet. Sedimentin kuiva-ainepitoisuus puolestaan vaihteli 8 ja 23 %:n välillä.

**Taulukko 6.** Enonselän syvännesedimentin orgaaninen aines (OM) ja kuiva-ainepitoisuus prosentteina. Ea = ei analysoitu

| Syvyys (cm) | OM (%) | Kuiva-aine (%) |
|---|---|---|
| 0-4 | 13 | 8 |
| 4-7 | 14 | 12 |
| 7-10 | 13 | 16 |
| 10-13 | 13 | 15 |
| 13-16 | 12 | 17 |
| 16-19 | 11 | 18 |
| 19-22 | 11 | 19 |
| 22-25 | 11 | 19 |
| 25-28 | 11 | 19 |
| 28-31 | 9 | 22 |
| 31-34 | 10 | 24 |
| 34-37 | 12 | 22 |
| 37-40 | 13 | 22 |
| 40-43 | 12 | 21 |
| 43-46 | 12 | 20 |
| 46-49 | 13 | 19 |
| 49-52 | 13 | 19 |
| 52-55 | 13 | ea |
| 55-58 | 13 | ea |
| 58-61 | 14 | ea |
| 61-64 | 14 | 19 |
| 64-67 | 15 | 19 |
| 67-70 | 16 | 18 |
| 70-73 | 15 | 17 |
| 73-76 | 14 | 20 |
| 76-80 | 11 | 23 |

### *3.3 "Esianalyysit"*

#### *3.3.1 PBDEt*

Esianalyyseissä kolmen eri pisteen pintasedimenttinäytteistä (0-5 cm ja/tai 5-10 cm) ei löydetty merkkejä PBDE-yhdisteistä, tai toisin sanoen pitoisuudet olivat alle

määritysrajojen (Taulukko 7.). Koska sisäiset standardit kuitenkin näkyivät ajossa hyvin voi nollatulosta sen vuoksi pitää luotettavana.

**Taulukko 7.** PBDE-pitoisuudet esianalyyseissä. A ja B ovat rinnakkaisia näytteenottopisteitä. nd = alle määritysrajan

| Näytteenottopiste | 0-5 cm | 5-10 cm |
|---|---|---|
| Teivaanranta A | nd | nd |
| Teivaanranta B | nd | nd |
| Joutjoen suu A | nd | nd |
| Joutjoen suu B | nd | nd |
| Lankiluodon syvänne A | nd | nd |
| Lankiluodon syvänne B | nd | nd |

Sisäisen standardin ja saantostandardin avulla lasketun saantoprosentin perusteella tulosten voidaan sanoa olevan luotettavia (Taulukko 8.). Teivaanrannasta, Joutjoen suulta ja Lankiluodon syvänteestä otettujen pintasedimenttinäytteiden PBDE-saantoprosentit olivat välillä 51-66 %, lukuun ottamatta yhtä näytettä, jonka saantoprosentti oli vain 14 %. Näin ollen tuloksia voidaan pitää riittävän luotettavina, koska niin sanotun hyväksytyn saantoprosentin tulisi olla välillä 30-120 %.

**Taulukko 8.** PBDE-saantoprosentit % esianalyyseissä. A ja B ovat rinnakkaisia näytteenottopisteitä. ea = ei analysoitu

| Näytteenottopiste | 0-5 cm | 5-10 cm |
|---|---|---|
| Teivaanranta A | 62 | 66 |
| Teivaanranta B | 62 | 53 |
| Joutjoen suu A | 14 | 52 |
| Joutjoen suu B | 51 | ea |
| Lankiluodon syvänne A | 64 | 61 |
| Lankiluodon syvänne B | 59 | 66 |

### *3.3.2 PCBt*

Esianalyyseissä analysoitiin myös PCBt Teivaanrannasta, Joutjoen suulta ja Lankiluodon syvänteestä (Taulukko 9.). Jokaisesta paikasta otettiin kaksi näytettä eri kohdista (pisteet A ja B). Joutjoen suulta analysoidut PCB-yhdisteiden kokonaispitoisuudet vaihtelivat kahden eri pisteen välillä merkittävästi, mutta olivat näistä kolmesta näytteenottopaikasta suurimmat (110 ja 222 ng/g kuiva-ainetta). Teivaanrannan PCB-pitoisuudet olivat 47 ja 72 ng/g kuiva-ainetta. Lankiluodon syvänteen PCB-pitoisuus oli kahta edellistä pistettä jo huomattavasti pienempi, keskimäärin 15 ng/g kuiva-ainetta.

**Taulukko 9**. Esianalyyseissä määritetyt PCB-pitoisuudet (ng/g kuiva-ainetta). A ja B ovat rinnakkaisia näytteenottopisteitä.

| Näytteenottopiste | 0-5 cm | 5-10 cm |
|---|---|---|
| Teivaanranta A | 48 | 48 |
| Teivaanranta B | 48 | 72 |
| Joutjoen suu A | 222 | 110 |
| Joutjoen suu B | 36 | 40 |
| Lankiluodon syvänne A | 15 | 15 |
| Lankiluodon syvänne B | 15 | 15 |

Esianalyyseissä sedimentin PCB-pitoisuudet olivat melko erilaisia näytepisteestä riippuen. Myös saman näytteenottopaikan eri pisteiden välillä oli eroja. Tämä saattaa johtua esimerkiksi siitä, että näytteet otettiin transportaatiopohjilta, joissa sedimentti on jatkuvassa liikkeessä, eikä keräydy tasaisesti altaan pohjalle kuten syvänteissä. Selvästi kuitenkin jo esianalyysien perusteella voitiin havaita se, että Lankiluodon syvänteen pintasedimentin PCB-pitoisuudet olivat Teivaanrannan ja Joutjoen pitoisuuksia selkeästi pienemmät. Lankiluodon pintasedimentistä määritetty kokonais-PCB-pitoisuus oli lähes sama verrattuna varsinaisen syvännesedimenttinäytteen tuloksiin.

Teivaanrantaan tulee useita hulevesiviemäreitä Lahden kaupungin keskustasta, mikä voi osaltaan vaikuttaa suurempiin pintasedimentin PCB-pitoisuuksiin verrattuna Lankiluotoon. Tutkimukset ovat osoittaneet, että kaupungeissa hulevedet voivat olla merkittäviä PCB-lähteitä (Rossi ym. 2004). Joutjoki saattaa puolestaan kuljettaa Vesijärveen hulevesien mukana monia kaupunki- ja teollisuusalueilta peräisin olevia yhdisteitä sekä aineita myös lumenkaatopaikalta, jonka ohitse se virtaa. Joutjoen toisen näytteenottopisteen korkeat PCB-pitoisuudet voivat johtua myös esimerkiksi korkeasta orgaanisen aineksen määrästä, sillä kyseisellä paikalla sedimentti oli arvioituna hyvin orgaanista, vaikka orgaanisen aineksen määritystä ei tehty. Koska Teivaanrannasta ja Joutjoen suulta määritetyt PCB-pitoisuudet olivat 5-10 -kertaiset Lankiluodosta määritettyihin pitoisuuksiin verrattuna, vaikuttaisi siltä, että suuri osa PCB-yhdisteistä pidättäytyy rantasedimentteihin, eikä kulkeudu syvänteeseen.

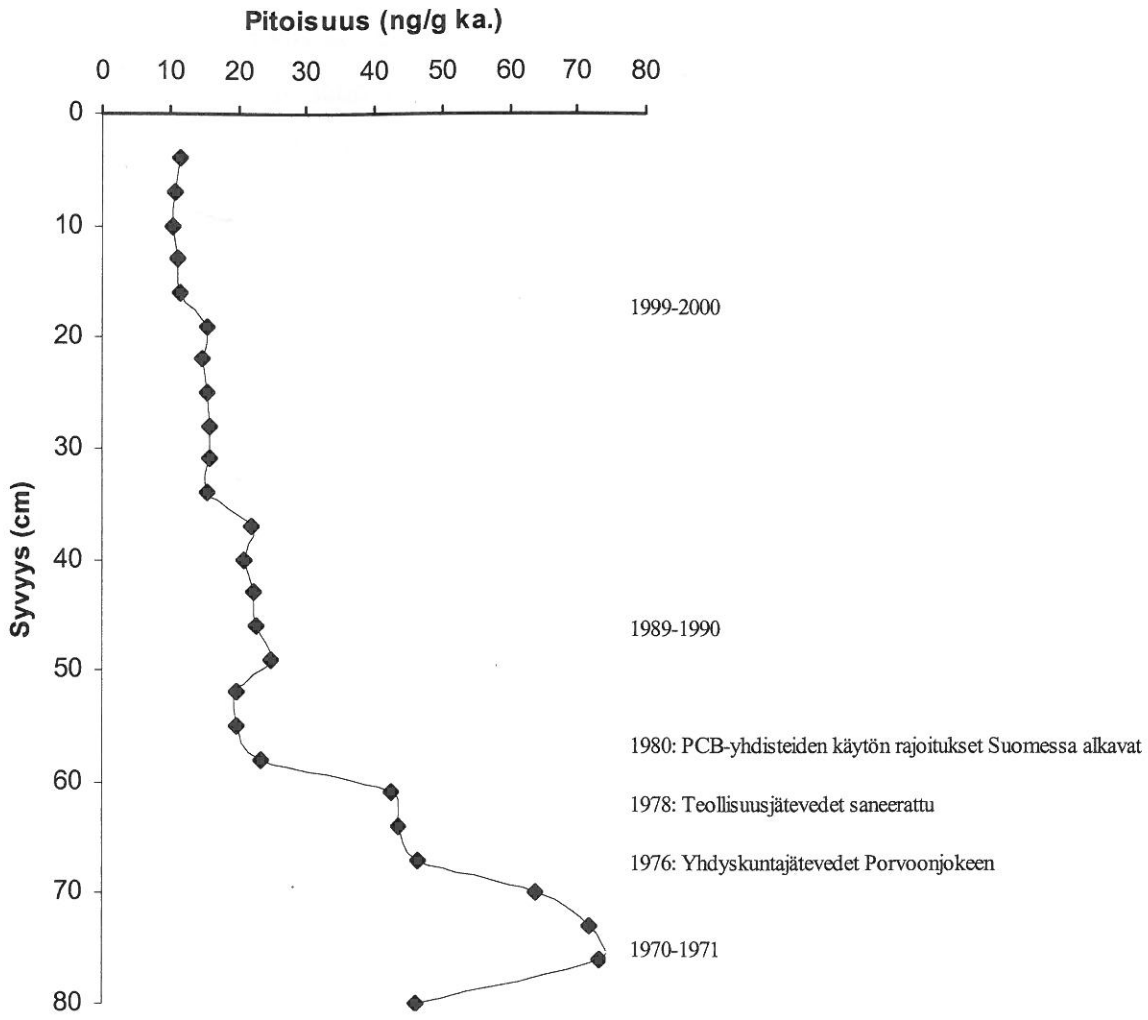
### *3.4 Enonselän syvännesedimentin analyysit*

#### *3.4.1 PCBt Enonsaaren syvännesedimentissä*

Enonsaaren syvänteen sedimentin PCB-pitoisuudet olivat 5-10 kertaa pienemmät verrattuna rantojen pintasedimenteistä esianalyyseissä määritettyihin pitoisuuksiin. Tähän vaikuttaa muun muassa sijainti, jolta sedimenttinäyte on otettu, pohjasedimentin laatu ja resuspensio. Syvänteen sedimenttiin päätyvä aines saattaa liikkua järven eri osissa jonkun aikaa, ennen kuin se kulkeutuu transportaatiopohjilta akkumulaatioalueelle. Lisäksi syvännesedimentin alhaisempiin pitoisuuksiin voi vaikuttaa esimerkiksi syvännesedimentin orgaanisen aineksen määrä. Koska PCBt sitoutuvat voimakkaasti orgaaniseen ainekseen, ovat niiden pitoisuudet luonnollisesti suuremmat niissä sedimenteissä, jotka sisältävät paljon orgaanista materiaalia.

Enonsaaren sedimenttinäytteen kaikista 26:sta osanäytteestä löydettiin kahdeksaa eri PCB-kongeneeria; PCB-101, -118, -153, -138, -187, -128+167, -180 ja PCB-170. Kongeneerit -66 ja -195 esiintyivät suurimmassa osassa näytteistä, mutta eivät kaikissa. Kongeneeria -66 esiintyi jokaisessa näytteessä sedimenttikerroksesta 10-13 cm alkaen alas päin. PCB-kongeneeri -195 taasen havaittiin vasta syvemmissä sedimenttikerroksissa, eli näytteestä 49-52 cm eteenpäin. Joitakin kongeneereja tavattiin satunnaisesti muutamissa näytteissä, tällaisia olivat PCB-8, -18, -44, -77, -206 ja -209. PCB-kongeneerien -28, -81, -114, -123, -126, -169 ja -189 pitoisuudet olivat kaikissa näytteissä alle määritysrajan. PCB-kongeneerien pitoisuuksien välinen suhde oli jokaisessa näytteessä samankaltainen - suurempia kongeneereja oli kaikissa näytteissä eniten. Suurimmat pitoisuudet havaittiin PCB-138 osalta jokaisessa näytteessä. Toiseksi runsain kongeneeri oli PCB-153 ja kolmanneksi eniten oli PCB-180:tä.

Tässä tutkimuksessa Enonsaaren syvännesedimentin PCB-pitoisuudet laskettiin kahden rinnakkaisen osanäytteen keskiarvona (Liite 1.). Lisäksi pitoisuudet suhteutettiin kuiva-aineeseen (orgaaniseen aineeseen suhteutettuna trendi on täysin samanlainen). Tulokset esitetään määritettyjen PCB-kongeneerien summana. PCB-yhdisteiden kokonaispitoisuudet vaihtelivat välillä 10 - 73 ng/g kuiva-ainetta (Kuva 6.). Suurin kokonais-PCB -pitoisuus (73,1 ng/g ka) määritettiin kerroksessa 73-76 cm, joka kuvaa vuosia 1971-1970. Kuvasta voidaan havaita selkeä syvyyden suhteen kasvava trendi. Pitoisuudet pysyvät melko samoina pinnasta aina sedimenttikerrokseen 55-58 cm asti. Tässä kohdassa pitoisuus lähes kaksinkertaistui ja kasvua oli havaittavissa aina näytteeseen 73-76 cm asti. Syvimmässä ja näin ollen myös vanhimmassa näytteessä pitoisuus onkin yllättäen pienempi, kuin edellisissä kerroksissa.




**Kuva 6**. Kokonais-PCB-pitoisuudet (ng/g kuiva-ainetta) Enonsaaren syvännesedimentissä syvyyden mukaan. Vuosiluvut vastaavat kyseistä sedimenttikerrosta.

Saantoprosenttien perusteella PCB-analyysin voidaan sanoa onnistuneen hyvin. Saantoprosentit vaihtelevat näytteissä välillä 39-95 % (Taulukko 10.). Tulosten luotettavuutta kuvaa myös se, ettei yhdestäkään nollanäytteestä löytynyt PCB:tä, joten laboratoriokontaminaatiota ei ollut tapahtunut (Liite 1.). Lisäksi kahden rinnakkaisen osanäytteen pitoisuudet olivat kautta linjan hyvin samanlaiset.

**Taulukko 10.** Sedimentin kahden rinnakkaisen (A ja B) PCB-osanäytteen saantoprosentit syvyyden mukaan.

| Syvyys (cm) | A (%) | B (%) | Syvyys (cm) | A (%) | B (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0-4 | 71 | 74 | 40-43 | 53 | 56 |
| 4-7 | 74 | 71 | 43-46 | 61 | 57 |
| 7-10 | 78 | 65 | 46-49 | 63 | 64 |
| 10-13 | 76 | 77 | 49-52 | 70 | 62 |
| 13-16 | 60 | 73 | 52-55 | 84 | 95 |
| 16-19 | 54 | 48 | 55-58 | 73 | 94 |
| 19-22 | 56 | 39 | 58-61 | 49 | 52 |
| 22-25 | 55 | 55 | 61-64 | 60 | 68 |
| 25-28 | 55 | 57 | 64-67 | 63 | 78 |
| 28-31 | 52 | 67 | 67-70 | 74 | 67 |
| 31-34 | 59 | 51 | 70-73 | 66 | 69 |
| 34-37 | 65 | 63 | 73-76 | 70 | 85 |
| 37-40 | 69 | 58 | 76-80 | 65 | 82 |

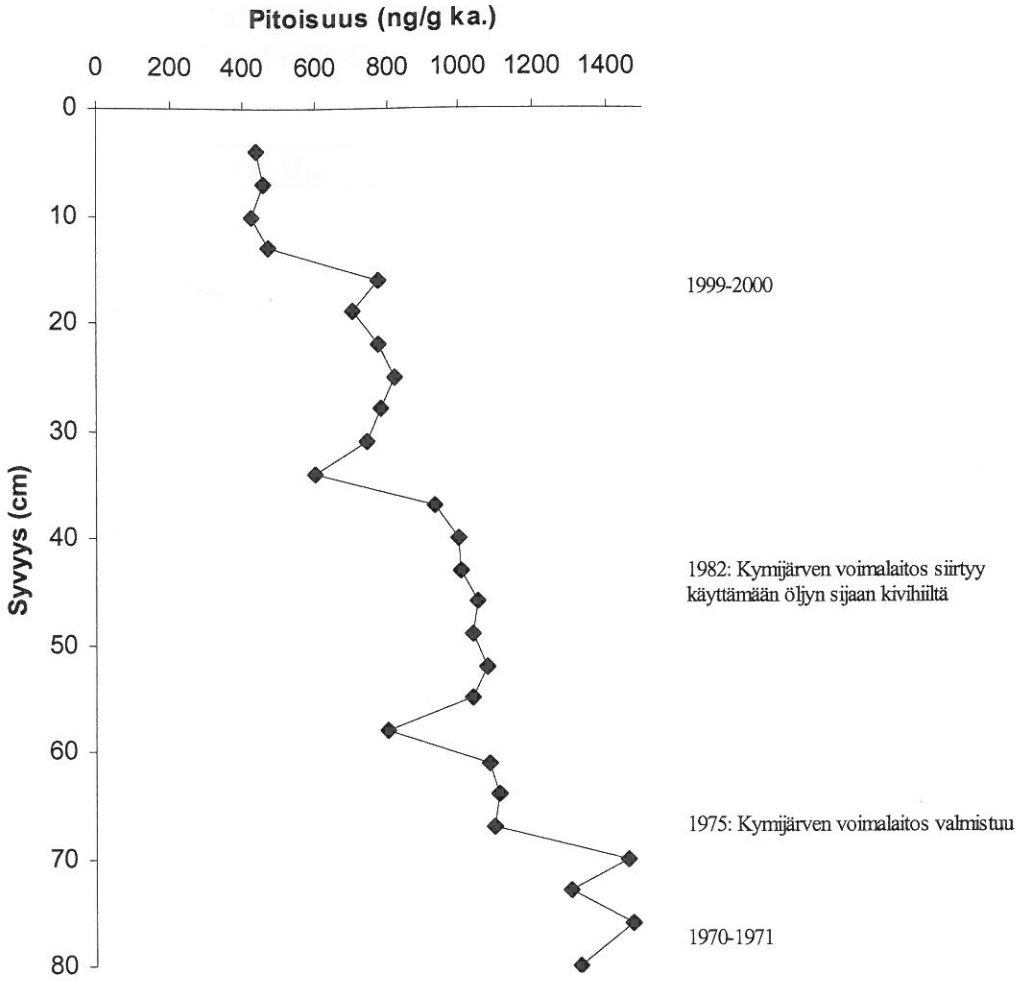
### *3.4.2 PAHt Enonsaaren syvännesedimentissä*

Tässä tutkimuksessa PAH-pitoisuudet on suhteutettu kuiva-aineeseen, ja tulokset esitetään määritettyjen PAH-isomeerien summana. Enonselän sedimentin kokonais-PAH-pitoisuudet olivat suuremmat PCB-pitoisuuksiin verrattuna. PAH-pitoisuudet vaihtelivat välillä 439-1475 ng/g kuiva-ainetta (Kuva 7.), kun PCB-yhdistetä oli vastaavasti 10-73 ng/g kuiva-ainetta (Kuva 6.). Suurin määritetty PAH–pitoisuus

(1475 ng/g ka.) määritettiin näytteestä 73-76 cm. Myös PAH:n kohdalla voidaan havaita selkeä syvemmälle mentäessä kasvava trendi, tosin vaihtelu oli suurempaa kuin PCB-tulosten kohdalla. Selkeä muutos pitoisuuksissa näkyy näytteiden 10-13 cm ja 13-16 cm välillä. Ensimmäisessä summa-PAH pitoisuus on vain 471 ng/g kuiva-ainetta kohden, mutta kasvaa kerroksessa 13-16 cm 773:aan ng/g kuiva-ainetta. Myös kerrosten 64-67 cm ja 67-70 cm välillä kokonais-PAH –pitoisuus kasvaa selkeästi. On kuitenkin syytä huomioida, että bentso(ghi)peryleeniä ei ole määritetty näytteistä 0-28 cm, joten pintakerroksen kokonais-PAH-pitoisuudet olisivat todellisuudessa hieman korkeammat.

Sedimenttinäytteestä löydettiin kaikkiaan 15 eri PAH-isomeeria. Ainoa isomeeri, jota ei voitu varmuudella sanoa olevan yhdessäkään näytteessä oli dibentso(a,h)antraseeni. Lisäksi naftaleeni päätettiin jättää tarkastelun ulkopuolelle sen herkän haihtuvuuden vuoksi, vaikkakin naftaleenia löytyi lähes jokaisesta näytteestä. Bentso(g,h,i)peryleeni jäi määrittämättä analyysiteknisistä syistä välillä 0-28 cm, mutta kaikista muista näytteistä sitä löytyi. Runsain isomeeri oli näytteestä riippuen bentso(g,h,i)peryleeni, pyreeni tai bentso(b)fluoranteeni. Eli yleisesti ottaen suurimolekyylisiä PAH-yhdisteitä oli enemmän kaikissa kerroksissa.

PAH-analyysi ei onnistunut läheskään yhtä hyvin kuin PCB-analyysi, kun tarkastellaan saantoprosentteja. PAH-saannot vaihtelivat välillä 10-100 % - usein saantoprosentti oli alle 30 % (Taulukko 11.). Kuitenkin koska rinnakkaisten osanäytteiden sisältämät pitoisuudet vastasivat hyvin toisiaan, voi tämän pohjalta saatuja tuloksia voidaan pitää luotettavina.



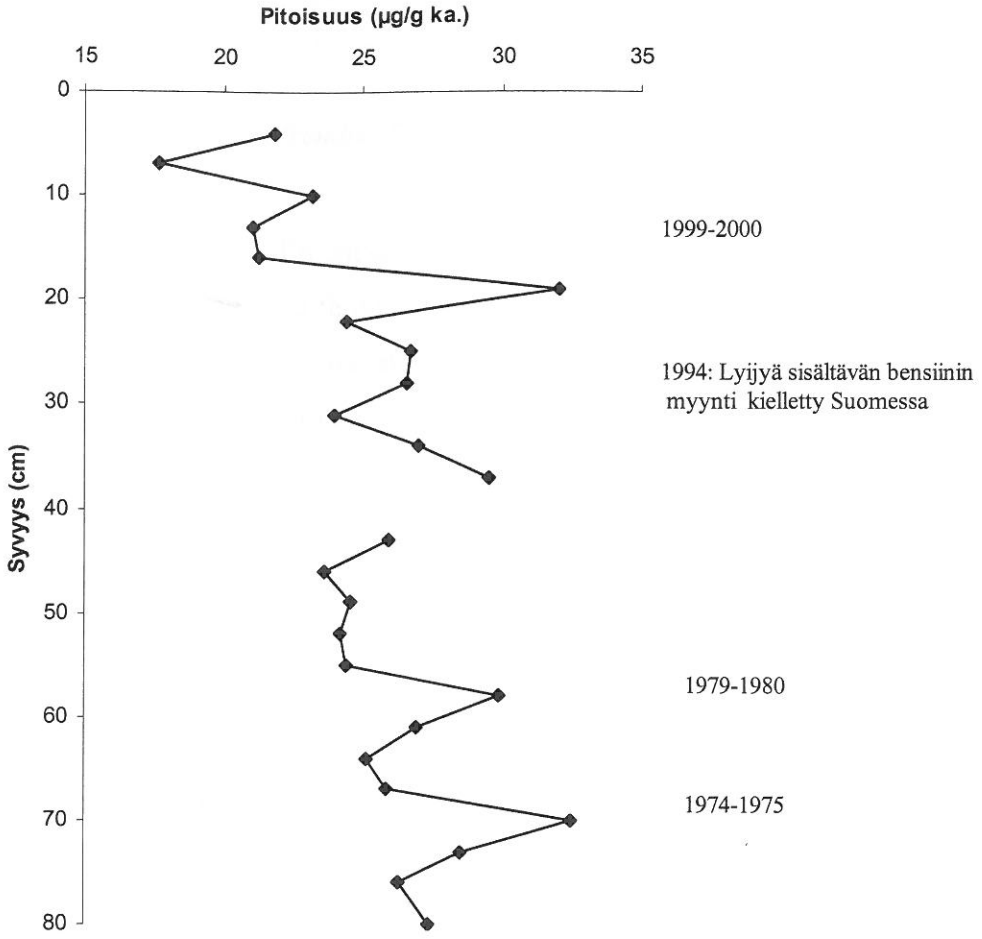

**Kuva 7.** Kokonais-PAH-pitoisuudet (ng/g kuiva-ainetta) Enonsaaren syvännesedimentissä syvyyden mukaan. Vuosiluvut vastaavat kyseistä sedimenttikerrosta.

**Taulukko 11.** PAH-saannot prosentteina kullekin sisäisen standardin "ryhmälle". Saanto on laskettu kahden rinnakkaisen näytteen saannon keskiarvona. Asenaf = Asenafteeni, Fenant = Fenantreeni, Kry = Kryseeni ja Peryl = Peryleeni. Ea = saanto % ei määritetty.

| Syvyys (cm) | Asenaf-$D_{10}$ | Fenant-$D_{10}$ | Kry-$D_{12}$ | Peryl-$D_{12}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0-4 | 40 | 49 | 33 | 17 |
| 4-7 | 58 | 65 | 28 | 9 |
| 7-10 | 31 | 33 | 12 | 4 |
| 10-13 | 25 | 26 | 9 | 3 |
| 13-16 | 43 | 50 | 30 | 13 |
| 16-19 | 15 | 17 | 18 | 11 |
| 19-22 | 16 | 21 | 21 | 10 |
| 22-25 | 14 | 16 | 16 | 7 |
| 25-28 | 10 | 13 | 13 | 6 |
| 28-31 | 14 | 16 | 18 | 12 |
| 31-34 | 41 | 60 | 66 | 48 |
| 34-37 | 16 | 17 | 19 | 15 |
| 37-40 | 30 | 34 | 37 | 29 |
| 40-43 | 24 | 27 | 29 | 23 |
| 43-46 | 21 | 22 | 23 | 18 |
| 46-49 | 31 | 31 | 33 | 27 |
| 49-52 | 43 | 50 | 36 | 13 |
| 52-55 | 34 | 60 | 43 | 14 |
| 55-58 | 29 | 31 | 20 | 8 |
| 58-61 | ea | ea | ea | ea |
| 61-64 | ea | ea | ea | ea |
| 64-67 | ea | ea | ea | ea |
| 67-70 | ea | ea | ea | ea |
| 70-73 | 33 | 35 | 30 | 23 |
| 73-76 | 57 | 62 | 53 | 46 |
| 76-80 | 49 | 53 | 46 | 35 |

### *3.4.3 Lyijy Enonselän syvännesedimentissä*

Enonselän sedimentin kokonaislyijypitoisuudet määritettiin kolmen rinnakkaisen näytteen keskiarvona. Lyijypitoisuudet vaihtelivat välillä 17,7 – 32,5 mg/kg kuiva-ainetta (Liite 3.). Lyijypitoisuudet olivat kautta koko sedimenttiprofiilin hyvin samankaltaiset, mutta pitoisuudet heittelivät jonkin verran (Kuva 8.). Kuvasta voidaan havaita, että pitoisuudet ovat ehkä hieman suuremmat syvimmissä kerrostumissa. Lyijyprofiilissa esiintyi muutamia piikkejä, esimerkiksi 1970-luvun puolivälissä ja 1970-ja 1980-lukujen vaihteessa sekä 1990-luvun lopussa. Lyijypitoisuudet näyttäisivät olevan pienimmät 2000-luvulla.




**Kuva 8**. Kokonaislyijypitoisuus (µg/g kuiva-ainetta) Enonselän sedimentissä syvyyden mukaan. Puuttuva tulos on kerroksessa 37-40 cm.

## 4. *Tulosten tarkastelu*

### 4.1. *Tutkittujen yhdisteiden trendit 1968-2006*

Lahden Vesijärven sedimenttinäytteistä ei tämän pro gradu -työn analyyseissä löydetty polybromattuja difenyylieettereitä. Tämän tutkimuksen perusteella ei voida kuitenkaan sulkea pois sitä mahdollisuutta, että bromieettereitä olisi Lahden kaupungin alueen ympäristössä. Koska sedimentti reagoi suhteellisen hitaasti ympäristössä tapahtuviin muutoksiin (Hale ym. 2006), voisi olla todennäköistä, että PBDEt ovat vielä niin sanotusti kiertämässä ympäristön muita osa-alueita ja niitä voidaan määrittää Vesijärven sedimenttinäytteistä lähitulevaisuudessa. Mahdollista toki on myös se, ettei PBDE-yhdisteitä ole Lahden kaupungin ympäristössä sellaisia määriä, joita voidaan havaita luotettavasti.

Vesijärven Enosaaren syvänteen sedimentissä PCB-pitoisuuksien muutos noudatti odotettua trendiä (Kuva 7.), eli pitoisuudet olivat huomattavasti pienemmät pintakerroksissa verrattuna syvimpiin kerroksiin, vaikkakin kaiken kaikkiaan pitoisuudet olivat pieniä. Mielenkiintoista tosin oli se, että kaikkein syvimmän sedimenttikerroksen pitoisuus olikin pienempi, kuin edellisten. Olisikin ollut kiinnostavaa nähdä, olisivatko vuosia 1970-1971 edeltäneet PCB-pitoisuudet olleet selkeästi huippuvuosia matalammat vai korkeammat. Myös monissa muissa tutkimuksissa ympäristönäytteistä määritetyt PCB-pitoisuudet ovat olleet korkeimmillaan 1970-luvun tienoilla. Tuon vuosikymmenen kuluessa pitoisuudet ovat laskeneet nopeasti, minkä jälkeen pitoisuudet alkoivat vähentyä asteittain. Asteittaisen vähentymisen oletetaan yhä jatkuvan tulevaisuudessa (Davis ym. 2007).

Suurin PCB-kuormitus on päätynyt Vesijärveen suunnilleen vuosina 1970-1971 (näyte 73-76 cm). Tämän jälkeen pitoisuudet alkoivat laskea ja olivat 1980-luvun

alkuun (näyte 55-58 cm) mennessä vähentyneet kolmasosaan huippuvuosista. Tässä tutkimuksessa saadun tiedon perusteella PCB-pitoisuudet olivat siis laskeneet selkeästi jo ennen kuin PCB-yhdisteitä koskevat rajoitukset ja kiellot tulivat meillä voimaan, eli 1980-luvulta alkaen (Korhonen ym. 1997). Tämän perusteella näyttäisi siltä, että kaukokulkeutuminen on vaikuttanut merkittävästi Vesijärven PCB-yhdisteiden pitoisuuksiin. Pitoisuuksien pienentymiseen on voinut osaltaan vaikuttaa myös jätevesien kuormitusvaikutuksen loppuminen. Lahden kaupungin yhdyskuntajätevedet on johdettu puhdistettuina Porvoonjokeen vuodesta 1976 lähtien ja teollisuuden sekä ranta-asutuksen jätevedet saneerattiin vuonna 1978. Lisäksi vaikuttaisi siltä, että iso osa PCB-yhdisteistä pidättäytyy rantasedimentteihin, eikä kulkeudu syvänteeseen asti, sillä esianalyyseissä määritetyt PCB-pitoisuudet olivat Teivaanrannassa ja Joutjoen suulla korkeampia kuin Lankiluodon ja Enonsaaren syvänteiden näytteissä.

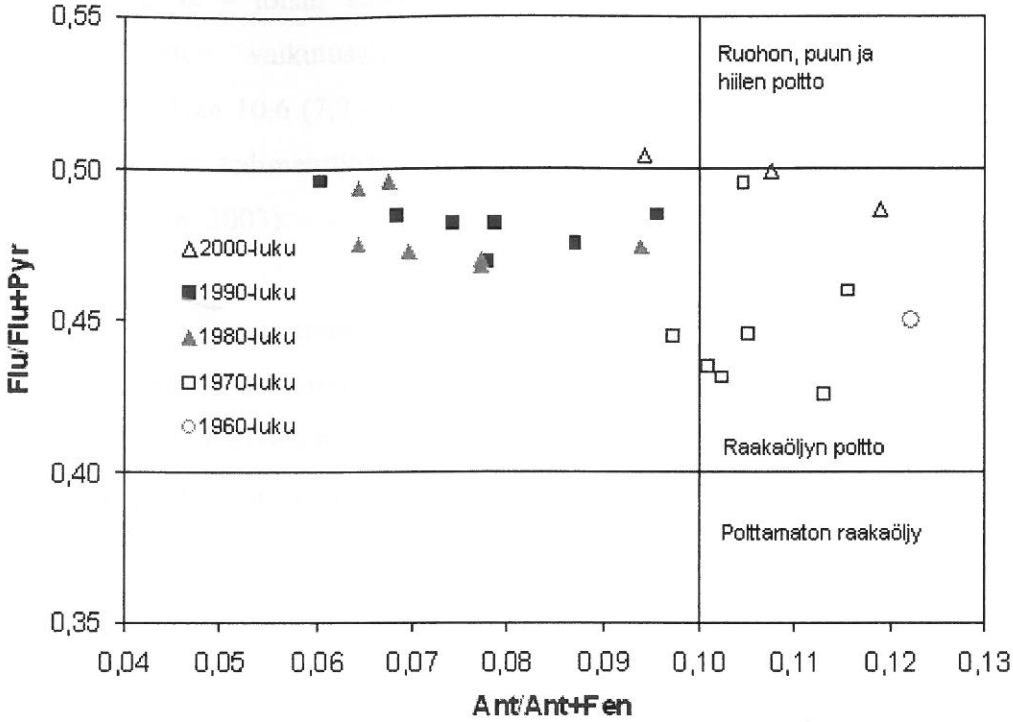
Kaikista osanäytteistä ei löytynyt täysin samoja PCB-kongeneereja. Tähän voi vaikuttaa esimerkiksi se, että eri määrän klooria sisältävät kongeneerit hajoavat sedimentissä eri nopeuksilla. Tyypillisesti ne PCBt, joissa on enintään neljä klooriatomia, ovat herkkiä aerobiselle biomuuntumiselle. Hapettomissa ja pelkistävissä olosuhteissa dekloorautuminen on yleisin hajoamismekanismi (Sivey & Lee 2007). PCB-yhdisteiden dekloorautuessa klooriatomit korvataan vetyatomeilla ja enemmän klooria sisältävät PCB-kongeneerit hajoavat vähemmän klooria sisältäviksi molekyyleiksi. Dekloorautuminen ei ole ainoa mekanismi, joka vaikuttaa PCB-yhdisteiden pitoisuuksien muutoksiin ajan kuluessa. Hajoamiseen voi vaikuttaa myös esimerkiksi liukeneminen, haihtuminen, aerobinen biomuuntuminen ja kulkeutuminen. Lisäksi siihen, mitä kongeneereja kunakin vuonna on päätynyt ympäristöön, voi vaikuttaa eri aikoina käytettyjen PCB-valmisteiden erilainen koostumus. Yleisesti ottaen Vesijärven sedimentin kongeneerijakauma oli hyvin samankaltainen kaikissa syvyyksissä. Vähintään viisikloorisia PCB-yhdisteitä oli eniten ja näitä pienempiä kongeneereja oli hyvin vähän.

Vesijärveen päätyvä PAH-kuormitus on sedimenttianalyysien perusteella pienempi tänä päivänä verrattuna aikaisempiin vuosikymmeniin. Vesijärven sedimentin PAH-pitoisuudet olivat selkeästi pienemmät pintakerroksissa ja kasvoivat oletetusti syvimmissä kerrostumissa (Kuva 8.). Tämän kaltaisia tuloksia on havaittu myös monissa muissa tutkimuksissa, joissa trendiin on vaikuttanut muun muassa vähentynyt kivihiilen käyttö talojen lämmittämisessä, teollisuuden päästöjen kontrollointi sekä voimalaitosten kasvanut tehokkuus. On syytä kuitenkin huomioida, että tilanne voi olla myös päinvastainen, sillä esimerkiksi USA:ssa vuosina 1970-2001 tehdyssä tutkimuksessa järvien PAH-pitoisuudet olivat puolestaan korkeammat sedimenttien pintakerroksissa (Van Metre & Mahler 2005).

Tiettyjen PAH-isomeerien keskinäisistä suhteista voidaan tehdä päätelmiä yhdisteiden mahdollisesta alkuperästä. Esimerkiksi antraseenin ja fenantreenin välisestä suhteesta (Ant/(Ant + Fen)) voidaan arvioida ovatko näytteen sisältämät PAHt peräisin petro- vai pyrogeenisistä lähteistä (Kuva 9.). Mikäli suhde on pienempi kuin 0,1 ovat PAH-yhdisteet peräisin petrogeenisista lähteistä ja taasen mikäli suhde on suurempi kuin 0,1 tarkoittaa se, että PAHt ovat peräisin polttoprosesseista eli pyrogeenisista päästölähteistä (Yunker ym. 2002). Tämän työn sedimenttianalyysien perusteella Lahden alueelle saapuva PAH-kuormitus olisi ollut menneinä vuosikymmeninä peräisin sekä pyrogeenisistä että petrogeenisistä lähteistä. Isomeeriparien välisten suhteiden perusteella 1990- ja 1980-luvun PAHt olisivat olleet enimmäkseen petrogeenistä alkuperää, kuin taas 1960-, 1970- ja 2000-luvuilla PAHt olisivat tulleet pyrogeenisistä lähteistä. 1960- ja 1970-luvuilla pyrogeenisten PAH-yhdisteiden päästöihin olisi voinut vaikuttaa esimerkiksi ajoneuvojen ja teollisuuden aiheuttama kuormitus. Esimerkiksi Kymijärven voimalaitos (vuodesta 1975) on voinut vaikuttaa näihin pyrogeenisiin PAH-päästöihin jonkun verran. 1980- ja 1990-luvuilla polttoprosesseihin olisi kiinnitetty enemmän huomiota ja PAH-päästötkin olisivat painottuneet enemmän petrogeenisiin lähteisiin. Se, että pyrogeeniset PAHt hallitsivat taas 2000-luvulla, voisi johtua puolestaan kasvaneesta liikenteen määrästä. Koska sedimenttinäytteen

syvimmät kerrokset ovat olleet järven pohjassa jo 40 vuotta, voi isomeeriparien välinen suhde myös antaa harhaanjohtavaa tietoa, mikäli isomeerien hajoamisnopeudet ovat erilaiset. Kaukokulkeutumisella lienee kuitenkin ollut suuri vaikutus Vesijärven PAH-päästöihin.

Fluoranteenin ja pyreenin (Fl/(Fl+Pyr)) sekä Indeno(1,2,2-cd)pyreenin ja bentso(ghi)peryleenin (IP/IP+Bghi) avulla voidaan puolestaan erottaa PAH-yhdisteiden alkuperä suhteessa käytettyihin polttoaineisiin (Kuva 9.). Suhdearvo on alle 0,5 poltettaessa raaka- tai polttoöljyä sekä ajoneuvoista peräisin olevissa bensiini- ja dieselpäästöissä (Yunker ym. 2002). Näytteissä, joissa kyseinen suhdearvo yli 0,5 viittaavat puun, hiilen, ruohon, kerosiinin polttoon tai kreosootin käyttöön. Fluoranteenin ja pyreenin suhdearvot viittaavat siihen, että Vesijärveen päätyneet pyrogeeniset PAH-yhdisteet ovat peräisin raakaöljyn, dieselin ja bensiinin palamisesta, koska suhdeluku oli aina alle 0,5 (Kuva 9.). Tähän viittasivat myös indeno-peryleeni ja bentso(ghi)peryleenin väliset suhdearvot.




**Kuva 9**. PAH-isomeeriparien välisiä suhdelukuja, jotka kuvaavat PAH-yhdisteiden alkuperää ja käytettyjä polttoaineita Vesijärven sedimentissä eri vuosikymmeninä. Mikäli Antraseeni/Fenantreeni-suhde (Ant/Ant+Fen) suhde on yli 0,1, on kyse pyrogeenisistä päästöistä. Fluoranteeni/Pyreeni –suhde (Flu/Flu+Pyr) kuvaa käytettyjä polttoaineita. Arvon ollessa alle 0,5 ovat PAHt peräisin öljyn, bensiinin ja dieselin poltosta.

Fenantreenin ja antraseenin (Fen/Ant) sekä fluoranteenin ja pyreenin (Flu/Pyr) välistä suhdetta voidaan lisäksi käyttää arvioitaessa sitä, kuinka kaupunkimaisesta alueesta on kysymys (Zhang ym. 1993). Zhang käyttää tosin päinvastaista suhdelukua, kuin Yunker. Tämä perustuu PAH-isomeerien erilaiseen herkkyyteen foto-oksidaatiolle. Kaukokulkeutuminen alentaa valikoiden antraseenin ja pyreenin pitoisuuksia, koska foto-oksidaatio hajottaa suuremmalla todennäköisyydellä enemmän näitä isomeerejä, kuin fenentreenia tai fluoranteenia. Näin ollen korkeampia fenatreeni/antraseeni-arvoja saataisiin niistä näytteistä, jotka on otettu syrjäisiltä alueilta ja pienempiä arvoja lähellä kaupunkeja otetuista sedimenttinäytteistä. Fenantreeni/antraseeni -suhteen perusteella Vesijärvi sijaitsisi

syrjäisellä alueella - toisin sanoen Vesijärven Enonselän syvänne ei sijaitse kaupunkiympäristön vaikutusalueella. Vesijärven kohdalla kyseisen luvun keskiarvoksi saadaan 10,6 (7,2 - 15,6), mikä on samansuuntainen Michigan-järven syrjäisten alueiden sedimenttinäytteiden Fen/Ant-arvojen kanssa (ka 5,09 ja ka 10,40). (Zhang ym. 2003).

Suuria PAH-isomeereja esiintyi Vesijärven sedimentissä enemmän verrattuna pienimolekyylisiin isomeereihin. Tämä on melko tavallinen havainto, sillä suurimolekyyliset PAH-isomeerit eivät hajoa hapettomassa sedimentissä yhtä helposti ja nopeasti kuin pienemmät PAHt. Mikrobien toimesta tapahtuva PAH-yhdisteiden biohajoaminen on tärkein mekanismi, joka vähentää ainakin pienimpien, kaksi- ja kolmirenkaisten PAH-yhdisteiden konsentraatioita ajan kuluessa (Hinga 2003). Mikrobiyhteisön laadun ja määrän lisäksi hajotusnopeuteen vaikuttavat lämpötila, ravinteiden määrä ja sedimentin happitilanne. Mikäli happea on vähän tai sedimentti on hapeton, pysähtyy hajotusprosessi kokonaan, tai se on hyvin hidasta. PAHt voivat hajota mikrobitoiminnan lisäksi myös jo ilmakehässä fotolyysin avulla. Etenkin antraseeni, bentso(a)antraseeni ja bentso(a)pyreeni ovat herkimpiä hajoamaan auringon valon vaikutuksesta.

Suomessa antropogeenisen metallikuormituksen on normaalisti ajateltu olevan vähäistä, mikä on luonnollista kun kyseessä on pohjoinen ja harvaan asuttu maa (Salonen & Korkka-Niemi 2007). Kuitenkin tutkimusten mukaan myös Suomen pienissä kaupungeissa voi saastuminen raskasmetalleilla olla mahdollista johtuen pitkään jatkuneesta ihmisen toiminnasta, kuten teollisuudesta ja liikenteestä (Peltola & Åström 2003).

Omassa tutkimuksessani havaitsin, että lyijypitoisuudet olivat kautta sedimenttiprofiilin hyvin samankaltaiset. Pitoisuudet olivat hieman matalammat 2000-luvulla verrattuna aikaisempiin vuosikymmeniin (Kuva 8.). Lyijykuormitus ei ole syvännesedimenttianalyysin perusteella ollut Lahden alueella menneinä

vuosikymmeninä korkea, sillä pitoisuudet eivät ylittäneet kynnysarvoa (60mg/kg ka.). Tämän tutkimuksen perusteella lyijyttömään bensiiniin siirtyminen ei ole merkittävästi vaikuttanut ympäristön lyijykuormitukseen, koska minkäänlaista selkeää huippua ei havaittu 1970-luvun kerrostumissa tai päinvastoin merkittävää laskua 1990-luvun kuluessa. Vaikkakin PAH-tulokset viittasivat liikenteen päästöihin, ei liikenneperäistä lyijyä ole ilmeisesti päätynyt Enoselän sedimenttiin sellaisia määriä, jotta selkeä trendi havaittaisiin. Tietenkin on myös olemassa se mahdollisuus, että analyysi ei ole onnistunut riittävän hyvin, minkä vuoksi suurimmat pitoisuuserot ovat jääneet havaitsematta. Toisaalta analyysin ongelmien ei pitäisi niinkään vaikuttaa trendiin, vaan lähinnä määritettyjen pitoisuuksien suuruuteen. Lyijy on todennäköisesti päätynyt Vesijärveen kaukokulkeutumalla sekä esimerkiksi hulevesien mukana Lahden kaupunki- ja teollisuusalueilta ja teollisuuden päästöjen mukana.

### *4.2. Vertailua muihin aineistoihin*

Suomessa ajoitetusta sedimenttinäytteestä on analysoitu PCB-yhdisteitä ainakin kahdessa tutkimuksessa. Esimerkiksi Keski-Suomessa sijaitsevan Ahmasjärven sedimentin kokonais-PCB-pitoisuudet (50-2540 ng/kg kuiva-ainetta) olivat tässä tutkimuksessa saatuja pitoisuuksia pienempiä (Isosaari ym. 2002). Pohjois-Suomessa sijaitsevan Pahtajärven sedimentin pintakerroksen PCB-pitoisuudet olivat puolestaan 3,6 ng/g kuiva-ainetta vuonna 1994 (Vartiainen ym. 1997). Tähän verrattuna Vesijärveen päätynyt PCB-kuormitus olisi ollut tuona ajankohtana samaa suuruusluokkaa, sillä Vesijärven sedimentissä vuosi 1994 ajoittuu osanäytteeseen 25-28 cm, jonka PCB-pitoisuus oli 15,76 ng/g ka. Pahtajärven sedimenttinäytteessä yleisimmät kongeneerit olivat 153, 138, 110, 101, 118, 187 ja 180. Myös Vesijärven näytteestä löydettiin kaikkia kyseisiä kongeneereja lukuun ottamatta kongeneeria 110, jota ei analysoitu.

Verrattaessa Vesijärven PAH-tuloksia Jyväskylän lähellä sijaitsevan Jämsänveden pitoisuuksiin, ovat Vesijärven PAH-pitoisuudet huomattavasti pienempiä. Jämsänvedessä PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuudet vaihtelivat välillä 8-3294 µg/g kuiva-ainetta (Hyötyläinen & Oikari 1999), kun puolestaan Vesijärvessä pitoisuudet olivat 439-1475 ng/g kuiva-ainetta. Jämsänveden saastumiseen on vaikuttanut merkittävästi vuosikymmeniä jatkunut kreosoottien valmistus. Vesijärven Enonselän pintasedimentissä (0-4 cm) oli PAH-yhdisteitä 439 ng/g ka, mikä on hieman vähemmän verrattuna Itämereltä saatuihin tuloksiin. Vuonna 2004 julkaistussa tutkimuksessa Suomenlahden pintasedimentin (0-1 cm) 13 PAH-isomeerien kokonaispitoisuudet olivat 611-847 ng/g kuiva-ainetta (Pikkarainen 2003).

Vesijärven sedimentin lyijyprofiilissa ei voitu havaita selkeää pitoisuuksien romahdusta aikana, jolloin Suomessa siirryttiin käyttämään lyijytöntä bensiiniä, eli vuosina 1993-1994. Tulos oli odottamaton. Esimerkiksi Pohjois-Amerikassa vuonna 1991 Erie-järveltä otetussa sedimenttinäytteessä havaittiin lyijypitoisuudessa selkeä romahdus 1970-luvulta alkaen, mikä jatkui aina 1990-luvun alkuun asti. Lyijykuormituksen pienentyminen perustuu ennen kaikkea liikenteen aiheuttamiin lyijypäästöihin, jotka olivat verraten korkeat ennen lyijyttömän bensiinin käyttöönottoa. Myös Ruotsissa on tutkittu paljon ilmakehästä saapuvaa lyijylaskeumaa. Järvien sedimenttianalyysien perusteella Ruotsissa historian suurimmat lyijypäästöt ajoittuvat selkeästi 1950- ja 1970-lukujen välille (Brännvall ym. 2001). Myös turvesoilta otetuissa näytteissä voidaan havaita aivan samankaltainen trendi, joskin lyijypitoisuudet olivat turpeessa pienemmät kuin sedimenteissä (Brännvall ym. 1997). Ruotsalaisten tutkimuksien mukaan nykypäivänä lyijykuormitus olisi enää yksi kolmannes 1970-luvun piikistä (Brännvall ym. 2001).

Norjalaisten tutkimusten mukaan lyijyn ja muiden raskasmetallien on havaittu kuormittaneen ympäristöä muualta Euroopasta peräisin olevan ilmakehälaskeuman

vuoksi. Eri puolilta Norjaa otetuista sammalnäytteistä on lyijypitoisuuden havaittu selkeästi laskeneen vuodesta 1977 vuoteen 1985 (Steinnes ym. 2005). Tosin maantieteellisesti eri alueiden välillä saattoi olla suuriakin eroja pitoisuuksissa. Toisaalta tutkimustulosten mukaan lyijyä sisältävien lisäaineiden vaiheittainen käytöstä poistaminen ei ole kuitenkaan poistanut kokonaan ympäristön lyijysaastumista ympäristöstä (Åberg ym. 1999). Lyijyttömään bensiiniin siirtyminen on vähentänyt merkittävästi ilmakehän lyijypäästöjä Skandinaviassa, mutta lyijyä voidaan silti havaita ympäristössä kohonneina pitoisuuksina (Åberg ym. 1999).

Koska sedimenteille ei ole Suomessa olemassa ohjearvoja, voidaan sedimentistä analysoitujen haitallisten aineiden pitoisuuksia verrata joko Ympäristöministeriön antamaan sedimenttien läjitys- ja ruoppausohjeeseen (Ympäristöministeriö 2004) tai Valtioneuvoston asetukseen maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007). Koska ohjearvot on asetettu ensisijaisesti maaperälle, voidaan niitä käyttää suuntaa antavina kun tarkastelun kohteena on sedimentti. Ohjearvoja käytetään arvioitaessa maaperän ja tässä tapauksessa sedimentin pilaantuneisuutta ja haitallisten aineiden aiheuttamaa ympäristö- ja terveysriskiä. Ohjearvot kuvaavat sitä pitoisuutta, jonka ylittyessä haitallisesta aineesta aiheutuvaa riskiä ympäristölle tai terveydelle ei voi yleisesti ilman tarkennettua kohdekohtaista arviointia pitää hyväksyttävänä. (Reinikainen 2007)

PCB-yhdisteet ovat maaperässä ja sedimentissä heikosti kulkeutuvia ja hitaasti hajoavia mikä vähentää niiden biosaatavuutta. PCB-kongeneerien -101, -138, -153 ja -180 alemmaksi ohjearvoksi on maaperässä asetettu 0,5 µg/g kuiva-ainetta ja ylemmäksi ohjearvoksi 5 µg/g kuiva-ainetta. Sekä Vesijärven syvännesedimentin, että rantavyöhykkeiden pintasedimenttien PCB-pitoisuudet jäivät alle alemman ohjearvon. Suurin määritetty PCB-yhdisteiden kokonaispitoisuus oli 0,2 µg/g kuiva-ainetta, mikä määritettiin Joutjoen suulta otetusta pintasedimenttinäytteestä.

Maaperässä, kuten myös sedimentissä esiintyy tyypillisesti samanaikaisesti useita eri PAH-isomeerejä, joiden toksisuudesta tai ominaisuuksista ei ole saatavilla tietoa, tai tieto on hyvin niukkaa. Koska PAH-yhdisteet ovat niukkaliukoisia ja pidättäytyvät tiukasti orgaaniseen ainekseen, ne eivät siten ole helposti eliöiden saatavilla. Täten pohjaeläimet altistuvat PAH-yhdisteille todennäköisimmin ruuansulatuksen kautta, kuin huokosveden välityksellä tapahtuvassa kontaktissa. Antraseenille, fenantreenille, fluoranteenille ja bentso(k)fluoranteenille on alemmaksi ohjearvoksi asetettu maaperässä 5 µg/g kuiva-ainetta ja ylemmäksi ohjearvoksi 15 µg/g kuiva-ainetta. Bentso(a)pyreenille vastaavat arvot ovat 2 ja 15 µg/g kuiva-ainetta. PAH-yhdisteiden (16 yhdistettä) kokonaispitoisuuden ohjearvo on asetettu kolme kertaa yksittäisten PAH-yhdisteiden ohjearvoa suuremmaksi, milloin alempi ja ylempi ohjearvo ovat 15 ja 30 µg/g kuiva-ainetta. Mikäli Vesijärven syvännesedimentistä määritettyjä pitoisuuksia verrataan kyseisiin ohjearvoihin, jäivät sekä yksittäisten PAH-isomeerien pitoisuudet että PAH-yhdisteiden kokonaispitoisuus alle alemman ohjearvon. (Reinikainen 2007)

Suomessa paikallista maaperän lyijykuormitusta ovat aiheuttaneet mm. ampumaratojen haulit ja luodit, kuparisulattojen kuonat sekä autojen akut. Pintamaakerroksissa alueellisesti kohonneet lyijypitoisuudet voivat olla peräisin energiantuotannon polttoprosessien aiheuttamasta ilmalaskeumasta ja lyijyn käytöstä bensiinin lisäaineena. Valtioneuvoston antaman PIMA-asetuksen mukaan lyijyn alemmaksi ohjearvoksi on määritetty 200 mg/kg kuiva-ainetta ja ylemmäksi ohjearvoksi 750 mg/kg kuiva-ainetta. (luontainen pitoisuus maaperässä on 5 mg/kg). Vesijärven sedimentistä määritetyt pitoisuudet jäivät selkeästi alle alemman ohjearvon, sekä kynnysarvon (60 mg/kg ka.) sillä pitoisuudet olivat välillä 17,7 – 32,5 mg/kg kuiva-ainetta.

## 5. *Johtopäätökset*

Tämän pro gradu- työn tarkoituksena oli selvittää näkyvätkö Vesijärven valuma-alueella tapahtuneet muutokset Enonselän syvännesedimentissä ihmistoimintaa kuvaavien esimerkkiaineiden pitoisuuksissa. Tämän tutkimuksen perusteella havaittiin, että Vesijärveen päätyvä PCB- ja PAH-kuormitus on tänä päivänä pienempi kuin 1970-luvun "huippuvuosina". Kaukokulkeutuminen näyttäisi vaikuttaneen merkittävästi PCB-yhdisteiden pitoisuuksiin, sillä pitoisuudet olivat laskeneet jo selvästi ennen kuin PCB-yhdisteitä koskevat rajoitukset alkoivat Suomessa. Toisaalta pitoisuuksien pienentymiseen on voinut vaikuttaa myös se, ettei Lahden kaupungin puhdistamattomia yhdyskunta- ja teollisuusjätevesiä ole laskettu järveen vuoden 1978 jälkeen. Tämän tutkimuksen perusteella PAH-yhdisteet ovat olleet menneinä vuosikymmeninä peräisin sekä polttoprosesseista että petrogeenisista lähteistä. Polttoperäiset PAH-yhdisteet osoittautuivat olevan peräisin liikenteen päästöistä, sekä raakaöljyn poltosta. Esimerkiksi Kymijärven voimalaitos on voinut vaikuttaa Vesijärven PAH-kuormitukseen, mutta voimalaitoksen valmistumisen jälkeen syvännesedimentin PAH-pitoisuudet ovat laskeneet. Vesijärven sedimentin lyijyprofiilissa ei havaittu oletettua muutosta aikana, jolloin Suomessa siirryttiin käyttämään lyijytöntä bensiiniä. Lyijy voisi olla päätynyt Vesijärven sedimenttiin kaukokulkeutumalla tai esimerkiksi hulevesien mukana kaupunki- ja teollisuusalueilta. Kaikkien tutkittujen yhdisteiden pitoisuudet olivat alle maaperälle määritettyjen alempien ohjearvojen, minkä vuoksi yhdisteiden mahdolliset negatiiviset vaikutukset järven ekologiaan eivät ole olleet merkittäviä. Vesijärven syvännesedimentistä ei löydetty lainkaan polybromattuja difenyyliyeettereitä.

## 6. *Kiitokset*

Suurin kiitos korvaamattomasta avusta kuuluu pro gradu –työni ohjaajalle, yliopiston lehtori Anna-Lea Rantalaiselle, joka perehdytti minut orgaanisen kemian analytiikkaan ja käytännön laboratoriotyöhön. Hän jaksoi aina neuvoa minua matkan varrella, sekä lukea ja korjata ahkerasti valmistuvaa tekstiäni. Lisäksi haluan kiittää toista ohjaajaani professori Timo Kairesaloa hyvistä vinkeistä ja kommenteista. Laboratoriossa suureksi avuksi oli myös väitöskirjatyöntekijä Heidi Jääskeläinen, joka neuvoi minua mm. GS-MS:n käytössä ja näytteiden valmistuksessa. Näytteenotossa ja sen suunnittelussa ym. kiitos kuuluu FM Mikko Liukkoselle ja laitoksen tutkimusavustaja Tuukka Ryynäselle. Mikko Liukkosta haluan myös kiittää sedimenttinäytteen ajoituksesta. Lisäksi haluan kiittää Jukka Pellistä, Santeria, Anua ja Salla Selosta, jotka opastivat minua sedimentin lyijyanalyyseissä. Viimeisenä, joskaan ei vähäisimpänä haluan kiittää hyvää ystävääni ja opiskelutoveriani Elina Lindiä, jonka tukemana tämä työ on saatu päätökseen!

## 7. *Lähteet*

Bamforth, S. & Singleton I. 2005. Review: Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. – *Journal of Chemical and Technology and Biotechnology* 80: 723-736

Borja, J., Taleon, D. M., Auresenia, J. & Gallardo S. 2005. Polychorinated biphenyls and their biodegration. – *Process Biochemistry* 40: 1999-2013

Brännvall, M-L., Bindler, R., Emteryd, O. ja Renberg, I. 2001. Four thousand years of atmospheric lead pollution in northern Europe: a summary from Swedish lake sediments. - *Journal of Paleolimnology* 25: 421-435

Callender, E. & Rice, K. 2000. The Urban Environmental Gradient: Anthropogenic Influences on the Spatial and Temporal Distributions of Lead and Zinc in Sediments. - *Environmental Science and Technology* 34:

Darnerud, P., Eriksen, G., Johannesson, T., Larsen, P. & Viluksela, M. 2001. Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, Dietary Exposure and Toxicology. – *Environmental Health Perspectives* 109: 49-68

De Wit, C. 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. – *Chemosphere* 46: 583-634

Fernandez, P., Vilanova, R. & Grimalt, J. 1999. Sediment Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in European High Altitude Mountain Lakes. - *Environmental Science and Technology* 33: 3716-3722

Fraktman, L. 2002. Bromatut palonestoaineet ympäristössä. - *Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen julkaisuja.* 29 s.

Gale, N., Adams, C.,Wixson, B., Loftin, K. & Huang, Y-W. 2002. Lead Concentrations in Fish and River Sediments in the Old Lead Belt in Missouri. – *Environmental Science and Technology* 36: 4262-4268

Grimalt, J., Van Drooge, B., Rides, A., Fernandez, P. & Appleby, P. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbo composition in soils and sediments ogf high altitude lakes. - *Environmental pollution* 131: 13-24

Hammond, J., Hall, A. & Dyrynda, E. 2005. Comparison of polychlorinated biphenyl (PCB) induced effects on innate immune functions in harbour and grey seals. - *Aquatic toxicology* 74: 126-138

Heinonen, J. (toim.). 1980. Lahden historia. – *Painotyö Arvi Karisto Oy.* 671 s.

Helle, E., Olsson, M. & Jensen, S. 1976. PCB levels correlated with pathological changes in seal uteri. - *Ambio* 5: 261-263

Hites, R. & Farrington, J. 1977. Sedimentary Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: The Historical Record. – *Science* 198: 829-831

Hites, R. A. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations. – *Environmental Science and Technology* 34: 945-956

Huttunen, P. & Meriläinen, J. 1978. New freezing device providing large unmixed sediment samples from lakes. - *Ann bot. Fenn.* 15: 128-130

Hyötyläinen, T. & Oikari, A. 1999. The toxicity and concentrations of PAHs in creosote-contaminated lake sediment. – *Chemosphere* 38: 1135-1144

Håkanson, L. & Jansson, M. 2002. Principles of Lake Sedimentology – *The Blackburn Press*. 316 s.

Isosaari, P., Pajunen, H. & Vartiainen, T. 2002. PCDD/F and PCB history in dated sediments of rural lake. – *Chemosphere* 47: 575-583

Koistinen, J., Stenmanb, O., Haahti, H., Suonperä, M. & Paasivirta, J. 1997. Polychlorinated diphenyl ethers, dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in seals and sediment from the Gulf of Finland. - *Chemosphere* 35: 1249-1269

Korhonen, M., Mannio, J., Vartiainen, T. ja Porvari, P. 1997. Concentrations of selected PCB congeners in pike (*Esox fucius,* L.) and arctic char (*Salvelinus alpinus,* L.) in Finland. - *Chemophere* 34 : 1255-1262

Koski-Vähälä, J., Hartikainen, H. & Kairesalo, T. 2000. Resuspension in regulating sedimentation in Lake Vesijärvi. – *Arch. Hydrobiol.* 148: 357-381

Kotola, J. & Nurminen, J. 2003. Kaupunkialueiden hydrologia – valunnan ja ainehuuhtouman muodostuminen rakennetuilla alueilla. - *TKK:n vesitalouden ja vesirakennuksen julkaisuja* 7

Kähkönen, M., Pantsar-Kallio,M. ja Manninen, P. 1997. Analysing heavy metal concentrations in the different parts of *Elodea canadensis* and surface sediments with PCA in two boreal lakes in southern Finland. - *Chemosphere* 35: 2645-2656

Liukkonen, M., Kairesalo, T. & Haworth, E. 1997. Changes in the diatom community, including the appearance of *Actinocyclus normannii f. subsalsa*, during the biomanipulation of Lake Vesijärvi, Finland. - *Eur. J. Phycol.* 32: 353-361

Åberg, G., Pacyna, J.M., Stray, H. ja Skjelkvåle, B.L. 1999. The origib of atmospheric lead in Oslo, Norway, studied with the use of isotopic ratios. - *Atmospheric Environment* 33: 3335-3344

Peltola, P. & Åström, M. 2003. Geochemistry: a multimedia and multielement survey of a small town in northern Europe. - *Environmental Geochem. Health* 25: 397–419

Pietarila, H., Salmi, T., Saari, H. ja Pesonen, R. 2001. Ilmanlaadun alustava arviointi Suomessa; rikkidioksidi, typenoksidit, pm10 ja lyijy. - *Ilmatieteenlaitos*, ilmanlaadun tutkimus.

Pihlaja, J. 2005. Lahti käsikirja. – *Gummerus Kirjapaino Oy*. 365 s.

Pikkarainen, A-L. 2003 Polycyclic aromatic hydrocarbons in Baltic Sea Sediments. – *Polycyclic Aromatic Compounds* 24: 667-679

Priha, E., Hellman, S. & Sorvari, J. 2005. PCB contamination from polysulphide sealants in residential areas – exposure and risk assessment. – *Chemosphere* 59: 537-543

Rahman, F., Langford, K. D., Scrimshaw, M. D., & Lester, J. N. 2001. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. - *Science of the Total Environment* 275: 1-17

Reinikainen, J. 2007. Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määritysperusteet. – *Suomen ympäristökeskuksen julkaisuja* 23

Rossi, L., Alencastro, L., Kupper, T. & Tarradellas, J. 2004. Urban stormwater contamination by biphenyls (PCBs) and its importance for urban water systems in Switzerland. – *Science of the Total environment* 322: 179-189

Salonen, V-P. & Korkka-Niemi, K. 2007. Influence of parent sediment on the concentration of heavy metals in urban and suburban soils in Turku, Finland. - *Applied Geochemistry* 22: 906–918.

Sammalkorpi, I., Keto, J., Kairesalo, T., Luokkanen, E., Mäkelä, M.,Vääriskoski, J. ja Lammi, E. (toim.). 1995. Vesijärviprojekti 1987-1994 – ravintoketjukunnostus, tutkimukset ja toimenpidekokeilut. – *Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja – sarja a*. 131 s.

Sanders, G., Jones, K. & Hamilton-Taylor, J. 1992. Historical inputs of polychlorinated biphenyls and other organochlorines to a dated lacustrine sediment core in rural England. - *Environmental Science and Technology* 26: 1815- 1821

Song, W., Ford, J. C., Li, A., Milss, W. J., Buckley, D. R. & Rockne, K. J. 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers in the sediments of the Great Lakes 1. Lake Superior. - *Environmental Science and Technology* 38: 3286-3293

Steinnes, E., Åberg, G. ja Hjelmseth, H. 2005. Atmospheric deposition of lead in Norway: spatial and temporal variation in isotopic composition. - *Science of the Total Environment* 336: 105-117

Suoraniemi, M., Laine, S., Malinen, T., Törmänen, A-I., Luokkanen, E. & Kairesalo, T. 2000. Comprehensive approach to the rehabilitation and management of Vesijärvi, a lake in southern Finland. – *Boreal Environment Research* 5: 1-13

Sun, P., Basu, I., Blanchard, P., Brice, K. A. & Hites, R. A. 2007. Temporal and Spatial Trend of Atmospheric Polychlorinated Biphenyl Concentrations near the Great Lakes. – *Environmental Science and Technology* 41: 1131-1136

Tukker, A., Buist, H., Van Oers, L. & Van Der Voet, E. 2006. Risks to health and environment to the use of lead in products in the EU. - *Resources, Conservation and Recycling* 49: 89-109

Van Metre, P. & Mahler, B. 2005 Trends in Hydrophobic Organic Contaminants in Urban and Reference Lake Sediments across the United States, 1970-2001. – *Environmental Science and Technology* 39: 5567-5574

Vartiainen, T., Mannio, J., Korhonen M., Kinnunen, K. & Strandman T. 1997. Levels of PCDD, PCDF and PCB in Dated Lake Sediment in Subarctic Finland. – *Chemosphere* 34: 1341-1350

Väisänen, A., Suontamo, R., Silvonen, J. ja Rintala, J. 2002. Ultrasound assistent exratction in the determination of arsenic, cadmium, copper, lead and silver in contaminated soil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. - *Anal. Bioanal. Chem.* 373: 93-97

Wetzel, R. 2001. Limnology. – *Academic Press*. 1006 s.

www.ymparistö.fi -internetsivusto

Ympäristöministeriö 2004. Sedimenttien ruoppaus- ja läjitysohje. – *Ympäristöopas*: 117

Yunker, M., Macdonald, R., Vingarzan R., Mitchell R., Goyette, D. & Sylvester, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH rations as indicators of PAH source and composition. – *Organic chemistry* 33: 489-515

Zhang X., Christensen E. ja Gin, M. 1993. Polysyclic Aromatic Hydrocarbons in Dated Sediments from Green Bay and Lake Michigan. - *Estuaries* 16: 638-652

Zegers, B. N., Lewis, W. E., Booij, K., Smittenberg, R. H., Boer, W., De Boer, J. & Boon, J. P. 2003. Levels of Brominated Diphenyl Ethers in Sediment Cores from Western Europe. – *Environmental Science and Technology* 37: 3803-3807

8. Liitteet

Liite 1. Kahden rinnakkaisen PCB-kokoomanäytteen pitoisuuden keskiarvo (ng/g ka.) kongeneereittain sekä nollanäytteet.

| | PCB-66 | PCB-101 | PCB-118 | PCB-153 | PCB-138 | PCB-187 | PCB-128+167 | PCB-180 | PCB-170 | PCB-195 | PCB-206 | Sum-PCB |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0-4 | nd | 1,0 | 0,4 | 2,7 | 3,1 | 1,1 | 0,3 | 2,0 | 1,1 | nd | nd | *12* |
| 4-7 | nd | 1,0 | 0,4 | 2,6 | 2,8 | 1,0 | 0,2 | 1,8 | 0,9 | nd | nd | *11* |
| 7-10 | nd | 0,9 | 0,3 | 2,5 | 2,6 | 1,0 | 0,3 | 1,8 | 1,0 | nd | nd | *10* |
| 10-13 | 0,3 | 1,0 | 0,4 | 2,6 | 2,8 | 1,0 | 0,2 | 1,8 | 1,0 | nd | nd | *11* |
| 13-16 | 0,2 | 1,0 | 0,4 | 2,7 | 2,9 | 1,0 | 0,3 | 1,8 | 0,8 | nd | nd | *11* |
| 16-19 | 0,3 | 1,2 | 0,5 | 3,4 | 3,9 | 1,3 | 0,5 | 2,7 | 1,7 | nd | nd | *15* |
| 19-22 | 0,2 | 1,1 | 0,5 | 3,2 | 3,8 | 1,3 | 0,4 | 2,5 | 1,6 | nd | nd | *15* |
| 22-25 | 0,2 | 1,3 | 0,5 | 3,4 | 4,0 | 1,4 | 0,4 | 2,6 | 1,7 | nd | nd | *15* |
| 25-28 | 0,3 | 1,3 | 0,6 | 3,5 | 4,0 | 1,3 | 0,4 | 2,7 | 1,6 | nd | nd | *16* |
| 28-31 | 0,2 | 1,2 | 0,6 | 3,5 | 4,0 | 1,3 | 0,5 | 2,9 | 1,9 | nd | nd | *16* |
| 31-34 | 0,1 | 1,2 | 0,5 | 3,3 | 3,8 | 1,3 | 0,4 | 2,6 | 1,7 | nd | nd | *15* |
| 34-37 | 0,4 | 1,7 | 0,8 | 4,6 | 5,4 | 1,8 | 0,6 | 3,7 | 2,5 | nd | nd | *21* |
| 37-40 | 0,3 | 1,5 | 0,8 | 4,4 | 5,3 | 1,9 | 0,5 | 3,1 | 2,3 | nd | nd | *20* |
| 40-43 | 0,4 | 1,9 | 0,8 | 5,0 | 5,9 | 1,7 | 0,6 | 3,6 | 2,2 | nd | nd | *22* |
| 43-46 | 0,4 | 1,9 | 0,9 | 5,1 | 6,0 | 1,7 | 0,8 | 3,6 | 2,5 | nd | nd | *23* |
| 46-49 | 0,4 | 2,2 | 0,9 | 5,5 | 6,6 | 1,9 | 0,7 | 3,9 | 2,5 | nd | nd | *25* |
| 49-52 | 0,4 | 2,1 | 0,9 | 4,7 | 5,2 | 1,6 | 0,5 | 2,7 | 1,7 | 0,2 | nd | *20* |
| 52-55 | 0,5 | 2,3 | 0,8 | 4,8 | 5,2 | 1,7 | 0,5 | 2,6 | 1,5 | 0,1 | nd | *20* |
| 55-58 | 0,6 | 2,5 | 1,2 | 5,4 | 6,3 | 1,9 | 0,6 | 3,2 | 1,7 | 0,2 | nd | *24* |
| 58-61 | 0,8 | 3,9 | 1,5 | 9,6 | 11 | 3,5 | 0,9 | 6,7 | 3,9 | 0,3 | nd | *42* |
| 61-64 | 1,0 | 4,5 | 1,5 | 10 | 11 | 3,7 | 1,0 | 6,6 | 3,9 | 0,2 | nd | *44* |
| 64-67 | 1,3 | 5,5 | 1,8 | 12 | 12 | 2,7 | 1,1 | 6,4 | 3,6 | 0,3 | nd | *47* |
| 67-70 | 1,3 | 7,0 | 2,1 | 15 | 16 | 5,2 | 1,8 | 9,4 | 5,4 | 0,5 | nd | *64* |
| 70-73 | 1,7 | 8,1 | 2,6 | 17 | 18 | 5,4 | 1,4 | 10 | 6,0 | 0,6 | 0,1 | *72* |
| 73-76 | 1,3 | 8,8 | 2,8 | 16 | 18 | 5,6 | 1,8 | 10 | 5,8 | 0,4 | nd | *73* |
| 76-80 | 0,6 | 5,0 | 1,6 | 11 | 12 | 3,6 | 1,2 | 6,9 | 4,1 | 0,2 | 0,1 | *46* |
| nolla 1 | nd | Nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| nolla 2 | nd | Nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| nolla 3 | nd | Nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| nolla 4 | nd | Nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| nolla 5 | nd | Nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| nolla 6 | nd | Nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| nolla 7 | nd | Nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| nolla 8 | nd | Nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |

Liite 2a. Kahden rinnakkaisen PAH-kokoomanäytteen pitoisuuden keskiarvo (ng/g ka). Lisäksi nollanäytteet

| **PAH-isomeeri** | **0-4** | **4-7** | **7-10** | **10-13** | **13-16** | **16-19** | **19-22** | **22-25** | **25-28** | **28-31** | **31-34** | **34-37** | **37-40** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Asenaftyleeni | 7,1 | 6,6 | 6,7 | 7,9 | 9,8 | 9,1 | 9,0 | 8,1 | 9,0 | 7,6 | 8,7 | 11 | 13 |
| Asenafteeni | 0,7 | 1,1 | 1,1 | 1,5 | 1,4 | 1,1 | 1,0 | 1,2 | 1,1 | 1,5 | 1,6 | 2,0 | 1,9 |
| Fluoreeni | 5,6 | 5,5 | 5,5 | 6,4 | 8,9 | 8,1 | 9,5 | 8,4 | 9,4 | 7,3 | 8,6 | 9,3 | 11 |
| Fenantreeni | 37 | 35 | 35 | 54 | 107 | 85 | 70 | 52 | 66 | 64 | 54 | 74 | 111 |
| Antraseeni | 5,0 | 4,2 | 4,2 | 5,6 | 6,9 | 7,2 | 5,1 | 5,5 | 5,3 | 5,4 | 5,1 | 7,7 | 7,7 |
| Fluoranteeni | 60 | 55 | 55 | 57 | 77 | 87 | 78 | 76 | 75 | 73 | 67 | 99 | 107 |
| Pyreeni | 64 | 55 | 55 | 56 | 78 | 94 | 83 | 81 | 81 | 82 | 74 | 110 | 118 |
| Bentso(a)antraseeni | 25 | 23 | 23 | 24 | 28 | 28 | 25 | 26 | 26 | 22 | 21 | 32 | 34 |
| Kryseeni | 38 | 38 | 38 | 40 | 38 | 26 | 23 | 24 | 23 | 42 | 34 | 54 | 55 |
| Bentso(b)fluoranteeni | 76 | 88 | 88 | 79 | 151 | 124 | 160 | 175 | 175 | 97 | 81 | 117 | 110 |
| Bentso(k)fluoranteeni | 63 | 60 | 60 | 58 | 99 | 80 | 116 | 140 | 103 | 94 | 66 | 100 | 115 |
| Bentso(a)pyreeni | 35 | 37 | 37 | 35 | 66 | 61 | 59 | 69 | 64 | 52 | 40 | 66 | 67 |
| Ideno(1,2,3-cd)pyreeni | 23 | 45 | 45 | 47 | 103 | 97 | 136 | 156 | 143 | 74 | 58 | 100 | 98 |
| Bentso(ghi)peryleeni | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 124 | 83 | 149 | 149 |
| **sum-PAH** | 439 | 455 | 455 | 471 | 773 | 707 | 774 | 821 | 781 | 747 | 602 | 931 | 996 |
| | Nol 1 | Nol 2 | Nol 3 | Nol 4 | Nol 5 | Nol 6 | Nol 7 | Nol 8 | | | | | |
| Asenafteeni | | | | | 2,2 | | | | | | | | |
| Fenantreeni | | 4,9 | 4,3 | 12,8 | 3,6 | | 2,3 | | | | | | |
| Fluoranteeni | | | | 2,1 | 0,5 | | | | | | | | |
| Pyreeni | | | | 0,7 | | | | | | | | | |

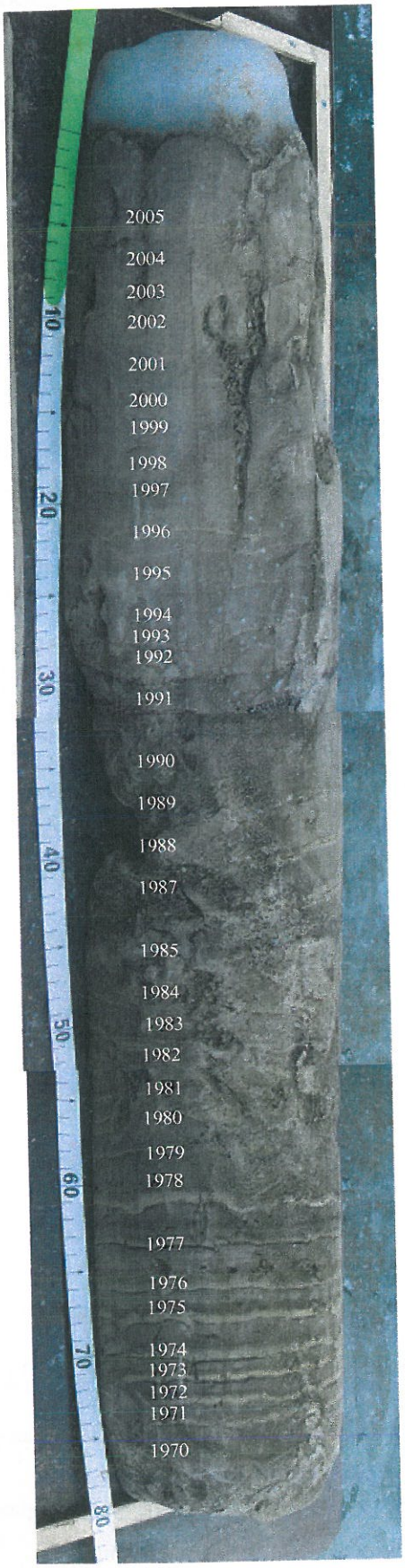
Liite 2b. Kahden rinnakkaisen PAH-kokoomanäytteen pitoisuuden keskiarvo (ng/g ka).

| **PAH-isomeeri** | **40-43** | **43-46** | **46-49** | **49-52** | **52-55** | **55-58** | **58-61** | **61-64** | **64-67** | **67-70** | **70-73** | **73-76** | **76-80** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Asenaftyleeni | 12 | 12 | 12 | 10 | 12 | 10 | 13 | 16 | 14 | 23 | 16 | 14 | 13 |
| Asenafteeni | 2,4 | 2,4 | 2,7 | 1,9 | 2,3 | 3,4 | 4,2 | 6,4 | 4,9 | 8,2 | 7,6 | 6,0 | 4,1 |
| Fluoreeni | 10 | 10 | 11 | 18 | 23 | 9,5 | 11 | 12 | 11 | 16 | 14 | 17 | 11 |
| Fenantreeni | 105 | 106 | 119 | 89 | 76 | 70 | 77 | 98 | 87 | 122 | 112 | 110 | 82 |
| Antraseeni | 8,8 | 8,9 | 8,9 | 6,1 | 5,5 | 8,2 | 10 | 12 | 9,4 | 14 | 13 | 14 | 11 |
| Fluoranteeni | 113 | 112 | 118 | 102 | 99 | 91 | 121 | 126 | 108 | 164 | 146 | 165 | 124 |
| Pyreeni | 128 | 127 | 132 | 105 | 101 | 93 | 143 | 156 | 134 | 213 | 193 | 222 | 152 |
| Bentso(a)antraseeni | 36 | 36 | 36 | 34 | 33 | 33 | 44 | 45 | 43 | 49 | 49 | 59 | 50 |
| Kryseeni | 62 | 61 | 64 | 68 | 61 | 58 | 78 | 80 | 78 | 96 | 96 | 112 | 91 |
| Bentso(b)fluoranteeni | 117 | 134 | 135 | 215 | 214 | 134 | 153 | 139 | 162 | 191 | 154 | 181 | 181 |
| Bentso(k)fluoranteeni | 104 | 107 | 88 | 134 | 135 | 92 | 106 | 105 | 105 | 137 | 98 | 124 | 125 |
| Bentso(a)pyreeni | 69 | 72 | 71 | 67 | 75 | 64 | 78 | 80 | 80 | 101 | 87 | 95 | 99 |
| Ideno(1,2,3-cd)pyreeni | 94 | 105 | 87 | 99 | 87,9 | 52 | 94 | 83 | 92 | 134 | 111 | 151 | 153 |
| Bentso(ghi)peryleeni | 141 | 156 | 150 | 127 | 123 | 82 | 147 | 153 | 167 | 195 | 206 | 206 | 231 |
| **sum-PAH** | 1002 | 1049 | 1035 | 1076 | 1047 | 800 | 1080 | 1110 | 1095 | 1463 | 1302 | 1475 | 1328 |

Liite 3. Kolmen rinnakkaisen sedimenttinäytteen lyijypitoisuus (µg/g ka.), keskihajonta ja keskiarvo, sekä nollanäytteet.

| | 1 | 2 | 3 | kh | ka |
|---|---|---|---|---|---|
| 0-4 | 22,9 | 24,5 | 18,8 | 3,0 | 22,1 |
| 4-7 | 16,2 | 19,8 | 17,6 | 1,9 | 17,9 |
| 7-10 | 22,7 | 23,9 | 23,5 | 0,6 | 23,4 |
| 10-13 | 25,5 | 20,6 | 18,2 | 3,7 | 21,4 |
| 13-16 | 21,2 | 19,7 | 23,5 | 1,9 | 21,5 |
| 16-19 | 34,2 | 24,3 | 38,6 | 7,3 | 32,4 |
| 19-22 | 25,0 | 22,8 | 26,2 | 1,7 | 24,6 |
| 22-25 | 27,7 | 26,4 | 26,6 | 0,7 | 26,9 |
| 25-28 | 27,4 | 26,1 | 27,0 | 0,7 | 26,8 |
| 28-31 | 25,4 | 23,3 | 23,7 | 1,1 | 24,1 |
| 31-34 | 24,5 | 27,3 | 30,4 | 2,9 | 27,4 |
| 34-37 | 29,4 | 29,7 | 29,7 | 0,2 | 29,6 |
| 37-40 | ea | ea | ea | ea | ea |
| 40-43 | 26,9 | 26,2 | 25,3 | 0,8 | 26,1 |
| 43-46 | 23,8 | 23,6 | 24,5 | 0,5 | 24,0 |
| 46-49 | 25,0 | 25,3 | 24,2 | 0,6 | 24,9 |
| 49-52 | 24,0 | 24,7 | 24,3 | 0,4 | 24,3 |
| 52-55 | 22,9 | 26,3 | 25,6 | 1,8 | 25,0 |
| 55-58 | 23,1 | 23,5 | 23,0 | 0,3 | 23,2 |
| 58-61 | 28,1 | 27,8 | 26,7 | 0,8 | 27,5 |
| 61-64 | 25,5 | 24,1 | 25,8 | 1,0 | 25,1 |
| 64-67 | 27,1 | 25,3 | 25,9 | 0,9 | 26,1 |
| 67-70 | 31,4 | 33,5 | 33,6 | 1,3 | 32,8 |
| 70-73 | | 29,3 | 28,8 | 0,3 | 29,1 |
| 73-76 | 21,5 | 28,0 | 30,3 | 4,5 | 26,6 |
| 76-80 | 28,1 | 28,1 | 28,0 | 0,1 | 28,1 |
| nolla 1 | 0,8 | | | | |
| nolla 2 | 0,2 | | | | |
| nolla 3 | 0,0 | | | | |
| nolla 4 | 0,1 | | | | |

Liite 4. Vesijärven Enosaaren syvänteen sedimenttinäyte. Sedimenttinäytteen kerrosten ikä on määritetty vuosilustojen perusteella. Vuosiluvut on sijoitettu sitä vastaavan kerroksen kodalle.



HELSINGIN YLIOPISTON YMPÄRISTÖEKOLOGIAN LAITOKSEN TUTKIMUKSIA JA RAPORTTEJA (1.-17. RAPORTTEJA JA SELVITYKSIÄ)

No. 1 1999 TURPEINEN RIINA: Mikrobiston vaikutus arseenin metylaatioon ja liikkuvuuteen maaperässä sekä mikrobiston arseeniresistenttiys. ( pro gradu)

No. 2 2000 RAILO HELENA: Kaatopaikkojen ympäristövaikutukset, esimerkkinä Pasilan kaatopaikka. (pro gradu)

No. 3 2001 ONKILA HANNU: Tuhkan ja sen sisältämän kadmiumin vaikutukset metsämaan änkyrimato-populaatioihin. (pro gradu)

No. 4 2001 TÖRN ANNE: Kohotetun hiilidioksidipitoisuuden ja typpilannoituksen vaikutukset ombrotrofiseen suokasvillisuuteen. (pro gradu)
Effects of elevanted CO2 and increased N deposition on ombrotrofic bog vegetation

No. 5 2001 HOVI SANNA: Valuma-alueen metsätaloustoimenpiteiden vaikutukset pieniin järviin - paleo-limnologinen selvitys. (pro gradu)

No. 6 2001 ANTTILA SAKU: Päällyslevästön biomassan kertyminen eri ravinnetasoilla sekä vaikutukset veden ravinnepitoisuuksiin. (pro gradu)

No. 7 2002 KOSKINEN SARI: Hiilidioksidialtistuksen vaikutukset järvikortteen (Equisetum fluviatile) ja järvikaislan (Schoeneplectus lacustris) aerobiseen ja anaerobiseen hajoamiseen. (pro gradu)

No. 8 2002 KORKAMA TIINA: Maaperän hajottajaeliöyhteisön vuorovaikutussuhteet ja hajotustoiminta lyijyllä saastuneessa maassa. (pro gradu)

No. 9 2002 LEHTIMÄKI ELENA: Auringonkukan vaikutus atratsiinin ja simantsiinin hajoamiseen kaupunkimaaperässä. (pro gradu)

No. 10 2003 KAJALA SAIJA: Rihmamaisten syanobakteerien ja niiden toksiinien ravintoketjuvaikutukset. (pro gradu)

No. 11 2003 TAHVANAINEN JUULIA: Elisa-konsernin ympäristökuormitustekijöiden nykytilan kartoitus.. (pro gradu)

No. 12 2003 SUSILUOTO SANNAMAIJA: Comparison of drought avoidance and tolerance strategies in Eucalyptus microtheca. (pro gradu)

No. 13 2003 KUUKKA HANNA: Särjen ravinnon käytön vaikutus vedenlaatuun ja kasviplanktoniin. (pro gradu)

No. 14 2003 FLYKT ENNI: Mineraaliöljy- ja bioöljypohjaisten hydrauliikkaöljyjen vaikutukset boreaalisen metsämaan hajottajaravintoverkkoon. (pro gradu)

No. 15 2003 HOLMA ANNE: Tuhkan ja typen vaikutukset kuusen (Picea abies L. Karst) ektomykorritsaan. (pro gradu)

No. 16 2003 LATTUNEN PETRA: Yritysten ympäristöjärjestelmät – erilaisten indikaattorimenetelmien vertailu. (pro gradu)

No. 17 2003 TAIPALE SAMI: Lipidimarkkerit kompostin mikrobisukkession määrityksessä. (pro gradu)

No. 18 2003 KÄKI TIINA: Boreaalisen järven rantavyöhykkeen metaaniemissiot sekä niiden suhde ympäristöoloihin ja kasvillisuuden kehitykseen. (lis.tutkimus)

No. 19 2004 JÄRVI ANNE: Populaatiotiheyden vaikutus pentakloorifenolin myrkyllisyyteen änkyrimadolla. (pro gradu)

No. 20 2004 HÖLSÄ JENNI: Kompostin sieniyhteisön kehittyminen ja karakterisointi molekyylibiologisin menetelmin (pro gradu)

No. 21 2004 MÄKINEN JUSSI: Vesijärven kilpiäistenpohjan ekologinen tila ja hoitosuunnitelma (pro gradu)

No. 22 2004 LÖNNGREN HANNA: Ympäristöasioiden hallinta kaupunkikuntien toimintayksiköissä – Tapaustutkimuksena Hyvinkään kaupungin tilapalvelu (pro gradu)

No. 23 2004 HUOTARI JUSSI : *DAPHNIA LONGISPINA* ja *D. PULEX*- vesikirppujen lisääntyminen simuloiduissa ilmastonmuutos olosuhteissa: ekosysteemitason $co_2$-altistus (pro gradu)

No. 24 2004 SAARINEN TUOMAS: Petoäyriäisen merkitys Vesijärven ulappavyöhykkeen eläinplanktonyhteisössä (pro gradu)

No. 25 2004 VAKKILAINEN KIRSI: The role of zooplankton in controlling phytoplankton biomass in lake littoral (lis.tutkimus)

No. 26 2004 HAGNER MARLEENA: Koivutisle torjunta-aineena: vaikutukset lehtokotiloon (Arianta arbustorum) ja maaperään (pro gradu)

No. 27 2004 JÄRVINEN KIRSI: Vesikasvien pintojen ja pehmeiden pohjien päällys- ja pohjaeläimistöt matalien järvien tilan kuvaajina (pro gradu)

No. 28 2004 SUUTARI MILLA: Kasviplanktonin ravinnerajoitteisuus Lahden Vesijärvessä kesällä 2000 (pro gradu)

No. 29 2005 VAURAMO SAARA: Decomposition of chitinase transgenic silver birch ( Betula pendula) leaf litter and effects on decomposer populations in a field trial (pro gradu)

No. 30 2005 IKONEN SUVI: Kasvukauden aikaiset muutokset ravinnonkäytössä kahdessa jäännehalkoisjalkaisen populaatiossa (pro gradu)

No. 31 2005 PARTANEN PASI: Bakteeridiversiteetin määrittäminen molekyylibiologisin menetelmin kompostointiprosessin eri vaiheissa (pro gradu)

No. 32 2005 MÄNTYLÄ MINNA: Humuskuormituksen vaikutus nuottaruohon (Lobelia Dortmanna L.) fotosynteesiaktiivisuuteen sekä sedimentin happioloihin ja bakteerien entsyymiaktiivisuuksiin (pro gradu)

No. 33 2005 TAIPALE TIINA: Lahopuu luonnonmetsäsukkessiossa (pro gradu)

No. 34 2006 VALENTINI MARCO: The assessment of toxicity in lead contaminated soils (master science thesis)

No. 35 2005 AALTONEN HERMANNI: Kohonneiden alailmakehän otsoni- ja hiilidioksidipitoisuuksien vaikutukset maaperän mikrobiyhteisön rakenteeseen (pro gradu)

No .36 2006 ENBERG EIJA: Ympäristö- ja laatujärjestelmän liittäminen yhteiseksi toimintajärjestelmäksi julkisen hallinnon organisaatiossa, Kymenlaakson sairaanhoitopiirin kuntayhtymässä (pro gradu)

No. 37 2006 NIITTYMIES HEIDI: Ympäristövaikutukset ja –vastuu: esimerkkinä suolakyllästämön alue (pro gradu)

No. 38 2006 KOSKINEN KAISA: Öljyvuotojen puhdistus tupasvillan avulla ja öljyn bioremediaatio Itämeren rannikkoalueilla (pro gradu)

No. 39 2006 KAUPPI SARI: Öljyllä pilaantuneen maan biologisen hajotuksen tehostaminen (pro gradu)

No. 40 2006 PASANEN TIINA: Koivutisle lehtokotiloiden (Arianta arbustorum) karkotteena ja sen käytön ympäristövaikutukset maaperässä ja vesieliöissä

No. 41 2006 KARJALAINEN ANNE-MARI: Ecotoxicity and Bioavailability of CCA in Soils at an Old Wood Impregnation Site (pro gradu)

No. 42 2007 LJUNGBERG REETTA: Vuollejokisimpukan elinympäristövaatimukset ja liikkuminen Nummenjoen yläosassa

No. 43 2007 HANNULA EMILIA: The effect of diesel and its removal on the population dynamics of the bacteria in the Baltic Sea (pro gradu)

No. 44 2007 PELTOMAA ELINA: Kasviplanktonin vuotuiset ja vuosienväliset vaihtelut pienessä humuspitoisessa metsäjärvessä vv. 1990-2003 (pro gradu)

No. 45 2007 FINGERROOS TERO: Biosensoribakteerin käyttö raskasmetallin pitoisuuden määrityksessä maaperästä – lyijyn ekotoksisuus suhteessa sen biosaatavuuteen (pro gradu)

No. 46 2007 TORKKELI MINNA: Lyijysaastumisen vaikutukset maaperäekosysteemin toimintaan ja eliöyhteisön rakenteeseen entisellä ampumarata-alueella (pro gradu)

No. 47 2008 VUORIMAA PAULA: Torjunta-aineiden esiintyminen pohjavedessä–vertailua kaupunkien ja kuntien välillä (pro gradu)

No. 48 2008 ANTTILA JARNA: Ekologinen riskinarviointi: lyijyn biosaatavuuden määritys ampumaradan lyijyllä pilaantuneesta maasta (pro gradu)

No. 49 2008 SWANSON SAARA: Yksittäisen sateen vaikutus ekosysteemin liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) määrään (pro gradu)

No. 50 2008 PELTONEN SANNA: Lahden ekologinen verkosto ja sen merkitys kaupungissa esiintyville nisäkkäille (pro gradu)

No. 51 2008 RANTANEN MARI: Lyijyn vaikutukset typen transformaatioihin havumetsäekosysteemissä (pro gradu)

No. 52 2008 TOLONEN IRMA: Monimuotoiset luontokohteet tiivistyvässä kaupunkiympäristössä - kaupunkiekologinen tarkastelu lehtojen merkityksestä (pro gradu)

No. 53 2008 RISTOLA JUHA-PEKKA: Lahden kaupungin kehittymisen vaikutus alueensa pohjavesien laatuun (pro gradu)

No. 54 2008 JÄÄSKELÄINEN VIRPI: Polyaromaattisten hiilivety-yhdisteiden vaikutukset kaupunkiekosysteemissä – fenantreeni ja pyreeni malliaineina (pro gradu)

No. 55 2008 VÄRTTÖ HEIDI: Kasviplanktondynamiikka suhteessa fysikaalis-kemiallisten tekijöiden vaihteluihin eri vesikerroksissa Vesijärven Enonselällä (pro gradu)

No. 56 2008 TOIVAINEN KATRI: Metallien toksisuus vesiselkärangattomilla – kudospitoisuusperusteinen tarkastelu

No. 57 2008 MARI VESA: Elektrokineettisen käsittelyn optimoiminen öljyllä pilaantuneen maan puhdistamiseksi

No. 58 2008 MIA SUONTAUS: Biologisten ja kemiallisten lisäaineiden vaikutus kompostin mikrobistoon-kokeellinen tutkimus plfa-menetelmällä (pro gradu)

No. 59 2008 ANU JULMALA-JÄNTTI: Ristilimaskan (lemina trisulca) ja pikkulimaskan (lemina minor) välinen
resurssikilpailu – esimerkkeinä typpi ja fosfori (pro gradu)

No. 60 2008 ELINA LIND: Kasviplanktonpigmentit vesijärven enonselän paleolimnologisessa tutkimuksessa (pro gradu)

No. 61 2008 MARJA KOSME: Lierojen vaikutukset tuhkalannoitetussa metsämaassa: Mikrokosmoskoe (pro gradu)

No. 62 2008 HANNU NIUKKANEN: Lahden keskusta-alueen aiheuttama hulevesikuormitus Vesijärven Enonselälle (pro gradu)

No. 63 2008 HEIDI KONTIO: Lyijyllä saastuneen maaperän mikroympäristöt lyijylle herkkien bakteerilajien runsauden selittäjinä (pro gradu)

No. 64 2008 JENNI OJALA: Tuhkalla tehostetun kompostin kypsyyden ja laadun arviointi (pro gradu)

No. 65 2008 DAN YU: Pesticides and Microbial Degradation in the Subsurface Sediments in Finland (pro gradu)

No. 66 2008 KAISA KERMINEN: Atratsiinin ja terbutryynin hajoaminen pintamaassa (pro gradu)

LAHDEN TIEDEKIRJASTO
Lahti Science Library