

274

Petri Siiro ja Tuula Kohonen

Selvitys rannikkosedimenttien haitta-ainepitoisuuksien normalisointimenetelmistä



Painotuote

Julkaisua on saatavana myös Internetistä
<http://www.ymparisto.fi/palvelut/julkaisu/elektro/symon274/symon274.htm>

ISBN 952-11-1365-0
ISBN 952-11-1366-9 (PDF)
ISSN 1455-0792

Paino
Edita Prima Oy, Helsinki 2003

Alkusanat

Sedimentissä haitallisilla aineilla on taipumus kiinnittyä sedimentin hienoimpiin jakeisiin. Jotta erilaisista sedimenteistä mitatut haitta-ainepitoisuudet saataisiin vertailukelpoisiksi, pitää tulokset korjata eli normalisoida raekoon tai muun hienoainesosuutta kuvaavan tekijän suhteen. Suomessa ruoppausmassojen läjittämisen yhteydessä mitattuja haitta-ainepitoisuuksia on ryhdytty normalisoimaan, pitoisuuksien vertailuja varten, vasta aivan viime vuosina Helsingin komission (HELCOM:n) antaman läjitysohjeen johdosta.

Keväällä 2002 Suomen ympäristökeskus tilasi Turun yliopiston Saaristomeren tutkimuslaitokselta kirjallisuusselvityksen sedimentin haitta-ainepitoisuuksiin normalisoinnista. Tavoitteena oli selvittää, soveltuuko Hollannissa normalisointiin käytetty standardisedimentti vastaavaan käyttöön Suomessa sekä arvioida suosituksen tekemistä varten myös muita normalisointimenetelmiä, ottaen huomioon HELCOM:n läjitysohje.

Selvityksen tekivät Saaristomeren tutkimuslaitoksella FL Petri Siiro ja tutkija Tuula Kohonen, joka myös ohjasi työtä. Petri Siiro on sittemmin siirtynyt SCC Viatek Oy:n palvelukseen.

Suomen ympäristökeskuksen ympäristövahinkoyksikössä tilausta valvoivat suunnitteluinsinööri Tarja Pyykkö ja yli-insinööri Markku Kukkamäki.

Käytetyt symbolit ja lyhenteet

LOI	= <i>loss on ignition</i> = hehkutushäviö
TOC	= <i>total organic carbon</i> = orgaanisen hiilen kokonaismäärä
OC	= <i>organic carbon</i> = orgaaninen hiili
Al	= alumiini
Cd	= kadmium
Cs	= cesium
Fe	= rauta
Hg	= elohopea
Li	= litium
Mn	= mangaani
Sc	= skandium
EQS	= <i>Environmental Quality Standard</i> = ympäristön laatustandardi
ERL	= <i>Environmental Risk Limit</i> = ympäristön riskiraja-arvo
MAR	= <i>Maximum Acceptable Risk</i> = suurin hyväksyttävä riski
MPC	= <i>Maximum Permissible Concentration</i> = suurin sallittu pitoisuus
SRC	= <i>Serious Risk Concentration</i> = vakava riskipitoisuus
UGT	= holl. <i>Uniforme Gehaltetoest</i> , (engl. <i>Uniform Content Test</i>)
CTT	= <i>Chemistry Toxicity Test</i>
CaCO ₃	= kalsiumkarbonaatti
PAH	= polyaromaattiset hiilivedyt
HF	= fluorivetyhappo
HELCOM	= <i>Helsinki Commission</i> = Itämeren merellisen ympäristön suojelukomissio
OSPARCOM	= <i>Oslo and Paris Commission</i> = Koillis-Atlantin merellisen ympäristön suojelukomissio
JAMP	= <i>Joint Assessment and Monitoring Program</i> = OSPARCOM:n puiteohjelma
ICES	= <i>International Council for the Exploration of the Sea</i> = Kansainvälinen merentutkimusneuvosto
RIVM	= <i>Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu</i> = (engl. <i>National Institute of Public Health and the Environment</i>)

Sisällys

Alkusanat	3
Käytetyt symbolit ja lyhenteet	4
1 Johdanto	7
2 Normalisointimenetelmät	9
2.1 Normalisointi sedimentin fysikaalisten ominaisuuksien suhteen	9
2.2 Normalisointi sedimentin kemiallisten ominaisuuksien suhteen	9
3 Euroopan maissa käytössä olevia normalisointimenetelmiä	10
3.1 Johdanto	10
3.2 Hollanti	10
3.3 Belgia	12
3.4 Espanja	12
3.5 Irlanti	12
3.6 Iso-Britannia	13
3.7 Norja	13
3.8 Portugali	13
3.9 Ranska	13
3.10 Ruotsi	13
3.11 Saksa	13
3.12 Tanska	14
4 Eri normalisointi- ja analysointimenetelmien tarkastelua	15
5 Suomen rannikkosedimentit	18
6 Raekoon määrittäminen menetelmien vertailua	19
7 Johtopäätökset	20
8 Kiitokset	22
Lähteet	23
Suulliset tiedonannot:	24
Liite	25
Liite 1. Suomen rannikkoympäristössä tehtyjä sedimenttitutkimuksia, joissa on tutkittu raekoostumusta ja/tai orgaanista ainesta.	25
Lähteet liitetaulukkoon	26
Kuvailulehdet	27

Johdanto

Vesistöissä esiintyvät haitta-aineet (raskasmetallit, hiilivedyt, pestisidit, ym.) kiinnittyvät erityisesti raekooltaan hienojakoisiin savi- ja silttipartikkeleihin, rauta- ja mangaanioksihydroksideihin sekä orgaanispitoiseen ainekseen. Hienoaines ja sen mukana myös haitta-aineet kerrostuvat ja rikastuvat rannikon pohjasedimentteihin alhaisen hydrodynaamisen energian alueilla. Raekoko on siten yksi tärkeimmistä tekijöistä, joka säätelee luonnollisten ja antropogeenisten komponenttien jakaumaa sedimenteissä.

Suunniteltaessa ruoppausta ja ruoppausmassojen läjittämistä myöhemmin takaisin mereen, edellä mainittujen kemiallisten seikkojen lisäksi sedimentin fysikaaliset ominaisuudet on myös otettava huomioon. Jos pohjasedimentti on raekooltaan hyvin hienoainespitoista, niin silloin se ja sen mukana mahdolliset haitta-aineet suspendoituvat ruoppauksen sekä läjittämisen yhteydessä helposti veteen ja kulkeutuvat virtausten mukana uusille alueille. Sedimenttinäytteistä tehtävät fysikaaliset analyysit ovat ensimmäinen vaihe ruopattavan sedimentin luokittelu- ja normalisointiprosessissa.

Saman ruoppausalueen sedimentit voivat olla koostumukseltaan hyvinkin heterogeenisiä. Tästä johtuen samalta alueelta otettujen sedimenttinäytteiden haitta-ainepitoisuudet voivat vaihdella huomattavasti, vaikka likaantumislähde olisikin sama. Vaihtelua voidaan pienentää normalisoimalla (korjaamalla) mitatut pitoisuudet sedimentin fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien suhteen. Tämä mahdollistaa haitta-ainepitoisuuksien vertailun raekoostumukseltaan ja luonnollisilta kemiallisilta ominaisuuksiltaan erilaisten sedimenttien välillä. Yleisesti käytössä on kaksi normalisointimenetelmää: fysikaalinen (granulometrinen) ja kemiallinen. Suositeltavaa on käyttää sedimentin laadun arviointiin useampia toisiaan täydentäviä normalisointitekijöitä (engl. *cofactors*) (esim. Engström & Stevens 1999, Kersten & Smedes 2002).

Kansainvälisissä mertensuojelu- ja mertentutkimusorganisaatioissa, esim. HELCOM, OSPARCOM ja ICES, on pitkään keskusteltu eri normalisointimenetelmistä. Pyrkimyksenä on ollut löytää yksi yhtenäinen normalisointikäytäntö, mikä mahdollistaisi eri maiden tutkimusaineistojen väliset vertailut. Toistaiseksi ei kuitenkaan olla päästy yhteisymmärrykseen yhtenäisestä menetelmästä.

Suomessa ollaan antamassa hallinnollisia ohjeita likaantuneen ruoppausjätteen läjittämisestä mereen (Suomen ympäristökeskus 2001). Ohjeiden määrittämisen yhteydessä on pohdittu haitta-ainepitoisuuksien normalisointia granulometrisesti Hollannissa käytetyn standardisedimentin avulla, jossa saven osuus on 25% ja orgaanisen aineksen osuus on 10%. Ohjeluonnoksessa ehdotetaan hollantilaisen standardisedimentin ja siihen liittyvien muunnoskaavojen käyttämistä normalisointiin myös Suomessa, koska tiedot Suomen rannikkosedimenttien haitta-ainepitoisuuksista, raekoostumuksista ja orgaanisen aineksen määrästä sekä näiden välisistä riippuvuuksista ovat puutteellisia. Lisäksi suomalaisen sedimentin laatukriteeriehtotuksen haitta-aineiden pitoisuusraja-arvot perustuvat pääasiassa hollantilaisiin toksisuustutkimuksiin ja niiden perusteella määritettyihin MAR (MPC) -arvoihin, jotka on normalisoitu em. standardisedimentin pitoisuuksiksi (esim. Van de Meent ym. 1990, Traas 2001).

Tämän työn tavoitteena on selvittää hollantilaisten käyttämän menetelmän soveltuvuutta Suomen rannikkosedimenttien haitta-ainepitoisuuksien normalisointiin, tutkia millaisesta sedimenttiaineistosta hollantilaisten normalisoinnissa käytämät kertoimet on saatu sekä antaa selvitys ko. aineiston ja Suomen rannikkosedimenttien välisistä eroista ja yhtäläisyyksistä. Selvityksessä tarkastellaan myös muissa Euroopan valtioissa käytössä olevia normalisointimenetelmiä sekä vertaillaan niiden etuja ja heikkouksia.

Normalisointimenetelmät

2

2.1 Normalisointi sedimentin fysikaalisten ominaisuuksien suhteen

Fysikaalisten ominaisuuksien suhteen tapahtuvassa normalisoinnissa sedimentistä mitatut haitta-ainepitoisuudet korjataan kyseisen sedimentin raekokojakauman suhteen, pääasiassa hienoainepitoisuuden suhteen (granulometrinen normalisointi) ja/tai orgaanisen aineksen määrän (LOI, TOC tai OC) suhteen. Orgaanisen aineksen määrä ilmoitetaan useimmiten kuivasta sedimentistä mitattuna hehkutus-häviönä (LOI), jonka määrittämiseen on käytetty eri lämpötiloja (esim. 550 °C, 600 °C, 800 °C). Granulometriseen normalisointiin on käytetty monia eri raekokofraktioita (esim. <math><2\ \mu\text{m}</math>, <math><16\ \mu\text{m}</math>, <math><20\ \mu\text{m}</math>, <math><63\ \mu\text{m}</math>), standardisedimenttiä ja tilastollisia menetelmiä. Haitta-ainemääritysten tulokset ilmoitetaan yleensä pitoisuuksina sedimentin kuivapainosta, jolloin on tehty jo yksi normalisointi sedimentin kuiva-ainepitoisuuden suhteen.

HELCOM:n vuonna 1996 antamassa ohjeessa (*Revised guidelines for the disposal of dredged spoils, Technical Annex II*) suositellaan, että ainakin alle 63 μm raekokofraktion osuus sedimentinäytteestä määritetään. Ohjeen mukaan useimmiten on kuitenkin parempi määrittää osanäytteestä myös alle 20 μm ja alle 2 μm fraktioiden prosenttiosuudet sedimentaatiopipetillä tai pesemällä (engl. *elutriation*). Myös muita menetelmiä on käytetty raekokofraktio-osuuksien määrittämiseen (esim. areometri, sedigrafi, laserdiffraktiometri). Normalisointi tapahtuu sedimentistä määritettyjen haitta-aineiden kokonaispitoisuuksien ja hienoainesfraktioiden osuuksien lineaarisen riippuvuuden avulla joko ekstrapoloimalla riippuvuus 100 prosenttiin tutkittua fraktiota tai luonnehtimalla pitoisuuden raekokoriippuvuutta regressiosuoran kaltevuuden avulla.

2.2 Normalisointi sedimentin kemiallisten ominaisuuksien suhteen

Granulometrisen normalisoinnin rinnalla on usein hyvä käyttää kemiallista normalisointia. Kemiallisen normalisoinnin käyttö perustuu siihen, että rauhallisissa virtausoloissa kerrostunut hienoaines sisältää runsaasti savimineraaleja sekä orgaanista ainesta ja siten myös niihin kiinnittyviä orgaanisia ja epäorgaanisia haitta-aineita. Kemiallisessa normalisoinnissa sedimentistä mitatut haitta-ainepitoisuudet korjataan jonkun hienoainekseen herkästi sitoutuvan indikaattori-alkuaineen (esim. Al, Li) suhteen. Normalisointi voidaan tehdä regressio- tai monimuuttujanalyysien avulla.

Sedimentin haitta-ainepitoisuuksia voidaan mitata myös sedimentin huokosvedestä otetuista vesinäytteistä, jolloin raekoostumusvaihteluista johtuvia pitoisuseroja ei ole ja granulometristä normalisointia ei tarvita (Chapman ym. 2002).

3

Euroopan maissa käytössä olevia normalisointimenetelmiä

3.1 Johdanto

Tiedot Euroopan eri maissa käytetyistä normalisointimenetelmistä on koottu ICES:n internet-sivuilta (<http://www.ices.dk>), ellei toisin ilmoiteta. Koska Suomen ehdotus sedimentin laatukriteereiksi perustuu hollantilaisten käyttämään normalisointimenetelmään ja pääosin hollantilaisiin raja-arvoihin, käsitellään Hollannin käytäntöä tarkemmin kuin muita. Luvussa 3.2 pyritään selvittämään myös Hollannissa käytössä olevia raja-arvoja, lähinnä niiden nimiä ja käytäntöä – ei itse aineiden pitoisuuksia.

3.2 Hollanti

Fysikaalisilta koostumuksiltaan erilaisten sedimenttien sisältämien haitta-ainepitoisuuksien normalisoiminen ja vertaileminen sai Hollannissa alkunsa tutkimuksesta, jossa selvitettiin haitta-aineiden taustapitoisuuksia maaperän pintaosassa (0 – 10 cm) (Theo Edelman, suull. tiedonanto 2002; Edelman 1987). Edelman kehitti maaperän haitta-ainepitoisuuksien normalisointiin muunnoskaavat, joita Hollannin ympäristöviranomaiset ovat myöhemmin yksinkertaistaneet. Hollannissa nykyään käytössä olevat muunnoskaavat ja standardisedimentti eivät siten perustu varsinaisiin olemassa oleviin merellisiin sedimenttinäytteisiin, mutta käytännössä muunnoskaavat ovat toimineet rannikkosedimenttien normalisoinnissa kohtuullisen hyvin. (Jos Vink, suull. tiedonanto 2002).

Fysikaalisilta ominaisuuksiltaan erilaisten sedimenttien haitta-ainepitoisuudet saadaan keskenään vertailukelpoisiksi muuntamalla arvot standardisedimentin pitoisuuksiksi. Tätä normalisointimenetelmää on ehdotettu käytettäväksi myös suomalaisten sedimenttien laatukriteereissä. Raekokojakauma määritetään alle 2 mm aineksesta ja haitalliset aineet raekooltaan alle 63 μm aineksesta¹. Haitta-ainepitoisuudet ilmoitetaan normalisoituina kuiva-ainetta kohti. Metallianalyysiin käytetään vahvalla hapolla tehtyä osittaisuuttoa.

Standardisedimentiksi on valittu sedimentti, jossa saven (alle 2 μm aineksen) kuivapaino-osuus on 25% ja orgaanisen aineksen kuivapaino-osuus hehkutushäviönä (600 °C, 45 min) mitattuna on 10%. Mitatut metallien ja orgaanisten haitta-aineiden pitoisuudet normalisoidaan käyttäen varta vasten johdettuja muunnoskaavoja (katso Suomen ympäristökeskus 2001). Normalisointitekijöinä Hollannissa käytetään lisäksi: Al, Li, Fe, Mn, TOC, alle 63 μm fraktiota ja savifraktiota.

Smedes (1997) on kehittänyt seuraavat metallipitoisuuksien ja orgaanisten haitta-aineiden normalisointikaavat edellä mainittujen Hollannissa käytössä olevien normalisointikaavojen rinnalle. Käytössämme ei ole vielä (syyskuussa 2002) referenssejä näiden kaavojen käytön laajuudesta tai niiden soveltuvuudesta ruoppattavien sedimenttien haitta-ainepitoisuuksien normalisointiin.

¹ OSPARCOM:n (1998) ohjeiden mukaan ruoppausmassojen läjityskelpoisuutta arvioitaessa haitta-aineet tulee analysoida alle 2 mm aineksesta käyttäen totaaliuuttoa.

Metallit:

$$C_{\text{stb}} = [(C_m - z)/(0.02L_m + 0.05OS_m)] + z$$

jossa

- C_{stb} = metallipitoisuus normalisoidussa sedimentissä
 C_m = mitattu metallipitoisuus sedimentissä
 L_m = saven (< 2 μm) prosenttiosuus sedimentissä
 OS_m = orgaanisen aineksen prosenttiosuus sedimentissä
 z = määrätty vakio eri metalleille

Metalli	z (mg/kg)
Cd	0,03
Hg	0
Pb	2
Cu	1
Zn	8
Cr	13
Ni	2,5

Orgaaniset haitta-aineet:

$$C_{\text{stb}} = 10 \times C_m / OS_m$$

jossa

- C_{stb} = orgaanisen haitta-aineen pitoisuus normalisoidussa sedimentissä
 C_m = mitattu orgaanisen haitta-aineen pitoisuus sedimentissä
 OS_m = orgaanisen aineksen prosenttiosuus sedimentissä

Hollannissa, Bildhovenin RIVM -instituutissa on 1990-luvulla määritetty ympäristön riskiraja-arvot (ERL) noin 200 aineelle aineen ekotoksisuuden perusteella. Hollannin hallitus on käyttänyt näitä ERL -arvoja ohjearvoina laatiessaan ympäristön laatu-standardeja (EQS), joiden avulla arvioidaan ympäristön tilaa, suunnitellaan ja seurataan ympäristön kunnostustoimia, myönnetään ympäristölupia jne. (Traas ym. 2001). ERL -arvoja vastaavia EQS -arvoja on laadittu sedimentin (taulukko 1) lisäksi myös ilmalle, pintavesille, maaperälle ja pohjavedelle.

Hollannin viranomaiset arvioivat ruoppausmassojen läjityskelpoisuutta vertaamalla kemiallisten analyysien standardisedimentin arvoiksi normalisoituja tuloksia nk. UGT -menetelmällä (Min. V & W 1998, 2000; CIW 2000). UGT -arvoja on määritetty lähinnä aineille, joita pidettiin haitallisina 1970-luvulla (Stronkhorst ym. 2001). UGT -menetelmää ei käytetä arvioitaessa tributyylitinaa tai dioksiineja sisältäviä ruoppausmassoja, joiden läjitys mereen nykytiedon mukaan muodostaa suurimman ympäristöriskin (Stronkhorst ym. 2001). Tributyylitinaa tai dioksiineja sisältävien ruoppausmassojen haitallisuutta arvioidaan ympäristön laatustandardien ja biotestien avulla. Hollannin hallitus on antanut interventioarvot dioksiineille (toksisuusekvivalenttiarvona) ja orgaanisille tinayhdisteille (summapitoisuutena). Lisäksi tributyyl- sekä trifenyylitinalle on annettu tavoitearvot ja MPC -arvot, erikseen meri- ja makeanveden sedimenteille. (Min. V & W 2000).

Hollannin uusimman vesistöohjelman mukaan hallitus tulee antamaan uudet ohjeet ruoppausmassojen läjityskelpoisuuden arviointia varten vuoden 2002 aikana (Min. V & W 1998). Kemiallisten analyysien lisäksi tullaan käyttämään eri

toksisuustestejä, joita on jo toteutettu nk. CTT -menetelmällä (Stronkhorst ym. 2001). Stronkhorstin työryhmän (2001) mukaan analyysitulosten normalisointi standardisedimentin arvoiksi ei ole tarpeellista, jos biotestejä käytetään.

Taulukko I. Hollannissa käytössä olevia sedimentin laatukriteerejä: ympäristön riskiraja-arvoja (ERL) ja niitä vastaavia laatustandardeja (EQS) (Traas ym. 2001).

Selitys	riskiraja-arvo ERL	laatustandardi EQS
tavoitearvo = MPC/100 mahdollinen aineiden yhteisvaikutus on huomioitu	NC (negligible concentration)	Target Value
suurin sallittu pitoisuus haitallinen 5% lajeista	MPC (maximum permissible conc.)	MPC
interventioarvo kunnostusraja-arvo haitallinen 50% lajeista	SRC (serious risk concentration)	Intervention Value

3.3 Belgia

Belgiassa metallit analysoidaan sekä alle 2 mm että alle 63 μm fraktiosta sedimenttien seurantaohjelman mukaisesti. Analyysit tehdään totaaliuutolla, paitsi elohopea osittaisuutolla. Orgaaniset haitta-aineet analysoidaan alle 63 μm fraktiosta. Tämän jälkeen suoritetaan granulometrinen ja mineraloginen normalisointi seuraavilla käyttötarkoituksien parhaiten soveltuvilla menetelmillä (Brigitte Lauwert, suull. tiedonanto 2002) :

- ekstrapolointi regressiosuoran avulla: alkuaine/raekokofraktio (<16 μm , <20 μm tai <63 μm)
- normalisointi ominaispinta-alan (engl. *specific surface*) avulla: alkuaine/ ominaispinta-ala
- normalisointi orgaanisen aineksen suhteen
- normalisointi referenssialkuaineen avulla: haitta-aine/Al, haitta-aine/Fe (muuta käytettyjä referenssejä: Sc, Cs, Li)
- ruopattun materiaalin kaikkien ominaispiirteiden yhdistäminen ja vertailu faktorianalyysin avulla

3.4 Espanja

Espanjassa raskasmetallit analysoidaan tarkkailuohjelman mukaisesti alle 63 μm fraktiosta osittaisuutolla (kuningasvesi). Orgaaniset haitta-aineet analysoidaan alle 2 mm fraktiosta. Sedimentin haitta-ainepitoisuudet normalisoidaan Fe, Mn, TOC ja/tai alle 63 μm fraktion suhteen.

3.5 Irlanti

Irlannissa raskasmetallit analysoidaan OSPARCOM:in JAMP -ohjeiden mukaisesti alle 2 mm fraktiosta ja orgaaniset haitta-aineet alle 63 μm fraktiosta. Tulevaisuudessa myös raskasmetallit analysoidaan alle 63 μm fraktiosta. Metallianalyysiin

käytetään totaaliuuttoa (HF). Elohopea analysoidaan toistaiseksi vielä osittaisuutolla. Sedimentin haitta-ainepitoisuudet normalisoidaan Al, Li, LOI, TOC ja/tai alle 63 μm fraktion suhteen.

3.6 Iso-Britannia

Iso-Britanniassa raskasmetallit ja orgaaniset haitta-aineet analysoidaan OSPARCOM:in JAMP -ohjeiden mukaisesti alle 63 μm fraktiosta. Metallianalyysiin käytetään totaaliuuttoa (HF). Sedimentin haitta-ainepitoisuudet normalisoidaan Al, Li, Fe, Mn, TOC ja/tai raekoon suhteen.

3.7 Norja

Norjassa raskasmetallit ja orgaaniset haitta-aineet analysoidaan alle 2 mm fraktiosta. Metallianalyysiin käytetään totaaliuuttoa. Sedimentin haitta-ainepitoisuudet normalisoidaan Al, Li, TOC ja/tai alle 63 μm fraktion suhteen.

3.8 Portugali

Portugalissa ei ole vielä kansallista seurantaohjelmaa, vaan analyysit on tehty toistaiseksi Portugalin hydrografisen instituutin seurantaohjelman mukaisesti. Raskasmetallit ja orgaaniset haitta-aineet analysoidaan alle 2 mm fraktiosta. Joissain tapauksissa käytetään myös alle 63 μm ja alle 20 μm fraktioita. Metallianalyysiin käytetään totaaliuuttoa (HF), paitsi elohopea analysoidaan osittaisuutolla. Sedimentin haitta-ainepitoisuudet normalisoidaan Al, Li, Mn, Fe, TOC, LOI ja/tai alle 63 μm fraktion suhteen.

3.9 Ranska

Ranskassa raskasmetallit ja orgaaniset haitta-aineet analysoidaan alle 2 mm fraktiosta sedimenttien seurantaohjelman mukaisesti. Metallianalyysiin käytetään totaaliuuttoa (HF). Sedimentin haitta-ainepitoisuudet normalisoidaan Al, Li, TOC, CaCO_3 ja/tai alle 63 μm fraktion suhteen.

3.10 Ruotsi

Ruotsissa raskasmetallit ja orgaaniset haitta-aineet analysoidaan alle 2 mm fraktiosta kansallisen seurantaohjelman mukaisesti. Elohopea analysoidaan osittaisuutolla, muut metallit totaaliuutolla (HF). Sedimentin haitta-ainepitoisuudet normalisoidaan Al, Li, TOC, CaCO_3 ja/tai raekoon suhteen.

3.11 Saksa

Saksassa raskasmetallit analysoidaan alle 20 μm fraktiosta ja orgaaniset haitta-aineet analysoidaan alle 63 μm fraktiosta. Eri laboratoriot käyttävät eri uuttoja metallien määrittämiseen, samoin kuin eri normalisointimenetelmiä. Sedimentit normalisoidaan joko mittaamalla haitta-aineiden (metallien) pitoisuus alle 20 μm fraktiosta tai muuttamalla pitoisuudet tilastollisesti esim. pitoisuudeksi alle 20 μm frak-

tiossa (Tarja Pyykkö, suull. tiedonanto 2002). Orgaanisten haitta-aineiden pitoisuudet mitataan koko näytteestä (<2 mm) ja normalisoidaan alle 20 µm fraktion suhteen.

3.12 Tanska

Tanskassa raskasmetallit ja orgaaniset haitta-aineet analysoidaan OSPARCOM:in JAMP -ohjeiden mukaisesti alle 2 mm fraktiosta. Metallianalyysiin käytetään pääsääntöisesti totaaliuuttoa (HF ja kuningasvesi). Elohopean ja kadmiumin analysointiin käytetään osittaisuuttoa. Sedimentin haitta-ainepitoisuudet normalisoidaan Al, Li, LOI, TOC ja/tai alle 63 µm fraktion suhteen.

Eri normalisointi- ja analysointimenetelmien tarkastelua

4

ICES (2000) raportin mukaan orgaanisen hiilen (OC) käyttö normalisointitekijänä sopii parhaiten kloorattujen bifenyyliden ja PAH-yhdisteiden pitoisuuksien normalisointiin. Orgaaninen hiili, savipitoisuus ja savimineraaleihin sitoutuneet alkuaineet, kuten alumiini, litium ja skandium, ovat käyttökelpoisimpia kadmium-, lyijy- ja elohopeapitoisuuksien normalisointiin. Kadmium- ja lyijypitoisuuksien määrittämiseen tulisi käyttää joko totaaliuuttoa käyttäen vetyfluoridia (HF) tai perusteellista osittaisuuttoa typpihapolla. Elohopean uuttoa tulisi tehdä totaaliuutolla käyttäen sekä HF:a että typpihappoa. Näin varmistetaan uutoseoksen pysyminen riittävän hapettavana ja estetään elohopean hävikki.

Hienoaineksen (<63 μm) erottaminen sedimenttinäytteistä geokemiallisia analyysejä varten on suora ja tehokas menetelmä näytteiden välisten raekokoerojen "normalisointiin". Hienoaineksesta joko totaaliuutolla (HF) tai vahvalla osittaisuutolla (typpihappo) saadut analyysitulokset eivät eroa toisistaan merkittävästi. Molemmat hapot hajottavat savia, joihin sekä tutkittavana olevat haitta-aineet että normalisointitekijät (Al, Li) ovat sitoutuneet. Osittaisuuttoa kuningasvedellä ei sen sijaan suositella, sillä alumiinin saanto silloin on heikko. (ICES 2000). Koko sedimenttinäytteestä (<2 mm) totaaliuutolla tehtävien analyysien heikkoutena on varsinkin hyvin hiekkaisissa sedimenteissä analysoinnin epävarmuus sekä alhaiset haitta-aineiden ja normalisointitekijöiden konsentraatiot. Toisaalta osittaisuuttoa ei suositella käytettäväksi metallipitoisuuksien mittaamiseen alueellisesti laajoissa tutkimuksissa, sillä osittaisuutossa sedimentin todellista raskasmetalli- tai normalisointitekijäpitoisuutta ei voida mitata.

HELCOM:n (1996) ohjeen teknisessä liitteessä 2 kehoitetaan määrittämään alkuaineiden kokonaispitoisuus fraktioimattomasta näytteestä (<2 mm) joko totaaliuutolla (HF) tai ainetta rikkomattomilla menetelmillä kuten röntgenfluoresenssi (XRF) tai neutroniaktiivoinnilla. Totaaliuuton jälkeen alkuaineet analysoidaan atomiabsorptio-spektrometrillä (AAS) tai emissiospektroskopiolla.

Monissa Euroopan maissa metallit ja orgaaniset yhdisteet analysoidaan koko sedimenttinäytteestä (<2 mm) käyttäen joko totaali- tai osittaisuuttoa (taulukko 2). Yhdysvalloissa ja Kanadassa käytetään totaaliuuttoa (ICES 2000).

Taulukko 2. Euroopan maissa käytössä olevia sedimentin haitta-aineiden analysointi- ja normalisointimenetelmiä.

Valtio	Käytetty fraktio	Totaali-/osittaisuutto	Normalisointitekijät (cofactors)
Belgia	< 63 μm (kaikki) < 2 mm (metallit)	Tot. (Hg; Ositt.)	Al, Li, TOC, < 63 μm
Espanja	< 63 μm (RM*) < 2 mm (org. aines)	Ositt.	Fe, Mn, TOC, < 63 μm
Hollanti	< 63 μm (kaikki) < 2 mm (raekokojak.)	Vahva ositt.	Al, Li, Fe, Mn, TOC, < 63 μm , savi
Irlanti	< 2 mm (RM*) < 63 μm (org. aines)	Tot. (Hg; Ositt.)	Al, Li, LOI, TOC, < 63 μm
Iso-Britannia	< 63 μm (kaikki)	Tot.	Al, Li, Fe, Mn,
TOC, raekoko			
Norja	< 2 mm	Tot.	Al, Li, TOC, < 63 μm
Portugali	< 2 mm (kaikki) < 63 μm (RM*)	Tot. (Hg; Ositt.)	Al, Li, Fe, Mn, TOC, LOI, < 63 μm
Ranska	< 2 mm	Tot.	Al, Li, TOC, CaCO ₃ , < 63 μm
Ruotsi	< 2 mm	Tot. (Hg; Ositt.)	Al, Li, TOC, CaCO ₃ , raekoko
Saksa	< 20 μm (RM*) < 63 μm (org. aines)	eri laboratorioilla käytössä eri menetelmät	
Tanska	< 2 mm	Tot. (Hg ja Cd; Ositt.)	Al, Li, LOI, TOC, < 63 μm

* RM = raskasmetallit

Kersten ja Smedes (2002) vertailivat haitta-aineiden seurantaan käytettyjä eri normalisointimenetelmiä. Selvityksessä suositeltiin kaksitasoisen normalisointiprosessin käyttämistä: märkaseulonta (<63 μm), jonka jälkeen suoritetaan haitta-aineiden analysointi ja geokemiallinen normalisointi (Al, Li, OC). Tutkimuksessa vertailtiin myös totaali- ja osittaisuuttoa toisiinsa. Totaaliuutolla (HF) määritetty alumiini korreloi huomattavasti saven kanssa kuin vahvalla osittaisuutolla (typpihappo) määritetty alumiini, kun taas litiumin kohdalla ei ollut merkittävää eroa eri uuttojen välillä. Syynä tähän on alumiinin ja litiumin esiintyminen eri mineraaleissa; litium edustaa lähes yksinomaan savimineraaleja, mutta alumiinia esiintyy myös muissa silikaattimineraaleissa. Näiden tutkijoiden mukaan analytiikan kannalta totaaliuutto on suositeltavampi kuin osittaisuutto paremman kontrollin kannalta.

Smedes ym. (2000) tutkimuksessa analysoitiin erityyppisiä sedimenttejä yhdeksän EU:n valtion toimesta. Tutkimuksessa havaittiin normalisointitekijöiden pitoisuuserojen olevan alle 20 μm ja alle 63 μm fraktioiden välillä suhteellisen pieniä verrattuna näytteiden välisiin maantieteellisiin eroihin. Haitta-ainepitoisuuksien määrittämisen ja normalisoinnin kannalta näytti olevan merkitykseltään kummasta fraktiosta analyysit tekee. PAH-yhdisteiden analysointiin alle 20 μm fraktio soveltui kuitenkin paremmin. Granulometrisen normalisoinnin lisäksi tarvitaan normalisointi esim. litiumin, alumiinin tai orgaanisen aineksen suhteen. Osittaisuutolla saadut Li - ja Al -pitoisuudet näyttivät korreloivan erinomaisesti muiden normalisointitekijöiden ja metallien kanssa ja ovat siten parempia normalisointitekijöitä kuin todelliset kokonaispitoisuudet. Orgaaninen aines (OC) soveltui hyvin kloorattujen bifenyyliden normalisointiin.

Klamerin työryhmän (1990) tutkimuksessa yksinkertainen ja suoraviivainen menetelmä osoittautui parhaaksi normalisointimenetelmäksi analysoitaessa Hollannin Waddeninmeren sedimenttien haitta-aineita. Märkaseulonnalla erotettiin

alle 63 μm fraktio, josta haitta-aineet määritettiin. Orgaanisen aineksen määrä analysoitiin koko näytteestä (<1000 μm). Raskasmetallien ja orgaanisten haitta-aineiden pitoisuudet ilmoitettiin osuutena tutkitun fraktion (<63 μm) kuivapainosta.

Orgaanisen aineksen määrittämiseen hehkutushäviöllä on käytetty eri lämpötiloja ja eri aikoja ohjeista ja tekijöistä riippuen: 550 °C ja 2½ tuntia (esim. Bengtsson & Enell 1986, Kohonen ym. 2001), 600 °C ja 45 minuuttia (Klamer ym. 1990, Suomen ympäristökeskus 2001), 600 °C ja 3 tuntia (Koelmans ym. 1997). Monissa maissa normalisointi tehdään kuitenkin orgaanisen hiilen kokonaismäärän suhteen (TOC) (taulukko 2). TOC on sedimentinäytteen sisältämän hapettuvan orgaanisen aineksen kokonaismäärä.

Sedimentinäytteiden osittaisuuttoa esimerkiksi typpihapolla suositellaan yleisesti käytettäväksi totaaliuuton (HF) sijaan varsinkin silloin, kun halutaan saada ihmisen aikaansaama muutos sedimentin geokemiassa eli antropogeeninen kuormitus esiin. Totaaliuutossa sedimentin mineraaleissa luonnostaan esiintyvät metallit saattavat liueta ja siten luonnolliset geokemialliset taustapitoisuudet voivat sotkea tuloksia (esim. Kemin kromimalmin aiheuttama kromianomalia rannikkosedimenteissä) (Henry Vallius, suull. tiedonanto 2002). Lisäksi on huomiotava, että mineraaleissa luonnostaan esiintyvät raskasmetallit ovat sitoutuneet mineraaleihin niin tiukasti, etteivät helposti liukene ruoppauksen ja läjittämisen yhteydessä eivätkä ole haitallisia eliöstölle.

Jotta sedimentin haitta-ainepitoisuuksien vertailu muiden Euroopan maiden pitoisuuksiin olisi mahdollista, olisi suositeltavaa käyttää totaaliuuttoa, joka on monissa maissa käytössä (Henry Vallius, suull. tiedonanto 2002). Tällöin on kuitenkin ensin selvitettävä Suomen rannikkoalueen luonnolliset geokemialliset ominaispiirteet ja aineiden taustapitoisuudet.

Suomessa sedimentinäytteistä on tehty metallien osittaisuuttoa mm. kuningasvedellä tai esim. EPA-3051 -menetelmän mukaisesti väkevällä typpihapolla (rutiinimenetelmä esim. Geologian tutkimuskeskuksen laboratorioissa). Käytännön kannalta olisi järkevää, että uutot tehtäisiin ympäristölaboratorioissa rutiinikäytössä olevilla menetelmillä. Eri uutomenetelmiä käytettäessä tulisi varmistaa, että sedimentin laatukriteereissä annetut metallien raja-arvot vastaavat käytettyä menetelmää.

5

Suomen rannikkosedimentit

Tutkittavan sedimentin koostuessa pääasiassa aineksesta, jota jäätikkövoimat ovat irrottaneet syväkivistä, ei haitta-aine/alumiini -suhde sovellu normalisointiin. Tällaisissa tapauksissa normalisointi litiumin suhteen näyttäisi olevan parempi vaihtoehto. Lisäksi litium soveltuu hyvin muidenkin kuin lasiaalisten sedimenttien normalisointiin (Boström ym. 1978, Loring 1988). Suomen rannikkosedimentit ovat lähes kokonaan myöhäisjääkautisia lasiaalisavia, Itämeren eri vaiheiden aikana kerrostuneita savia sekä resentejä liejupitoisia savia. Esimerkiksi Geologian tutkimuskeskuksen Saaristomerellä tekemän tutkimuksen mukaan merenpohjan erikäiset savet peittävät tutkimusalueen pinta-alasta noin 80% (Häkkinen 1990). Savien kerrospaksuus on suurin kallioperän syvänteissä ja ruhjeissa. Jääkauden jälkeen Suomen rannikkoympäristöön kerrostuneet sedimentit ovat pääasiassa aallokon, jokien ym. virtaavan veden jääkauden loppupuolella kerrostuneista sedimenteistä irrottamaa ja kuljettamaa ainesta, joka on myöhemmin kerrostunut uudelleen rauhallisiin kerrostumisaltaisiin. Näiden glasigeenisten sedimenttien haitta-ainepitoisuuksien normalisointiin litium soveltuu paremmin kuin alumiini.

Laaja-alaisia ja kattavia perustutkimuksia Suomen rannikkosedimenteistä ei ole toistaiseksi tehty. Suomen rannikolla tehdyissä sedimenttitutkimuksissa on yleensä analysoitu orgaanisen aineksen määrä (humus) (liite 1). Niitä tutkimuksia, joissa on analysoitu myös raekoostumus, on aika vähän ja ne liittyvät usein satamien ja laivaväylien ruoppaus- ja läjitystoimintoihin (liite 1). Geologian tutkimuskeskuksessa on meneillään ECOBARS -projekti (Environmental geochemistry of the northern Baltic Sea surface sediments), jonka tuloksena saadaan geokemiallisen tiedon lisäksi tietoja myös rannikon pintasedimenttien raekokojakaumasta ja orgaanisen aineksen määrästä (Aarno Kotilainen, suull. tiedonanto 2002).

Koska Suomen rannikkosedimentit ovat olemassa olevan tutkimusaineiston perusteella hyvin hienoainespitoisia (liite 1), soveltuu granulometrinen normalisointi, esimerkiksi seulotun alle 63 μm fraktion käyttäminen normalisointiin ja haitta-ainepitoisuuksien kemiallisiin analyyseihin hyvin. Hollantilaisten standardisedimentin käyttö soveltuu myös hyvin Suomen rannikon hienoainessedimenttien haitta-ainepitoisuuksien normalisointiin; muunnoskaavaan sijoitettava saven (<2 μm) prosenttiosuus saadaan hyvin määritettyä hienoainespitoisista rannikkosedimenteistämme joko sedimentaatio-nopeuteen perustuvilla menetelmillä (areometri, pipetointi tai sedigrafi) tai laser-diffraktiometrillä.

Korjattaessa metallien ja orgaanisten haitta-aineiden pitoisuuksia standardisedimentin pitoisuuksiksi toimii hollantilaisten muunnoskaava ihanteellisesti, kun orgaanisen aineksen osuus on välillä 2 – 30% (Suomen ympäristökeskus 2001). Suomen rannikon hienoainessedimenttien orgaanisen aineksen määrät vaihtelivat (tähän selvitykseen kerätyn aineiston perusteella) pääsääntöisesti välillä 2 – 20% (liite 1). Muutamien kohteiden hyvin hiekkaisissa pohjasedimenteissä oli orgaanista ainesta alle 1%.

Raekoon määrittämenetelmien vertailua

6

Perinteiset raekoon määrittämenetelmät ja uudet elektroniset laitteet eivät aina tuota identtisiä tuloksia. Analysoitaessa silttisiä ja hiekkaisia näytteitä erot ovat minimaalisia, mutta hyvin savisissa näytteissä erot voivat olla huomattaviakin. Esimerkiksi vertailtaessa laserdiffraktiometrin ja perinteisen seulonta-pipetointi – menetelmän tuloksia keskenään on huomattu, että laserdiffraktiometri määrittää savifraktion osuuden liian alhaiseksi, mutta hiekkifraktion oikein (Loizeau ym. 1994, Konert & Vandenberghe 1997, Beuselinck ym. 1998). Syynä tähän on pääasiassa savimineraalien levymäinen muoto, jonka vuoksi savimineraalien keskimääräinen optinen halkaisija on suurempi kuin vastaava pallomainen (engl. *spherical*) halkaisija. Loizeau:n ym. (1994) tutkimuksessa laserdiffraktiometrillä (Coulter LS-100) havaittiin 38 - 67% pipetillä havaitusta savifraktion (<2 mm) määrästä.

Vertailtaessa sedigrafilla määritettyjä raekokotuloksia pipettimenetelmällä tai areometrillä saatuihin tuloksiin ei edellä mainittuja analysointimenetelmästä johtuvia eroavaisuuksia pitäisi ilmetä. Tämä johtuu siitä, että kaikilla em. laitteilla raekokomäärittäminen perustuu partikkelien laskeutumiseen väliaineessa, joten savi-partikkelien levymäinen muoto ei aiheuta eroja näillä eri menetelmillä saatujen tulosten kesken.

Hollantilaisten käyttämässä standardisedimenttimenelmästä tarvitaan tietoa juuri alle 2 mm fraktion prosenttiosuudesta, joten laserdiffraktiometri ei sovellu yhtä hyvin tähän analyysiin kuin seulonta-areometri – ja seulonta-pipettimenetelmä -yhdistelmät tai sedigrafi.

7

Johtopäätökset

Suomessa tarvitaan hallinnollisia sedimentin laatukriteereitä ruoppausmassojen läjittämiskelpoisuuden arviointia varten. Lisäksi tarvitaan normalisointiohjeita eli korjausmenetelmiä, jotta haitta-ainepitoisuuksien vertailu olisi mahdollista raekoostumukseltaan ja luonnollisilta kemiallisilta ominaisuuksiltaan erilaisten sedimenttien ja sedimentin laatukriteerien raja-arvojen välillä. Toisaalta Suomella ei ole taloudellisia eikä tieteellisiä resursseja laajoihin laatukriteereitä koskeviin tutkimuksiin, eikä se liene tarpeellistakaan. Hollannissa on tehty laajat tutkimukset noin kahdensadan aineen haitallisuudesta, joiden perusteella on laadittu tai ollaan laatimassa hallinnollisia ympäristön laatustandardeja. Hollantilaiset raja-arvot on ilmoitettu haitta-ainepitoisuuksina ns. standardisedimentissä, joka sisältää 10% orgaanista ainesta ja 25% savea. Ruopattaviksi aiottujen massojen sisältämät haitta-aineet normalisoidaan muunnoskaavojen avulla standardisedimentin pitoisuuksiksi ennen raja-arvovertailua. Standardisedimentti ja normalisointikaavat eivät perustu todellisiin, olemassa oleviin rannikkosedimenttinäytteisiin, joten tämän selvityksen eräänä päätavoitteena ollut Suomen ja Hollannin sedimenttiaineiston välistä vertailua ei tarvinnut tehdä.

Selvityksen perusteella suositellaan hollantilaisten sedimentin laatustandardien ja normalisointimenetelmien käyttämistä suomalaisen sedimentin laatukriteeriluokituksen pohjana suomalaisen kriteeriehtotuksen mukaisesti. Koska ruoppausjätteitä koskevat kansainväliset määräykset ja hollantilaiset laatukriteerit perustuvat metallien kokonaismääriin sedimentissä, Suomen rannikkosedimenteistä olisi kartoitettava metallien alueelliset taustapitoisuudet ja näytteiden raekokojakaumat. Tausta-arvojen avulla voidaan tarkistaa tason 1 metallien raja-arvot geokemiallisesti erilaisille osa-alueille. Jos suomalaista sedimentin laatukriteeriluokitusta sovellettaessa sallitaan osittaisuuton käyttö, tulisi varmistaa, että metallien raja-arvot vastaavat käytettyä osittaisuuttomenetelmää.

Selvityksessä tarkasteltiin useita käytössä olevia normalisointimenetelmiä, jotka soveltuvat määrätyn ehdoin myös ruoppausmassojen läjittämiskelpoisuuden arviointiin:

- Yleinen ja hyväksi todettu normalisointimenetelmä tieteellisissä merentutkimus-hankkeissa on se, että metallipitoisuudet määritetään suoraan hienoaineksesta, esim. alle 63 μm fraktiosta. Ruoppaus- ja läjityshankkeissa pitoisuudet tulee kuitenkin korjata myös koko sedimenttinäytteen (<2 mm) pitoisuuksiksi, että voidaan arvioida ruoppausmassojen mukana mereen läjitetyt haitta-ainemäärät. Jos analysointi suositellaan tehtäväksi hienoainesfraktiosta, tulisi selvittää suomalaisten kemian laboratoriodien valmiudet näytteiden kontaminaatiovapaaseen fraktiointiin.
- Haitta-ainepitoisuus voidaan määrittää myös alle 2 mm fraktiosta ja normalisoida tulos lineaarisen korrelaation avulla esim. alle 2 tai 63 μm fraktioon. Tähän tarvitaan paljon taustatietoa sekä sedimentin raekoostumuksesta että haitta-ainepitoisuuksista. Suomen rannikkosedimenttejä on vain vähän tutkittu, joten tätä normalisointimenetelmää ei voitu tarkemmin selvittää.

- Metallien normalisointi voidaan tehdä myös alumiinin (Al) tai litiumin (Li) suhteen. Tätä normalisointimenetelmää käytettäessä kriteeriluokituksen raja-arvot olisi esitettävä vastaavasti normalisoituina.
- Sedimentin laadun arviointiin voidaan käyttää useampia toisiaan täydentäviä normalisointitekijöitä: normalisointi alle 63 μm fraktioon tai määrittäminen alle 63 μm fraktiosta, jonka jälkeen normalisointi orgaanisen aineksen suhteen (metallit, orgaaniset haitta-aineet) tai Al/Li -suhteen (metallit).

Useissa Euroopan maissa, mm. Hollannissa, on meneillään muutosvaihe, jossa kemiallisten analyysien rinnalle tullaan suosittamaan toksisuustestejä ruoppausmassojen läjityskelpoisuuden arviointiin. Näitä testejä tulisi käyttää myös Suomessa, varsinkin niissä tapauksissa joissa ruoppausmassat ovat orgaanisten tinayhdisteiden tai dioksiinien ja dioksiinien kaltaisten ympäristömyrkkyjen likaamia. Biotestien avulla saadaan tietoa myös niiden sedimentissä olevien aineiden haitallisuudesta, joita ei ole analysoitu tai joiden analysointi on hankalaa (esim. PAH-yhdisteet).

Kansainvälisiä sedimentin laatukriteeriluokituksia suunnitellaan mm. ICES:n työryhmissä ja kansalliset luokitukset ovat Euroopassa muutosvaiheessa EY:n vesipuitedirektiivin edellyttämien tutkimusten ja ympäristön laatuluokitusten takia. Lisäksi tietoa haitta-aineiden ympäristövaikutuksista tulee koko ajan lisää ja kriteeriarvoja muutetaan vastaavasti. Sedimentin laatustandardeissa ja tutkimusmenetelmissä tapahtuvia muutoksia tulisi seurata ja Suomen laatukriteeriluokituksen sisältöä tulisi tarvittaessa tarkistaa.

8

Kiitokset

Kiitokset ruoppausraporttien lähettämisestä Heidi Åkerlalle (Uudenmaan ympäristö-keskus), Asko Sydänojalle (Lounais-Suomen ympäristökeskus) ja Karl-Erik Storbergille (Länsi-Suomen ympäristökeskus) sekä kaikille puhelintiedusteluihin ja sähköposti-viesteihin vastanneille.

Lähteet

- Bengtsson, L. & Enell, M. 1986. Chemical analysis. In: Berglund, B.E. (ed.), Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology. John Wiley & Sons Ltd., 423-451.
- Beuselinck, L., Govers, G., Poesen, J., Degraer, G. & Froyen, L. 1998. Grain-size analysis by laser diffractometry: comparison with the sieve-pipette method. *Catena*, 320, 1-16.
- Boström, K.W, Burman, B., Ponter, C., Brandkof, S. & Alm, B. 1978. Geochemistry, mineralogy and origin of the sediments in the Gulf of Bothnia. *Finnish Marine Research*, 244, 8-36.
- Chapman, P.M., Wang, F., Germano, J.D. & Batley, G. 2002. Pore water testing and analysis: the good, the bad, and the ugly. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 359-366.
- CIW 2000. Normen voor het waterbeheer. Achtergronddocument NW4, Commissie integraal waterbeheer.
- Edelman, Th. 1987. Huidige achtergrondwaarden van het gehalte aan een aantal zware metalen en arseen in grond. HMB bodembescherming. D4110-1 – D4110-32.
- Engström, L.T. & Stevens, R.L. 1999. Multiparameter normalization of geochemical data from the Göteborg harbour. In: de Shütter, G. (ed.), 4th International Conference on Characterisation and Treatment of Sediments (CATS IV), 159-168.
- HELCOM 1996. Revised guidelines for the disposal of dredged spoils. Convention on the protection of the marine environment of the Baltic Sea area, HELCOM 17/96, Annex 8.
- Häkkinen, A. 1990. Saaristomeren vedenaalaisten maa-ainesvarojen kartoitus Gullkronan selällä 1989. Varsinais-Suomen Seutukaavaliitto, Turku, 58 s.
- ICES 2000. Report of the ICES Advisory Committee on the Marine Environment, 2000. *ICES-Cooperative Research Report* no. 241, 263 s.
- Kersten, M. & Smedes, F. 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal of Environmental Monitoring*, 4 (1), 109-115.
- Klamer, J.C., Hegeman, W.J.M. & Smedes, F. 1990. Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. *Hydrobiologia*, 208, 213-220.
- Koelmans, A.A., Gillissen, F., Makatita, W. & van den Berg, M. 1997. Organic carbon normalisation of PCB, PAH and pesticide concentrations in suspended solids. *Wat. Res.* 31(3), 461-470.
- Kohonen, T, Vahteri, P, Virtasalo, J., Vuorinen, I. & Helminen, U. 2001. Kalojen kutu- ja poikastuotantoalueiden suojelu- ja kunnostustutkimus Turun saaristossa 1.12. 1999 – 30.11.2000. Saaristomeren tutkimuslaitos, Turun yliopisto, 84 s. ja liitteet.
- Konert, M., & Vandenberghe, J. 1997. Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction. *Sedimentology*, 44, 523-535.
- Loizeau, J.-L., Arbouille, D., Santiago, S. & Vernet, J.-P. 1994. Evaluation of a wide range laser diffraction grain size analyser for use with sediments. *Sedimentology*, 41, 353-361.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Cabbage, J.C. & Ingersoll, C.G. 1998. Predicting the toxicity of sediment-associated trace metals with simultaneously extracted trace metal: Acid-volatile sulfide concentrations and dry weight-normalized concentrations: a critical comparison. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17 (5), 972-974.
- Loring, D.H. 1988. Normalization of heavy metal data. Report of the ICES Working Group on Marine Sediments in Relation to Pollution. ICES, Doc. C.M.1988/E:25, Annex 3, 24 s.
- Min. V & W 1998. Vierde Nota waterhuishouding, regeringsbeslissing. (engl. *The Fourth National Policy Document on Water Management*). Ministerie van Verkeer en Waterstaat. Min. V & W 2000. Gewijzigde versie Bijlage A: Normen 4e Nota Waterhuishouding. Vastgesteld in de Ministerraad dd. 12 mei 2000. Ministerie van Verkeer en Waterstaat. 14 s.
- OSPARCOM 1993. Draft report on the results of the 1990/1991 baseline study of contaminants in sediments. Third joint meeting of SACSA and TWG, Agenda Item 3, JST 3/3/4-4, 33 s.
- OSPARCOM 1998. OSPAR Guidelines for the Management of Dredged Material. Reference Number 1998-20.
- Smedes, F. 1997. Zand, slib en zeven: standaardisering van contaminanten in mariene sedimenten. RIKZ rapport 96.043.

- Smedes, F., Davies, I.M., Wells, D., Allan, A. & Besada, V. 2000. Interlaboratory study on sieving and normalisation of geographically different sediments. Quash Interlaboratory Study, Work package 4, Round 5, 39 s.
- Stronkhorst, J., Schipper, C.A., Honkoop, J. & van Essen, K. 2001. Disposal of dredged material in Dutch coastal waters; A new, effect-oriented assessment framework. RIKZ/2001.030. 78 s.
- Suomen ympäristökeskus 2001. Likaantuneen ruoppausmassan läjityskelpoisuus meriympäristössä. Hallinnollinen ohje. Luonnos 19.02.2002, 16 s.
- Traas, T. P. (ed.) 2001. Guidance Document on deriving Environmental Risk Limits. Report 601501 012. RIVM Bilthoven, the Netherlands. 117 s.
- Van de Meent, D., Aldenberg, T., Canton, J.H., Van Gestel, C.A.M. & Sloof, W. 1990. Desire for levels. Background study for the policy document 'Setting environment quality standards for water and soil'. Report 670101 002. RIVM Bilthoven, the Netherlands. 58 s., Annex 73 s.

Suulliset tiedonannot:

- Theo Edelman, BAE bv, L. Roggeveenstraat 17, 6708 SL, Wageningen, Netherlands
- David Griffith, General Secretary, International Council for the Exploration of the Sea, Palae-gade 2, DK-1261 Copenhagen K, Denmark
- Brigitte Lauwaert, Royal Belgian Institute and Museum of Natural Sciences, Marine Ecosystem Management, Rue Vautier 29, B-1000 Brussels, Belgium
- Aarno Kotilainen, Geologian tutkimuskeskus, PL 96, 02151 Espoo
- Henry Vallius, Geologian tutkimuskeskus, PL 96, 02151 Espoo
- Dr. Ir. Jos P.M. Vink, RIZA Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment Department of Chemistry and Ecotoxicology, PO box 17, 8200 AA Lelystad, Netherlands

Liite 1. Suomen rannikkoympäristössä tehtyjä sedimenttitutkimuksia, joissa on tutkittu raekoostumusta ja/tai orgaanista ainesta.

Tutkimusalue	Näytteenotto- syvyys meren- pohjasta (m)	Aines	< 2 μm aineksen osuus (%)	> 63 μm aineksen osuus (%)	D ₅₀	Humus μm	Viite (LOI %)
Sköldvikin edusta (Porvoo)	0 – 0.97	savilieju	~ 10 – 37			4.7 – 52.1	Kohonen & Salonen 1994
Sköldvikin edusta	0 – 1.1	savilieju				1.2 – 26.1	Vartiainen ym. 1997
Suomenlahti (10 mpk SE Helsingistä)	0 – 3	savi (lj raitoja)				4 – 5	Åker ym. 1988
Läntinen Suomenlahti (ei rannikkosedim.)	0 – 7.26	savi	~ 72 – 95			~ 2 – 6	Heinsalu ym. 2000
Suomenlahti (ei rannikkosedim.)	0 – 0.2	savi	65 – 73			1 – 4	Vallius ym. 1996
Helsingin edusta	0 – 0.2	savi hhk				2 – 7.5 0.2 – 2.5	Virtanen 1993
Jätkänsaaren satama-allas	0 – 1.5	liejusavi	36 – 43	22 – 29		3 – 4	Rantataro 1996
Jätkänsaaren sataman lähellä	8 – 28.5	savi hiekk				3 – 9 2 – 3	Varmo 1988
Vuosaaren Porslahti	0 – 0.1	hiekk	0 – 2		150 – 230	0.4 – 0.7	Vesihydro 2000
Sompasaaren itäpuoli	0 – 0.22	savi-silttilj. liejusavi	28 – 54			6.6 – 8.6	Vesihydro 2001a
Lauttasaaren Vattunokka	0.1 – 0.4	hiekk ljsa	1 – 3 78		130 – 300	0.5 – 0.8 2.6	Vesihydro 2001b
Saaristomeri	0.01 – 0.48	savilj., silttilj. ljsavi, ljsiltti			1 – 6	4.4 – 7.6	Kohonen ym. 2001a
Airisto	0 – 0.32		13.4 – 39.7	0 – 42.5	3.0 – 28.3	4.2 – 12.8	Kohonen ym. 1999
Pääväylä	0 – 0.7	savi	68.5 – 79.6	0.1 – 0.2		4.6 – 6.3	Lounais-Suomen
Pansion satama		savi	63.5 – 79.0	0 – 16.9		3.7 – 7.0	vesi- ja ympäristö- tutkimus 2000a
Pitkäsalmi		savi	48.6 – 80.2	0 – 22.4		4.9 – 6.6	
“ent. uiva telakka”		savilieju	59.1 – 75.9	0 – 9.3		4.9 – 7.2	
Turun satama	0 – 0.6	savilj., savi	70.1 – 74.2	0 – 0.1		3 – 7	Lounais-Suomen
Pansion satama			76.3 – 79.9	0 – 0.1			vesi- ja ympäristö- tutkimus 2000b
Pääväylä			74.5 – 85.6	0 – 0.1			
Ruissalon telakan edusta	0 – 0.4	savi	49.6 – 62.1	0 – 15.5		3.0 – 5.8	Lounais-Suomen vesi- ja
Pansion satama-allas	0 – 0.4	savilj., savi	63.5 – 79.0	0 – 16.9		3.7 – 7.0	ympäristötutkimus 2001a
Kuuvan läjitysalue	0 – 0.07	liejusavi	82.2 – 84.8	0 – 0.3		6 – 10	Lounais-Suomen
Kuuvannokka			0.4 (k.a.)			5.8 (k.a.)	vesi- ja ympäristö- tutkimus 2001b
Vepsä			73.3 (k.a.)			5.5 (k.a.)	
Airisto			83.7 (k.a.)			7.8 (k.a.)	
Mynälahti			74.9			7.5	
Naantalin satama	0 – 0.45	savilj., savi	48 – 81	0 – 13		5 – 10	Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus 2001c
Uudenkaupungin satama	0 – 0.2	savi				3 – 11	Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus 2000c
Kokkolan Ykspihlaja	pinta	liejusiltti, silttilj, siltti	~ 5 – 20		7 – 19	0.9 – 8.9	Kohonen ym. 2001b
Maksamaa (Vaasan pohjoispuolella)						8 – 20	Kyröläinen 2001
(koko) Pohjanlahti	pinta	savi - moreeni				3 – 6	Ignatius ym. 1980

Lähteet liitetaulukoon

- Heinsalu, A., Kohonen, T. & Winterhalter, B. 2000. Early post-glacial environmental changes in the western Gulf of Finland based on diatom and lithostratigraphy of sediment core B-51. *Baltica*, 13, 51-60.
- Ignatius, H., Kukkonen, E. & Winterhalter, B. 1980. Pohjanlahden kvartaärikerrostumat. Geologinen tutkimuslaitos, Tutkimusraportti 45, 50 s.
- Kohonen, T. & Salonen, V.-P. 1994. Porvoon Sköldvikin merialueen pintasedimenttien kerrostusolosuhteet. Maaperägeologian osasto, Geologian laitos, Turun yliopisto, 28 s.
- Kohonen, T., Vahteri, P., Suominen, T., Helminen, U. & Vuorinen, I. 1999. Ruoppausmassojen läjittämisen vaikutukset vesistöön ja kalatalouteen Pohjois-Airistolla. Saaristomeren tutkimuslaitos, Turun yliopisto, 120 s.
- Kohonen, T., Vahteri, P., Virtasalo, J., Vuorinen, I. & Helminen, U. 2001a. Kalojen kutu- ja poikastuotantoalueiden suojele- ja kunnostustutkimus Turun saaristossa 1.12. 1999. 30.11.2000. Saaristomeren tutkimuslaitos, Turun yliopisto, 84 s.
- Kohonen, T., Vartiainen, T., Vuorinen, I. & Tuomisto, J. 2001b. Organoklooriyhdisteet Kokkolan Ykspihlajan ja lähialueiden sedimentissä sekä tehdasjätteissä. Saaristomeren tutkimuslaitos, Turun yliopisto & Kansanterveyslaitos, 21 s.
- Kyröläinen, H. 2001. Maksamaan siltatyömaan vesistö tarkkailu: vedenlaatu tulokset vuosilta 1999-2000; sedimenttitulokset vuodelta 1999. Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio.
- Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy 2000a. Väli raportti Turun sataman ruoppausmassojen läjityksen vesistövaikutusten tarkkailusta v. 2000.
- Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy 2000b. Raportti Turun sataman ruoppausmassojen läjityksen vesistövaikutusten tarkkailusta v. 2000.
- Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy 2000c. Yhteenveto Uudenkaupungin Hepokarin väylän ja sataman ruoppausten vesistövaikutusten tarkkailusta vuonna 2000.
- Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy 2001a. Turun sataman ruoppausmassojen läjityksen vesistövaikutusten tarkkailusta v. 2000. Tutkimus seloste 177.
- Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy 2001b. Väli raportti Turun sataman ruoppausmassojen läjityksen vesistövaikutusten tarkkailusta v. 2001.
- Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy 2001c. Naantalın satama-alueen ruoppausten ja ruoppausmassojen läjityksen vesistövaikutusten tarkkailu. Tutkimus seloste 171.
- Rantataro, J. 1996. Anthropogenic impact on recent sediment in Jätkäsaari harbour basin, Helsinki, Finland: A comparison with the geochemistry of unpolluted glacial clay. GTK, Tutkimusraportti 134, 47 s.
- Vallius, H., Kankaanpää, H. & Winterhalter, B. 1996. Sedimentation basin characteristics in the Gulf of Finland, Baltic Sea. ICES, Doc. C.M.1996/R:7.
- Varmo, R. 1988. Pohjasedimentit Helsingin ja Espoon merialueilla. *Julkaisussa*: Pesonen, L. (ed.) Obligation monitoring offshore Helsinki and Espoo during 1970 to 1986. City of Helsinki Water and Wastewater Authority, Reports of the Water Conservation Laboratory 17, 205-214.
- Vartiainen, T., Kiviranta, H., Tuomisto, J., Kohonen, T. & Salonen, V.-P. 1997. Sköldvikin läheisen merialueen PCDD-, PCDF- ja PCB -määrät pohjasedimentissä (loppuraportti). Kansanterveyslaitos & Turun yliopisto, 28 s.
- Vesihydro Oy 2000. Porslahden venesataman ruoppausmassojen haitta-ainetutkimus.
- Vesihydro Oy 2001a. Sompasaaren itäpuolisen ruoppauskohteen sedimenttitutkimus.
- Vesihydro Oy 2001b. Lauttasaaren Vattunokan venesataman sedimenttitutkimus.
- Virtanen, P. 1993. Merenalaisen soranoton ja läjityksen vaikutukset merenpohjan geologisiin olosuhteisiin Helsingin itäpuolella. Tutkielma, Maaperägeologian osasto, Turun yliopisto, 83 s.
- Åker, K., Eriksson, B., Grönlund, T. & Kankainen, T. 1988. Sediment stratigraphy in the northern Gulf of Finland. *Julkaisussa*: Winterhalter, B. (ed.) The Baltic Sea. Geological Survey of Finland, Special Paper 6, 101-117.

Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus	Julkaisu-aika 20.3.2003
Tekijä(t)	Petri Siiro ja Tuula Kohonen	
Julkaisun nimi	Selvitys rannikkosedimenttien haitta-ainepitoisuuksien normalisointimenetelmistä	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana myös internetistä: http://www.ymparisto.fi/palvelut/julkaisu/elektro/symon274/symon274.htm	
Tiivistelmä	<p>Ruoppausjätteen mereen läjittämiseen voidaan myöntää lupa vain Helsingin komission antamaa ohjetta (HELCOM:n läjitysohjetta) noudattaen. HELCOM:n ohjeessa edellytetään, että sopimusvaltiot asettavat laatuksiteerit mereen läjitettävälle sedimentille. Sedimentin laatuksiteereitä ja hallinnollisia ohjeita ruoppausmassan läjittämisestä mereen valmistellaan Suomen ympäristökeskuksessa. Laatuksiteerien lisäksi tarvitaan normalisointiohjeita, jotta haitta-ainepitoisuuksien vertailu olisi mahdollista raekoostumukseltaan ja luonnollisilta kemiallisilta ominaisuuksiltaan erilaisten sedimenttien ja sedimentin laatuksiteerien raja-arvojen välillä. Hallinnollisten ohjeiden määrittämisen yhteydessä on esitetty haitta-ainepitoisuuksien normalisointia Hollannissa käytetyin standardisedimentin avulla.</p> <p>Tämän selvityksen tavoitteena oli hankkia kirjallisuudesta ja henkilökohtaisin kontaktein tiedot siitä, millaisesta sedimenttiaineistosta hollantilaisten normalisoinnissa käyttämät kertoimet on saatu, sekä selvittää ko. aineiston ja Suomen rannikkosedimenttien väliset erot ja yhtäläisyydet. Selvityksessä pohdittiin hollantilaisen käyttämän menetelmän soveltuvuutta Suomen rannikkosedimenttien haitta-ainepitoisuuksien normalisoitiin.</p> <p>Selvityksen perusteella voidaan suositella hollantilaisten sedimentin laatuksiteerilukituksen pohjana. Suomen rannikkosedimenteistä olisi suositeltavaa kartoittaa myös metallien alueelliset taustapitoisuudet ja sedimentin raekoostumus.</p>	
Asiasanat	normalisointi, haitta-aineet, sedimentit, ruoppausjäte, Suomi	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen moniste 274	
Julkaisun teema		
Projektihankkeen nimi ja projektinnumero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja	Suomen ympäristökeskus	
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot	Turun yliopiston Saaristomeren tutkimuslaitos ja Suomen ympäristökeskus	
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1365-0 952-11-1366-9 (PDF)
	Sivuja 29	Kieli Suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta -
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus	
Painopaikka ja -aika	Edita Prima Oy, Helsinki 2003	

Presentationsblad

Utgivare	Finlands miljöcentral	Datum 20.3.2003
Författare	Petri Siiro och Tuula Kohonen	
Publikationens titel	Utredning av metoder att normalisera halterna av skadliga ämnen i sediment	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publicationen finns tillgänglig på internet: http://www.ymparisto.fi/palvelut/julkaisu/elektro/symon274/symon274.htm	
Sammandrag	<p>Till dumpning av muddringsavfall i havet kan tillstånd ges endast enligt anvisningen som Helsingforskommissionen har givit (HELCOMs dumpningsriktlinjer). I HELCOMs anvisning förutsätts att de fördragsslutande staterna uppställer kvalitetskrav på det sediment som dumpas i havet. Kvalitetskriterier för sediment och administrativa rekommendationer om dumpning av muddringsavfall förbereds vid Finlands miljöcentral. Förutom kvalitetskriterier behövs normaliseringsrekommendationer för halterna av skadliga ämnen för att en jämförelse av föroreningshalter skall vara möjlig mellan sediment med olika partikelstorlek och olika naturliga kemiska egenskaper och mellan gränsvärden hos sedimentens kvalitetskriterier. I samband med definitionen av de administrativa rekommendationerna föreslås att halterna av skadliga ämnen normaliseras enligt ett standardsediment som används i Holland.</p> <p>Målet med denna utredning har varit att förvärva information från litteraturen och genom personliga kontakter om från hurudant sedimentmaterial de holländska normaliseringskoefficienterna har tagits och att utreda skillnaderna och likheterna med det holländska och det finländska kustsediment. I utredningen dryftades den holländska metodens lämplighet för normalisering av halterna av skadliga ämnen i finskt kustsediment.</p> <p>Utgående från utredningen kan vi rekommendera att de holländska kvalitetsstandarderna och normaliseringsmetoderna används som grund för kvalitetskriterieklassificeringen av finskt sediment. Beträffande de finska kustsedimenten skulle det vara rekommendabelt att kartlägga även metallernas regionala bakgrundshalter och sedimentets kornstorleksfördelning.</p>	
Nyckelord	normalisering, skadliga ämnen, sediment, muddringsavfall, Finland	
Publikationsserie och nummer	Finlands miljöcentrals dublikat 274	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansjär/ uppdragsgivare	Finlands miljöcentral	
Organisationer i projektgruppen	Åbo Universitet, Skärgårdshavets forskningsinstitut och Finlands miljöcentral	
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1365-0 952-11-1366-9 (PDF)
	Sidantal 29	Språk Finska
	Offentlighet Offentlig	Pris -
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral	
Förläggare	Finlands miljöcentral	
Tryckeri/ tryckningsort och -år	Edita Prima Ab, Helsingfors 2003	

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute	Date 20.3.2003
Author(s)	Petri Siiro and Tuula Kohonen	
Title of publication	Assessment of normalisation procedures for contaminant concentrations in sediments	
Parts of publication/ other project publications	The publication is available in the internet: http://www.ymparisto.fi/palvelut/julkaisu/elektro/symon274/symon274.htm	
Abstract	<p>In marine dumping of dredged material, regulatory authorities of the Baltic Sea States are obliged to apply the guidelines adopted by the Helsinki Commission (Revised Guidelines for the Disposal of Dredged Spoils). The HELCOM guidelines require that national sediment quality criteria are developed, and observed in issuing dumping permits for dredged spoils (dredging waste). A proposal for administrative guidelines, including sediment quality criteria, has been elaborated at the Finnish Environment Institute. Guidelines for normalisation are needed to enable the comparison of contents of harmful substances in sediments having various grain-size distributions and chemical compositions, and the comparison of measured values with the quality criteria. In the draft national guidelines a normalisation procedure, where measured contaminant concentrations are converted into concentrations in standard sediment, is proposed, the standard sediment being identical with the Dutch standard sediment.</p> <p>The purpose of the present study was to acquire, from literature and through personal contact, information about the sediment material on which the Dutch conversion coefficients are based, and to elucidate the differences and similarities between that material and the Finnish coastal sediments. In the study report the applicability of the Dutch procedure to the Finnish sediments is discussed.</p> <p>On the basis of the study the authors recommend that the Dutch normalisation methods be used in connection with the quality criteria proposed for Finnish coastal sediments. It is also recommendable to investigate the regional background concentrations of metals in Finnish coastal sediments and variations in grain-size distributions.</p>	
Keywords	normalisation, harmful substances, sediments, dredging waste, Finland	
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen moniste 274	
Theme of publication		
Project name and number, if any		
Financier/ commissioner	Finnish Environment Institute	
Project organization	University of Turku, Archipelago Research Institute and Finnish Environment Institute	
	ISSN 1455-0792	ISBN 952-11-1365-0 952-11-1366-9 (PDF)
	No. of pages 29	Language Finnish
	Restrictions Public	Price -
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute	
Financier of publication	Finnish Environment Institute	
Printing place and year	Edita Prima Ltd, Helsinki 2003	