

44

Sirpa Herve ja Pertti Heinonen

Orgaanisten klooriyhdisteiden esiintyminen  
selluteollisuuden jätevesien purkuvesistöissä  
vuosina 1984 - 93

**44**

Sirpa Herve, Keski-Suomen ympäristökeskus

Pertti Heinonen, Suomen ympäristökeskus

Orgaanisten klooriyhdisteiden esiintyminen  
selluteollisuuden jätevesien purkuvesistöissä  
vuosina 1984 - 93

Helsinki 1996

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUS  
KESKI-SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUS

PAINOPIIKKA:  
Suomen ympäristökeskuksen monistamo  
Helsinki 1996

# SISÄLLYS

1 JOHDANTO . . . . .	5
1.1 Vesien tilan seurannoista . . . . .	5
1.2 Haitallisten aineiden seurannoista . . . . .	6
1.3 Työn tarkoitus . . . . .	6
2 KEMIALLINEN METSÄTEOLLISUUS VESISTÖJEN KUORMITTAJANA . . . . .	7
2.1 Kuormituksen kehitys . . . . .	7
2.2 Valkaisun orgaaniset klooriyhdisteet . . . . .	8
2.3 Muut orgaaniset klooriyhdisteet . . . . .	9
3 ORGAANISTEN KLOORIYHDISTEIDEN VESISTÖSEURANTA . . . . .	9
3.1 Simpukkaviljelymenetelmä . . . . .	9
3.2 Seurantapaikat ja viljelymenettely . . . . .	11
3.3 Määrittäminen . . . . .	12
4 SEURANTATULOKSET . . . . .	12
4.1 Vanajaveden reitti . . . . .	12
4.2 Mäntän-Tampereen alue . . . . .	13
4.3 Kymijoki . . . . .	14
4.4 Vuoksen vesistöalue . . . . .	14
4.5 Äänkosken reitti . . . . .	16
4.6 Oulujärvi . . . . .	17
4.7 Kemijärvi . . . . .	18
5 YHTEENVETO . . . . .	18
5.1 Valkaisun kloorifenolit . . . . .	18
5.2 Muut kloorifenolit . . . . .	19
5.3 PCB-yhdisteet . . . . .	20
Kirjallisuutta . . . . .	20
LIITE 1: SIMPUKKAINKUBOINNIN TULOKSET 1988 (osittain 1984)–1993 . . . . .	23





# 1 JOHDANTO

## 1.1 Vesien tilan seurannoista

Vesistöjen tilan ja käyttökelpoisuuden seurannassa voidaan erottaa kolme eri seurantaohjelmistotasoa. Valtakunnalliset seurantaohjelmat hankkivat tietoja suhteellisen harvalla havaintoverkolla, mutta maantieteellisesti kattavasti maan eri osista lähinnä suurimmista tai muuten keskeisistä ja tärkeistä järvistä ja jokivesistöistä. Tiedon hankinta toteutetaan valtakunnallisissa ohjelmissa tarkasti ennakkoon määritellyiltä havaintopaikoilta ja -syvyyksistä vuosittain tarkasti määriteltynä aikoina. Määrityksissä noudatetaan mahdollisimman pitkälle aina samaa muuttamatonta analytiikkaa. Valtakunnallisten ohjelmien eräs keskeinen ominaisuus onkin niiden staattisuudessa ja pitkäjänteisyydessä.

Valtakunnalliset havaintopaikat muodostavat koko vesistöseurannan rungon. Niiden tuloksia käytetään lisäksi myös mm. kansainvälisiin tarkoituksiin kuvaamaan suomalais-ten vesistöjen ominaisuuksia. Valtakunnallisen seurannan ohjelmoinnin hoitaa Suomen ympäristökeskus yhteistyössä alueellisten ympäristökeskusten kanssa.

Valtakunnallinen seurantaohjelma laaditaan nykyisin kolmivuotiskausittain. Seuraavan vuosiksi 1997-99 laadittavan seurantaohjelman valmisteluissa otetaan huomioon myös Euroopan ympäristökeskuksen (European Environment Agency, EEA) valmisteleva ja koko EEA-aluetta koskeva makeiden vesien (järvet, joet ja pohjavedet) seurantaohjelma.

Velvoitetarkkailuja toteuttavat vesioikeudellisen luvan saaneet kuormittajat omalla kustannuksellaan lähinnä jätevesien tai muun muuttavan toiminnan vaikutusalueilla alueellisten ympäristökeskusten hyväksymien ohjelmien mukaisesti. Velvoitetarkkailujen tarkoituksena on tuottaa tietoa nimenomaan kunkin vesistön kuormittajan tai muilla tavoin vesistöjen tilaan haitallisesti vaikuttavan toiminnon vaikutuksista ja niiden vaihteluista vesien tilaa ja lupaehtoja valvoville viranomaisille ja luvan haltijalle itselleen sekä lisäksi myös vaikutusalueen asianosaille eli vesialueen omistajille.

Velvoitetarkkailut kohdistuvat pääosin nimenomaan likaantuneille tai muuten muuttuneille vesialueille. Velvoitetarkkailujen ohjelmia voivat alueelliset ympäristökeskukset muuttaa tarvittaessa useinkin, mikäli seurantatavoitetta ei saavuteta tai likaantumistilanteen muutokset sitä edellyttävät. Yleensä ohjelmat hyväksytään kuitenkin useamman vuoden mittaisina kausina.

Kolmannen vesien tilan seurantaverkoston muodostavat alueellisten ympäristökeskusten omat edellä mainittuja seurantoja täydentävät alueelliset seurannat. Nämä alueelliset seurannat kohdistuvat pääosin puhtaille vesistöalueille, joskin myös kuormitetuilla ja muuttuneilla vesistöalueilla tarvitaan aina jossain määrin vertailuhavaintoja velvoitetarkkailulle.

Alueellisten seurantojen näyttenottotiheys voi edellä mainituista seikoista johtuen olla suhteellisen harva ja ohjelmat muutenkin esimerkiksi valtakunnallisiin seurantaohjelmiin ja velvoitetarkkailuihin verrattuina joustavampia mm. analyysivalikoimaltaan.

Vesien tilan seurannan tulosten käsittely edellyttää yleensä aina mittaushetken tai sitä edeltäneiden ajanjaksojen hydrologisten olojen tuntemusta. Näitä tietoja tuottavat useat

valtakunnalliset hydrologiset seurantaverkot. Erityisen tärkeitä tietoja ovat jokien virtaamat ja järvien vedenkorkeudet.

Seurantojen kokonaistavoite on, että näiden keskenään hyvin koordinoitujen ohjelmien avulla alueelliset ympäristökeskukset pystyvät jatkuvasti hankkimaan riittävät ja luotettavat tiedot oman alueensa vesistöjen tilasta ja käyttökelpoisuudesta sekä niissä mahdollisesti tapahtuneista muutoksista ja vaihteluista vesien tilan valvontaa ja raportointia varten.

## 1.2 Haitallisten aineiden seurannoista

Valtakunnalliseen sisävesien ympäristömyrkköseurantaohjelmaan, jonka tarkoituksena on selvittää ympäristömyrkköjen pitoisuuksien tasoa sisävesien eliöissä, vedessä sekä sedimentissä, kuuluu keskeisten vesistöalueiden luonnonvaraisten kalalajien (hauki, muikku, siika ja ahven) lisäksi myös järvisimpukoiden tutkiminen (Vesi- ja ympäristöhallitus 1994). Kaikista näytteistä tutkitaan kloorihiilivedyt, kloorifenolit ja raskasmetallit.

Valtakunnallisen sisävesien ympäristömyrkköseurannan toisena alaohjelmana on orgaanisten klooriyhdisteiden seuranta sellutehtaiden jätevesiä vastaanottavissa vesistöissä simpukkaviljelymenetelmällä (Vesi- ja ympäristöhallitus 1994). Päähuomio on tässä seurannassa kiinnitetty valkaistua sellua valmistaviin tehtaisiin. Tämän seurantaohjelman toteuttamisvastuu on ollut alusta alkaen Keski-Suomen ympäristökeskuksella. Seuranta on toteutettu vuosittain täsmällisesti samaan aikaan ja samalla menetelmällä jo vuodesta 1988 alkaen yhteensä 20 havaintopaikalla. Eräillä havaintopaikoilla tutkimukset on simpukkaviljelymenetelmällä aloitettu jo tätäkin aiemmin vuonna 1984 eli tulossarjat ovat 10 vuoden mittaisia.

## 1.3 Työn tarkoitus

Tässä julkaisussa esitetään tiivis yhteenveto valtakunnallisen simpukkaseurannan keskeisistä tuloksista kymmenen vuoden ajalta vuoteen 1993 asti. Yhteenveto täydentää uusilla tiedoilla jo aiemmin useissa eri yhteyksissä julkaistuja valtakunnallisen simpukkaseurannan tuloksia (Herve 1991, Herve ym. 1988a, 1988b, 1996, Paasivirta ym. 1986a, 1987, 1988). Seuranta on jatkettu täysin samalla ohjelmalla myös vuosina 1994-95. Näiden vuosien analysointitulokset julkaistaan myöhemmin.

Julkaisussa tarkastellaan havaintopaikoittain lähinnä sellun valkaisuusta peräisin olevien kloorifenolien (S2PCP-ryhmä) lisäksi muitakin, erityisesti puunsuojauksessa käytetyn kloorifenoliryhmän yhdisteitä (S1PCP-ryhmää kokonaisuutena ja erikseen tetrakloorifenolia, TeCP). Seurannassa on tutkittu myös useiden kloorihiilivetyjen esiintymistä. Näistä esitetään tässä yhteydessä kestävimpien ja siinä mielessä ympäristön kannalta hankalimpien PCB-yhdisteiden pitoisuudet, vaikka nämä yhdisteet eivät varsinaisesti kuulukaan sellu- ja paperiteollisuuden normaaliin kuormitukseen.

Valtakunnalliseen luonnonvaraisen eliöstön ympäristömyrkköseurantaan kuuluu useita samoja kuormitettuja vesistöjä, joissa on sovellettu myös simpukkaviljelymenetelmää. Tämän seurannan kala- ja simpukkanäytteet on vesistöistä kyllä kerätty ohjelman mukaisesti ja ne on myös suurelta osin jo analysoitu. Näitä tuloksia ei ole kuitenkaan

vielä tallennettu yleiseen käyttöön ympäristöhallinnon haitallisten aineiden kertymistietoja sisältävään kertymärekisteriin eikä niitä toisaalta ole myöskään missään muuallakaan julkaistu. Näin ollen seurantatulosten hyväksikäytön kannalta varsin oleellisten vertailujen tekemiseen luonnossa useita vuosia pohjasedimentistä ravintonsa ottaneiden simpukoiden ja toisaalta vain neljän viikon ajan päällysvedessä viljeltyjen simpukoiden orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksien välillä ei tämän työn yhteydessä ole ollut mitään mahdollisuuksia.

Myöskään velvoitetarkkailuina joissakin selluteollisuuden purkuvesistöissä mahdollisesti tehtyjen orgaanisten klooriyhdisteiden kertymistutkimusten (mahdollisesti jopa simpukkamenetelmällä tehtyjen tutkimusten) tuloksia ei ole pystytty hyödyntämään kyseisen kertymärekisterin puutteellisuuden vuoksi. Seurantaohjelmien uusimisen kannalta, mukaanlukien myös velvoitetarkkailujen uusimisen, tämä on vakava puute.

## **2 KEMIALLINEN METSÄTEOLLISUUS VESISTÖJEN KUORMITAJANA**

### **2.1 Kuormituksen kehitys**

Kemiallista metsäteollisuutta on syystäkin varsin pitkään pidetty vesistöjemme suurimpana jätevesikuormittajana ja niiden tilan ja käyttökelpoisuuden keskeisenä muuttajana. Monet sisäiset toimenpiteet alkaen vesikiertojärjestelyjen avulla tapahtuneesta vedenkulutuksen vähentämisestä, ympäristöystävällinen prosessikehitys ja monet ulkoiset vesiensuojelutoimenpiteet, erityisesti viime vuosikymmenenä toteutettu jätevesien tehokas biologinen käsittely aktiivilietelaitoksineen ovat kuitenkin alentaneet metsäteollisuuden jätevesikuormitusta merkittävästi (Tana ja Lehtinen 1996).

Jätevesien happea kuluttavaa orgaanista kuormitusta osoittavat BOD-kuormitus ja COD-kuormitus ovat pienentyneet voimakkaasti (Metsäteollisuus ry, 1996 ja Suomen ympäristökeskuksen ylläpitämä Teollisuuden vesiensuojelurekisteri). Samoin kiintoainekuormitus, joka aiemmin aiheutti luonnollisten pohjasedimenttien tuhoutumisen ja monien vedenlaatuongelmien ohella jopa esteettisiä haittoja purkuvesistöissä, on huomattavasti pienentynyt ja on nykyään vain murto-osa 1970-luvun alkuvuosina mitatuista ennätyspäästöistä.

Happea kuluttavan kuormituksen ja kiintoainekuormituksen ohella kemiallinen metsäteollisuus on päästänyt vesistöihin runsaasti myös rehevöitymisen kannalta keskeisiä ravinteita, fosforia ja typpeä. Kemiallisen metsäteollisuuden fosforikuormitus lisääntyikin aina vuoteen 1988 asti, minkä jälkeen on tapahtunut fosforikuormituksen selvää ja jatkuvaa alenemista.

Typpikuormituksessa on havaittavissa fosforikuormituksen kanssa täysin samansuuntainen kehityssuunta. Vuonna 1988 mitattiin metsäteollisuuden päästöistä suurin typpikuormituskin, minkä jälkeen kuormitus on selvästi alentunut (Metsäteollisuus 1995). Fosforin ja typen kuormitusten selvästä alenevasta kehityksestä huolimatta on muistettava, että sellutehtailla on kuitenkin pistemäisinä ravinnekuormittajina edelleen huomattava merkitys omien purkuvesistöjensä rehevöittäjinä.

## 2.2 Valkaisun orgaaniset klooriyhdisteet

Sellun kloorivalkaisussa syntyy suuri joukko erilaisia orgaanisia klooriyhdisteitä, joista määrältään suurimman ryhmän muodostavat suurimolekyyliset klooriligniinit. Ekosysteemin toimivuuden kannalta huomattavasti klooriligniinejä ongelmallisempia ovat kuitenkin pienimolekyyliset kloorifenolit. Näistä yhdisteistä tunnetuimpia ovat polykloorifenolit, guajakolit ja katekolit (Paasivirta 1991, LaFleur 1996). Monet näistä yhdisteistä ovat myrkyllisiä ja niiden haitallista ympäristövaikutusta lisää niiden kyky bioakkumuloitua vesieliöstöön ja kulkeutua tätä kautta myös ihmisten ravintoon.

Sellutehtaiden jätevesien seurannassa ei näitä yksittäisiä orgaanisia klooriyhdisteitä yleensä analysoida erikseen. Niiden summasuurena on käytetty valkaistua sellua tuottavien tehtaiden jätevesikuormituksen tarkkailussa AOX-määrittystä (Adsorbable Organic Halogens). Määrittys kuvaa kyllä jätevesissä riittävällä tarkkuudella orgaanisten klooriyhdisteiden määrää. Orgaanisten klooriyhdisteiden kokonaismäärän jakautumisesta eri yhdisteiksi AOX ei kuitenkaan anna tietoa. Menetelmä ei myöskään sovellu vesistö tarkkailuun, koska vastaavanlaisia yhdisteitä on pieninä pitoisuuksina määritetty myös täysin puhtaasta luonnosta (kts. esim. Herve 1991, Asplund 1992).

Kloorikaasun käyttö sellunvalkaisuun on teollisuudessa vähentynyt voimakkaasti. Kloorin käyttö oli suurinta 1980-luvun alkupuolella (jopa noin 200 000 t/a) ja vuonna 1988 vieläkin noin 175 000 t/a. Vuonna 1993 kloorikaasun kulutus oli laskenut jo alle 25 000 t/a ja nykyään tätäkin alhaisemmaksi. Samanaikaisesti happivalkaisu on lisääntynyt (Metsäteollisuus 1995).

Kloorin kulutusta vastaten sellutehtaiden AOX-kuormitus on 1990-luvun alkupuolella pienentynyt jyrkästi. Vielä vuonna 1986 arvioitiin AOX:n ominaiskuormituksen olleen yli 4,5 kg/valkaistu sellutonni. Vuonna 1989 AOX:n ominaiskuormitus oli jo alle 3,0 kg/valkaistu sellutonni ja vuonna 1993 enää vain 0,62 kg/ts. Tämän jälkeenkin kuormitus on pienentynyt. Vuonna 1995 se oli vain 0,34 kg/ts (Metsäteollisuus ry, 1996).

Simpukkaviljelymenetelmällä toteutetussa haitallisten aineiden valtakunnallisessa seurannassa orgaanisten klooriyhdisteiden määritykset on tehty yhdistekohtaisesti. Tulosten käsittelyssä ei sen sijaan ole lähdetty näiden yksittäisten muuttujien tarkasteluun, vaan on muodostettu useammista yhdisteistä summamuuttujia.

Lähinnä sellunvalkaisuissa syntyneiden kloorifenoliyhdisteiden estimaattina on tulosten tarkastelussa käytetty kaavan (1) mukaisten yhdisteiden summaa (S2PCP):

$$(1) \quad S2PCP = 24DCP + 26DCP + 245TCP + 34DCC + 345TCC + TeCC + 45DCG + 345TCG + 456TCG + TeCG + DMP.$$

Kaavassa (1) käytetyt kirjainlyhenteet ovat:

- DCP = dikloorifenoli
- TCP = trikloorifenoli
- DCC = dikloorikatekoli
- TCC = trikloorikatekoli
- TeCC = tetrakloorikatekoli
- DCG = diklooriguajakoli

TCG = triklooriguajakoli  
 TeCG = tetraklooriguajakoli  
 DMP = dimetoksi-trikloorifenoli

Tämä summamuuttuja on syntynyt kokemusperäisesti jo 1970-luvun lopulla tehtyjen jätevesi- ja vesistötutkimusten perusteella (mm. Paasivirta ym. 1980). Tätä on laajasti sovellettu monissa aiemmissakin simpukkaviljelytutkimuksia käsittelevissä julkaisuissa.

## 2.3 Muut orgaaniset klooriyhdisteet

Valtakunnallisen simpukkaseurannan yhteydessä on tutkittu myös useita sellaisia orgaanisia klooriyhdisteitä, joita ei sellu- ja paperiteollisuudessa varsinaisesti käytetä tai joita ei niiden prosesseissakaan synny. Vesiympäristöön johdetaan kuitenkin muiden erilaisten jätevesien mukana tai sinne joutuu huuhtoutumina teollisuus- ja muilta rakennetuilta alueilta sekä osittain suoraan ilmasta myös muitakin kuin valkaisuista peräisin olevia organoklooriyhdisteitä. Kloorifenoleja käytetään esimerkiksi puuta kyllästettäessä ja niitä syntyy myös erilaisissa polttilanteissa ja kloorauksissa. Näistä yhdisteistä on muodostettu vuorostaan summamuuttuja S1PCP, johon sisältyvät seuraavat yhdisteet (kaava 2):

$$(2) \quad S1PCP = 246TCP + TeCP + PeCP.$$

Kaavassa (2) käytetyt kirjainlyhenteet ovat:

TCP = trikloorifenoli  
 TeCP = tetrakloorifenoli  
 PeCP = pentakloorifenoli

Kloorifenolien ohella on simpukkaseurannan yhteydessä analysoitu myös useita kloorihiilivety-yhdisteitä. Näistä erityisen mielenkiintoiseksi ovat osoittautuneet PCB-yhdisteet (polyklooratut bifenyylit), jotka ovat luonnossa erittäin kestäviä ja eliöketjuihin akkumuloituvia. PCB-yhdisteitä esiintyykin edelleen luonnossa lähes kaikkialla, yleensä tosin varsin alhaisina pitoisuuksina, vaikka kyseisten yhdisteiden teollinen käyttö onkin loppunut.

## 3 ORGAANISTEN KLOORIYHDISTEIDEN VESISTÖSEURANTA

### 3.1 Simpukkaviljelymenetelmä

Pieninä ja nopeasti vaihtelevina pitoisuuksina esiintyvien orgaanisten yhdisteiden määrittäminen luotettavasti suoraan kemiallisilla vesianalyysillä on varsin hankalaa. Parhaimmassakin tapauksessa se onnistuu todella pahasti likaantuneilla alueilla lähellä teollisuuden päästöjä ja silloinkin vain erittäin tiheää näytteenottoa soveltaen. Taloudellisista syistäkään tällainen menettely seurantojen yhteydessä ei edes ole mahdollista.

Orgaanisten klooriyhdisteiden seurantaan onkin kehitetty oma bioakkumuloitumiseen perustuva tutkimus- ja seurantamenetelmä, simpukkaviljelymenetelmä (Herve 1991).

Sen periaate on seuraava: Puhtaista vesistöistä hankitaan sukeltamalla tavallisia järvisimpukoita (*Anodonta piscinalis*), joita puhtauden varmistuksen vuoksi viljellään vielä 2–3 viikon ajan laboratorioakvaarioissa. Sen jälkeen simpukat siirretään tutkittaviin vesistöihin.

Käytännössä simpukoiden siirron tutkittaville vesistöalueille ovat hoitaneet aluekeskusten tutkimusmestarit, jotka ovat noutaneet simpukat Keski-Suomen ympäristökeskuksen aluelaboratoriosta ja kuljettaneet ne autoilla vielä saman vuorokauden aikana viljelypaikoille. Simpukat on kuljetettu suurissa hyvin puhdistetuissa muoviasioissa, joiden lämpötilaa on pyritty tasaamaan pitkän kuljetuksen aikana jääpussien avulla.

Kullakin seuranta paikalla viljellään simpukoita muovikoreissa tasan neljä viikkoa. Kullakin paikalla viljeltävien simpukoiden lukumäärä on 16. Viljely toteutetaan rantavaikutuksen ulkopuolella tuottavassa päällysvedessä yhden metrin syvyydessä, jolloin saadaan edustava kuva viljelyn aikaisista orgaanisten klooriyhdisteiden vesistö päästöistä eivätkä esimerkiksi pohjalle sedimentoituneet vanhat päästöt vaikuta tuloksiin.

Tasan neljän viikon viljelyn jälkeen simpukat otetaan pois viljelystä. Niiden pinnoille tarttunut liete huuhdotaan varovasti pois ja simpukat kääritään jo kentällä yksitellen alumiinifolioon. Saman näytepaikan simpukat suljetaan aina samaan muovisukkaan, minkä sisälle laitetaan paperille tiedot havaintopaikasta, inkuboinnin alku- ja loppupäivämäärät ja simpukoiden lukumäärä inkuboinnin jälkeen sekä lisäksi maininta viljelyn aikana mahdollisesti kuolleiden simpukoiden määrästä. Tyhjiä kuoria ei pakata. Myös pussin päälle kirjoitetaan näytteiden sotkeutumisen estämiseksi havaintopaikatiedot, tieto inkubointiajanjaksosta sekä simpukoiden lukumäärä. Simpukat kuljetetaan mahdollisimman nopeasti laboratorioon, jossa ne välittömästi pakastetaan. Orgaaniset klooriyhdisteet määritetään simpukoiden pehmeistä osista.

Simpukkaviljelymenetelmää on Suomessa käytetty yksinomaan orgaanisten klooriyhdisteiden leviämisen tutkimukseen ja seurantaan. Vastaavanlaista menettelyä on monissa maissa käytetty hyväksi myös raskasmetallien seurantaan varsinkin merissä ja rannikko-vesissä (mm. Mussel Watch-ohjelma, Anon. 1989).

Järvisimpukka on osoittautunut erittäin kestäväksi koe-eläimeksi. Pahiten likaantuneilla tähän seurantaan kuuluvilla vesistöalueilla simpukoista on neljän viikon viljelyaikana kuollut vain muutamia yksittäisiä yksilöitä. Laboratoriotutkimuksissa on Suomessa selvitelty eräiden haitallisten aineiden vaikutuksia simpukan elintoimintoihin (Englund, 1996). Näissä kokeissa on todettu, että korkeat kadmiumpitoisuudet saattavat vaikuttaa hidastavasti simpukoiden kuoren liikkeisiin ja tätä kautta merkittävästi myös metallien bioakkumuloinnin alenemiseen. Kokeissa käytetty kadmiumpitoisuus (34 µg/L) on kuitenkin ollut vähintään noin 1000-kertainen järvivesiin verrattuna ja kaatopaikkavesien suuruusluokkaa (Louekari ym. 1991). Trikloorifenolilla tehdyt kokeet osoittivat sen sijaan, ettei sen huomattavan korkeatkaan (20 µg/L) pitoisuudet vesistöissä aiheuttaneet vastaavaa reaktiota järvisimpukoilla (Englund 1996).

### 3.2 Seurantapaikat ja viljelymenettely

Ennen jatkuvan simpukkaseurannan aloittamista tehtiin vuoden 1988 elokuussa laajempi kartoitus yhteensä 40 havaintopaikalla kaikilla sisämaan sellu- ja paperitehtaiden alapuolisilla vesistöalueilla (Herve 1991). Tämän kartoituksen perusteella valittiin 20 havaintopaikkaa, joilla orgaanisten klooriyhdisteiden seuranta on sitten jatkettu keskeytymättä vuodesta 1989 alkaen. Eräillä näistä paikoista tehtiin vastaavien yhdisteiden analysointia jo ennen varsinaisen seurannan aloittamista menetelmän kehittämissä vaiheissa. Nämä vuosilta 1984...1988 Kymijoen vesistöalueelta saadut analyttisesti täysin vertailukelpoiset tulokset on otettu tähän yhteenvedon mukaan.

Valtakunnallisen simpukkaseurantaohjelman viljelypaikat ovat olleet seuraavat :

#### Hämeen ympäristökeskus

- Vanajavesi, Hämeenlinna
- Kernaalanjärvi
- Melasjärvi
- Pyhäjärvi, Rajasalmensilta

#### Kaakkois-Suomen ympäristökeskus

- Vuoksi, Rajavartiosto
- Saimaa, Tiuruniemi
- Kymijoki, Hirvivuolle
- Kymijoki, Huruksela
- Kymijoki, Keltti

#### Etelä-Savon ympäristökeskus

- Haukivesi, Siitinselkä
- Haapavesi

#### Pohjois-Savon ympäristökeskus

- Kallavesi, Itkonniemi

#### Pohjois-Karjalan ympäristökeskus

- Pielisjoki, Marjosaari

#### Keski-Suomen ympäristökeskus

- Matilanvirta
- Kuusaankoski
- Torronselkä
- Päijänne, Kärkinen

#### Kainuun ympäristökeskus

- Paltajärvi

#### Lapin ympäristökeskus

- Kemijärvi, Termusniemi
- Kemijärvi, Luusua

Simpukoiden viljely on toteutettu elokuussa yleensä siten, että simpukat on laitettu viljelyyn aivan kuukauden alkupäiviksi sattuneina alkuvuikon päivinä. Simpukat



(kullakin paikalla kaksi koria, kummassakin kahdeksan simpukkaa = 16 simpukkaa) viljellään yhden metrin syvyyteen ankkuroituina tasan neljä viikkoa. Simpukat on otettu pois viljelystä täten yleensä elokuun viimeisinä päivinä.

Viljelykorit ovat saaneet olla vesistöissä suhteellisen häiriintymättömästi. Vuonna 1988 kaikilla 20 havaintopaikalla alkaneen seurannan aikana on menetetty yhteensä 120 viljelylaitteistosta vain kolme (Kymijoki, Keltti/1990, Saimaa, Haapavesi/1993 ja Kemijärvi, Luusua/1992).

### 3.3 Määrittäminen

Vuosien 1984-92 näytteet on analysoitu Jyväskylän yliopiston Ympäristöntutkimuskeskuksessa. Määrittäminen on tehty kaasukromatografisesti. Yksityiskohtaisesti näytteiden esikäsittelymenettelyt samoin kuin tutkimuksissa käytetyt analyysimenettelyt on esitetty aiemmin (Herve 1991). Tulokset on laskettu pitoisuuksiksi rasvassa.

Vuoden 1993 seurannan simpukat analysoitiin Keski-Suomen ympäristökeskuksen aluelaboratoriossa Jyväskylässä. Määrittäminen olivat samat kuin aikaisemmissa tutkimuksissa, joten koko ajanjakson tulokset ovat hyvin keskenään vertailukelpoisia.

Määrittämisessä on käytetty useampien simpukoiden yhdistettyjä näytteitä (Paasivirta ja Paukku 1989). Viljelyistä simpukoista on muodostettu kolme viiden simpukan homogenaattia, mitkä on erikseen analysoitu. Lopputuloksena on ilmoitettu näiden kolmen homogenaatin tuloksen keskiarvo. Tällä menettelyllä on toisaalta pystytty pienentämään määrittäytulosten välisiä hajontoja ja toisaalta on samalla pystytty alentamaan analysointikustannuksia.

## 4 SEURANTATULOKSET

### 4.1 Vanajaveden reitti

Vanajaveden reitin orgaanisten klooriyhdisteiden kannalta keskeinen ja tunnettu vesiensuojeluongelma on ENSO GROUP Tervakoski Oy:n tehtaiden alapuolisen vesistön, erityisesti Kernaalanjärven korkea PCB-pitoisuus (Kansanen ym. 1991). PCB-yhdisteitä käytettiin aiemmin tällä erikoispaperien valmistukseen erikoistuneella tehtaalla. Nykyisin PCB-yhdisteitä ei käytetä lainkaan.

Tervakoski Oy:n puuvapaata paperia tuottavan tehtaan jätevedet käsitellään nykyään mekaanisesti ja sen jälkeen biologisesti aktiivilietelaitoksessa. Tehtaan jätevesikuormitus on jatkuvasti pienentynyt. Tehtaan vaikutusalueella Kernaalanjärvellä kloorifenolien esiintyminen viljelyissä simpukoissa on vähäistä ja jatkuvasti alenevaa.

Sen sijaan vanhojen jätevesipäästöjen jäljiltä PCB-pitoisuudet ovat nimenomaan järven sedimenttiaineksessa edelleenkin poikkeuksellisen suuria. Pitoisuudet vaihtelevat lisäksi erittäin paljon, joten vuonna 1993 havaittua selvää PCB-alenemaakin on pidettävä vielä epävarmana osoituksena vesistön tilan mahdollisesta pysyvästä paranemisesta. Tuloksin varovaisuutta lisää vielä havainto PCB-pitoisuuden huomattavana lisääntymisenä kauempana vesistöreitillä Vanajavedellä Hämeenlinnan kohdalla. Viljelyissä simpukois-

sa PCB-pitoisuus oli itse asiassa Hämeenlinnan kohdalla Vanajavedessä elokuussa 1993 jopa korkeampi kuin Kernaalanjärvellä.

Kyseessä voi olla esimerkiksi hydrologisista seikoista johtuvasta tavallista väkevemmän ja kiintoainepitoisemman kuormituspulssin purkautumisesta Kernaalanjärven sedimenteistä. PCB-yhdisteethän ovat vesistöissä yleensä sitoutuneet kiintoaineeseen ja erityisesti sedimentteihin (Södergren 1984, Paasivirta ym.1986). Varsinkin elokuussa 1993 oli koko Lounais-Suomen alueella voimakkaita sateita, mikä näkyi myös vesistöissä virtaaman nopeana ja huomattavana kasvuna (Hydrologinen kuukausitiedote N:o 8/1993/Vesi- ja ympäristöhallitus).

Seuranta jatkamalla saadaan luonnollisesti luotettavampi tieto PCB-kontaminaation kehitysuunnasta tällä vesireitillä, mutta samalla tämän poikkeuksellisen voimakkaan PCB-kuormituksen seurantatulosten avulla voidaan saada yleistettävämpääkin tietoa tämän keskeisen kestävän ja hitaasti hajoavan ympäristömyrkkuryhmän, PCB-yhdisteiden käyttäytymisestä ja muuntumisesta vesiekosysteemissä.

Seurannan alkuvuosina 1980-luvun lopulla havaittiin Vanajavedellä myös korkeita puunkyllästysaineiden jäämiä. Nyt S1PCP-ryhmän kloorifenolien ja nimenomaan TeCP:n pitoisuudet viljellyissä simpukoissa ovat pienentyneet. Pitoisuudet ovat kuitenkin edelleen tämän seurantaohjelman havaintopaikoilta analysoiduista pitoisuuksista korkeimmat, mikä viittaisi kuormituksen jatkumiseen. Kernaalanjärvellä sen sijaan kloorifenoleja ei vuoden 1993 tutkimuksissa enää löydetty analysoitavia määriä.

## 4.2 Mäntän-Tampereen alue

Mäntän teollisuuden aiheuttama vesistökuormitus on oleellisesti vähentynyt vanhan sulfiittisellutehtaan lopetettua toimintansa. Nykyisin Serla Oy:n Mäntän tehdas valmistaa kiertokuitupitoista paperia ja siistattua kiertokuitumassaa. Jätevesien käsittely tapahtuu mekaanisen käsittelyn jälkeen biologisesti aktiivilietelaitoksessa.

Simpukkaseurannan havaintopaikka oli Melasjärvellä. Seurantatulokset osoittavat tehtyjen prosessi- ja jäteveden käsittelymuutosten huomattavasti vähentäneen S2PCP-yhdisteiden pitoisuuksia myös vesistöissä vuoden 1990 jälkeen. Vuosina 1992 ja 1993 S2PCP-pitoisuudet olivat jo erittäin pieniä.

Samantapainen kehitys on ollut havaittavissa myös S1PCP-yhdisteissä. Vielä vuonna 1990 yhdisteitä esiintyi suhteellisen runsaasti, mutta sen jälkeen pitoisuudet ovat alentuneet merkittävästi.

Sen sijaan PCB-pitoisuudet ovat olleet Melasjärvessä koko seurantajakson ajan lievässä nousussa. Ilmeisesti olisikin syytä selvittää, mitä mahdollisia vaikutuksia esimerkiksi siistausmassan valmistuksella saattaisi olla PCB-pitoisuuksien kasvuun. Seurannan jatkaminen alueella onkin erityisen tärkeää jo yksin PCB-yhdisteiden alkuperän selvittämiseksi.

Myös Tampereen alapuolisella Pyhäjärvellä PCB-pitoisuudet viljellyissä simpukoissa ovat hyvin selvästi kohonneet seurantajakson aikana. Syyt tähän eivät varmaankaan ole Mäntässä asti, vaan ilmiön aiheuttajaa tulisi etsiä lähempää Tampereen alueelta.

Kloorifenolien pitoisuuksissa on Pyhäjärvellä havaittavissa sensijaan selvä aleneva trendi ja vuonna 1993 jo varsin alhaiset pitoisuudet. Metsä-Serla Oy:n Lielahden kemihierretehtaalla Tampereella jätevedet puhdistetaan biologisesti aktiivilietelaitoksessa. Metsä-Serlan Paperi ja Kartonki Oy:n Takon kartonkitehtaalla jätevesien käsittely sisältää nykyisin sekä mekaanisen että kemiallisen puhdistusvaiheen.

### 4.3 Kymijoki

Kymijoella tarkkailu on kohdistunut lähinnä Kuusankosken alapuoliseen varsinaiseen Kymijokeen, jota erityisesti UPM-Kymmene Oy:n sellu- ja paperiteollisuus on pitkään kuormittanut (varhaisempi historia kts. Seppovaara 1988). Lisäksi Kymijokeen purkavat jätevesiään useat muutkin paperi- ja kartonkitehtaat (Myllykoski Paper Oy, Anjalankoski; ENSO GROUP Anjalankoski). Pienemmässä määrin saattavat Kymijoen tuloksiin vaikuttaa myös ENSO GROUP Heinolan tehtaat. Sen sijaan Äänekosken, Jyväskylän ja Jämsän teollisuuden päästöillä ei enää ole vaikutusta veden laadun muuttajana ja orgaanisten klooriyhdisteiden pitoisuuksien lisääjinä vesistön purkujoessa, Kymijoessa.

UPM-Kymmene Oy:n tehtaiden jätevesien käsittely on nykyisin hyvin tehokasta. Mekaanisen puhdistuksen ja aktiivilietelaitoksessa tapahtuvan biologisen puhdistuksen lisäksi jätevesien käsittelyyn liittyy osittain myös kemiallinen puhdistus.

Kymijoella on simpukoita viljelty kolmella eri havaintoasemalla; Keltissä, Hurukselassa ja Hirvivuolteella. Vuoteen 1990 asti sellun valkaisuista peräisin olevien S2PCP-yhdisteiden pitoisuudet viljellyissä simpukoissa pysyttelivät koko jokialueella huomattavan korkeina. Vuonna 1991 alkanut pitoisuuden aleneminen on jatkunut myös vuosina 1992 ja 1993. S2PCP-pitoisuudet olivatkin vuonna 1993 jo analysointimahdollisuuksien alarajalla.

S1PCP-ryhmän kloorifenoleita tavattiin seurannan alkuvuosina suuremmissa määrin alajuoksulla Hurukselassa ja Hirvivuolteella, ei niinkään Keltissä. Pitoisuudet ovat koko 1990-luvun vähentyneet eikä S1PCP-ryhmän yhdisteitä vuonna 1993 enää pystyttykään havaitsemaan Hurukselan eikä Hirvivuolteenkaan viljelypaikoilla. Keltissäkin pitoisuudet olivat pieniä.

Viljeltyjen simpukoiden PCB-pitoisuuksissa ei sen sijaan kehitys ole ollut yhtä myönteistä. Pitoisuudet ovat koko jokialueella, etenkin Hurukselan ja Hirvivuolteen asemilla pysytelleet selvästi kohonneina. Pitoisuudet ovat niin korkeita, että ne ilmentävät melkoisella varmuudella jatkuvaa PCB:n tihkumista Kymijokeen ilmeisesti jostain Keltin ja Hurukselan välillä. Seurantaa tulisi jatkaa ja mikäli oleellista vähenemistä PCB-pitoisuuksissa ei tapahdu, tulisi pyrkiä tarkemmilla tutkimuksilla selvittämään mahdolliset PCB:n lähteet ja myös niiden poistamismahdollisuudet.

### 4.4 Vuoksen vesistöalue

Vuoksen vesistöalueella on seurannan pääpaino kohdistunut kemiallisen metsäteollisuuden monipuolisesti ja pitkään kuormittamalle Etelä-Saimaalle ja vesistön laskujokeen Vuokseen (varhaisempi historia kts. Seppovaara 1984). Etelä-Saimaalla Tiuruniemen kohdalla sijainneeseen viljelypaikkaan ovat vaikuttaneet UPM-Kymmene Oy:n

Lappeenrannan tehtaiden (Kaukas) ja UPM-Kymmene Oy:n Joutseno Pulpin (Joutseno) jätevedet.

Lappeenrannan valkaistua sellua ja puupitoista paperia valmistavien Kaukaan tehtaiden jätevedet käsitellään mekaanisen puhdistuksen jälkeen biologisesti aktiivilietelaitoksessa ja osittain myös kemiallisesti. Joutsenossa valkaistua sellua valmistavan Joutseno-Pulpin jätevedet käsitellään mekaanisen vaiheen jälkeen samoin biologisesti aktiivilietelaitoksessa.

Tiuruniemen havaintopaikalla Etelä-Saimaalla sellun valkaisusta lähinnä peräisin olevien S2PCP-ryhmän kloorifenolien pitoisuudet olivat viljellyissä simpukoissa korkeimmillaan vuosina 1990 ja 1991. Sen jälkeen näiden yhdisteiden pitoisuudet ovat selvästi laskeneet niin, että vuonna 1993 kokonaispitoisuus oli jo määritysherkkyuden alarajalla. Samansuuntainen kehitys on ollut havaittavissa myös S1PCP-ryhmän kloorifenolien pitoisuuksissa. PCB-pitoisuudet viljellyissä simpukoissa ovat sensijaan pysytelleet samalla, joskaan ei kovin korkealla tasolla koko seurantajakson ajan.

Vuoksen tilanteeseen ovat vaikuttaneet Saimaalta tulevan taustapitoisuuden ohella erityisesti ENSO GROUP:n valkaistua sellua, paperia ja kartonkia valmistavat tehtaat Imatralla. Sellutehtaan jätevedet käsitellään nykyisin biologisesti aktiivilaitoksessa ja paperi- ja kartonkitehtaiden jätevedet kemiallisesti. Jätevesikuormitus onkin vähentynyt tuntuvasti varsinkin vuoden 1992 jälkeen.

Vuoksessa näkyvät teollisuuden toimenpiteiden vaikutukset samansuuntaisina kuin Etelä-Saimaalla Tiuruniemessäkin. S2PCP-ryhmän kloorifenolien pitoisuudet viljellyissä simpukoissa ovat varsinkin vuoden 1991 jälkeen alentuneet selvästi. Vuoksessa on samoin havaittu S1PCP-ryhmän kloorifenolien vähentyminen. PCB-pitoisuudet ovat, samoin kuin Etelä-Saimaalla, sen sijaan pysytelleet selvästi kohonneella pitoisuustasolla.

Vuoksen vesistöalueella on lisäksi seurattu Varkauden alapuolisella Haukivedellä (Siitinselkä) ja lähellä Savonlinnaa olevalla Haapavedellä ENSO GROUP Varkauden tehtaiden sellu-, paperi- ja kartonkituotannon jätevesien leviämistä ja mahdollisia vaikutuksia. Tehtaiden jätevedet käsitellään mekaanisesti ja sen jälkeen biologisesti ilmastetussa lammikossa.

Haukivedellä eivät S2PCP-pitoisuudet seurantajakson alussakaan olleet kovin korkeita. Selvä pitoisuustason lasku tapahtui vuonna 1992, jolloin liikuttiin jo S2PCP-ryhmän sisältämien yhdisteiden mittaustarkkuuden alarajoilla. S1PCP-yhdisteiden pitoisuuksissa on ollut havaittavissa myös selvä laskeva trendi. Sen sijaan PCB-pitoisuudet ovat pysytelleet lähes muuttumattomina.

Haapavedellä valkaisusta peräisin olevia kloorifenoleja on koko seurantajakson ajan määritetty simpukoista vain suhteellisen pieniä pitoisuuksia ja vuonna 1992 ei S2PCP-ryhmän kloorifenoleja enää löydetty lainkaan. Myös S1PCP-ryhmän yhdisteiden pitoisuudet ovat olleet viljellyissä simpukoissa vuoden 1988 arvoa lukuunottamatta hyvin pieniä. Samoin PCB-yhdisteitä on esiintynyt vain pieninä pitoisuuksina. Vuoden 1993 elokuussa viljelykorit olivat kadonneet, joten tältä vuodelta ei ole tuloksia käytettävissä.

Pohjoisempana Vuoksen vesistöalueella on Kallavedellä Kuopion Itkonniemen kohdalla seurattu Metsä-Serlan Savon Sellu Oy:n puolisellu- ja kartonkitehtaan jätevesien leviämistä ja mahdollisia vaikutuksia. Tehtaiden jätevedet käsitellään nykyisin mekaanisen puhdistuksen lisäksi biologisesti aktiivilietelaitoksessa. Jätevesikuormitus onkin ollut laskeva.

Kallavedellä tilanne muistuttaa koko maan tilannetta. Valkaisusta peräisin olevien kloorifenolien jäämät ovat pienentyneet niin, ettei vuosina 1992 ja 1993 enää simpukanäytteistä löydetty kuin hyvin pieniä pitoisuuksia. Myös S1PCP-ryhmän yhdisteiden määrät viljelyissä simpukoissa ovat merkittävästi pienentyneet. Sen sijaan PCB-pitoisuudet ovat Kallavedelläkin hieman kohonneet tarkkailujakson viimeisinä vuosina, joskin pitoisuustaso ei ole ollut kovin korkea.

Vuoksen vesistöalueen Pielisen reitillä on seurattu ENSO GROUP Uimaharjussa sijaitsevan valkaistua sulfaattisellua valmistavan Enocell Oy:n jätevesien leviämistä ja mahdollisia vaikutuksia Pielisjoessa Marjosaaren kohdalla. Tehtaan jätevesien käsittely on nykyisin varsin tehokasta. Mekaanisen puhdistuksen jälkeen aktiivilietelaitoksessa biologisesti käsitellyt jätevedet johdetaan vesistöön vielä lammikon kautta.

Pielisjoessa S2PCP-ryhmän kloorifenolien pitoisuudet viljelyissä simpukoissa ovat olleet suhteellisen pieniä vuotta 1991 lukuunottamatta. S1PCP-ryhmän kloorifenolien samoin kuin tetrakloorifenolin pitoisuudet ovat alentuneet vuoden 1988 korkeahkoista arvoista. PCB-yhdisteiden esiintymisessä ei näytä tapahtuneen muutoksia seurantajaksoilla. Pitoisuudet ovat kuitenkin hieman korkeampia kuin Haapavedellä ja Kallavedellä.

## 4.5 Äänekosken reitti

Simpukkaviljelymenetelmän ensimmäiset kokeet tehtiin Äänekosken teollisuuden alapuolisella vesireitillä jo vuonna 1984, jolloin kyseinen vesistö oli vielä voimakkaasti kemiallisen metsäteollisuuden jätevesien likaamaa. Koska osassa niistä kokeista, joita silloin tehtiin, käytetty menettely oli täysin identtinen myöhemmin seurantamenetelmäksi valitun käytännön kanssa, on jo vuoden 1984 tuloksia eräiltä viljelyasemilta voitu ottaa mukaan tulosten tarkasteluun.

Keskeisiä seurannan havaintopaikkoja ovat Äänekosken reitillä olleet Kuusaankoski ja Torronselkä (Vuonteensalmi) sekä Päijänteellä Kärkistensalmi. Kuusaankoskelle on matkaa jätevesien purkupaikasta noin 20 km ja Torronselälle noin 37 km. Päijänteen Kärkistensalmi sijaitsee jo noin 60 km Äänekosken tehtailta. Näiden lisäksi on teollisuuden yläpuolisessa vesistössä viljelypaikkana käytetty Matilanvirtaa Keiteleen eteläosassa.

Vesireittiä kuormittavat Äänekoskella sijaisevat Metsä-Serla Oy:n ja Metsä-Sellu Oy:n tehtaat, jotka tuottavat valkaistun sellun ja mekaanisen massan ohella paperia ja kartonkia. Lisäksi vesireitille laskee jätevetensä Metsä-Serlan Kankaan paperitehdas Jyväskylässä. Tämän puuvapaata paperia tuottavan tehtaan jätevedet käsitellään nykyään mekaanisesti ja kemiallisesti.

Vuonna 1984 teollisuuden jätevesiä käsiteltiin Äänekoskella pääosin vain mekaanisesti, mistä syystä tehtaiden orgaanisen aineen vesistökuormitus oli vielä korkeahko.

Aktiivilietelaitos valmistui keväällä 1985, joten vuoden 1985 elokuussa toteutettu simpukoiden viljely tapahtui jo oleellisesti keventyneen kuormituksen aikana.

Vuonna 1984 S2PCP-ryhmän yhdisteitä löydettiin viljellyistä simpukoista ennätyksellisen korkeita pitoisuuksia aina Päijänteen Kärkistensalmea myöten. Pitoisuudet laskivat välittömästi kesällä 1985, mutta pysyttelivät kuitenkin sen jälkeenkin koko 1980-luvun loppupuolen aina vuoteen 1992 asti edelleen korkeahkolla tasolla Kuusaankoskessa ja Torronselällä. Sen sijaan jätevedet laimenivat ja hajosivat kuitenkin jo Päijänteelle tullessa, mikä heijastui myös selvästi pienempinä S2PCP-pitoisuuksina Kärkisten havaintopaikalla.

Vuosina 1992 ja 1993 S2PCP-pitoisuudet viljellyissä simpukoissa ovat olleet koko vesistöreitillä Kuusaankoskelta aina Päijänteen Kärkisiin asti huomattavasti aiempaa alemmalla tasolla. Satunnaisesti kyseisiä yhdisteitä esiintyi 1980-luvulla myös Matilanvirran näytteissä.

Kloorifenoleista S1PCP-yhdisteitä on esiintynyt varsinkin 1980-luvun loppupuoliskolla kaikilla tämän alueen havaintopaikoilla jopa Matilanvirralla. Sen jälkeen S1PCP-pitoisuudet ovat pienentyneet niin, että vuosina 1992 ja 1993 niitä ei pystytty enää määrittämään Matilanvirralla, Torronselällä eikä Päijänteen Kärkistensalmessa.

PCB-yhdisteitä on sen sijaan määritetty Äänekosken teollisuuden alapuolisessa vesistöissä Kuusaankoskessa ja Torronselällä viljellyissä simpukoissa jatkuvasti koko seurannan ajan huomattavan korkeina pitoisuuksina. Pitoisuudet eivät ole kuluneiden kymmenen vuoden aikana oleellisesti pienentyneet. Asiaa on pyritty selvittämään monilla erillistutkimuksilla Äänekoskella (mm. Herve ym. 1988b). PCB-yhdisteiden vuotokohta onkin saatu mm. simpukkatutkimuksilla rajattua jo melko pienelle alueelle. Vuodon syytä ei sen sijaan ole saatu vielä kukaan poistettua.

## 4.6 Oulujärvi

Kajaanissa sijaitsevan UPM-Kymmene Oy:n mekaanista massaa ja puupitoista paperia valmistavan tehtaan jätevesien kulkeutumista ja mahdollisia vesistövaikutuksia on selvitetty yhdellä havaintopaikalla Oulujärven Paltaselällä. Tehtaan jätevedet käsitellään nykyisin biologisesti aktiivilietelaitoksessa, mistä johtuen orgaanisen aineen kuormitus on alentunut voimakkaasti.

Tehtaan tuotannon luonteesta johtuen ei S2PCP-ryhmän kloorifenoleja ole seurantajakson aikana löydetty kuin aivan pieninä pitoisuuksina. Sen sijaan S1PCP-ryhmän kloorifenoleja, erityisesti tetrakloorifenolia määritettiin viljellyistä simpukoista vuosina 1988 ja 1989 jopa huomattavan korkeita määriä. Yhdisteet voivat olla peräisin myös muualtakin kuin UPM-Kymmene Oy:n tehtailta. Vuodesta 1990 alkaen näidenkin yhdisteiden pitoisuudet ovat kuitenkin selvästi alentuneet eikä vuoden 1993 simpukanäytteissä enää havaittu näitä lähinnä puunsuojauksessa käytettyjä kloorifenoleja kuin hyvin pieninä pitoisuuksina.

PCB-yhdisteitä on Paltajärveltä esiintynyt koko seurantajakson ajan, mutta niiden pitoisuudet ovat olleet suhteellisen pieniä.



## 4.7 Kemijärvi

Kemijärvellä on seurattu ENSO GROUP Kemijärven Sellu Oy:n jätevesien leviämistä ja mahdollisia vaikutuksia kahden havaintopaikan avulla. Näistä toinen sijaitsee lähellä tehtaan jätevesien purkupaikkaa Termusniemen kohdalla, toinen kauempana Kemijärven luusuassa.

Kemijärven Sellu Oy:n pääasiassa valkaistua havupuusellua valmistavan tehtaan jätevedet käsitellään mekaanisen puhdistuksen jälkeen biologisesti kaksivaiheisessa ilmastetussa lammikossa.

Vesistössä valkaisuun kloorifenoleja esiintyi seurannan alkuvuosina 1988-89 suhteellisen korkeina pitoisuuksina. Korkeimmat S2PCP-pitoisuudet määritettiin luonnollisesti lähempänä tehtaiden jätevesien purkupaikkaa Termusniemen kohdalla. Kemijärven Luusuassa pitoisuudet olivat viljelyssä simpukoissa alentuneet jo noin viidenteen osaan Termusniemen arvoista. Vuodesta 1990 alkaen S2PCP-ryhmän yhdisteiden pitoisuudet ovat alentuneet merkittävästi.

Muiden ryhmään S1PCP kuuluvien kloorifenolien esiintyminen Kemijärvellä on muistuttanut jossain määrin valkaisuajamien esiintymistä. Seurannan alkuvuosina pitoisuudet olivat hieman kohonneita, mutta ovat sen jälkeen laskeneet niin Termusniemen kuin Luusuankin havaintopaikoilla huomattavasti. Tetrakloorifenolia ei enää vuonna 1993 pystytty määrittämään Luusuun havaintopaikalla.

PCB-yhdisteitä sen sijaan esiintyy edelleen koko järven alueella, Termusniemessä selvästi enemmän kuin Luusuassa. Pitoisuuksissa ei ole tapahtunut merkittäviä muutoksia suuntaan tai toiseen.

## 5 YHTEENVETO

### 5.1 Valkaisuun kloorifenolit

Orgaanisten klooriyhdisteiden seuranta simpukkaviljelymenetelmällä on ajoittunut nimenomaan sellaisille vuosille, jolloin sellu- ja paperiteollisuudessa toisaalta sellun valkaisuimenetelmät muuttuivat yhä enemmän vapaan kloorin käytöstä klooridioksidin käyttöön ja toisaalta siirryttiin kokonaan muihin kuin klooripohjaisiin valkaisuimenetelmiin. Samanaikaisesti sellu- ja paperiteollisuudessa siirryttiin suhteellisen lyhyessä ajassa tehokkaihin jäteveden biologisiin puhdistusmenetelmiin. Näillä toimilla oli huomattava merkitys myös orgaanisten klooriyhdisteiden kuormituksen pienemiseen, mikä luonnollisesti on heijastunut myös selluteollisuuden jätevesien purkuvesistöissä.

Orgaanisten klooriyhdisteiden vähenemistä on seurattu simpukoiden S2PCP-pitoisuuksien avulla. Seuraavassa taulukossa on esitetty sellutehtaiden vaikutusalueilla sijaitsevilta viljelypaikoilta lasketut S2PCP:n vuosikeskiarvot ajalle 1984-1993. Koska alueet ovat eri tavoin kuormitettuja ja pitoisuuserot tästä syystä suuria, on eräänä tunnuslukuna tarkasteltu myös havaintojen mediaaniarvoja.

Samaan taulukkoon on liitetty myös vertailun vuoksi tiedot metsäteollisuuden BOD<sub>7</sub>-kuormituksesta ja AOX:n kuormitustiedot ja ominaiskuormitustiedot niiltä vuosilta, kun

niistä on tietoa ollut olemassa (Metsäteollisuus 1995 ja 1996 ja Suomen ympäristökeskuksen Teollisuuden vesiensuojelurekisteri).

Vuosi	S2PCP, ng/g (rasva) keski- arvo	ng/g (rasva) mediaani	BOD <sub>7</sub> -kuor- mitus 1000 t/a	AOX t/a	AOX ominaiskuor- mitus, kg/ts
1984	6632	7070	222	-	-
1985	3060	3060	199	-	-
1986	2206	1923	154	-	4,6
1987	1856	1856	147	-	-
1988	1859	852	136	-	-
1989	1477	675	114	12 000	2,7
1990	1114	748	87	9 700	2,2
1991	826	733	71	7 200	1,7
1992	86	54	60	4 700	1,1
1993	108	56	40	2 700	0,62

Kloorinkäytön pienentäminen selvimmin vuodesta 1989 alkaen ja toisaalta happivalkaisun lisääntyminen sekä lisäksi aktiivilietelaitoksilla aikaansaatu orgaanisen kuormituksen voimakas väheneminen ovat laskeneet valkaisuista peräisin olevien orgaanisten klooriyhdisteiden pitoisuuksia hyvin nopeasti myös vesistöissä. Nyt mitatut pitoisuudet ovat 1-2 % seurannan alkuvaiheessa 1984-85 mitatuista arvoista. Huomattavin muutos on tapahtunut vuosina 1992-1993.

## 5.2 Muut kloorifenolit

Myös muiden kuin valkaisuista peräisin olevien klooriyhdisteiden (S1PCP-ryhmän yhdisteet ja erikseen TeCP) esiintymistä viljellyissä simpukoissa vuosina 1984-1993 on tarkasteltu vuosikeskiarvojen ja mediaaniarvojen avulla.

Vuosi	S1PCP ng/g (rasva)		TeCP ng/g (rasva)	
	keskiarvo	mediaani	keskiarvo	mediaani
1984	4056	4135	1812	2080
1985	2623	2419	1090	909
1986	864	405	342	172
1987	1008	1024	472	357
1988	1967	1128	1282	539
1989	1151	683	664	242
1990	622	341	323	68
1991	354	176	174	91
1992	226	147	126	28
1993	200	58	149	38



Myös S1PCP-ryhmän kloorifenolien samoin kuin tetrakloorifenolin pitoisuuksissa on tapahtunut huomattavaa vähenemistä. Pitoisuudet ovat Vanajaveden havaintopaikkaa lukuunottamatta laskeneet jo erittäin pieniksi.

### 5.3 PCB-yhdisteet

PCB-yhdisteiden esiintymiskehitystä on tarkasteltu laskemalla vuosikeskiarvot ja mediaanit ajanjaksolle 1984-93. Tulosten tarkastelussa on kuitenkin Kernaalanjärven ja Vanajaveden tulokset jätetty huomioon ottamatta niiden poikkeuksellisuuden vuoksi, jotta muilla vesistöalueilla mahdollisesti oleva kehityssuunta paremmin huomattaisiin.

Vuosi	PCB ng/g (rasva)	
	keskiarvo	mediaani
1984	2013	2013
1985	1486	1749
1986	1059	524
1987	1763	1757
1988	310	167
1989	659	386
1990	671	360
1991	463	343
1992	672	450
1993	764	553

PCB-yhdisteitä esiintyy viljellyissä simpukoissa edelleen suhteellisen korkeina pitoisuuksina. Määrät ovat kyllä selkeästi pienentyneet, kun niitä verrataan vuosien 1984-87 arvoihin. Tämän jälkeen kehitys on pysähtynyt ja pikemminkin on eräillä vesistöalueilla havaittu jopa lievää pitoisuuksien kasvua. Siistausmassan mahdollinen vaikutus PCB-pitoisuuksien lisääjänä tulisi selvittää. Myös hydrologisten tekijöiden vaikutukset tulee paremmin ottaa huomioon kiintoaineeseen voimakkaasti sitoutuvan PCB:n seurantatulosten käsittelyssä.

### Kirjallisuutta

- Anon. 1989. National Status & Trends Program for Marine Environmental Quality. Progress Report. A Summary of Data on Tissue Contamination from the First Three Years (1986-1988) of the Mussel Watch Project. National Oceanic and Atmospheric Administration. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 49, 1-22+appendices.
- Asplund, G. 1992. On the origin of organohalogenes found in the environment. Linköping Studies in Art and Science. 77, 50 p.
- Englund, V. 1996. Valve movements and their effect on bioaccumulation of 2,4,6-trichlorophenol and cadmium in the freshwater mussel (*Anodonta anatina* (L.)). Academic Dissertation. Department of Biosciences, Division of Animal Physiology. University of Helsinki. 36 s. ISBN 952-90-7423-9.

- Herve, S. 1991. Mussel incubation method for monitoring organochlorine compounds in freshwater recipients of pulp and paper industry. Department of Chemistry, University of Jyväskylä, Research Report No. 36, 1-145.
- Herve, S., Heinonen, P. & Paasivirta, J. 1996. Monitoring Trends in Chlorophenolics in Finnish pulp Mill Recipient Watercourses by Bioaccumulation in Incubated Mussels. In: Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents (Eds. Servos, M.R., Munkittrick, K.R., Carey, J.H. and van der Kraak, G.J.). Published by St. Lucie Press, Delray Beach, FL. ISBN 1-884015-71-9, 335-340.
- Herve, S., Heinonen, P., Paukku, R., Knuutila, M., Koistinen, J. & Paasivirta, J. 1988a. Mussel incubation method for monitoring organochlorine pollutants in watercourses. Four-year application in Finland. *Chemosphere*, Vol. 17, No. 10, 1945-1961.
- Herve, S., Heinonen, P., Koistinen, J. & Paasivirta, J. 1988b. Use of mussel incubation in tracing a PCB-leakage. *Kemia-Kemi*, 15, 1061.
- Kansanen, P., Hanski, A. & Pilke, A. 1991. PCB:n käyttäytyminen vesiekosysteemissä ja likaantuneen vesistön kunnostamismahdollisuudet. Ympäristöministeriö, ympäristönsuojeluosasto. *Selvitys* 100, 1-85. ISBN 951-47-4762-3.
- LaFleur, L.E., 1996. Sources of pulping and bleaching derived chemicals in effluents. In: Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents (Eds. Servos, M.R., Munkittrick, K.R., Carey, J.H. and van der Kraak, G.J.). Published by St. Lucie Press, Delray Beach, FL. ISBN 1-884015-71-9, 21-31.
- Louekari, K., Saarikoski, H. & Joki-Kokko, E., 1991. Kadmium ympäristössä. *Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja-sarja A* 70, 1-96. ISBN 951-47-4289-3, ISSN 0786-9592.
- Metsäteollisuus ry., 1995. Metsäteollisuuden vuosikirja 95. 66 s. ISSN 0780-4717.
- Metsäteollisuus ry., 1996. Ympäristönsuojelun vuosikirja. 139 s. ISSN 0789-9858.
- Paasivirta, J., 1991. Chemical Ecotoxicology. Lewis Publishers, Inc. 210 s. ISBN 0-87371-366-4.
- Paasivirta, J. & Paukku, R., 1989. Use of composited samples to optimize the monitoring of environmental toxins. *Chemosphere*, Vol. 19, Nos. 10/11, 1551-1562.
- Paasivirta, J., Heinonen, P., Herve, S., Knuutila, M. & Koistinen, J. 1987. Simpukat organoklooriyhdisteiden vesistöseurannassa (Kymijoen vesistöalueen tutkimukset kesällä 1986). *Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja* Nro 29, 1-39. ISBN 951-46-9658-1, ISSN 0783-3288.
- Paasivirta, J., Heinonen, P., Herve, S., Paukku, R. & Knuutila, M. 1986a. Simpukoiden käyttö organoklooriyhdisteiden vesistöseurannassa (Vuoden 1985 tulokset). *Vesihallituksen monistesarja* Nro 437, 1-42. ISBN 951-46-9621-2, ISSN 0358-7169
- Paasivirta, J., Koistinen, J., Herve, S. & Heinonen, P. 1988. Simpukat organoklooriyhdisteiden vesistöseurannassa (tutkimus v.1987). *Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja* Nro 77, 1-44. ISBN 951-47-0292-1, ISSN 0783-3288.
- Paasivirta, J., Mäntykoski, K., Paukku, R., Piilola, T., Vihonen, H., Särkkä, J. & Granberg, K., 1986b. PCB in the sediments of the Lake Jyväsjärvi. *Aqua Fennica* 16,1: 17-23.
- Paasivirta, J., Särkkä, J., Leskijärvi, T. & Roos, A., 1980. Transportation and enrichment of chlorinated phenolic compounds in different aquatic food chains. *Chemosphere*, Vol. 9, 441-456.
- Seppovaara, O. 1984. Vuoksi. Luonto ja ihminen vesistön muovaajina. *Suomalaisen Kirjallisuuden Seuran toimituksia* 406, 164 s. ISBN 951-717-370-9, ISSN 0355-1768.
- Seppovaara, O., 1988. Kymijoki, virran kohtaloita vuosisatojen saatossa. 472 s. Kouvolan Kirjapaino, Kuusankoski. ISBN 951-99960-2-8.
- Södergren, A., 1984. Transfer of PCB (pentachlorobiphenyl) in a simulated aquatic food chain. *Ecological Bulletin* 36: 31-34.
- Tana, J. & Lehtinen, K.-J., 1996. The aquatic environmental impact of pulping and bleaching operations-an overview. *The Finnish Environment* 17, 1-103. ISBN 952-11-0028-1, ISSN 1238-7312.

Vesi- ja ympäristöhallitus, 1993. Hydrologinen kuukausitiedote N:o 8/1993.

Vesi- ja ympäristöhallitus, 1994. Vesi- ja ympäristöhallinnon ympäristön seurannan ohjelma 1994-1996. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja Nro 545, 161-163. ISBN 951-47-8250-X, ISSN 0783-3288.

## LIITE 1: SIMPUKKAINKUBOINNIN TULOKSET 1988 (osittain 1984)-1993

Tulokset on ilmoitettu ng/g (rasva). 0 = tulos alle määrittäysrajan, - = ei analysoitu.

Havaintopaikka	S1PCP	TeCP	S2PCP	PCB
- Vanajavesi, Hämeenlinna				
1988	9 771	8 435	0	8 659
1989	10 098	8 638	0	4 501
1990	5 247	4 075	0	5 547
1991	1 760	1 531	1 003	6 523
1992	1 578	1 302	0	2 326
1993	2 312	2 018	38	15 623
- Kernaalanjärvi				
1988	1 177	541	614	39 243
1989	471	144	68	75 968
1990	65	49	0	59 877
1991	84	84	509	66 947
1992	240	22	0	32 067
1993	0	0	15	14 976
- Melasjärvi, Mänttä				
1988	2 973	991	1 766	330
1989	1 063	229	4 583	816
1990	1 022	222	1 429	799
1991	371	213	549	781
1992	158	18	32	1 088
1993	121	55	51	1 376
- Pyhäjärvi, Tampere				
1988	1 132	536	852	413
1989	122	42	157	972
1990	495	89	148	1 644
1991	161	102	645	952
1992	142	20	101	1 798
1993	90	47	63	2 298

## LIITE 1/2

Havaintopaikka	S1PCP	TeCP	S2PCP	PCB
- Kymijoki, Keltti				
1988	997	488	3 276	588
1989	342	226	675	886
1990	-	-	-	-
1991	53	53	716	438
1992	156	47	54	423
1993	58	53	145	562
- Kymijoki, Huruksela (Susikoski)				
1988	1 793	957	5 198	239
1989	501	332	1 074	1 005
1990	744	383	5 617	1 223
1991	167	146	733	617
1992	181	104	72	571
1993	0	0	29	1 077
- Kymijoki, Hirvivuolle				
1986	3 149	1 153	4 629	0
1987	-	-	-	-
1988	1 136	595	5 556	595
1989	374	242	1 231	1 074
1990	463	237	4 083	881
1991	226	154	673	826
1992	220	135	82	641
1993	0	0	28	1 054
- Saimaa, Tiuruniemi				
1988	737	468	622	107
1989	281	0	490	314
1990	341	40	1 007	360
1991	119	68	981	183
1992	20	20	415	450
1993	103	38	23	360

Havaintopaikka	S1PCP	TeCP	S2PCP	PCB
- Vuoksi				
1988	762	395	2 344	456
1989	980	200	3 004	424
1990	525	23	1 577	423
1991	170	79	1 518	344
1992	122	23	226	594
1993	104	42	61	553
- Haukivesi, Siitinselkä				
1988	1 004	423	618	80
1989	964	344	701	344
1990	439	140	748	274
1991	62	52	552	208
1992	98	45	59	319
1993	225	131	66	271
- Haapavesi				
1988	1 972	820	142	35
1989	34	24	108	118
1990	72	3	104	86
1991	88	88	283	76
1992	131	28	0	335
1993	-	-	-	-
- Kallavesi, Pieni Telkko (Itkonniemi)				
1988	5 608	4 384	658	33
1989	741	241	74	148
1990	92	12	569	111
1991	419	61	741	96
1992	195	52	25	336
1993	13	13	28	291

## LIITE 1/4

Havaintopaikka	S1PCP	TeCP	S2PCP	PCB
- Pielisjoki, Marjosaari				
1988	2 133	1 333	585	33
1989	730	404	122	348
1990	317	299	177	273
1991	984	261	1 557	342
1992	376	358	54	517
1993	440	302	125	189
- Keitele, Matilanvirta				
1984	2 465	900	0	0
1985	3 168	1 913	0	0
1986	405	296	0	546
1987	521	357	508	0
1988	577	305	108	14
1989	316	50	0	88
1990	68	68	418	172
1991	160	0	642	94
1992	14	0	31	255
1993	0	0	75	245
- Kuusaankoski, Laukaa				
1984	5 490	1 990	10 425	2 045
1985	2 281	447	3 618	2 710
1986	508	93	3 119	2 745
1987	1 478	725	1 774	1 769
1988	728	543	1 836	1 270
1989	497	267	3 596	2 360
1990	347	185	2 110	2 200
1991	488	74	1 621	1 624
1992	123	17	49	2 062
1993	55	55	502	2 128

Havaintopaikka	S1PCP	TeCP	S2PCP	PCB
- Torronselkä, Vuonteensalmi				
1984	5 030	2 170	2 400	1 980
1985	2 419	909	2 521	1 749
1986	0	0	727	2 028
1987	1 024	335	1 937	1 757
1988	655	302	2 821	943
1989	1 642	399	3 133	1 406
1990	958	121	871	2 211
1991	257	94	1 325	861
1992	57	8	30	1 240
1993	0	0	437	1 232
- Päijänne, Kärkinen				
1984	3 240	2 190	7 070	0
1985	-	-	-	-
1986	258	172	347	0
1987	-	-	-	-
1988	503	336	414	137
1989	1 386	203	420	215
1990	96	59	824	382
1991	943	108	812	381
1992	78	12	98	367
1993	0	0	30	340
- Paltajärvi				
1988	3 879	2 750	0	71
1989	1 008	745	13	261
1990	333	67	356	176
1991	295	124	95	133
1992	147	85	0	231
1993	75	38	42	237



## LIITE 1/6

Havaintopaikka	S1PCP	TeCP	S2PCP	PCB
- Kemijärvi, Termusniemi				
1988	1 124	538	6 408	197
1989	842	304	7 274	761
1990	73	18	264	108
1991	183	117	999	217
1992	254	91	251	281
1993	185	41	140	622
- Kemijärvi, Luusua				
1988	689	499	1 611	48
1989	636	246	1 333	318
1990	115	40	861	81
1991	98	72	381	163
1992	-	-	-	-
1993	22	0	123	150

Julkaisija  
Suomen ympäristökeskus

Julkaisun päivämäärä  
3.9.1996

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)  
Sirpa Herve ja Pertti Heinonen

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

Orgaanisten klooriyhdisteiden esiintyminen selluteollisuuden jätevesien purkuvesistöissä vuosina 1984-93

Julkaisun laji

Toimeksiantaja

Toimielimen asettamispvm

Julkaisun osat

Tiivistelmä

Julkaisussa on esitetty tulokset vuosina 1984-1993 selluteollisuuden jätevesien purkuvesistöissä toteutetuista simpukkasumputuksista. Lähinnä valkaisuista peräisin olevien kloorifenolien pitoisuudet ovat pienentyneet huomattavasti. Sen sijaan muiden, mm. puunsuojauksessa käytettyjen kloorifenolien pitoisuuksien aleneminen ei ole yhtä selvää. Ympäristön kannalta haitallisten PCB-yhdisteiden pitoisuuksissa on jopa tapahtunut eräillä alueilla selvää kasvua. Lisäselvitystä kaipaa mm. siistausmassan mahdollinen vaikutus näiden yhdisteiden pitoisuuksiin. PCB-yhdisteiden pitoisuuksiin vaikuttavat selvästi myös hydrologiset tekijät, mikä lisää tulosten hajontaa ja vaikeuttaa johtopäätösten tekoa vielä suhteellisen lyhyestä seurannasta.

Asiasanat (avainsanat)

orgaaniset klooriyhdisteet, kloorifenolit, PCB, seuranta, simpukat

Muut tiedot

Sarjan nimi ja numero

Suomen ympäristökeskuksen moniste 44

ISBN

ISSN

Kokonaissivumäärä

29

Kieli

suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

julkinen

Jakaja

Suomen ympäristökeskus/Asiakaspalvelu  
Puh (9) 4030 0100, Telefax (9) 4030 0190  
Keski-Suomen ympäristökeskus  
Puh (014) 697 251

Kustantaja

Suomen ympäristökeskus  
PL 140  
00251 HELSINKI







