



Aalto-yliopisto
Insinööritieteiden
korkeakoulu

Maiju Happonen

**Tekopohjavesilaitoksen raakaveden PFOA-kontaminaatoriskin
arviointi dynaamisen jokimallin avulla**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi
diplomi-insinöörin tutkintoa varten.

Espoossa 6.3.2015

Valvoja: Professori Harri Koivusalo

Ohjaaja: Tekniikan tohtori Olli Malve

Tekijä Maiju Happonen

Työn nimi Tekopohjavesilaitoksen raakaveden PFOA-kontaminaation riskin arviointi dynaamisen jokimallin avulla

Laitos Yhdyskunta- ja ympäristötekniikka

Professuuri Tekninen vesitalous**Professuurikoodi** Yhd-12

Työn valvoja Professori Harri Koivusalo

Työn ohjaaja Tekniikan tohtori Olli Malve

Päivämäärä 6.3.2015**Sivumäärä** 93+1**Kieli** Suomi

Tiivistelmä

Vedenlaatututkimuksessa on viime vuosina alettu kiinnittää huomiota mahdollisesti ympäristölle ja ihmisen terveydelle haitallisiin aineisiin (*emerging pollutants*), joihin lukeutuu lääkeaineita sekä teollisuuden, maatalouden ja kulutustuotteiden kemikaaleja. Nämä aineet esiintyvät ympäristössä usein hyvin pieninä pitoisuuksina, niiden haitallisuutta on vaikea mitata, ja turvallisen pitoisuuden raja-arvojen määrittäminen niille on haastavaa. Näitä yhdisteitä on havaittu kaikkialta ympäristöstä, juomavedestä, ruuasta ja ihmisistä.

Tässä työssä mallinnettiin perfluoro-oktaanihapon (PFOA) ja asesulfaamin kulkeutumista Kokemäenjoen alkuosaan ja sen yläpuolisiin vesistöihin rakennetulla SOBEK-jokimallilla. Mallinnusalueen loppupuolella Karhiniemessä sijaitsee Turun Seudun Veden raakavedenotamo, jolta Kokemäenjoesta pumpattu raakavesi johdetaan Virttaankankaan tekopohjavesilaitokselle. Työssä hyödynnettiin Suomen ympäristökeskuksen, Terveyden ja hyvinvoinnin laitoksen ja Valtion taloudellisen tutkimuskeskuksen yhteistyöprojekti CONPAT:ssa kehitettyä virtausmallia sekä vedenlaadun mittaustuloksia vuosilta 2012–2014. Työn päätavoitteina oli selvittää, (1) millä välillä PFOA:n pitoisuus todennäköisesti vaihtelee tekopohjavesilaitoksen raakavedessä nykykuormituksella, (2) voiko PFOA:n pitoisuus raakavedessä nousta haitalliselle tasolle, ja (3) mikä koealueen kunnallisten jätevedenpuhdistamojen vaikutus on PFOA-kuormaan. Lisäksi työssä tarkasteltiin (4) SOBEK-mallin toimivuutta koealueella.

PFOA:n pitoisuus raakavedessä vaihteli ajanjaksolla 1.1.2012–16.2.2014 mittaustulosten mukaan mallinnettuna välillä 0,36–0,92 ng/l ja mittaustulosten maksimiarvojen mukaan mallinnettuna välillä 1,17–3,12 ng/l. Maksimiarvot 0,92 ja 3,12 ng/l ovat vastaavasti 2,3 % ja 7,8 % juomaveden ohjeellisesta raja-arvosta 40 ng/l. Näillä pitoisuuksilla ruoka on ihmisen PFOA-altistuksen kannalta juomavettä huomattavasti merkittävämpi lähde. Jatkuvan PFOA-päästön kriittiseksi suuruudeksi määritettiin noin 1800 µg/s (156 g/d), jolla ohjeellinen raja-arvo ylittyi vuoden 2013 lokakuun alivirtaamajaksolla. SOBEK-malliin tuleva kokonaismediaanikuorma on noin 125 µg/s ja maksimikuorma 328 µg/s. Työn tulosten perusteella on epätodennäköistä, että raakaveden PFOA-pitoisuus nousisi haitalliselle tasolle.

Huolimatta siitä, että kunnallisia jätevedenpuhdistamoja pidetään usein merkittävimpänä PFOA:n lähteenä pintavesiin, aiheuttavat koealueen kunnalliset jätevedenpuhdistamot tämän työn tulosten mukaan keskimäärin vain 5–11 % vedenottopisteeseen saapuvasta PFOA-kuormasta. Mittaustulosten vaihteluväliin suhteutettu absoluuttinen keskivirhe oli eri näytteenottoaikoissa asesulfaamin mallinnustuloksille 15–24 % ja PFOA:n mallinnustuloksille 18–50 %. Virhe johtuu todennäköisesti lähinnä virtausmallin virheestä sekä reunaehtoina ja mallin arvioinnissa apuna käytettyjen pintavesimittausten huonosta edustavuudesta.

Avainsanat Vedenlaatu, mallinnus, SOBEK, haitalliset aineet, PFOA, tekopohjavesi



Author Maiju Happonen

Title of thesis Assessing PFOA contamination risk in artificial recharge of groundwater using a dynamic river model

Department Civil and Environmental Engineering

Professorship Water Resource Management

Code of professorship Yhd-12

Thesis supervisor Professor Harri Koivusalo

Thesis advisor Doctor of Science in Technology Olli Malve

Date March 6th, 2015

Number of pages 93+1

Language Finnish

Abstract

Water quality research has in recent years started to focus on emerging pollutants that are possibly harmful to the environment and human health. These compounds include prescription drugs and industrial, agricultural and consumer chemicals. Emerging pollutants are found in the environment usually in very small quantities, and it is difficult to assess their harmfulness and quantify threshold values for harmful concentrations. Emerging pollutants have been detected all over the environment, in drinking water, food and in humans.

In this study the transport of perfluorooctanoic acid (PFOA) and acesulfame was modelled using SOBEK river model that was parameterized to describe the beginning of the River Kokemäenjoki and the waterways preceding it. From Kokemäenjoki near the downstream end of the modelled area water is pumped and lead to an artificial groundwater recharge plant in Virttaankangas. This study utilized a flow model that was developed as part of the CONPAT-project, and water quality data from years 2012–2014. The goals of the study were to find out (1) the range of PFOA concentrations in raw recharge water with current PFOA loads, (2) can PFOA concentration in raw water exceeds a safe level and (3) what the effect of the communal waste water treatment plants (CWWTPs) of the study area is on the PFOA load. In addition (4) the functionality of SOBEK model in the study area was assessed.

PFOA concentration in raw water during the modelling period 1 Jan 2012–16 Feb 2014 was 0.36–0.92 ng/l when modelled according to the measured input of PFOA and 1.17–3.12 ng/l when modelled according to the maximum values of the measured PFOA input. The maximum modelled values were accordingly 2.3 % and 7.8 % of the guideline threshold value of 40 ng/l. With these concentrations food is considerably more significant source of PFOA to humans than drinking water. The critical value of a continuous PFOA load was 1800 µg/s (156 g/d). With this load PFOA concentration in raw water exceeded 40 ng/l during a dry season in October 2013. The total median load to SOBEK model is 125 µg/s and the maximum load is 328 µg/s. Based on the results of this study it is very unlikely that the level of PFOA in raw water would reach a harmful level.

Despite the fact that CWWTPs are often considered to be the most significant source of PFOA to surface waters, the results suggest that the CWWTPs in the study area could only produce in average 5–11 % of the total PFOA load in raw water. The mean absolute error that was divided by the range of measured concentrations was in different sites 15–24 % for the modelled acesulfame concentrations and 18–50 % for the modelled PFOA concentrations. The error is likely due to the uncertainties in the flow model and the measured surface water concentrations that were used as boundary conditions and in the evaluation of the model.

Keywords Water quality, modelling, SOBEK, emerging pollutants, PFOA, artificial groundwater

Alkusanat

Tämä työ tehtiin Aalto-yliopiston Insinööritieteiden korkeakoulun Yhdyskunta- ja ympäristötekniikan laitoksella Maa- ja vesitekniikan tuki ry:n rahoituksella. Työssä hyödynnettiin Suomen ympäristökeskuksen, Terveystieteiden ja hyvinvoinnin laitoksen sekä Valtion taloudellisen tutkimuskeskuksen yhteistyöprojekti CONPAT:ssa kehitettyä virtausmallia sekä vedenlaadun mittaustuloksia vuosilta 2012–2014. CONPAT-projektissa (Veden kontaminantit - likaantumisen syyt, terveysriskit ja riskien hallinta) tutkitaan haitallisten aineiden kulkeutumista jätevedenpuhdistamoilta pintavesiin ja lopulta juomaveteen käyttäen metodeina kemiallisia ja mikrobiologisia analyyseja sekä matemaattista mallinnusta. Hankkeessa myös arvioidaan juomaveden haitallisten aineiden ja mikrobien terveysvaikutuksia sekä niistä aiheutuvia taloudellisia kustannuksia.

Haluan kiittää valvojaani professori Harri Koivusaloa ja ohjaajaani tekniikan tohtori Olli Malvea neuvoista ja ohjauksesta työn aikana. Kiitos CONPAT-tutkimusryhmälle mielenkiintoisesta diplomityöaiheesta. Kiitokset Janne Juntuselle, Antti Taskiselle ja Janne Ropposelle avusta SOBEK-mallin kanssa. Kiitos myös Taina Nysténille, jonka ansiosta alun perin päädyin haitallisten aineiden pariin. Haluan kiittää lisäksi työn rahoittajaa Maa ja vesitekniikan tuki ry:tä sekä voimalaitosten ja jätevedenpuhdistamojen henkilökuntaa, joilta sain aineistoa työhöni. Lämpimät kiitokset myös ystäväilleni ja perheelleni tuesta ja kannustuksesta.

Espoo 6.3.2015

Maiju Happonen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	
Abstract	
Alkusanat	
Sisällysluettelo	5
Merkinnät	6
Lyhenteet.....	7
Kuvaluettelo	8
Taulukkuuettelo	11
1 Johdanto	13
2 Kirjallisuus	15
2.1 Perfluoro-oktaanihappo (PFOA)	15
2.1.1 Perfluorattujen alkyylihappojen käyttökohteet	15
2.1.2 Käyttäytyminen ympäristössä	16
2.1.3 Pitoisuudet ympäristössä ja kulkeutumisreitit.....	16
2.1.4 Ihmisen PFOA-altistus ja sen terveysvaikutukset.....	19
2.1.5 Rajoitukset ja PFOA:n raja-arvo juomavedessä	20
2.2 Asesulfaami	22
2.3 Vedenlaatumallinnus	23
3 Koealue ja aineisto	27
3.1 Koealue.....	27
3.2 Virtaamat	33
3.3 Vedenlaatutulokset	35
4 Menetelmät.....	38
4.1 SOBEK-jokimalli	38
4.2 SOBEK-jokimallin soveltaminen koealueella.....	42
4.3 Yksinkertainen massatsetarkastelu	46
4.4 Mallinnustulosten arviointikriteerit	46
5 Tulokset ja niiden tarkastelu	48
5.1 Virtausmallin arviointi	48
5.2 Yksinkertainen massatsetarkastelu	56
5.3 Vedenlaatumallin arviointi asesulfaamilla	58
5.4 Perfluoro-oktaanihapon mallinnus	63
5.4.1 Vedenlaatumallin arviointi PFOA:lla	63
5.4.2 PFOA, nykytilan mallinnus ja jätevedenpuhdistamoilta tuleva kuorma.....	66
5.4.3 PFOA, poikkeustilan mallinnus ja dispersion vaikutus	72
5.4.4 PFOA-massavirrat Suomessa ja PFOA-kuorman suhde väkilukuun.....	78
5.5 Epävarmuustekijät	80
6 Johtopäätökset.....	83
Lähteet.....	86
Liitteet	

Merkinnät

A	[m ²]	pinta-ala
A_f	[m ²]	se osa uoman poikkileikkausta, jonka läpi kulkee virtaama
AKV		absoluuttinen keskivirhe
C_k	[m ^{1/2} /s]	Chézyn kerroin
D	[m ² /s]	dispersiokerroin
E_θ		jakauman odotusarvo
M	[g]	massa
Q	[m ³ /s]	virtaama
R	[m]	hydraulinen säde
T_L	[g]	lähteistä (jätevedenpuhdistamot, mallinnusalueen reunat) tuleva massa
T^A	[g/s]	advectiosta aiheutuva kulkeutuminen
T^D	[g/s]	dispersiosta aiheutuva kulkeutuminen
c	[g/ m ³]	konsentraatio
f_i		mallinnettu arvo
g	[m/s ²]	putoamiskiihtyvyyys
h	[m]	vedenkorkeus
m	[g/s]	kuorma
n		havaintojen lukumäärä
n_k	[s/m ^{1/3}]	Manningin kerroin
q_{lat}	[m ² /s]	maalta tai sivujoista tuleva virtaama pituusyksikköä kohden
t	[s]	aika
v	[m/s]	virtausnopeus
w_f	[m]	uoman leveys vesirajassa
y_i		mitattu arvo
$\left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right)_K$	[g/s]	kulkeutumisen aiheuttama muutos massassa
$\left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right)_L$	[g/s]	lähteiden (jätevedenpuhdistamot, mallinnusalueen reunat) aiheuttama muutos massassa
$\left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right)_P$	[g/s]	fysikaalisten, kemiallisten tai biologisten prosessien aiheuttama muutos massassa
$\left.\frac{\delta c}{\delta x}\right _{x=x_0}$	[g/m ⁴]	konsentraatiogradientti kohdassa x_0
ΔM	[g]	massan muutos
Δt	[s]	aika-askeleen pituus
θ		mitattu arvo
θ_i		estimaattori (mallinnettu arvo)
ρ_{vesi}	[kg/m ³]	veden tiheys
τ_{tuuli}	[kg/(ms ²)]	tuulen vedenpintaan aiheuttama leikkausjäännitys

Lyhenteet

CONPAT	SYKE:n, THL:n ja VATT:n yhteistyöprojekti ”Veden kontaminantit - likaantumisen syyt, terveysriskit ja riskien hallinta”
EC ₅₀ -arvo	<i>Half maximal effective concentration</i>
Hertta	Ympäristöhallinnon ympäristötiedon hallintajärjestelmä
KETU	Turvallisuus- ja kemikaaliviraston kemikaalituoterekisteri
NJDEP	New Jersey Department of Environmental Protection
PFAA	Perfluorattu alkyylihappo
PFAS	Perfluorattu tai polyfluorattu alkyyliyhdiste
PFBA	Perfluorobutaanihappo
PFBS	Perfluorobutaanisulfonaatti
PFCA	Perfluorattu karboksyylihappo
PFDA	Perfluorodekaanihappo
PFHpA	Perfluoroheptaanihappo
PFHxA	Perfluoroheksaanihappo
PFHxS	Perfluoroheksaanisulfonaatti
PFNA	Perfluorononaanihappo
PFOA	Perfluoro-oktaanihappo
PFOS	Perfluoro-oktaanisulfonaatti
PFPeA	Perfluoropentaanihappo
PFSA	Perfluoroalkyylisulfonihappo
POP-yhdiste	Pysyvä orgaaninen yhdiste
PTFE	polytetrafluorietyleeni (DuPontin kauppanimi teflon)
SYKE	Suomen ympäristökeskus
THL	Terveysten- ja hyvinvoinnin laitos
Tukes	Turvallisuus- ja kemikaalivirasto
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VATT	Valtion taloudellinen tutkimuskeskus

Kuvaluettelo

Kuva 1. Ammonium-muotoisen PFOA:n kulkeutuminen tuulen mukana läheisestä tehtaasta ensin maahan ja sitten sadeveden mukana pohjaveteen ja kaivoon (Davis et al., 2007).....	17
Kuva 2. Perfluoro-oktaanihapon (PFOA) ja perfluoro-oktaanisulfonaatin (PFOS) pitoisuudet pintavedessä, pintaveden sedimentissä, puhdistetussa jätevedessä sekä jätevedenpuhdistamon lietteessä (Zareitalabad et al., 2013).	18
Kuva 3. Perfluoro-oktaanihapon (PFOA) pintavesipitoisuuksien jakautuminen eri maissa (Zareitalabad et al., 2013).	18
Kuva 4. USA:ssa ja UK:ssa mitattujen pituussuuntaisten dispersiokertoimien arvojen jakauma (Zeng & Huai, 2014). Vaaka-akselilla on esitetty se osuus mittauksista, joka ylitti tietyn dispersiokertoimen arvon.	25
Kuva 5. Mallinnetut PFOS-konsentraatiot Tokionlahden veden pintakerroksessa (Miyake et al., 2014).	26
Kuva 6. Koealueen sijainti ja Turun Seudun Veden tekopohjavesijärjestelmä (SYKE et al., 2012).	27
Kuva 7. Turun Seudun Veden tekopohjavesijärjestelmä (Turun Seudun Vesi, 2009).	28
Kuva 8. Nokianvirrasta Kolsin voimalaitokselle ulottuva mallinnusalue ja sille laskevat vesistöt (SYKE, 2014b).	29
Kuva 9. Vuoden minimi-, keski- ja maksimivirtaamat vuosien 1990–2011* keskiarvoina (SYKE, 2014a). Kohteet ovat järjestyksessä ylävirrasta alavirtaan.	29
Kuva 10. Kuukausittaiset virtaamakeskiarvot vuosilta 1990–2011* (SYKE, 2014a).	30
Kuva 11. Melon, Tyrvään ja Äetsän voimalaitosten tuntivirtaamat (m ³ /s) alivirtaaman aikaan syys- ja lokakuussa 2013.	31
Kuva 12. Vedenkorkeuksien ja virtaamien mittauspisteet sekä vedenottopiste (SYKE, 2014b).	34
Kuva 13. CONPAT-näytteenottopisteet Tammerkoskesta Kolsin voimalaitokselle. Siniset pisteet ovat pintavesinäytteenottopisteitä ja punaiset jätevedenpuhdistamoja. (Google, 2015).	36
Kuva 14. PFOA-kuormituksen (massa/aika) jakautuminen kunnallisten ja teollisten jätevedenpuhdistamojen kesken näytteenottokierrosten 1–7 mediaanien perusteella.	37
Kuva 15. Työssä hyödynnetyt työkalut ja aineisto sekä suoritettavat toimenpiteet.	38
Kuva 16. Näkymä SOBEEKin asetusvalikosta, jossa valitaan halutut moduulit ja niiden ajojärjestys.	39
Kuva 17. SOBEEK-mallin skematisaatio Nokianvirrasta Kolsin voimalaitokselle.	42
Kuva 18. Simuloitu virtaamatilanne ajon alussa Nokianvirrasta Kolsin voimalaitokselle sivusuunnasta katsottuna. Sinisen alueen ylin linja kuvaa vedenpinnan korkeutta, alin pohjan muotoja. Mustareunainen keltainen alue kuvaa paljasta joen penkkiä.	43

Kuva 19. SOBEK:n yksiulotteisen virtausmallin ja vedenlaatumallin laskentasolmut sekä niihin liittyvät toiminnot.....	44
Kuva 20. Jätevedenpuhdistamojen todellinen sijainti Nokianvirrassa (SYKE, 2014b).	44
Kuva 21. Nokianvirran skematisaatio. Kohteet oikealta vasemmalle: 1) SOBEKin alkupiste. 2) Poikkileikkaussolmu. 3) Teollisuuslaitos (virtaamasolmu ja kiintoainesolmu). 4) Kullaanvuoren puhdistamo (virtaamasolmu ja kiintoainesolmu). 5) Melon voimalaitos (pumppu, pato, poikkileikkaussolmut ja yhdyssolmut).....	44
Kuva 22. Näkymä SOBEK:n ainevalikosta.....	45
Kuva 23. Vedenkorkeuksien ja virtaamien mittauspisteet sekä vedenottopiste (SYKE, 2014b).....	48
Kuva 24. Mitatut ja mallinnetut vedenkorkeudet kolmessa järvessä (Kulovesi, Rautavesi ja Liekovesi) sekä eri kohdissa Kokemäenjokea ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014. Kohteet ovat järjestyksessä ylävirrasta alavirtaan.....	49
Kuva 25. Mitatut ja mallinnetut vedenkorkeudet eri kohdissa mallia: Kulovesi (a), Liekovesi (b), Tyrvää ylä (c), Tyrvää ala (d), Kiikka (e), Äetsä ylä (f), Äetsä ala (g) ja Syyränsuu (h). Kohteet ovat järjestyksessä ylävirrasta alavirtaan. Kiikan (e), Äetsän yläpuolen (f) ja Syyränsuun (h) mitatuissa vedenkorkeuksissa on virheitä.	51
Kuva 26. Äetsän (a) ja Kolsin (b) voimalaitosten mitatut ja mallinnetut virtaamat.....	53
Kuva 27. Mallinnettu ja mitattu tunnitainen virtaamajakauma Äetsän (a) ja Kolsin (b) voimalaitoksilla. Kuvissa on esitetty todennäköisyys, että tietty virtaama ylittyy ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014.	53
Kuva 28. Äetsän ja Kolsin voimalaitosten mitattujen ja mallinnettujen virtaamien minimi, keskiarvot ja maksimit ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014.....	54
Kuva 29. Koealueen jätevedenpuhdistamojen aiheuttama osuus vedenottopisteestä mitatusta pitoisuudesta mediaanien mukaan laskettuna.	56
Kuva 30. Asesulfaamin konsentraatio (ng/l) koealueen pintavesipisteissä kuudella näytteenottokierroksella K1 (a), K2 (b), K3 (c), K4 (d), K5 (e) ja K6 (f). MK kuvaa mallinnustulosta mittausten mukaisella kuormalla (reunaehdot 1), MED kuvaa mallinnustulosta mediaanikuormalla (reunaehdot 2), ja MITATTU kuvaa mittaustulosta. .	59
Kuva 31. Eri päästölähteiden aiheuttama mallinnettu asesulfaamipitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä (reunaehdot 1).....	60
Kuva 32. Asesulfaamin mallinnettu pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä mitatun kuorman (MK, reunaehdot 1) ja mediaanikuorman (MED, reunaehdot 2) mukaan sekä Tyrvään voimalaitoksen virtaama (m ³ /s).....	61
Kuva 33. Mallinnettu asesulfaamipitoisuus (ng/l) ajan funktiona neljässä koealueen pintavesipisteessä (reunaehdot 1).....	62
Kuva 34. PFOA:n mitattu ja mallinnettu konsentraatio (ng/l) koealueen pintavesipisteissä kuudella näytteenottokierroksella K1 (a), K2 (b), K3 (c), K4 (d), K5 (e) ja K6 (f). Huomaa poikkeava asteikko a-kuvassa.....	64

- Kuva 35. Mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) ajan funktiona neljässä koealueen pintavesipisteessä..... 65
- Kuva 36. Mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä, kun mallinnusalueen reunoista Nokianvirrasta ja Siuronkoskesta tuleva kuorma on syötetty muodossa konsentraatio tai massa per aika (reunaehdot 1 ja 2), sekä Tyrvään virtaama (m^3/s)..... 68
- Kuva 37. Mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) kolmessa koealueen pintavesipisteessä, kun kuorma on syötetty mallinnusalueen reunoihin Nokianvirtaan ja Siuronkoskeen muodossa massa/aika (reunaehdot 2). 68
- Kuva 38. Mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä, kun mallinnusalueen reunoihin Nokianvirtaan ja Siuronkoskeen sekä jätevedenpuhdistamoihin on syötetty mittaustulosten mukaan ajan suhteen muuttuva kuorma tai mittausten maksimiarvot vakiokuormana (reunaehdot 1 ja 3). 69
- Kuva 39. Eri päästölähteiden (mallinnusalueen reunoista tuleva kuorma ja jätevedenpuhdistamot) aiheuttama mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä (reunaehdot 1). 70
- Kuva 40. Jätevedenpuhdistamojen aiheuttama mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä (reunaehdot 1). 71
- Kuva 41. Vedenottopisteen mallinnetun PFOA-kuorman jakautuminen eri päästölähteiden välillä (reunaehdot 1). Punainen ja vaaleansininen alue muodostavat yhdessä Nokianvirrasta saapuvan kuorman. 71
- Kuva 42. Mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä, kun SOBEK-malliin on syötetty kriittinen jatkuva kuorma $1800 \mu\text{g/s}$ (156 g/d) mallin alkuun Nokianvirtaan (63 km päähän) tai lähelle vedenottopistettä Äetsään (7 km päähän). 73
- Kuva 43. Äetsässä tapahtuvan jatkuvan $1800 \mu\text{g/s}$ (156 g/d) päästön aiheuttama PFOA-pitoisuus vedenottopisteessä tulosten aika-askeleilla 24 h ja 1 h sekä eri dispersiokertoimilla. 75
- Kuva 44. Äetsässä tapahtuvan jatkuvan ja yhden vuorokauden (1.10.2013) kestävä $1800 \mu\text{g/s}$ (156 g/d) päästön aiheuttama PFOA-pitoisuus vedenottopisteessä eri dispersiokertoimilla (D). 76
- Kuva 45. Nokianvirrassa tapahtuvan jatkuvan ja yhden vuorokauden (1.10.2013) kestävä $1800 \mu\text{g/s}$ (156 g/d) päästön aiheuttama PFOA-pitoisuus vedenottopisteessä eri dispersiokertoimilla (D). 76
- Kuva 46. Päästö (g/d), joka aiheuttaa vedenottopisteessä PFOA-konsentraation 40 ng/l , kun päästö tapahtuu 1.10.2013 ja kestää yhden vuorokauden (D = dispersiokerroin). 78
- Kuva 47. PFOA-kuorma puhdistamon palvelemaan asukasmäärään suhteutettuna. Turun, Espoon ja Helsingin puhdistamojen kuormat on määrittänyt Perkola & Sainio (2013). 79

Taulukkoluetelo

Taulukko 1. Kokemäenjoen veden lämpötila, pH ja happipitoisuus 3 metrin syvyydessä Äetsässä vuonna 2013 (SYKE, 2014a).....	32
Taulukko 2. Tampereen, Nokian ja Sastamalan jätevedenpuhdistamojen palvelema väestö ja mitoitusvirtaama	33
Taulukko 3. Virtausmalliin syötetty (A) ja virtausmallin toimivuuden arvioinnissa käytetty (B) vedenkorkeus- ja virtaama-aineisto.....	33
Taulukko 4. PFOA:n konsentraatiot (ng/l) puhdistamoilta lähtevässä jätevedessä seitsemällä näytteenottokierroksella (K1-K7).....	35
Taulukko 5. PFOA:n konsentraatiot (ng/l) pintavedessä seitsemällä näytteenottokierroksella (K1-K7)	35
Taulukko 6. SOBEK-mallinnusalueen pintavesien näytteenottopäivämäärät näytteenottokierroksilla 1–7	36
Taulukko 7. Mallinnettujen vedenkorkeuksien (m) vastaavuus mittaustulosten kanssa ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014. Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.	49
Taulukko 8. Äetsän voimalaitoksen alapuolisen vedenkorkeuden (m) vastaavuus mittaustulosten kanssa vuodenajoittain eroteltuna ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014. Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.....	52
Taulukko 9. Äetsän voimalaitoksen virtaamien (m ³ /s) vastaavuus mittaustulosten kanssa vuodenajoittain eroteltuna ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014. Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.	54
Taulukko 10. Kolsin voimalaitoksen virtaamien (m ³ /s) vastaavuus mittaustulosten kanssa vuodenajoittain eroteltuna ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014. Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.	54
Taulukko 11. Virtausmallin vesitase ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014 (809 d).....	56
Taulukko 12. PFOA:n konsentraatiot sekä keskiarvoiset virtaamat näytteenottopäiviltä ja vuosilta 1990–2011.....	57
Taulukko 13. PFOA:n ja asesulfaamin keskiarvoiset massavirrat Nokianvirrassa ja vedenottopisteessä paikasta mitatun (k.a.) konsentraation sekä tunnettujen kuormien summan perusteella	57
Taulukko 14. Mitatuilla kuormilla mallinnettujen asesulfaamipitoisuuksien (ng/l) vastaavuus mittaustulosten kanssa koalueen pintavesipisteissä ajanjaksolla 1.1.2012–16.2.2014 (reunaehdot 1). Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.	58
Taulukko 15. Mediaanikuormilla mallinnettujen asesulfaamipitoisuuksien (ng/l) vastaavuus mittaustulosten kanssa koalueen pintavesipisteissä ajanjaksolla 1.1.2012–16.2.2014 (reunaehdot 2). Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.	58

Taulukko 16. Asesulfaamin ja PFOA:n mitatut konsentraatiot (ng/l) 1 m, 10 m ja 40 m syvyydessä Pyhäjärvässä näytteenottokierroksilla K1–K4 ja K8.....	62
Taulukko 17. Mallinnettujen PFOA-pitoisuuksien (ng/l) vastaavuus mittaustulosten kanssa koealueen pintavesipisteissä ajanjaksolla 1.1.2012–16.2.2014. Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.	63
Taulukko 18. Mallinnettujen ja mitattujen PFOA-pitoisuuksien suhteiden (mallinnettu arvo : mitattu arvo) keskiarvot, minimi ja maksimit kussakin pintavesipisteessä kuudella näytteenottokierroksella.....	66
Taulukko 19. Nokianvirran ja Siuronkosken konsentraatiot, näytteenottopäivien keskivirtaamat ja massavirrat.	67
Taulukko 20. Mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä reunaehdoilla 1, 2 ja 3 ajanjaksolla 1.1.2012–16.2.2014.	69
Taulukko 21. Puhdistamoilta tulevan PFOA-kuorman osuus vedenottopisteeseen saapuvasta kokonaiskuormasta mallinnustulosten mukaan ajanjaksolla 1.1.2012–16.2.2014 (reunaehdot 1 ja 3).....	72
Taulukko 22. Mallinnettujen PFOA-pitoisuuksien keski- ja ääriarvot eri dispersiokertoimilla ajanjaksolla 1.1.2012–16.2.2014 (reunaehdot 1).....	73
Taulukko 23. Malliajojen toisistaan poikkeavat asetukset	74

1 Johdanto

Vedenlaatututkimus on perinteisesti keskittynyt mikrobeihin, ravinteisiin, raskasmetalleihin sekä joihinkin kemikaaleihin kuten tuholaismyrkkyihin, joiden terveysvaikutuksista on ollut selvää näyttöä. Viime aikoina laboratoriotekniikan kehityksen ansiosta tutkimus on laajentunut myös muihin kemikaaleihin, joiden pitoisuudet ympäristössä ovat usein vain joitakin nano- tai mikrogrammoja litrassa. Näihin kemikaaleihin, joista englanninkielessä käytetään termiä *emerging pollutants (compounds/contaminants)*, kuuluu lääkeaineita sekä teollisuuden, maatalouden ja kulutustuotteiden kemikaaleja. Yhteistä näille aineille on usein pienten pitoisuuksien lisäksi se, että niiden haitallisuutta on vaikea mitata, ja että turvallisen pitoisuuden raja-arvojen määrittäminen niille on haastavaa. Ryhmä sisältää vasta kehitettyjä yhdisteitä sekä aineita, joita on käytetty jo pitkän aikaa, mutta niitä kyetään havaitsemaan ympäristöstä tai ne on kyetty osoittamaan haitalliseksi vasta nyt. Näitä yhdisteitä on havaittu mm. jätevedestä, pintavedestä, pohjavedestä, juomavedestä, lietteestä, kaatopaikan suotovedestä, ilmasta ja ilman hiukkasista, ruuasta, eläimistä ja ihmisistä. (Birkholz et al., 2014; Pal et al., 2014). Jotkin yhdisteet ovat hyvin pysyviä, ja niitä on havaittu jopa arktisilta alueilta, jotka ovat kaukana kaikista mahdollisista päästölähteistä (Butt et al., 2010; Lau et al., 2007). Kemikaalien laaja esiintyminen juomaveden lähteenä käytetyissä pinta- ja pohjavesissä ja jopa valmiissa juomavedessä on herättänyt huolta juomaveden turvallisuudesta.

Turussa ja sen lähikunnissa käytettiin juomaveden lähteenä vuosikymmeniä Turun halki kulkevaa Aurajokea. Aurajoen vedenlaatu on heikko, ja myös veden vähyys tuotti kiuvausina ongelmia. Turun Seudun Vesi Oy alkoi siksi vuonna 2007 rakentaa tekopohjavesilaitosta, jonka on tarkoitus täydentää Virttaankankaan harjumuodostuman luontaista pohjavesiesiintymää. Raakavesi otetaan Kokemäenjoesta Huittisten Karhiniemen raakavedenottamolta ja johdetaan ensin kahden kilometrin päässä sijaitsevalle esikäsittelylaitokselle, josta se johdetaan edelleen 30 kilometrin matka tekopohjavesilaitokselle. Tekopohjavesilaitos on ollut toiminnassa syksystä 2011 alkaen. (Pöyry, 2012; Turun Seudun Vesi, 2014b). Tekopohjavesihanke on herättänyt vastustusta osassa alueen asukkaista. Hanketta vastaan perustettiin esimerkiksi vuonna 2007 adressi, johon kerättiin noin 1700 allekirjoitusta (Adressit.com, 2014). Vastustajat pelkäävät tekopohjavesilaitoksen pilaavan harjun ja heikentävän luonnollisen pohjaveden laatua (YLE, 2010).

Kokemäenjoki oli 1960–80 -luvuilla yksi Suomen kuormitetuimmista vesistöistä, mutta sen tila on saatu paranemaan vuosien myötä, ja nyt sen vedenlaatu on Karhiniemen raakavedenottamalla ennen Loimijoen liittymistä Kokemäenjokeen kohtalaisen hyvä (Turun Seudun Vesi, 2014a). Vedenottamon yläjuoksulla on kuitenkin useita kunnallisia ja teollisuuden jätevedenpuhdistamoja, joiden kautta Kokemäenjokeen laskee jatkuvasti kemikaaleja. Alueella on tapahtunut myös vahinkopäästöjä: Esimerkiksi 3.5.2014 Vammalan jätevedenpuhdistamolle pääsi noin 6500 litraa kevyttä polttoöljyä Sastamalan Tyrväänkylän teollisuusalueelta öljypolttimen paluuputken rikkouduttua (Turun Sanomat, 2014a). Öljyn eteneminen puhdistamolta Kokemäenjokeen saatiin estettyä, mutta puhdistamon biologinen puhdistus heikkeni onnettomuuden seurauksena, ja sen palautuminen normaalitilaan kesti noin viikon. Saatuaan tiedon onnettomuudesta Turun Seudun Vesi keskeytti varotoimenpiteenä vedenoton Kokemäenjoesta. (Sastamalan kaupunki, 2014). Kuukausi myöhemmin Sastamalassa sattui toinenkin öljyvahinko, jolloin viemäriin pääsi 200–300 litraa öljyä (Tyrvään Sanomat, 2014).

Norilsk Nickelin Harjavallan tehtaalta pääsi 5–6.7.2014 Kokemäenjokeen 66 tonnia nikkeliä. Tehtaan ympäristöluvan mukainen päästöraja-arvo on nikkelille 1,5 kg/d. (Varsinais-Suomen ELY-keskus, 2014b). Jokeen pääsi samalla noin 1000 kg kobolttia,

sekä jonkin verran kuparia, lyijyä ja kadmiumia (YLE, 2014). Vajaa kuukausi myöhemmin tapahtui toinen päästö: Boliden Harjavalta Oy:n Porin kuparielektrolyysitehtaalta pääsi 30.7.–3.8.2014 sadeveden mukana Kokemäenjokeen noin 122 kg kuparia, mikä ei kuitenkaan ylittänyt laitoksen ympäristöluvan mukaista raja-arvoa (4 kg/d neljänneskeskiarvona kalenteripäivää kohti) (Varsinais-Suomen ELY-keskus, 2014a). Nämä teollisuuden päästöt tapahtuivat vedenottopisteestä alavirtaan, mutta ne ovat kiinnittäneet huomiota noin kymmenen kilometriä vedenottopisteen ylävirrassa sijaitsevaan Kemira Chemicals Oy:n tehtaaseen, jolle suunnitellaan siirrettävän Vaasassa toimintansa lopettavan tehtaan tuotantoa (Turun Sanomat, 2014b; Turun Sanomat, 2014c). Kyseistä tehdasta pidetään suurimpana uhkana Turun juomavedelle (Turun Sanomat, 2014b). Juntunen et al. (2014) ovat hiljattain tutkineet jokimallilla Kemiran tehtaan mahdollisten kemikaalipäästöjen vaikutusta tekopohjavesilaitoksen raakaveteen.

Vedenlaatua on perinteisesti tutkittu kemiallisten analyysien avulla, mutta ne ovat usein kalliita ja aikaa vieviä. Niiden tueksi on siksi otettu käyttöön vedenlaatumallinnus, jonka avulla voidaan kustannustehokkaasti määrittää haitallisten aineiden pitoisuuksia ja kulkeutumista vesistöissä niin tasaisessa kuormituksessa kuin äkillisten kemikaalipäästöjen tapauksessa. (Ani et al., 2009; Miyake et al., 2014).

Tässä työssä mallinnettiin SOBEK-jokimallilla perfluoro-oktaanihapon (PFOA) ja asesulfaamin kulkeutumista Nokianvirrasta, Siuronkoskesta ja matkan varrella olevilta jätevedenpuhdistamoilta Karhiniemen raakavedenottamolle. Työssä hyödynnettiin Suomen ympäristökeskuksen, Terveystieteiden ja hyvinvoinnin laitoksen ja Valtion taloudellisen tutkimuskeskuksen yhteistyöprojekti CONPAT:ssa kehitettyä virtausmallia sekä vedenlaadun mittaustuloksia vuosilta 2012–2014. CONPAT-projektissa koealueen pinta- ja jätevesistä määritettiin lääkeaineita, makeutusaineita sekä perfluorattuja alkyylilihappoja (PFAA), joita käytetään mm. pintakäsittelyaineina. Tähän työhön valittiin makeutusaine asesulfaami auttamaan vedenlaatumallin toimivuuden arvioinnissa, koska asesulfaami ei juuri hajoa (Buerge et al., 2009), ja sitä esiintyi luotettavan suurina pitoisuuksina jokaisessa koealueelta otetussa pintavesinäytteessä (39–1740 ng/l, mediaani 279 ng/l, määrittäysraja 25 ng/l). Lähempään tarkasteluun valittiin PFOA, koska se on perfluoro-oktaanisulfonaatin (PFOS) ohella projektissa tutkituista aineista haitallisin (Post et al., 2012), siitä oli saatavilla enemmän ja luotettavampia mittaustietoja mallinnuksen lähtö- ja vertailuarvoiksi kuin PFOS:sta, ja PFOA on erittäin pysyvä (Vaalgamaa et al., 2011), eikä juuri sitoudu kiintoaineeseen (Ahrens et al., 2011), joten se voidaan asesulfaamin tapaan mallintaa konservatiivisena hajoamattomana aineena.

Tässä työssä ei muutettu käytettyä virtausmallia, vaan ainoastaan arvioitiin sen toimivuutta. Virtausmallin jatkeeksi rakennettiin vedenlaatumalli aineiden kulkeutumisen mallintamisen mahdollistamiseksi. Työn tavoitteena oli vastata seuraaviin tutkimuskysymyksiin:

1. Kuinka hyvin koealueelle rakennettu SOBEK-jokimalli toimii konservatiivisten aineiden mallinnuksessa?
2. Millä välillä PFOA:n pitoisuus raakavedessä todennäköisesti vaihtelee nykykuormituksella?
3. Voiko PFOA:n pitoisuus raakavedessä nousta haitalliselle tasolle?
4. Mikä on koealueen kunnallisten jätevedenpuhdistamojen vaikutus PFOA:n pitoisuuteen raakavedessä?

2 Kirjallisuus

Tässä luvussa esitellään työssä mallinnetut yhdisteet perfluoro-oktaanihappo (PFOA) (luku 2.1) ja merkkiaineena käytetty asesulfaami (luku 2.2): niiden käyttökohteet, mallintamisen kannalta relevantti käyttäytyminen ympäristössä, ympäristöstä mitatut pitoisuudet ja niiden haitallisuus. PFOA:n yhteydessä käsitellään myös sen päästölähteitä ja kulkeutumisreittejä ympäristöön, vesi- ja ruokaperäisen altistuksen merkitystä, terveysvaikutuksia sekä PFOA:a koskevia rajoituksia ja ohjeellisia raja-arvoja juomavedessä. Luku 2.1 keskittyy työssä mallinnettavaan perfluoro-oktaanihappoon, mutta sivuaa myös muita perfluorattuja alkyylihappoja, etenkin perfluoro-oktaanisulfonaattia (PFOS). Luvussa 2.3 käsitellään vedenlaatumallinnuksen periaatteita ja esitetään PFOA:a ja PFOS:a käsitteleviä mallinnustutkimuksia.

2.1 Perfluoro-oktaanihappo (PFOA)

2.1.1 Perfluorattujen alkyylihappojen käyttökohteet

Perfluoratut alkyylihapot (PFAA) ovat ryhmä fluorattuja kemikaaleja, jotka koostuvat tyypillisesti 4–14 hiilen rungosta sekä funktionaalisesta ryhmästä, useimmiten karboksyyli-, sulfonaatti- tai fosfonaattiryhmästä. Perfluorattuja alkyylihappoja ei esiinny luonnossa luontaisesti, vaan ne ovat ihmisen valmistamia kemikaaleja, joita on käytetty teollisuudessa noin viimeiset 60 vuotta. Tunnetuimmat ja tutkituimmat PFAA-yhdisteet ovat perfluoro-oktaanisulfonaatti (PFOS, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3\text{H}$) ja perfluoro-oktaanihappo (PFOA, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$), joilla kummallakin on kahdeksan hiilen mittainen runko. Perfluorattujen alkyylihappojen hiilirungon kaikki vetyatomit ovat korvautuneet fluoriatomeilla muodostaen hiili-fluori-sidoksen, joka on yksi orgaanisen kemian vahvimista sidoksista. (Lau et al., 2007). PFAA:t ovat siksi hyvin inerttejä, ne kestävät korkeita lämpötiloja ja hylkivät rasvaa ja vettä, mikä tekee niistä ihanteellisia pinnoitusaineita (Kissa, 2001). Perfluorattuja alkyylihappoja käytetäänkin veden, öljyn ja tahrojen torjumiseen esimerkiksi vaatteissa, nahassa, huonekalujen verhoiluissa, matoissa ja ruokapakkauksissa. Muita tavallisia käyttökohteita ovat mm. lentokoneiden hydraulikkaneesteet, sammutusvaahdot, maalit, liimat, vahat, lakat, metallien pinnoitus ja valokuvateollisuus. (Renner, 2001).

Korkki (2006) on tutkinut PFAS-yhdisteiden (perfluorattu tai polyfluorattu alkyyliyhdiste) käyttöä Suomessa käymällä läpi Tukesin kemikaalituoterekisteriä (KETU) sekä lähettämällä kyselyn mm. yrityksille, pelastuslaitoksille ja muille PFAS-yhdisteiden mahdollisille käyttäjille sekä maahantuojille. Korkin (2006) mukaan PFOS:a ja muita perfluorattuja alkyyliyhdisteitä oli Suomessa tutkimuksen valmistuessa käytössä ainakin seuraavissa kohteissa: elektroniikkateollisuudessa (puolijohteet ja piirilevyt), metallien pintakäsittelyssä pääasiassa kromauksessa, mutta myös anodisoinnissa ja happopeittauksessa, lattiavahoissa, valokuvateollisuudessa, sammutusvaahdoissa, lentokoneiden hydraulikkaneesteissä sekä tekstiilien ja nahkatuotteiden pintakäsittelyssä. Korkin (2006) mukaan kohteita, joissa PFAS-yhdisteitä käytettiin Suomessa ennen, mutta käyttö on lopetettu, ovat paperin pintakäsittely, maalit, lakat, puhdistusaineet ja hyönteismyrkyt.

Korkin (2006) mukaan KETU-rekisteristä ei löytynyt PFOA:a sisältäviä tuotteita, mutta niitä saatettiin kuitenkin käyttää, sillä Suomessa valmistettiin polytetrafluorietyyleeniä (PTFE, DuPontin kauppanimi teflon), jonka valmistusprosessissa käytettiin PFOA:a. Korkki (2006) toteaa, että tiedon kerääminen PFAS-yhdisteistä oli hankalaa, sillä usein tuotteen tai kemikaalin kerrottiin vain sisältävän esimerkiksi ”fluorattuja hiilivetyjä” tai

”pinta-aktiivisia fluoriyhdisteitä” ja maininnan, ettei kyseessä ole PFOS. Varsinkin muiden PFAS-yhdisteiden kuin PFOS:n käyttöön liittyy siis edelleen huomattavaa epävarmuutta. Selvityksen perusteella PFOS:a käytettiin Suomessa vuonna 2006 enää muutamia prosentteja aiempiin vuosiin verrattuna.

2.1.2 Käyttäytyminen ympäristössä

Kemikaalit voivat poistua luonnonvesistä mikrobiologisen toiminnan seurauksena eli biohajoamalla, auringonsäteilyn hajottamana eli valohajoamalla tai varastoitumalla sedimenttiin (Lau et al., 2007). Liou et al. (2010) mukaan PFOA ei biohajoa. Vaalgamaa et al. (2011) ovat tutkineet PFOA:n valohajoamista. Heidän mukaansa PFOA ei absorboi auringonsäteilyä, joten luonnonoloissa PFOA ei voi hajota suoraan valon vaikutuksesta. Epäsuora valohajoaminen on periaatteessa mahdollista, sillä pintaveden muista aineista, kuten rauta(III)oksidista, nitraatista ja orgaanisesta aineesta voi muodostua valohajoamisen vaikutuksesta vapaita radikaaleja, jotka saattaisivat myötävaikuttaa PFOA:n hajoamiseen. Vaalgamaa et al. (2011) eivät kuitenkaan saaneet aikaan merenpinnan saavuttavaa auringonsäteilyä jäljittelevällä keinovalolla PFOA:lle 30 tai 76 päivässä havaitsemisrajan ylittävää hajoamista missään tutkimuksen näytteessä, mukaan lukien suodatetussa merivedessä. Epäsuoraakaan valohajoamista ei siis tapahdu havaittavasti luonnonoloissa. PFOA:n valohajoamisen vähimmäispuoliintumisajaksi veden pinnassa arvioitiin siksi analyysien rajoitusten perusteella 4,5 tai 256 vuotta. Meren sekoittumiskerrokselle valohajoamisen puoliintumisajaksi arvioitiin vähintään 5000 vuotta. Vedenpuhdistuksessa tyypillisesti käytetty 245 nm UVC-säteily poisti 144 tunnin aikana PFOA:sta 45 % suodatetussa merivedessä ja 24 % puhtaassa vedessä. Suurempi hajoamisaste luonnonvedessä viittaa siihen, että voimakkaassa säteilytyksessä PFOA:n epäsuora valohajoaminen on mahdollista.

Ahrens et al. (2011) ovat tutkineet PFOA:n ja PFOS:n sitoutumista sedimenttiin. Tutkimuksessa käytettiin kolmea orgaanisen aineen pitoisuudeltaan vaihtelevaa sedimenttiä, eri sedimentin pitoisuuksia näytteessä (1–100 g/l) sekä eri PFAA-pitoisuuksia. Kiintoaineen sisältämän orgaanisen aineen määrällä todettiin olevan merkitystä sitoutumisen kannalta: mutainen sedimentti satoi perfluorattuja alkyylihappoja hiekkaista enemmän. Matalimmalla kiintoainepitoisuudella 1 g/l sitoutuminen oli sekä PFOA:lle että PFOS:lle hyvin vähäistä, joten ne esiintyvät luonnonvesissä todennäköisesti liuenneessa muodossa. Tätä tukevat merivedestä mitatut arvot, joiden mukaan PFOA:sta 2,4 % ja PFOS:sta 32 % oli sitoutuneena näytteen kiintoainekseen (Ahrens et al., 2010). Becker et al. (2008) mukaan jätevedenpuhdistusprosessissa lietteeseen sitoutuu PFOA:sta noin kymmenesosa, PFOS:sta lähes puolet. Etenkin PFOA:sta suurin osa pääsee siis läpi jätevedenpuhdistamoilta.

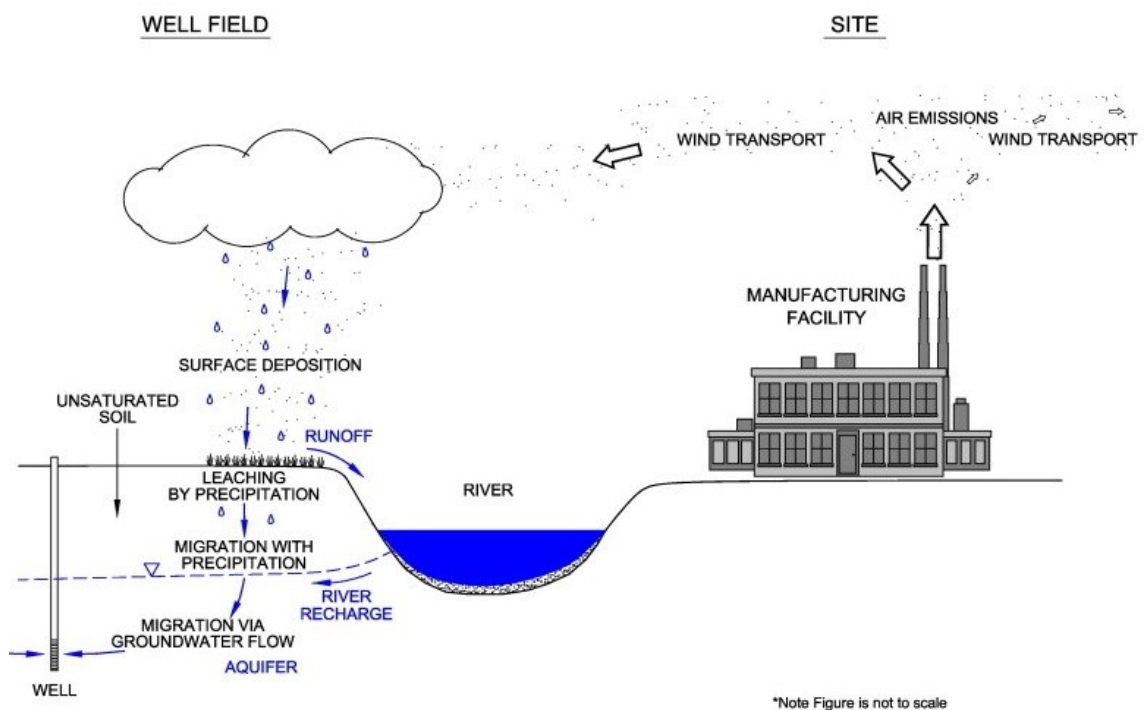
PFOA ei siis juurikaan poistu jätevedenpuhdistamoilla, se ei hajoa auringonvalon tai mikrobiologisen toiminnan tuloksena, eikä se kiinnity merkittävästi sedimenttiin. Näin se voi kulkeutua veden mukana huomattavia matkoja, ja sitä voidaan käsitellä mallinuksessa konservatiivisena aineena.

2.1.3 Pitoisuudet ympäristössä ja kulkeutumisreitit

PFOA:n lähteitä vesistöihin ovat ainakin kunnalliset ja teolliset jätevedenpuhdistamot, hulevedet, sammutusvaahdot (etenkin paloharjoitusalueilta), lietteen levitys sekä saastuneen teollisuusjätteen käyttö maanparannusaineena (Post et al., 2012). Jätevedenpuhdistamoja pidetään yhtenä tärkeimmistä tai tärkeimpänä PFOA:n lähteenä ympäristöön

(Becker et al., 2008; Perkola & Sainio, 2013; Yu et al., 2009). Koska PFOA on hyvin pysyvä yhdiste, sitä on tavattu jopa arktisilta alueilta, jotka ovat kaukana kaikista mahdollisista päästölähteistä. Merkittävimmät pitkän kantaman kulkeutumisreitit uskotaan olevan kulkeutuminen merivirtojen mukana sekä kulkeutuminen ilmakehässä. (Butt et al., 2010; Lau et al., 2007).

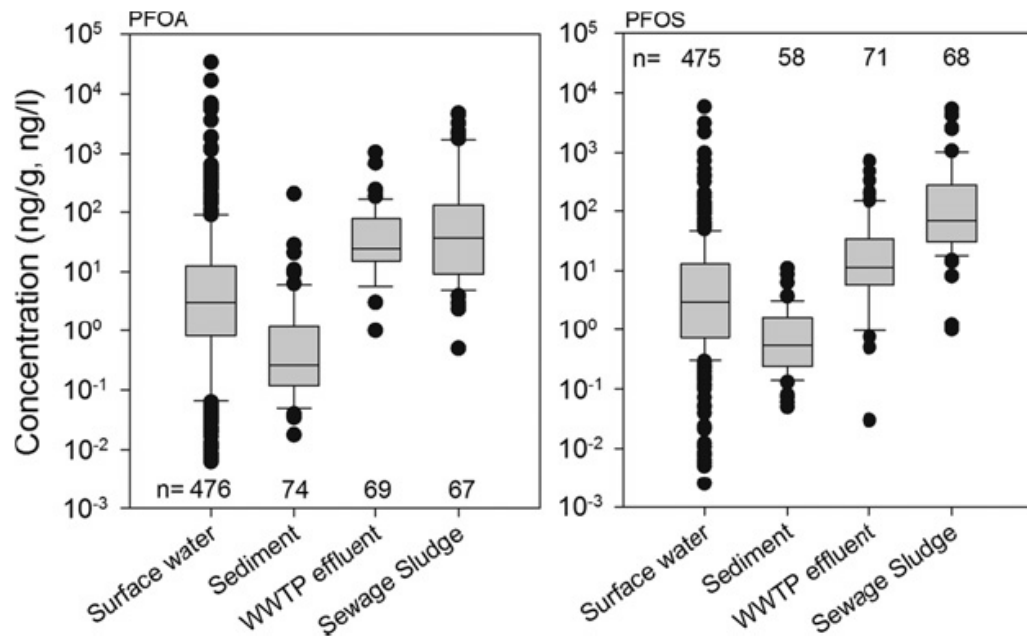
PFOA voi kulkeutua ilmassa, mutta todennäköisesti vain suhteellisen lyhyitä matkoja, sillä se ei ole haihtuva yhdiste. Esimerkiksi Davis et al. (2007) ovat raportoineet ammonium-muotoisen PFOA:n kulkeutumisen ilman mukana fluoropolymeeritehtaalta läheiseen juomaveden lähteenä käytettyyn pohjavesiesiintymään (kuva 1). PFOA:lla on kuitenkin haihtuvia esiasteita (*precursors compounds*), jotka voivat kulkeutua ilmakehässä hyvin pitkiä matkoja. Haihtuvia esiasteita ovat mm. fluorotelomeerialkoholit (FTOH) ja sulfonamidialkoholit, jotka ovat yleisimmin tarkastellut yhdisteet mallinnuksessa. Näitä yhdisteitä on havaittu arktisten alueiden ilmakehästä. Toisaalta myös niiden hajoamistuotteita eli perfluorattuja karboksyylihappoja (PFCA, esim. PFOA) sekä perfluoroalkyyli-sulfonihappoja (PFSA, esim. PFOS) on havaittu ilmakehän hiukkasista. Yleisesti PFOA:n ja muiden PFCA:n sekä PFSA:n esiasteita ovat mm. suoraan kulutustuotteissa käytetyt fluoratut polymeerit ja fluoratut fosfaattipinnoitteet, sekä kulutustuotteiden valmistuksessa käytetyt fluoratut alkoholit ja akrylaatit, joista PFOA:a voi muodostua myös esimerkiksi jätevedenpuhdistuksessa. (Butt et al., 2010).



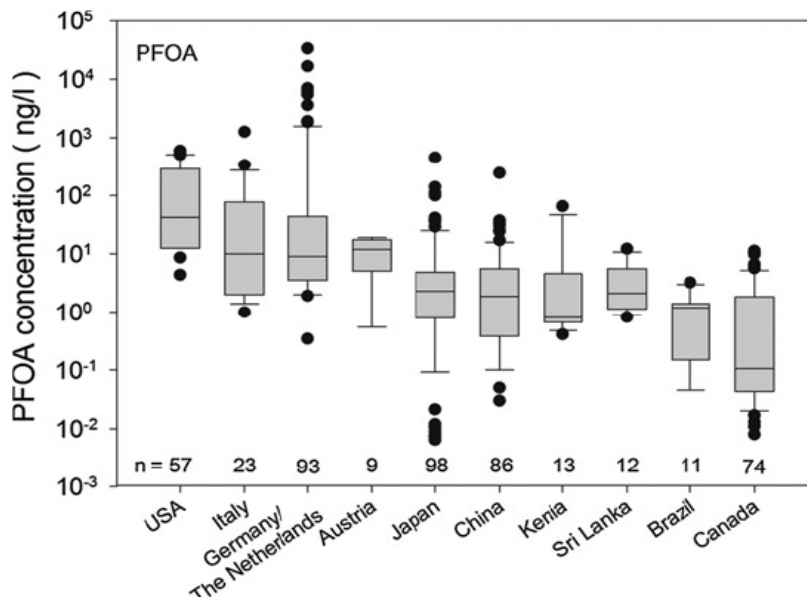
Kuva 1. Ammonium-muotoisen PFOA:n kulkeutuminen tuulen mukana läheisestä tehtaasta ensin maahan ja sitten sadeveden mukana pohjaveteen ja kaivoon (Davis et al., 2007).

Zareitalabad et al. (2013) ovat käsitelleet laajasti PFOA:n ja PFOS:n kirjallisuudessa raportoituja pitoisuuksia pintavedessä, pintavesistöjen sedimentissä, jätevedessä ja jätevesipuhdistamolietteessä. Nämä on esitetty kuvassa 2, ja kuvasta 3 nähdään PFOA:n pintavesipitoisuuksien jakautuminen eri maissa. Kaikista raportoiduista pintavesipitoisuuksista puolet asettui välille 0,8–13 ng/l, ja niiden mediaanikonsentraatio oli 3,1 ng/l (n = 476). PFOS:n mediaanikonsentraatio oli lähes sama, 3,2 ng/l. Perkola (2014) on Suomessa mitannut PFOA-pitoisuudeksi Väänteenoesta, Nummenjoesta, Vanjoesta ja

Vantaanjoesta vastaavasti 0,12; 0,08; 0,13 ja 1,51 ng/l, ja Porvoonjoesta 0,63 ja 0,67 ng/l. PFOS-pitoisuudet olivat vastaavasti 0,15; 0,28; 0,13; 8,95; 1,07 ja 2,88 ng/l. Nämä tulokset ovat PFOA:lle siis kansainvälisesti pieniä, kun taas PFOS:n mitattu pitoisuus etenkin Vantaanjoessa on jo verraten suuri. Ekotoksisuuden raja-arvoiksi on arvioitu PFOA:lle $2,9 \cdot 10^6$ ng/l ja PFOS:lle $5,1 \cdot 10^3$ ng/l (Giesy et al., 2010), ja vain muutama Zareitalabad et al. (2013) raportoimista PFOS-pitoisuuksista ylittää raja-arvon tasolle.



Kuva 2. Perfluoro-oktaanihapon (PFOA) ja perfluoro-oktaanisulfonaatin (PFOS) pitoisuudet pintavedessä, pintaveden sedimentissä, puhdistetussa jätevedessä sekä jätevedenpuhdistamon lietteessä (Zareitalabad et al., 2013).



Kuva 3. Perfluoro-oktaanihapon (PFOA) pintavesipitoisuuksien jakautuminen eri maissa (Zareitalabad et al., 2013).

Zareitalabad et al. (2013) mukaan jätevesien mediaanikonsentraatio oli pintavesien mediaanikonsentraatioon nähden noin 12-kertainen, eli 27 ng/l. Loos et al. (2013) puolestaan ovat mitanneet 90 eurooppalaisen jätevedenpuhdistamon jäteveden maksimi-, keski- ja mediaanipitoisuuksiksi PFOA:lle 15900 ng/l, 255 ng/l ja 12,9 ng/l ja PFOS:lle

2100 ng/l, 62,5 ng/l ja 12,2 ng/l. Euroopassa kaikista tutkituista PFAA-yhdisteistä PFOA:a esiintyi suurimmassa osassa näytteitä ja suurimpana mediaanipitoisuutena.

Perkola ja Sainio (2013) ovat vertailleet joitain PFAA-yhdisteiden päästölähteitä Suomessa. Kohteina oli kolme kunnallista jätevedenpuhdistamoa ja yksi teollisuuslaitos, joista kustakin otettiin kuusi näytettä, yksi metallinpinnoituslaitos, jolta otettiin 4 näytettä, sekä jätevedenpuhdistamon liete, hulevesi ja kaatopaikan suotovesi, joista kustakin otettiin kaksi näytettä. Tutkituista PFAA-yhdisteistä (PFOS, PFOA, PFDA ja PFHxA) näytteissä esiintyi eniten PFOS:a ja toiseksi eniten PFOA:a. PFOA:n pitoisuus oli suurin kaatopaikan suotovedessä (76 ja 270 ng/l), sitten teollisuuslaitoksen jätevedessä (8,7–100 ng/l), metallinpinnoituslaitoksen jätevedessä (27 ng/l), kunnallisten jätevedenpuhdistamojen jätevedessä (6,6–15 ng/l) ja pienin hulevedessä (3,5 ja 5,1 ng/l). Kunnallisten jätevedenpuhdistamojen jätevesien pitoisuudet Suomessa vastaavat hyvin euroopan mediaania 12,9 ng/l, kun taas maailmanlaajuiseen mediaanista 27 ng/l maksimipitoisuus on vain noin puolet. PFOA-pitoisuudet lietteessä olivat 0,65 ja 0,91 µg/g. PFOS-pitoisuus oli metallinpinnoituslaitoksen jätevedessä todella suuri, 1,4–18 mg/l, ja toisenkin teollisuuslaitoksen jätevedessä 320–1 300 ng/l. Vaikka PFAA-pitoisuudet olivat selvästi korkeimmat kaatopaikan suotovedessä ja teollisuusjätevesissä, on näiden lähteiden osuus kokonaiskuormituksesta pieni niiden pienten virtaamien vuoksi. Selvästi suurin PFOA-massavirta, 0,35–0,99 kg/a, tulikin kunnallisilta jätevedenpuhdistamoilta, kun taas esimerkiksi toisen teollisuuslaitoksen massavirta oli vain 0,010 kg/a. Hulevesistä aiheutuvia PFAA-massavirtoja ei voitu laskea, mutta Perkolan ja Sainion (2013) mukaan sekä teollisuuden että kaupunkialueiden pintavalunta saattaa myös olla merkittävä PFAA-lähde Suomessa.

PFOA:a on havaittu myös juomavedessä: Espanjan Kataloniassa PFOA:a havaittiin yli 0,85 ng/l pitoisuudessa 65 % testatuista 40 vedenpuhdistuslaitoksesta, ja keski-, mediaani- ja maksimipitoisuudet olivat vastaavasti 4,57 ng/l, 0,98 ng/l ja 57,4 ng/l. USA:n New Jerseyssa PFOA:n pitoisuus ylitti raportoimisrajan 4–5 ng/l 59 % testatuista 56 vedenpuhdistuslaitoksesta, ja suurimmat mitatut pitoisuudet ylittivät 100 ng/l. Toisessa tapauksessa USA:ssa PFOA:n pitoisuudet vaihtelivat kuudella vedenpuhdistuslaitoksella ei-havaitusta (alle 5 ng/l) arvoon 120 ng/l. Nämä kuusi puhdistamoa olivat saastuneet puhdistetusta jätevedestä, ja myös New Jerseyyn tapauksessa PFOA-saastumista epäiltiin jo valmiiksi, joten nämä tutkimukset eivät kerro mitään juomaveden tyypillisestä PFOA-pitoisuudesta. Juomaveden puhdistusmenetelmistä ainoastaan aktiivihiihliuodatus poistaa PFOA:a vedestä merkittävästi. (Post et al., 2012).

2.1.4 Ihmisen PFOA-altistus ja sen terveysvaikutukset

PFAA:t päätyvät ihmiseen juomaveden lisäksi ruuan, ruokapakkausten, kulutustuotteiden, sisä- ja ulkoilman sekä huonepölyn välityksellä (Lau et al., 2007). Pysyvät, biokerkyvät ja myrkylliset orgaaniset yhdisteet ovat useimmiten rasvaliukoisia, joten niille ei altistuta yleensä juomaveden vaan pääasiassa kalan, lihan ja maitotuotteiden välityksellä. PFOA on tästä poikkeus, sillä vesiliukoisena se voi kulkeutua juomaveteen, ja ihmisissä ja muissa eläimissä se kerääntyy rasvakudoksen sijasta seerumiin (Post et al., 2012). Post et al. (2012) mukaan useimmat PFOA:n ruokaperäistä altistusta arvioineet tutkimukset ovat kuitenkin todenneet ruuan olevan ensisijainen altistuksen lähde ihmiselle, mutta Post et al. (2012) pitävät arvioita epävarmoina, sillä PFOA:n pitoisuuksia on mitattu ruuasta vain vähän, ja kemialliset analyysit ruuasta ovat vielä haasteellisia ja epävarmoja. Esimerkiksi Espanjan Kataloniassa PFOS:n ja PFOA:n ruokaperäisen altistuksen osuuksien on arvioitu olevan peräti 97 % ja 98 % kokonaisaltistuksesta (Fàbrega

et al., 2014). Myös muiden tutkimusten perusteella ruoka on juomavettä merkittävämpi altistuksen lähde ihmiselle, etenkin juomaveden PFOA-pitoisuuden ollessa matala: juomaveden PFOA-pitoisuudella 1–2 ng/l juomaveden on arvioitu muodostavan alle 1 % kokonaisaltistuksesta (Cornelis et al., 2012), pitoisuudella 9 ng/l 55 % kokonaisaltistuksesta (Noorlander et al., 2011) ja pitoisuudella 9,66 ng/l 24 % kokonaispitoisuudesta (Thompson et al., 2011).

Post et al. (2012) mukaan melko matalatkin PFOA-pitoisuudet juomavedessä voivat jatkuvan altistuksen tuloksena nostaa veriseerumin pitoisuutta merkittävästi; seerumin ja juomaveden pitoisuuksien suhde on noin 100:1. Esimerkiksi jatkuva altistus juomavedelle, jonka PFOA-konsentraatio on 10, 40, 100 tai 400 ng/l, voivat aiheuttaa vastaavasti 25 %, 100 %, 250 % tai 1000 % nousun tavalliseen seerumin PFOA-pitoisuuteen 4 ng/ml nähden. PFOA siirtyy lapsiin äidinmaidon kautta, ja imeväisikäiset lapset ovatkin mahdollinen riskiryhmä silloin, kun väestö altistuu liian suurelle PFOA-pitoisuudelle. Ei ole kuitenkaan selvää, kuinka suuri veren PFOA-pitoisuus on ihmiselle haitallinen.

PFOA-altistuksella voi olla yhteys esimerkiksi kilpirauhasen sairauksiin (Melzer et al., 2010), munuais- ja kivessyöpään (Barry et al., 2013), veren kohonneeseen virtsahappopitoisuuteen (Steenland et al., 2010) sekä kohonneeseen kolesteroliin lapsissa ja nuorisssa (Frisbee et al., 2010). PFOA voi myös vaikuttaa sekä ihmisen että muiden nisäkkäiden sikiöiden kehitykseen (Lam et al., 2014). Kaikkia vaikutuksia ihmisiin ja muihin eliöihin ei vielä tunneta.

2.1.5 Rajoitukset ja PFOA:n raja-arvo juomavedessä

PFOS kuuluu maailmanlaajuisen vuonna 2001 solmitun Tukholman yleissopimuksen piiriin. Sopimus kieltää tai rajoittaa nykyisin 23 POP-yhdisteen (*Persistent Organic Pollutant*) tuotantoa, käyttöä ja päästöjä. PFOS lisättiin sopimukseen vuonna 2009. PFOS:a rajoittaa lisäksi YK:n alaisen Euroopan talouskomission kaukokulkeutuvien ilmansaasteiden rajoittamista koskevan sopimuksen POP-pöytäkirja, jonka uudistettu, PFOS:n sisältävä versio tuli voimaan vuonna 2012. Rajoitukset kieltävät PFOS:n käytön muuten paitsi niissä sovelluksissa, joihin ei ole vielä kehitetty korvaavia kemikaaleja. Tulee kuitenkin kestävästi vielä kauan, ennen kuin PFOS poistuu ympäristöstä, sillä monet sen entiset käyttökohteet ovat pitkäikäisiä, ja PFOS on PFOA:n tapaan erittäin pysyvä. (SYKE, 2013).

Toisin kuin PFOS:n, PFOA:n tuotantoa ja käyttöä ei ainakaan toistaiseksi rajoiteta kansainvälisillä sopimuksilla, mutta sen mahdollista rajoittamista käsitellään parhaillaan Euroopan kemikaalivirastossa (Euroopan kemikaalivirasto, 2013). Sen pitoisuuksia voidaan kuitenkin tarkkailla vapaaehtoisesti: Esimerkiksi USEPA (United States Environmental Protection Agency) on sisällyttänyt PFOA:n listaansa aineita, joiden esiintymistä juomavedessä ei säännöstellä, mutta joita voi esiintyä tai tiedetään esiintyvän vesilaitoksilla ja jotka voivat olla terveydelle haitallisia (USEPA, 2009a). Lisäksi vuonna 2012 USEPA määräsi 28 kemikaalia tarkkailuun kaikilla julkisilla vesilaitoksilla vuosina 2013–2015. Kemiallisten yhdisteiden joukossa on kuusi perfluorattua alkyylilihappoa: PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS, PFHpA ja PFBS. USEPA:n PFOA:lle määrittelemä pienin raportoitava arvo on 20 ng/l. Projektin tulosten perusteella on tarkoitus valita aineet, jotka otetaan tulevaisuudessa tarkempaan seurantaan. (USEPA, 2012).

Rajoitteiden puutteesta huolimatta myös teollisuuteen on kohdistunut paineita vähentää PFOA:n käyttöä: Yksi PFOA:n merkittävistä käyttökohteista on ollut PTFE, jota yhdys-

valtalainen kemikaaliyrittäjä DuPont myy kauppanimellä Teflon. Vuonna 2004 USEPA teki DuPontista kaksi valitusta kun selvisi, että se oli pitänyt salassa tietoa PFOA:n aiheuttamista merkittävistä terveys- ja ympäristöriskeistä vuosina 1981–2001. DuPont joutui maksamaan rikkomuksistaan 10,25 miljoonaa dollaria, mikä on suurin USEPA:n koskaan perimä sakko. (USEPA, 2014). Vuonna 2006 USEPA kutsui kahdeksan suurta fluoropolymeerien valmistajaa vapaaehtoiseen ohjelmaan, jolla oli kaksi tavoitetta: vähentää PFOA:n päästöjä, sen esiasteiden päästöjä ja PFOA:n pitoisuuksia lopputuotteissa 95 %:lla vuoteen 2010 mennessä sekä eliminoida näiden kemikaalien käyttö ja pitoisuudet lopputuotteissa vuoteen 2015 mennessä. Ohjelmaan sitoutuneiden yritysten joukossa oli myös DuPont, joka omien sanojensa mukaan ei enää valmista, osta tai käytä PFOA:a alkaen vuodesta 2014 (DuPont, 2014).

PFOA:n pitoisuudelle juomavedessä ei myöskään ole sitovia raja-arvoja, mutta joitain ohjeellisia arvoja on esitetty. Zushi et al. (2012) ovat listanneet seuraavat ohjeelliset raja-arvot:

- 40 ng/l (NJDEP, 2007)
- 300 ng/l (PFOA + PFOS) (German Drinking Water Commission, 2006)
- 300 ng/l (UK Drinking Water Inspectorate, 2009)
- 400 ng/l (USEPA, 2009b)

Erot arvoissa johtuvat tutkimuksissa käytetyistä eri koe-eläimistä ja määrittämisprosessissa tehdyistä oletuksista. Raja-arvo riippuu mm. ihmisen iästä ja painosta, oletetusta veden kulutuksesta, muista lähteistä kuten ruuasta ja huonepölystä tulevasta PFOA-altistuksesta ja siitä, miten suuri turvaväli haitalliseen arvoon on koettu tarpeelliseksi jättää. Koe-eläiminä oli tutkimuksissa käytetty rottia, hiiriä sekä eri apinalajeja. Koe-eläinlajit eivät usein vastaa toisiaan tai ihmistä tutkittaessa haitallisten aineiden käyttäytymistä: aineiden puoliintumisajat ja terveysvaikutukset voivat vaihdella lajien ja sukupuolten välillä hyvinkin paljon (Post et al., 2012). NJDEP:n (New Jersey Department of Environmental Protection) raja-arvon suuri poikkeavuus muista johtuu siitä, että se perustuu koe-eläinten PFOA:n seerumitasoihin nautitun annoksen sijaan.

Kaikki raja-arvot on määritetty vuosina 2006–2009, ja Post et al. (2012) toteavatkin, ettei kyseisiä raja-arvoja päätettäessä ole ollut saatavilla uusinta tietoa etenkin matalien PFOA-pitoisuuksien terveysvaikutuksista. On siis mahdollista, että ohjeelliset raja-arvot tulevat tiukentumaan uuden tutkimustiedon myötä.

On huomioitava myös, että vaikka yksittäisten aineiden pitoisuudet juomavedessä eivät nousisikaan haitalliselle tasolle, voivat useat samoin vaikuttavat aineet yhdessä silti olla haitallisia sekä ympäristölle että ihmisen terveydelle (Kortenkamp et al., 2009). Viime aikoina onkin alettu kiinnittää huomiota yksittäisten aineiden sijasta kaikkien jätevedessä olevien aineiden yhteisvaikutukseen (Whole Effluent Assessment, WEA) (Schultz et al., 2014). Vaikka PFOA:n pitoisuus ei ylittäisikään raja-arvoa, saattaa se siis muiden perfluorattujen tai jopa kemialliselta rakenteeltaan hyvin erilaisten yhdisteiden kanssa aiheuttaa ihmiselle haittaa. Tähän perustuu myös Saksan juomavesikomission päätös antaa PFOA:n ja PFOS:n konsentraatioille yhteinen raja-arvo, eli niiden yhteenlaskettu konsentraatio juomavedessä ei saa ylittää 300 ng/l.

Koska on kyseenalaista, ovatko raja-arvot nykytiedon valossa riittävän tiukkoja, valittiin tässä työssä tarkasteltavaksi niistä pienin eli NJDEP:n määrittämä 40 ng/l. On huomioitava, että tämän työn tarkastelualue päättyy tekopohjavesilaitokselle tulevaan raakave-

teen, jolle raja-arvo voisi ehkä olla valmista juomavettä suurempi: vaikka PFOA:a ei juuri poistuisi raakaveden suodattuessa harjun läpi, tulee raakavesi kuitenkin todennäköisesti laimenemaan sen sekoittuessa harjussa jo olevaan luontaiseen pohjaveteen, jolloin PFOA-pitoisuus laskee. Täten jos jo raakavesi täyttää juomaveden nykyisistä ohjeellisista raja-arvoista tiukimman, valmis juomavesi tuskin aiheuttaa terveyshaittoja ainakaan pelkän PFOA-pitoisuuden vuoksi. Kuten mainittu, aineiden yhteisvaikutuksista ei kuitenkaan ole varmuutta.

2.2 Asesulfaami

Makeutusaineena käytettyä asesulfaamia on sen runsaan käytön ja pysyvyyden vuoksi ehdotettu merkkiaineeksi, jonka läsnäolo pinta- ja pohjavedessä indikoi ihmisperäistä jätevesikontaminaatiota (Buerge et al., 2009; Harwood, 2014; Scheurer et al., 2009; Tran et al., 2014). Asesulfaamia poistuu vain vähän jätevedenpuhdistusprosessissa, se ei juurikaan biohajoa pintavesissä ja se on hydrofiilinen, joten se voi kulkeutua pohjavedeen maa-aineksenkin läpi (Buerge et al., 2009).

Ganin et al. (2014) mukaan asesulfaami ei hajoa hydrolyysin tai yksin biologisen toiminnan seurauksena, mutta biohajoamista saattaa tapahtua yhteisvaikutuksena valohajoamisen kanssa. Tähän päädyttiin sen perusteella, että asesulfaamin valohajoaminen oli minimaalista höyryautoklaavilla 121 °C:ssa steriloidussa vedessä, mutta käsittelemättömässä jokivedessä paljon nopeampaa: asesulfaamin puoliintumisajaksi saatiin Haihejoen pintakerrokselle kesäaikaan 9 d. Tämä tulos saatiin kuitenkin voimakkaimman auringonsäteilyn aikaan Kiinassa sijaitsevalle joelle, joka on paljon lähempänä päiväntasaajaa kuin Suomi. Perkola (2014) puolestaan sai asesulfaamille huomattavasti pidemmän puoliintumisajan, noin 12 kuukautta, kun näytteitä säteilytettiin auringonsäteilyä jäljittelevällä keinovalolla, vaikka näytteet olivat samoin puhdistamatonta ja steriloimatonta pintavettä. Kummankin tutkimuksen arvot pätevät vain veden pintakerrokselle, joka altistuu voimakkaimmalle säteilylle, joten todellinen valohajoaminen on paljon hitaampaa. Perkolan (2014) mukaan asesulfaamia on kuitenkin mahdollista hajottaa vedenpuhdistuksessa käytetyllä voimakkaalla UVC-säteilyllä, joka ei luonnossa saavuta maanpintaa: asesulfaamin puoliintumisajaksi saatiin 254 nm UVC-säteilytyksellä 1,2 minuuttia.

Perkolan (2014) tulosten mukaan asesulfaamin pitoisuus vaihteli Suomessa kolmessa järvässä välillä 150–780 ng/l ja kahdessatoista joessa välillä 28–9600 ng/l. Pitoisuudet vaihtelivat huomattavasti joesta riippuen: esimerkiksi Kokemäenjoessa pitoisuus vaihteli välillä 180–490 ng/l, Kymijoenjoessa 89–150 ng/l, Vantaanjoessa 490–7800 ng/l ja Porvoonjoessa 810–9600 ng/l. Mainituista joista oli otettu kustakin 6–7 näytettä vuosina 2011–2012. Sang et al. (2014) ovat määrittäneet asesulfaamin EC₅₀-arvoksi 72190 mg/l ja sen valohajoamistuotteen EC₅₀-arvoksi 125,5 mg/l. EC₅₀-arvolla (*half maximal effective concentration*) tarkoitetaan tässä tapauksessa konsentraatiota, jolla aine inhiboi 50 % tutkittavista *Vibrio fischeri*-bakteereista. Euroopan komissio on määrittänyt aineen olevan merieliöille haitallinen, kun EC₅₀-arvo on pienempi kuin 100 mg/l, joten asesulfaamia tai sen valohajoamistuotetta ei tällä luokituksella määritetä haitalliseksi. Perkolan (2014) mittaama suurin asesulfaamipitoisuus on vain 0,001 mg/l << 72 190 mg/l, joten varsinkin näillä pitoisuuksilla on hyvin epätodennäköistä, että asesulfaamista itsestään olisi haittaa Suomen ympäristössä. Kuten mainittu, asesulfaamia mitataankin vedestä usein siksi, että sen pitoisuus kertoo veden saastumisen asteesta. Esimerkiksi Perkolan (2014) mukaan Vaantaanjoessa ja Porvoonjoessa, joista mitattiin korkeimmat asesulfaamipitoisuudet, oli myös korkeimmat PFAA-pitoisuudet.

2.3 Vedenlaatumallinnus

Vedenlaatua on perinteisesti tutkittu kemiallisten analyysien avulla, mutta ne ovat usein kalliita ja aikaa vieviä. Niiden tueksi on siksi otettu käyttöön vedenlaatumallinnus, jonka avulla voidaan kustannustehokkaasti määrittää haitallisten aineiden pitoisuuksia ja kulkeutumista vesistöissä niin tasaisessa kuormituksessa kuin äkillisten kemikaalipäästöjen tapauksessa. (Ani et al., 2009; Miyake et al., 2014).

Ennen vedenlaadun mallinnusta on tiedettävä uoman virtausolosuhteet. Vedenlaatumallin taustalla vaikuttaa aina virtausmalli, joka laskee virtaaman, virtausnopeuden ja vedenkorkeuden. Vesi virtaa avouomassa painovoiman vaikutuksesta. Virtaukseen vaikuttavat uoman poikkileikkausmuodot, pohjan kaltevuus, nesteen viskositeetti, vapaa vedinpinta sekä virtausvastus. Virtausvastukseen vaikuttavat uoman materiaali ja kasvillisuus, uoman mutkat, esteet kuten kivet ja puut, poikkileikkauksen epäsäännöllisyys, sekä virtauksen kiihtyminen ja hidastuminen. Virtausvastusta voidaan kuvata esimerkiksi Manningin tai Chézyn karkeuskertoimilla. Virtaus voidaan luokitella neljän kriteerin mukaan: ajallisen vaihtelun, paikallisen vaihtelun, nestepartikkelien liikeradan tai suhteellisen virtausnopeuden mukaan. Ajan suhteen muuttumaton virtaus on stationääristä, ajan suhteen muuttuva epästationääristä virtausta. Jos uoman poikkileikkaus ja vedennpinnankorkeus säilyvät muuttumattomina uoman pituudella, virtaus on tasaista, muutoin epätasaista/muuttuvaa virtausta. Laminaarisessa virtauksessa nestekerrokset eivät leikkaa toisiaan, turbulenttisessa eli pyörteisessä virtauksessa nestekerrokset sekoittuvat keskenään. Verkasvirtauksessa veden virtausnopeus on pienempi kuin uomassa etenevän pinta-aallon nopeus, kiitovirtauksessa taas suurempi. Luonnonuomissa virtaus on usein epästationääristä, asteittain muuttuvaa, turbulentiasta verkasvirtausta. Kiitovirtausta esiintyy esimerkiksi koskissa, joissa uoman kaltevuus on tavallista jyrkempiä. (Malve, 1992).

Vedenlaatumalli kuvaa aineiden kulkeutumista ja sekoittumista ja sisältää yleensä fyysikaalisia, kemiallisia ja biologisia vedenlaatuprosesseja (Deltares, 2013a). Mallinnetta-vaan aineeseen vaikuttavat tekijät voidaan kuvata seuraavasti:

Muutos aineen massassa = advektio + dispersio + lähteet + vedenlaatu prosessit

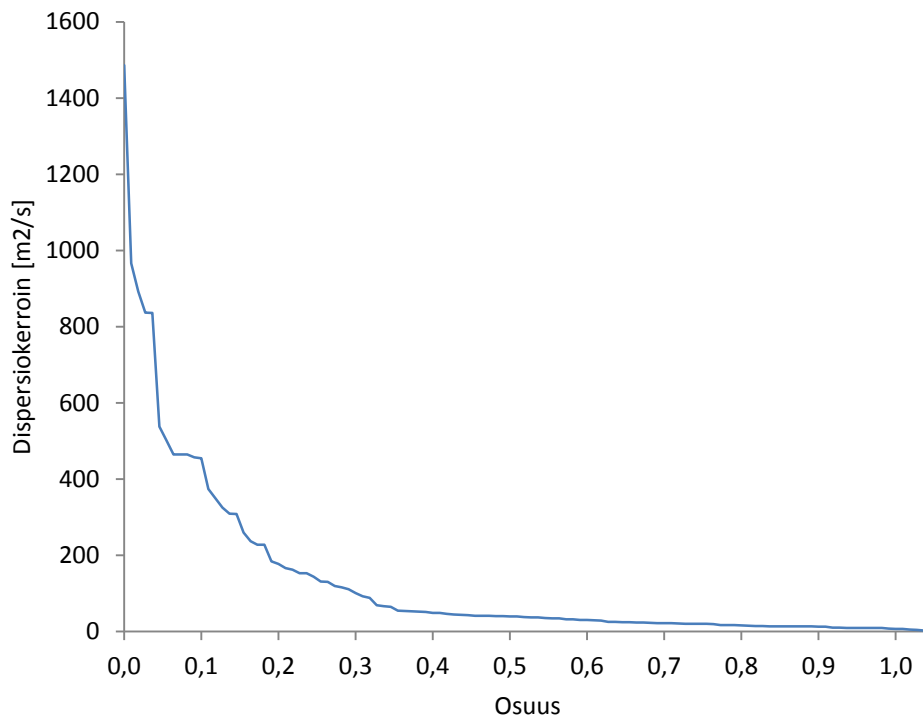
Advektiolla tarkoitetaan aineen kulkeutumista virtaavan veden mukana. Dispersio on diffuusion ja veden virtausnopeuden vaihteluista aiheutuvan sekoittumisen yhteisvaikutus. Diffuusiolla tarkoitetaan molekyylien pyrkimystä liikkua korkeasta konsentraatiosta alhaiseen. Lähteellä tarkoitetaan esimerkiksi jätevedenpuhdistamoja tai mallinnusalueen reunaan. Vedenlaatu prosesseihin lukeutuu mm. sedimentaatio, irtoaminen sedimentistä, biohajoaminen ja valohajoaminen.

Päästön joutuessa jokeen se alkaa kulkeutua virtauksen mukana (advektio) ja samalla sekoittua dispersion vaikutuksesta kolmessa ulottuvuudessa eli vertikaali-, poikittais- ja pituussuunnassa. Ensin päästö sekoittuu uoman poikkileikkaukseen eli vertikaali- ja poikittaissuunnassa. Vertikaalisuuntainen sekoittuminen tapahtuu yleensä niin nopeasti, ettei sillä ole käytännön kannalta merkitystä. Päästön sekoituttua poikkileikkaukseen pituussuuntaisesta (virtauksen suuntaisesta) dispersiosta tulee tärkein sekoittumisprosessi. Pituussuuntainen dispersio vaikuttaa lähinnä äkilliseen, lyhytaikaiseen päästöön levittämällä ainepilveä pituussuunnassa laimentaen näin pitoisuutta. Jatkuvaan päästöön pituussuuntaisella dispersiolla ei juuri ole vaikutusta. (Malve, 1992).

Mallinnuksessa käytettävä aineisto jaetaan yleensä kahteen osaan: ensimmäistä osaa käytetään, kun malli rakennetaan ja yritetään saada toimimaan toivotulla tavalla eli mallin kalibroinnissa, ja toista osaa kun tarkastellaan, toimiiko malli toivotulla tavalla muisakin kuin kalibroitilanteissa eli mallin validoinnissa (Ani et al., 2009). Mallit voivat laskea virtausta ja aineen kulkeutumista yksi-, kaksi- tai kolmiulotteisesti. Mallinnettaessa jokia käytetään harvoin kolmiulotteista mallia, sillä se on kolmesta vaihtoehdosta monimutkaisin ja sen kalibrointi ja validointi vaatii paljon tietoja, joita ei välttämättä ole saatavilla. Lisäksi kuten yllä todettiin, vertikaalisella sekoittumisella ei sen nopeuden vuoksi yleensä ole käytännön kannalta merkitystä. Jokimallinnuksessa käytetäänkin useimmiten yksi- tai kaksiulotteista mallia. Näitä verrattaessa kaksiulotteinen malli laskee aineen sekoittumisen todenmukaisemmin etenkin pian päästön tapahtumisen jälkeen päästön sekoittuessa poikkileikkaukseen, mutta se vaatii taas enemmän lähtötietoja kuin yksinkertaistetumpi yksiulotteinen malli, esimerkiksi poikittaissuuntaisen dispersiokerroimen. Ani et al. (2009) esittävät, että tarkasteltaessa aineen pitoisuutta tarpeeksi kaukana päästön lähtöpisteestä (esimerkiksi noin 30 kertaa uoman leveys virtauksen ollessa turbulენტtista) pituussuuntainen dispersio on hallitseva sekoittumisprosessi, joten kaksiulotteinen malli ei tarjoa merkittävää etua yksiulotteiseen malliin verrattuna.

Vedenlaatumallin advektio-dispersioyhtälön kannalta on tärkeää, että dispersiokerroimet ja virtausnopeus on määritetty oikein (Ani et al., 2009). Dispersiokerroin on mahdollista määrittää merkkiainekokeilla, turbulenssimallilla, kalibroimalla tai laskentakaavoilla uoman ominaisuuksien perusteella (Ani et al., 2009; Deltares, 2013a; Zeng & Huai, 2014). Näistä konsentraatiomittauksiin perustuvat merkkiainekokeet antavat parhaita tuloksia (Ani et al., 2009; Malve, 1992). Merkkiainekokeessa tunnettu määrä merkkiainetta lasketaan jokeen, ja sen pitoisuus mitataan alajuoksun havaintopaikoilta useana eri ajankohtana otetuista vesinäytteistä. Koe toistetaan eri virtaamatilanteissa niin, että näyteenottotiheys riippuu virtaaman suuruudesta: ylivirtaamalla näytteitä otetaan tiheämmin, alivirtaamalla harvemmin. Tuloksena saadaan aineen konsentraation aikajakaumia, joiden perusteella voidaan määrittää dispersioiden määrä mallinnettavan uoman eri jaksoilla eri virtaamatilanteissa. (Ani et al., 2009). Kuvassa 4 on esitetty USA:ssa ja UK:ssa mitattujen pituussuuntaisten dispersiokerroimien arvojen jakauma (Zeng & Huai, 2014). Niiden vaihteluväli on 2–1486 m²/s, keskiarvo 131 m²/s ja mediaani 37 m²/s (n=116).

Mallin ratkaistessa dispersioyhtälöä numeerisesti syntyy usein numeerista epätarkkuutta eli numeerista dispersiota, jolloin ainepilvi leviää, vaikka dispersiokerroimen arvo olisi nolla (Malve, 1992). Tämä ei ole mallin toiminnan kannalta toivottavaa, ja se aiheuttaa mallinnustuloksiin epävarmuutta. Työssä käytetyn yksiulotteisen SOBEC-virtaus- ja vedenlaatumallin toimintaa ja matemaattisia perusteita esitellään tarkemmin luvussa 4.1.

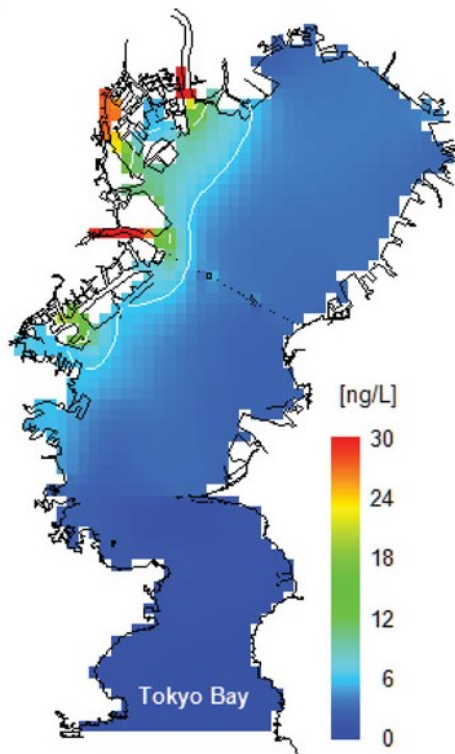


Kuva 4. USA:ssa ja UK:ssa mitattujen pituussuuntaisten dispersiokertoimien arvojen jakauma (Zeng & Huai, 2014). Vaaka-akselilla on esitetty se osuus mittauksista, joka ylitti tietyn dispersiokertoimen arvon.

Earnshaw et al. (2014) ovat mallintaneet PFOS:a ja PFOA:a Aire-joessa ja Calder-joessa UK:ssa lineaarisella jokimallilla. Mittausaineistoa pitoisuuksista oli vuosilta 2010 ja 2013 10–13 kohdasta kumpaakin jokea niin, että kumpanakin vuotena kustakin kohdasta jokea oli yksi mittaustulos. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, voidaanko yhdistämällä väestötiheys tai jätevedenpuhdistamojen palvelema väestömäärä yhden ihmisen tuottaman vakiokuorman kanssa saada malli toistamaan mittaustulokset. Tutkimuksessa malliin ei siis syötetty lähtöarvoiksi pintavedestä mitattuja pitoisuuksia vaan väestömäärän perusteella tehtyjä arvioita kuormasta. Yhden ihmisen tuottamaksi kuormaksi käytettiin PFOS:lle 27 $\mu\text{g}/\text{d}$ ja PFOA:lle 19,2 $\mu\text{g}/\text{d}$ (määrittänyt Pistocchi & Loos, 2009).

Mallinnustulokset olivat kaiken kaikkiaan mittaustuloksia korkeammat, mutta pitoisuuksien paikallinen vaihtelu saatiin suunnilleen toistettua (ks. luku 5.4.1 Vedenlaatumallin arviointi PFOA:lla). Virhe saattaa johtua paitsi malliin syötettyjen lähtötietojen virheellisyydestä, myös siitä että käytetty virtausmalli oli hyvin yksinkertaistettu: Earnshaw et al. (2014) käyttämässä virtausmallissa mallinnusalueen pituus oli Aire-joelle 100 km ja Calder-joelle 75 km ennen niiden yhtymistä, ja yhtymisen jälkeen vielä 50 km. Virtausnopeus (1 m/s) ja vedensyvyys (1 m) säädettiin vakioiksi, ainoastaan uoman leveys muuttui lineaarisesti kolmen mittauksen mukaan (2 m, 8 m ja 9 m). Virtaama (virtauspinta-alan ja virtausnopeuden tulo) määräytyi siis hyvin summittaisten arvojen perusteella. Vedenlaatumalli sitä vastoin oli suhteellisen monimutkainen ja sisälsi useita prosesseja, kuten PFOS:n sitoutumisen sedimenttiin ja vapautumisen siitä. Kiintoainekseen sitoutumisen pitäisi olla hyvin vähäistä PFOA:lle, mutta se mallinnettiin tutkimuksessa samoin kuin PFOS, sillä sen oli tarkoitus toimia vain vertailukohteenä PFOS:lle.

Miyake et al. (2014) ovat mallintaneet PFOS:a 3D-mallilla Tokionlahdessa kolmessa eri vesikerroksessa sekä sedimentissä. Näytteet kerättiin jokaisesta vesikerroksesta 9.–10.2.2004 kymmenestä eri sijainnista. Malli toisti mittaustulokset melko hyvin. Lisäksi sekä mittaus- että mallinnustuloksissa todettiin laskeva trendi Tokionlahden luoteisosasta etelään päin (kuva 5). Tämä johtuu siitä, että lahden luoteisosaan laskee useita jokia, joiden PFOS-kuorma vaihteli välillä 26–287 g/d. Jokien tuoma kokonaiskuorma oli 598 g/d. Tutkimusten tuloksia tarkastellaan tarkemmin luvussa 5.4.1.

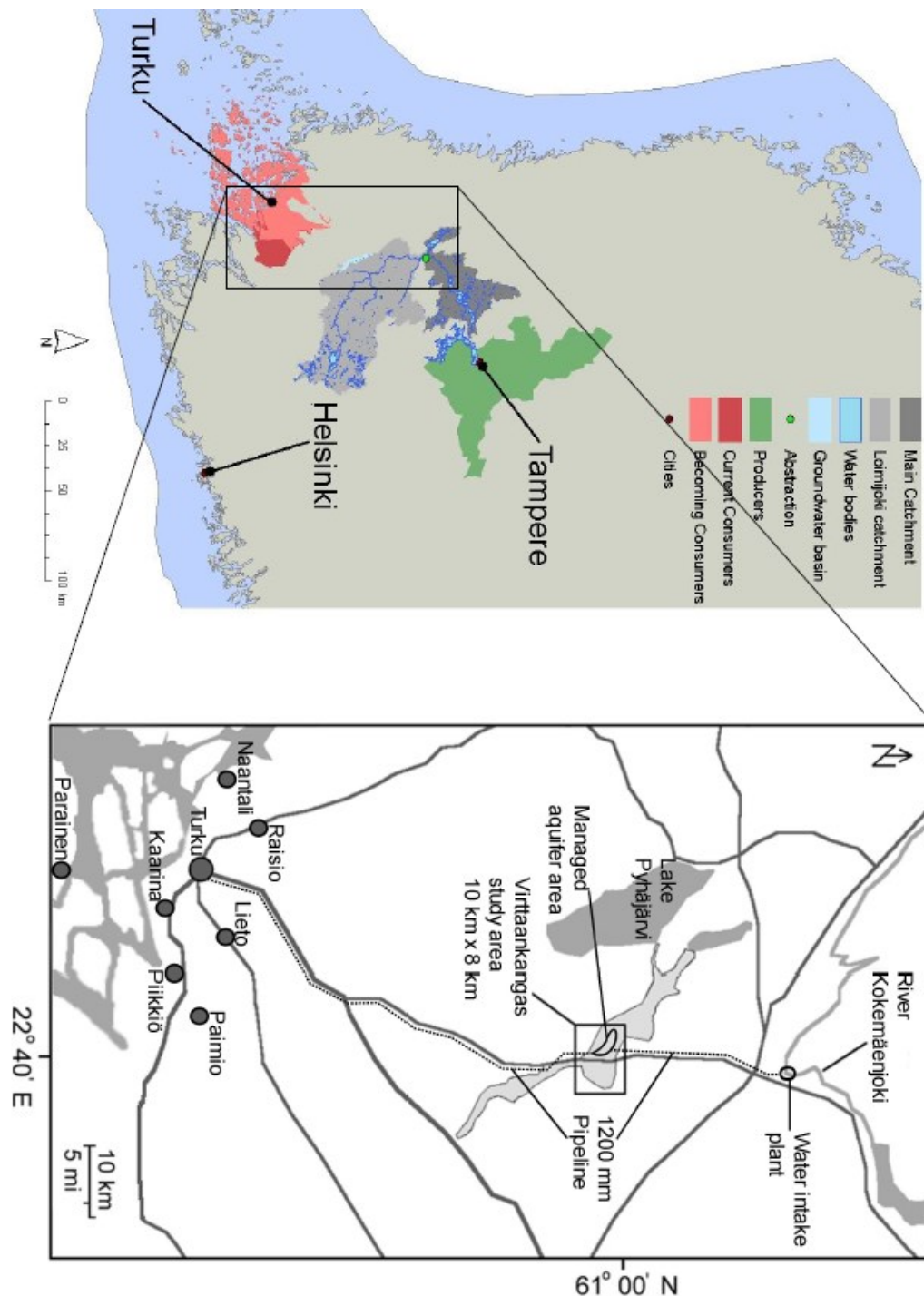


Kuva 5. Mallinnetut PFOS-konsentraatiot Tokionlahden veden pintakerroksessa (Miyake et al., 2014).

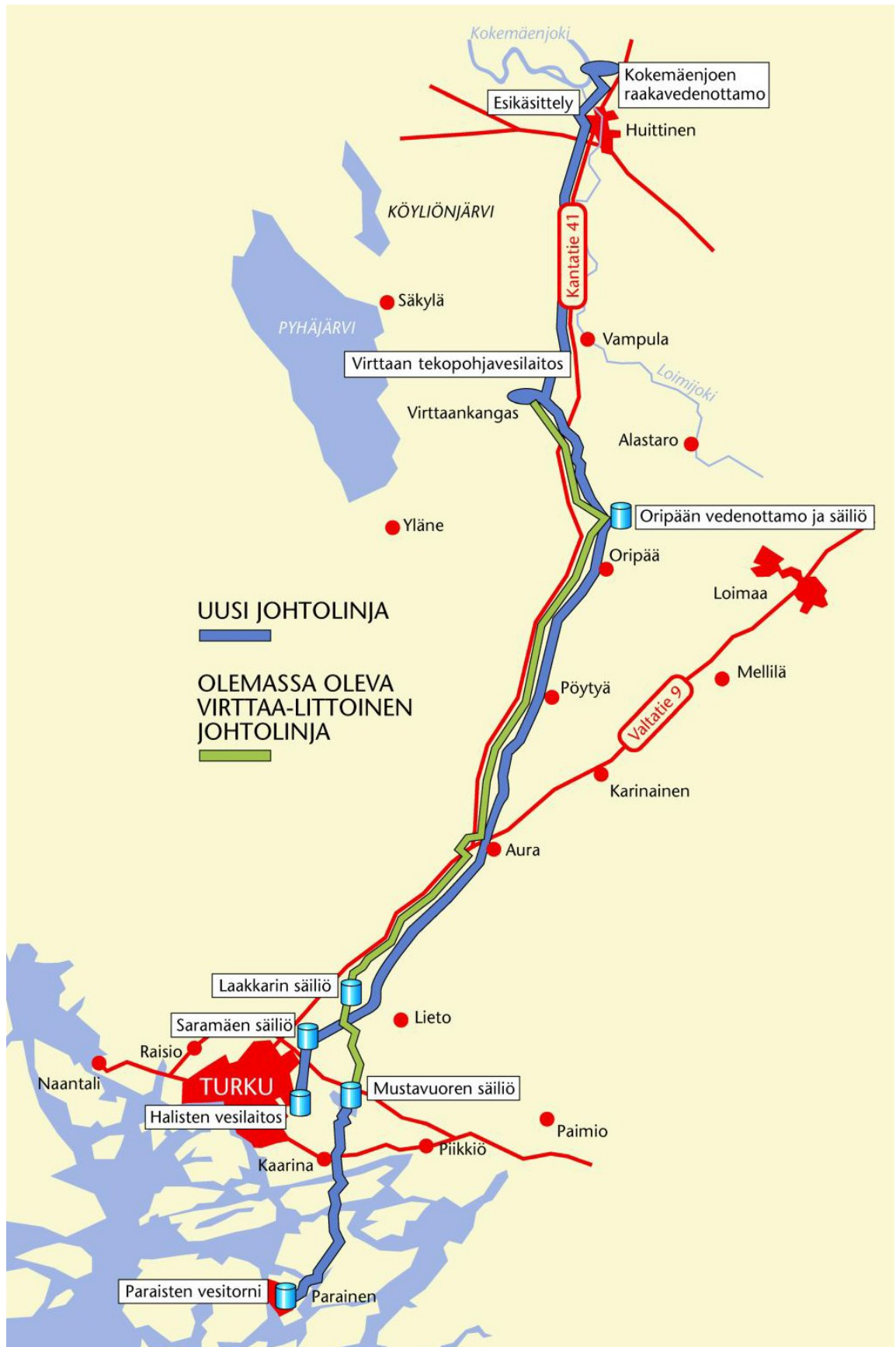
3 Koealue ja aineisto

3.1 Koealue

Työn mallinnusalue Kokemäenjoen vesistöalueella käsittää Nokianvirran, Kuloveden, Rautaveden, Liekoveden ja Kokemäenjoen alkuosan Kolsin voimalaitokselle asti (kuva 8). Työssä käytetty SOBEK-jokimalli, jota esitellään tarkemmin luvuissa 4.1 ja 4.2, on rakennettu tälle alueelle. Turun Seudun Veden tekopohjavesilaitoksen raakavedenotto sijaitsee Karhiniemessä Äetsän ja Kolsin voimalaitosten välisellä jokiosuudella. Raakavedenottamolta vesi johdetaan esikäsitellyn kautta tekopohjavesilaitokselle ja sieltä edelleen Turkuun Saramäen kalliosäiliöön ja osakaskuntiin (kuvat 6 ja 7).

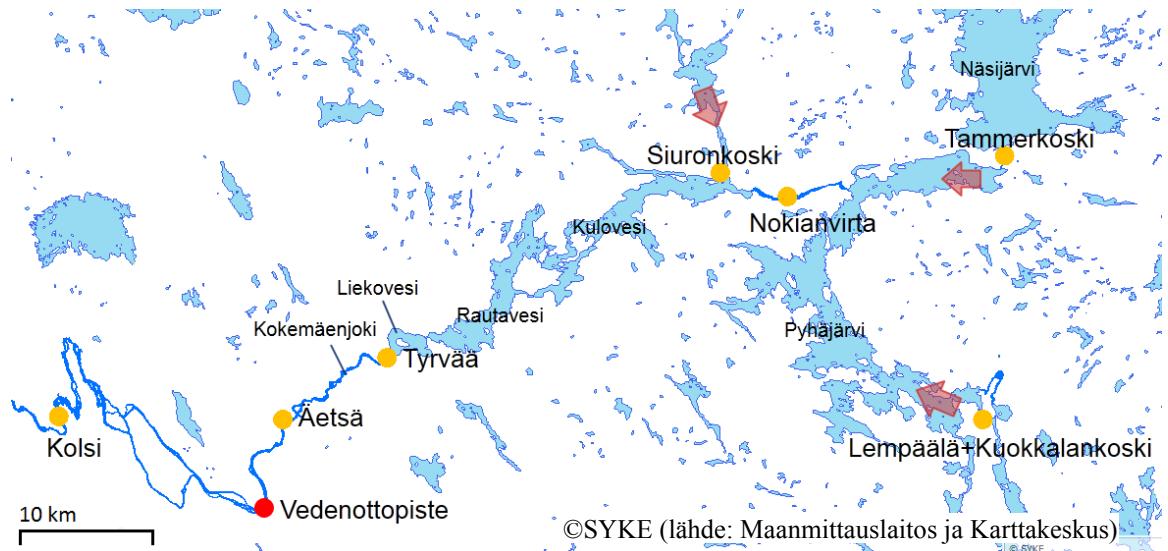


Kuva 6. Koealueen sijainti ja Turun Seudun Veden tekopohjavesijärjestelmä (SYKE et al., 2012).

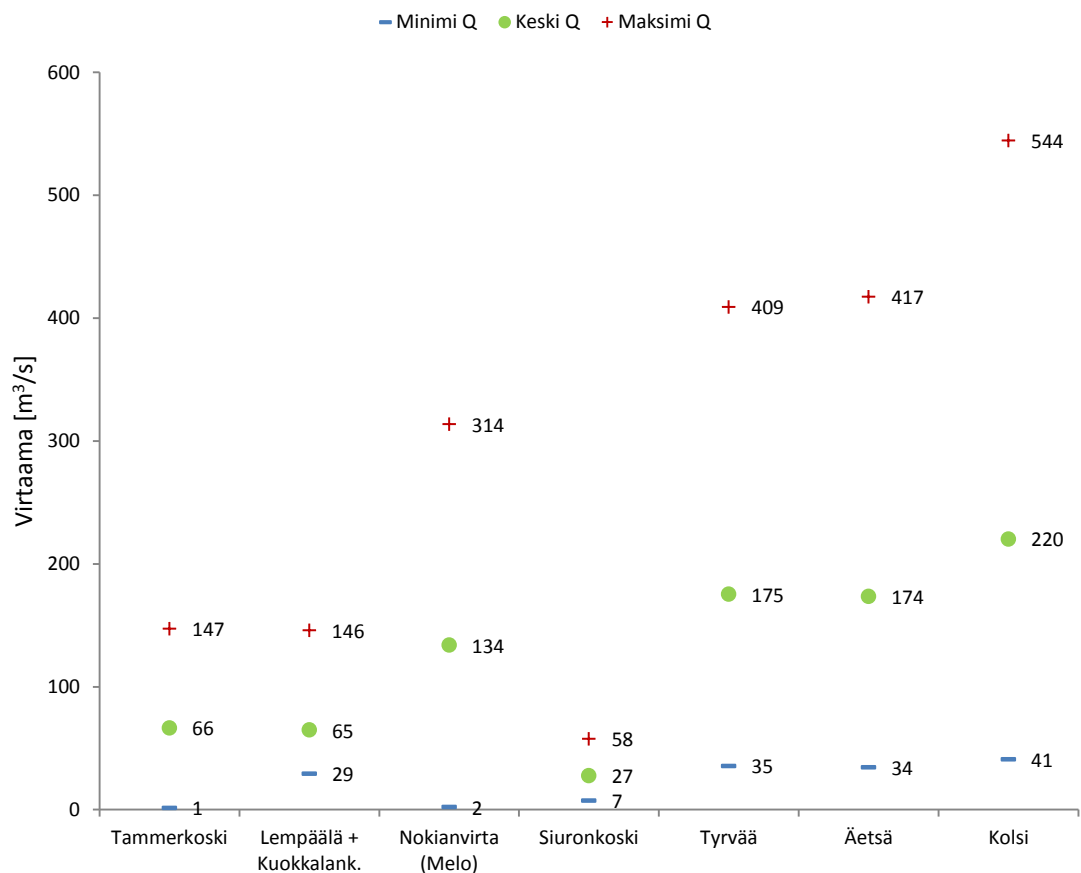


Kuva 7. Turun Seudun Veden tekopohjavesijärjestelmä (Turun Seudun Vesi, 2009).

Vesi virtaa koealueelle Siuronkoskesta sekä Nokianvirran kautta Tammerkoskesta, Lempäälästä ja Kuokkalankoskesta (kuva 8). Kuvassa 9 on esitetty kuvaan 8 merkittyjen pisteiden minimi-, keski- ja maksimivirtaamat. Virtaamat ovat vuosien 1990–2011 keski- ja ääriarvojen keskiarvoja (Siuronkosken virtaamat vuosilta 1997–2004). Kuvassa 10 on esitetty samoilta ajanjaksoilta kuukausittaiset virtaamakeskiarvot. Jokaisessa virtaaman mittauspisteessä on voimalaitos.

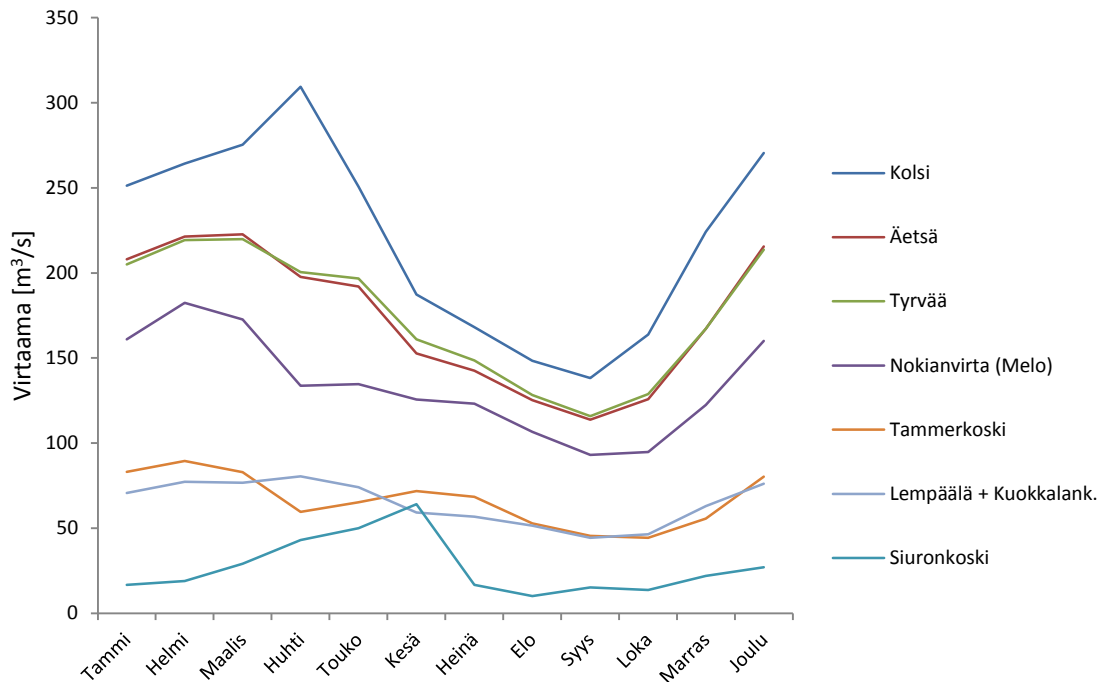


Kuva 8. Nokianvirrasta Kolsin voimalaitokselle ulottuva mallinnusalue ja sille laskevat vesistöt (SYKE, 2014b).



Kuva 9. Vuoden minimi-, keski- ja maksimivirtaamat vuosien 1990–2011* keskiarvoina (SYKE, 2014a). Kohteet ovat järjestyksessä ylävirrasta alavirtaan.

*Siuronkosken arvot vuosilta 1997–2004



Kuva 10. Kuukausittaiset virtaamakeskiarvot vuosilta 1990–2011* (SYKE, 2014a).

*Siuronkosken arvot vuosilta 1997–2004

Kokemäenjoen vesistöalue on Suomen neljänneksi suurin vesistö. Sen valuma-alueen kokonaispinta-ala on 27 050 km², josta järvien peittämään on 11 % (ELY-keskus, 2014). Nokianvirran yläpuolinen valuma-alue on 17 070 km², Siuronkosken 230 km² ja Kolsin 25 910 km² (SYKE, 2014a). SOBEK-mallin kattama Nokianvirran ja Kolsin voimalaitoksen välinen valuma-alue on siis 8600 km². Kokemäen vuosien 2011–2013 keski-, minimi- ja maksimilämpötilat ovat vastaavasti 6,0 °C, -24,5 °C ja 25,3 °C. Vuosien 1975–2014 sadannan keskiarvot ovat keväälle 35 mm, kesälle 73 mm, syksyille 63 mm ja talvelle 44 mm kuukaudessa. Vuosisadannan keskiarvo on 643 mm. (Ilmatieteen laitos, 2014).

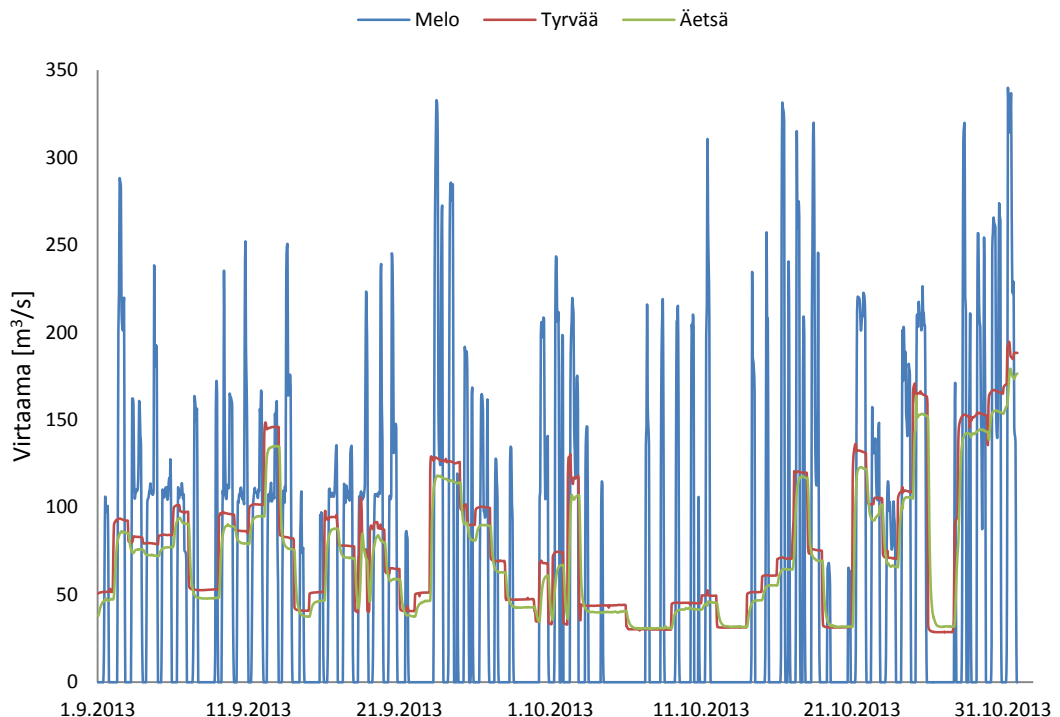
Ihminen on vaikuttanut voimakkaasti Kokemäenjoen tilaan voimalaitosrakentamisella, uomien perkauksilla sekä kotitalouksien, maatalouden ja teollisuuden päästöillä (ELY-keskus, 2014). Kokemäenjoen perkaus aloitettiin jo 1700-luvulla, ja laajimmat perkaukset tehtiin 1870- ja 1930-luvuilla. Voimalaitosten rakentaminen aloitettiin 1900-luvun alkupuoliskolla. Nykyään Kokemäenjokeen rakennetut Tyrvään, Äetsän, Kolsin ja Harjavallan voimalaitokset hyödyntävät sen 57,5 metrin putouskorkeuden lähes täysin. Yläpuolisista vesistöistä lisäksi Siuronkoskeen on rakennettu Siuron voimalaitos ja Nokianvirtaan Melon voimalaitos. Voimalaitosten rakentamisen myötä lähes kaikki alueen kosket on muutettu patoaltaiksi.

Energiantuotannon ja tulvasuojelun vuoksi Kokemäenjoen yläpuoliset järvet Kulovesi, Rautavesi ja Liekovesi sekä Nokianvirta ovat voimakkaasti säännösteltyjä, mikä vaikuttaa myös Kokemäenjoen virtaamiin ja pinnankorkeuksiin. Nokianvirran Melon voimalaitos sekä kaikki Kokemäenjoen voimalaitokset harjoittavat säännöstelyä päivä-, viikko- ja vuositasolla. Päivä- ja viikkosäännöstely tarkoittaa, että vettä juoksetetaan eniten arkipäivinä ja vähemmän öisin ja viikonloppuna, jolloin sähkönkulutus on pientä. Vuosisäännöstelyssä vettä varastoidaan keväällä ja syksyllä järvi-altaisiin käytettäväksi talvella, jolloin sähkönkulutus on suurinta. Tämän seurauksena ylivirtaamat ovat suuren-

tuneet ja alivirtaamat pienentyneet: virtaamat ovat talvella luontaista suurempia ja keväällä ja kesällä vastaavasti pienempiä. (ELY-keskus, 2014). Tämä nähdään selvästi erityisesti Äetsän, Tyrvään ja Nokianvirran kuukausittaisissa keskivirtaamissa kuvassa 10. Myös Kolsissa talven ja kesän virtaamien ero on hyvin suuri, mutta siellä suurin ylivirtaama osuu muista poiketen keväälle.

Virtaaman vuorokausisäännöstely on suurinta Melon voimalaitoksella: virtaama vaihtelee vuorokaudessa noin 300–400 m³/s, ja juoksutus saatetaan katkaista kokonaan useiksi vuorokausiksi. Tyrvään voimalaitoksella virtaamavaihtelu on yleensä korkeintaan 200–300 m³/s, useimmiten alle 100 m³/s. (ELY-keskus, 2014). Äetsän virtaamavaihtelu on samaa luokkaa Tyrvään kanssa. Melon, Tyrvään ja Äetsän voimalaitosten säännöstelyn voimakkuus nähdään kuvassa 11, jossa on esitetty niiden tuntivirtaamat syys- ja lokakuussa 2013. Melossa juoksutus keskeytetään päivittäin, kun taas Tyrväässä ja Äetsässä virtaamavaihtelut ovat huomattavasti maltillisempia.

Nokianvirran ja Kolsin voimalaitoksen välillä on useita sivu-uomia, jotka ovat pääosin hyvin pieniä. Merkittävimmät niistä ovat Kuloveteen laskeva Siuronkoski ja Kokemäenjokeen laskeva Loimijoki. Sivuuomista vain Siuronkoskesta on saatavilla virtaamamittaustietoja. Muiden sivuuomien merkitystä voidaan arvioida tarkastelemalla keskivirtaamia (kuva 9): Kun Kolsin keskivirtaamasta 220 m³/s vähennetään Nokianvirran ja Siuronkosken keskivirtaamat, saadaan arvoksi 59 m³/s. Kolsin ja Äetsän voimalaitoksen virtaamien erotus taas on 46 m³/s. Tuntemattomista sivuuomista ja valunnasta aiheutuva virtaama on siis välillä Nokianvirta–Äetsä keskimäärin 13 m³/s ja välillä Äetsä–Kolsi noin 46 m³/s. Jälkimmäisestä merkittävä osa tulee Loimijoesta, Sammunjoesta ja Kauvatsanjoesta, jotka ovat Kokemäenjoen Kolsin voimalaitosta edeltävän osan suurimmat sivuuomat. (ELY-keskus, 2014). Ne kaikki laskevat Kokemäenjokeen vasta joen alajuoksulla vedenottopisteen jälkeen.



Kuva 11. Melon, Tyrvään ja Äetsän voimalaitosten tuntivirtaamat (m³/s) alivirtaaman aikaan syys- ja lokakuussa 2013.

Kokemäenjoki oli 1960–80 -luvuilla yksi Suomen kuormitetuimmista vesistöistä. Ongelmana olivat etenkin suuret ravinne- ja elohopeapitoisuudet. Vedenlaatu parani merkittävästi 1980-luvun puolivälissä, kun kaksi yläpuolisissa vesistöissä sijainnutta sellutehdasta lopetti toimintansa. Myös joen elohopeapitoisuuksia on saatu pienennettyä suoje-lutyön tuloksena huomattavasti. Karhiniemen vedenottopisteen yläpuolinen valuma-alue on metsävaltainen, ja noin neljäsosa siitä on viljelykäytössä. Alueella on myös kemianteollisuutta. Loimijoen valuma-alue on maatalousvaltainen, joten se tuo mukanaan Kokemäenjokeen kiintoainesta ja ravinteita. Tämä ei kuitenkaan vaikuta vedenottamon raakaveden laatuun, sillä kuorma purkautuu joen alajuoksulle Karhiniemen vedenotto-pisteen jälkeen.

Tällä hetkellä Rauta- ja Kuloveden vedenlaatu on hyvä, samoin Kokemäenjoen alkuosan ennen Loimijoesta saapuvaa kuormitusta. Nykyisin vedenlaatuun vaikuttaa merkittävästi hajakuormitus, joka on ongelma erityisesti runsaiden valumien aikana. Koke-mäenjoella 2000-luvun alussa toteutetun sedimenttitutkimuksen mukaan pohjasedimen-tit olivat pääosin puhtaita, mutta elohopean pitoisuus 5,7 mg Hg/kg ylitti sedimentille asetetun raja-arvon (Turun Seudun Vesi, 2014a). Kokemäenjoen vesistön vesiensuoje-luyhdistyksen vuosina 2001 ja 2002 tekemän vedenlaadun intensiiviseurannan tulosten mukaan vedenlaatu täytti pääosin vesi- ja ympäristöhallituksen hyvän raakaveden laatu-vaatimukset. Tyydyttäväksi vedenlaatu luokiteltiin ajoittain korkean ammoniumtyppi- ja rautapitoisuuden sekä kolibakteerien suhteen.

Turun Seudun Vesi seuraa Kokemäenjoen vedenlaatua kahdella jatkuvatoimisella mit-tausasemalla, jotka mittaavat tavallisia vedenlaatuparametreja: happea, sähkönjohta-vuutta, happamuutta, klorofylliä, lämpötilaa, sameutta, nitraattityppeä sekä orgaanisen hiilen kokonaismäärää (TOC) ja liuenneen orgaanisen hiilen määrää (DOC). Lisäksi Kokemäenjoen vedestä otetaan näytteitä kerran kuussa. (ELY-keskus, 2014; Turun Seudun Vesi, 2014a). Taulukossa 1 on esitetty Kokemäenjoen veden lämpötila, pH ja happipitoisuus Äetsässä vuonna 2013. Koealueen veden kiintoainepitoisuus vaihteli Nokianvirrasta Harjavaltaan välillä 1,0–25 mg/l 3,5 m syvyydestä mitattuna vuonna 2013 (SYKE, 2014a), eli kiintoainepitoisuus on selvästi alle arvon 1 g/l, jolloin PFOA:n sitoutuminen kiintoaineseen on vähäistä (Ahrens et al., 2011).

Taulukko 1. Kokemäenjoen veden lämpötila, pH ja happipitoisuus 3 metrin syvyydessä Äetsässä vuonna 2013 (SYKE, 2014a).

Päivä	Lämpötila °C	pH	Happi mg/l	Hapen kyllästysaste %
11.3.2013	0,3	6,9	10,4	72
15.4.2013	0,5	6,9	11,1	77
20.5.2013	13,9	7	10,2	99
27.8.2013	18,2	7,3	7,8	83
28.10.2013	7,1	7,3	10,3	85
Min	0,3	6,9	7,8	72
Max	18,2	7,3	11,1	99

Koealueella Nokialla ja Sastamalassa, sekä Tampereella, josta vesi virtaa SOBEK-mallinnusalueelle, sijaitsee yhteensä seitsemän kunnallista jätevedenpuhdistamo: Tam-pereella Viinikanlahti ja Rahola, Nokialla Kullaanvuori ja Siuro, Sastamalassa Vamma-

la, Mouhijärvi ja Äetsä. Näiden palvelema väestö ja mitoitusvirtaamat on esitetty taulukossa 2. Tampereen Viinikanlahti ja Rahola kattavat yhdessä 85 % alueen väestöstä.

Viinikanlahden ja Raholan jätevedenpuhdistamot tulee korvaamaan 2020-luvun alussa Tampereen Sulkavuoreen valmistuva Pirkanmaan keskuspuhdistamo (Tampereen Vesi, 2014). Hankkeella pyritään vastaamaan Tampereen seudun lähivuosisikymmenien voimakkaaksi ennustettuun väestönkasvuun sekä varautumaan kiristyyviin jäteveden puhdistusvaatimukseen. Uuden keskuspuhdistamon puhdistettu jätevesi purkautuu edelleen Tampereen Pyhäjärveen, joten kuormituksen sijainti ei muutu olennaisesti tekopohjavesilaitosta ajatellen. (Tampereen Vesi, 2012). Haitallisten aineiden puhdistusteho saattaa kasvaa hankkeen myötä, mutta toisaalta alueella odotettavissa oleva väestönkasvu ja teollisuuden lisääntyminen tulevat lisäämään kuormitusta, joten Tampereen alueen kuormituksen muutosta tulevaisuudessa on vaikea arvioida.

Taulukko 2. Tampereen, Nokian ja Sastamalan jätevedenpuhdistamojen palvelema väestö ja mitoitusvirtaama

Kaupunki	Puhdistamo	Väestö	Mitoitusvirtaama m ³ /d
Tampere	Viinikanlahti	200 000	90 000
	Rahola	60 000	20 000
Nokia	Kullaanvuori	26 900	21 600
	Siuro	2 400	5 300
Sastamala	Vammala	12 300	12 000
	Mouhijärvi	1 300	1 300
	Äetsä	4 100	5 200
Yhteensä		307 000	155 400

3.2 Virtaamat

Kuvassa 12 on esitetty työssä käytettyjen vedenkorkeuksien ja virtaamien mittauspisteet. Vedenkorkeus- ja virtaama-aineisto voidaan jakaa kahteen osaan: aineisto A on syötetty virtausmalliin, ja aineistoa B käytettiin tämän työn osana tehdyssä virtausmallin toimivuuden arvioinnissa (taulukko 3). Virtausmalli on rakennettu CONPAT-projektissa (Duel, 2013; Juntunen et al., 2014), eikä sen toimintaa muutettu tässä työssä, joten myös virtausmallin laskemat virtaamat toimivat tämän työn aineistona.

Taulukko 3. Virtausmalliin syötetty (A) ja virtausmallin toimivuuden arvioinnissa käytetty (B) vedenkorkeus- ja virtaama-aineisto

Vedenkorkeus- ja virtaama-aineisto A	Vedenkorkeus- ja virtaama-aineisto B
Melon voimalaitoksen virtaamat	Tyrvään voimalaitoksen vedenkorkeudet
Melon voimalaitoksen vedenkorkeudet	Äetsän voimalaitoksen vedenkorkeudet
Siuronkosken virtaamat	Äetsän voimalaitoksen virtaamat
Tyrvään voimalaitoksen virtaamat	Kuloveden, Rautaveden ja Liekoveden vedenkork.
Kolsin voimalaitoksen vedenkorkeudet	Kiikan ja Syyränsuun vedenkorkeudet
Jätevedenpuhdistamojen virtaamat	Kolsin voimalaitoksen virtaamat



Kuva 12. Vedenkorkeuksien ja virtaamien mittauspisteet sekä vedenottopiste (SYKE, 2014b).

SOBEK-mallia ajettiin sekä virtausmallin arvioinnissa että asensulfaamin ja PFOA:n jatkuvan päästön mallinnuksessa aikajaksolla 1.12.2011–16.2.2014 (809 vuorokautta). PFOA:n vuorokauden kestävästä päästöstä mallinnettaessa mallia ajettiin lisäksi jakso 1.9.2013–1.12.2012 (91 vrk). Voimalaitosten vedenkorkeus- ja virtaamatiedot on saatu tunnin tarkkuudella suoraan voimalaitoksilta lukuun ottamatta Kolsin voimalaitosta, jonka tiedot on saatu vuorokauden keskiarvoina ympäristöhallinnon Herttatietojärjestelmästä (SYKE, 2014a). Myös virtausmallin arvioinnissa käytettyjen viiden pintavesipisteen (Kulovesi, Rautavesi, Liekovesi, Kiikka ja Syyränsuu) vedenkorkeus-tiedot sekä Siuronkosken virtaamat on saatu Hertasta vuorokauden keskiarvoina (haettu 30.9.2014). Mittauksia Tyrvään ja Äetsän vedenkorkeuksista oli saatavissa vasta 1.12.2012 alkaen, joten virtausmallin arvioinnissa tarkasteltiin niiden osalta ajanjaksoa 1.12.2012–16.2.2014. Vesitaseongelmien vuoksi Juntunen et al. (2014) syötti virtausmallia rakennettaessa Äetsän voimalaitoksen kohdalle Tyrvään voimalaitoksen virtaamat. Tästä johtuen Äetsän voimalaitoksen virtaamat ovat mukana virtausmallin toimivuuden tarkastelussa.

Äetsän puhdistamon virtaamat ovat viikkokeskiarvoja, ja teollisuuslaitoksen 1 virtaamat päiväkeskiarvoja. Kullaanvuoren, Siuron ja Vammalan puhdistamojen virtaamat ovat päiväkeskiarvoja ajalla 1.12.2011–31.12.2013. Jaksolla 1.1.2014–16.2.2014 on käytetty tunnetun ajanjakson keskiarvoja. Mallista puuttuvat Mouhijärven puhdistamon ja toisen teollisuuslaitoksen virtaamat, mutta ne ovat joen virtaamaan verrattuna niin pieniä, että niiden vaikutus vesitaseeseen on merkityksetön: Mouhijärven mitoitusvirtaama on vain 0,008 % ja toisen teollisuuslaitoksen näytteenottopäivien keskivirtaama 0,01 % Tyrvään voimalaitoksen vuosien 2008–2014 keskivirtaamasta 192 m³/s.

3.3 Vedenlaatutulokset

Työssä hyödynnettiin Suomen ympäristökeskuksen, Terveiden ja hyvinvoinnin laitoksen sekä Valtion taloudellisen tutkimuskeskuksen yhteistyöprojekti CONPAT:n PFOA:n ja asesulfaamin mittaustuloksia vuosilta 2012–2014. PFOA:n konsentraatiot jätevesissä ja pintavesissä on esitetty taulukoissa 4 ja 5. Pintavesinäytteiden näytteenottopäivämäärät on esitetty taulukossa 6, ja näytteenottopisteet on esitetty kartalla kuvassa 13.

Taulukko 4. PFOA:n konsentraatiot (ng/l) puhdistamoilta lähtevässä jätevedessä seitsemällä näytteenottokierroksella (K1-K7)

Paikka	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	Mediaani
Viinikanlahti	7,6	12	4,6	4,8	7,9	4,7	24	7,6
Rahola	5,6	12	3,9	4,5	4,4	3,9	4,7	4,5
Kullaanvuori	26	42	39	12	20	36	17	25,6
Siuro	3,8	4,0	3,8	2,5	2,7	1,8	2,7	2,7
Vammala	4,6	5,1	3,7	2,5	2,1	1,3	1,9	2,5
Mouhijärvi	4,2	2,5	1,6	1,7	1,9	1,0	2,0	1,9
Äetsä	56	70	88	29	70	60	65	65,1
Teollisuuslaitos 1	2,2	9,2	4,0	4,0	4,4	5,0	5,3	4,4
Teollisuuslaitos 2	2,5	2,5	0,9	0,2	0,7	0,3	0,4	0,7
Teollisuuslaitos 3	1,7	1,8	0,4	ND				1,0

Tulos alle määrittämissrajaa (0,5 ng/l)

ND: Tulos alle havaitsemisrajaa (0,1 ng/l)

Taulukko 5. PFOA:n konsentraatiot (ng/l) pintavedessä seitsemällä näytteenottokierroksella (K1-K7)

Paikka	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	Mediaani
1 Tammerkoski	0,97	1,39	1,03	0,40	0,29	0,41	0,53	0,53
2a Pyhäj. Pynninkinsaari 1 m	1,82	1,38	0,67	0,63	0,58	0,44	0,67	0,67
2b Pyhäj. Pynninkinsaari 10 m	1,10	1,60	0,82	0,64				0,96
2c Pyhäj. Pynninkinsaari 40 m	3,85	1,06	0,74	0,80				0,93
3 Pyhäj. Rajasaarensilta	1,80	1,56	0,43	0,70				1,13
4 Pyhäjärvi Sotkanvirta	0,96	1,07	0,91	0,73	0,43	0,55	0,34	0,73
5 Nokianvirta	0,96	0,58	0,78	0,64	0,45	0,55	0,43	0,58
6 Melo	1,61	1,75	0,73	0,68	0,55	0,56	0,40	0,68
7 Siuronkoski	3,75	0,75	0,63	0,51	0,30	0,07	0,19	0,51
8 Hiedanvuolle	0,93	1,33	0,68	0,39	0,43	0,17	0,46	0,46
9 Rautavesi	3,51	1,76	0,92	0,73	0,43	0,41	0,33	0,73
10 Tyrvää	0,59	ND	0,34	0,40	0,42	0,53	0,34	0,40
11 Äetsä	5,49	ND	0,41	0,64	0,55	0,45	0,38	0,45
12 Raakavesi	1,03	0,06	0,66	0,66	0,55	0,42	0,36	0,55
13 Loimijoki	5,07	5,82	1,35	2,26	1,46	3,06	2,13	2,26
14 Kolsi	2,69	ND	0,97	0,63				0,80

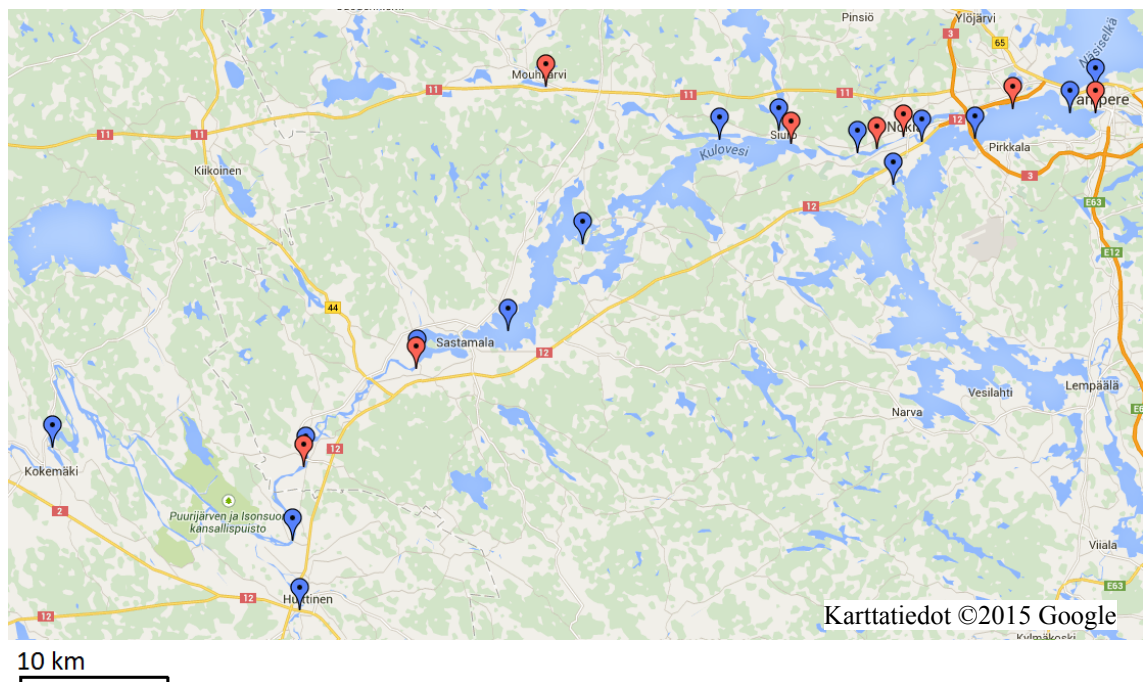
Tulos alle määrittämissrajaa (0,25 ng/l)

ND: Tulos alle havaitsemisrajaa (0,05 ng/l)

Näytteenottokierroksia oli ennen tätä työtä ehditty toteuttaa seitsemän. Jokaisella kierroksella Tampereen ja Kolsin voimalaitoksen välisistä vesistöistä otettiin neljästätoista eri paikasta lähekkäisinä päivinä pintavesinäyte kauhaisunäytteenä, sekä seitsemältä kunnalliselta jätevedenpuhdistamolta ja kolmelta teollisuuspuhdistamolta vuorokauden kokoomanäyte.

Taulukko 6. SOBEK-mallinnusalueen pintavesien näytteenottopäivämäärät näytteenottokierroksilla 1–7

Paikka	Kierros 1	Kierros 2	Kierros 3	Kierros 4	Kierros 5	Kierros 6	Kierros 7
5 Nokianvirta	23.10.2012	14.1.2013	8.4.2013	20.8.2013	22.10.2013	21.1.2014	1.4.2014
6 Melo	23.10.2012	14.1.2013	8.4.2013	20.8.2013	22.10.2013	21.1.2014	1.4.2014
7 Siuronkoski	23.10.2012	14.1.2013	8.4.2013	20.8.2013	22.10.2013	21.1.2014	1.4.2014
8 Hiedanvuolle	23.10.2012	14.1.2013	9.4.2013	27.8.2013	22.10.2013	28.1.2014	7.4.2014
9 Rautavesi	23.10.2012	14.1.2013	9.4.2013	20.8.2013	22.10.2013	28.1.2014	7.4.2014
10 Tyrvää	23.10.2012	7.1.2013	15.4.2013	27.8.2013	28.10.2013	28.1.2014	7.4.2014
11 Äetsä	16.10.2012	7.1.2013	15.4.2013	27.8.2013	28.10.2013	28.1.2014	7.4.2014
12 Raakavesi	16.10.2012	7.1.2013	15.4.2013	27.8.2013	28.10.2013	28.1.2014	7.4.2014
14 Kolsi	16.10.2012	7.1.2013	15.4.2013	27.8.2013			

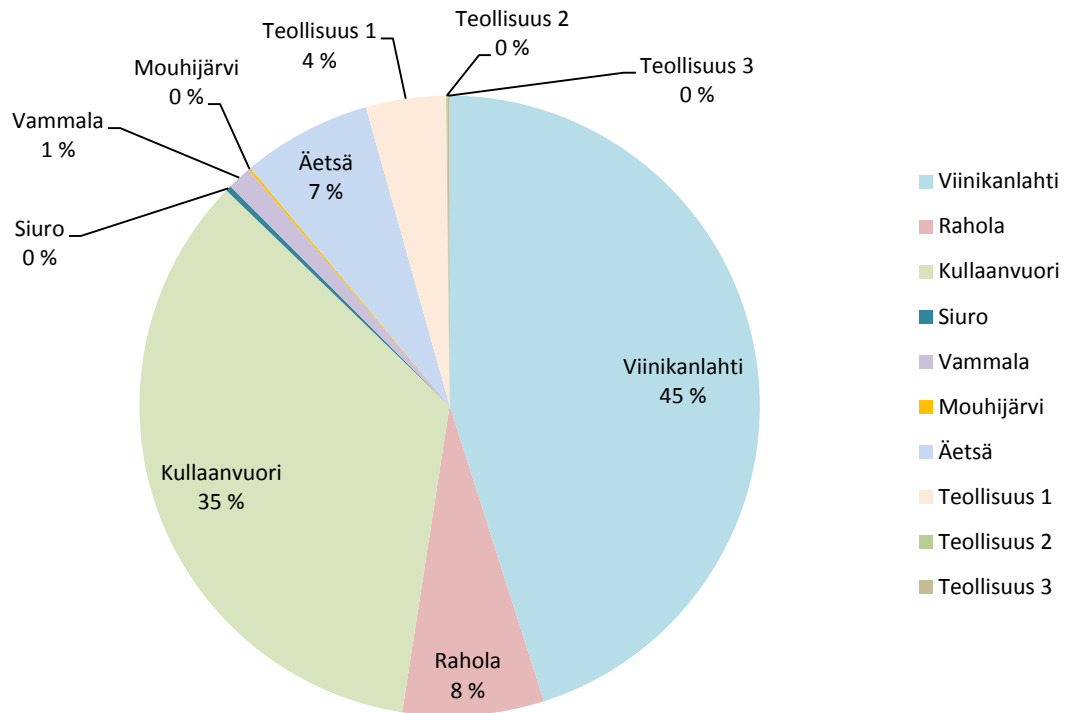


Kuva 13. CONPAT-näytteenottopisteet Tammerkoskesta Kolsin voimalaitokselle. Siniset pisteet ovat pintavesinäytteenottopisteitä ja punaiset jätevedenpuhdistamoja. (Google, 2015).

Mallinnuksessa käytettiin malliin tulevan veden lähtöarvoina Nokianvirran ja Siuronkosken vedenlaatutuloksia (pisteet 5 ja 7). Pintavesipisteiden 6 ja 8–14 konsentraatioita hyödynnettiin vedenlaatumallin toimivuuden arvioinnissa. Ainevirta syötettiin malliin joko tulevan veden konsentraationa (ng/l) tai muodossa massa/aika ($\mu\text{g/s}$).

Kuvasta 14 nähdään PFOA-kuorman jakautuminen alueen kunnallisten jätevedenpuhdistamojen ja CONPAT-projektin näytteenotoissa mukana olleiden teollisuuslaitosten puhdistamojen kesken. SOBEK-mallinnusalueen ulkopuolella Tampereella sijaitsevat

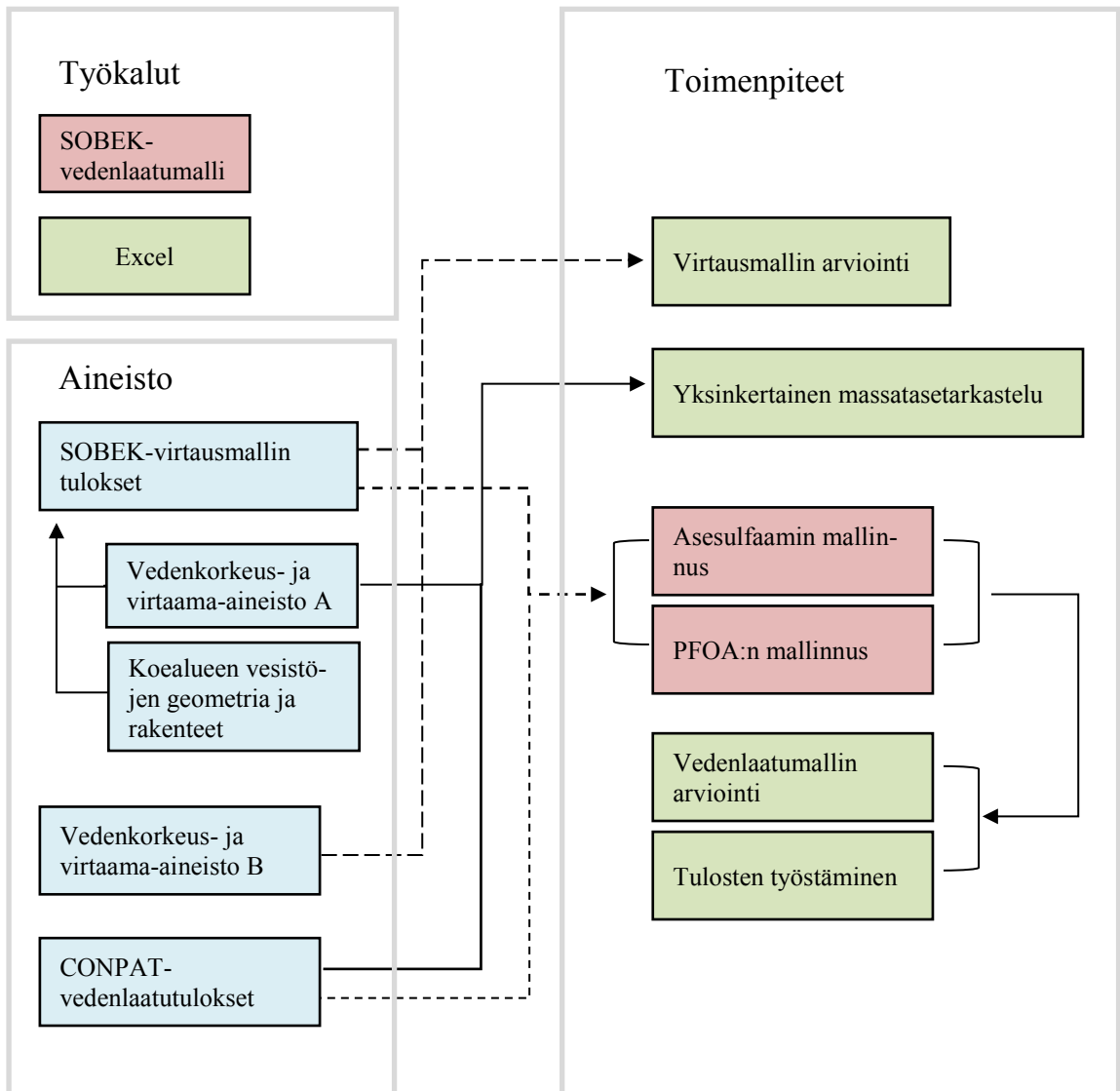
Viinikanlahden ja Raholan jätevedenpuhdistamot aiheuttavat yhdessä yli puolet puhdistamojen kokonaiskuormasta. Teollisuuslaitosten 2 ja 3 osuus puhdistamoilta tulevasta kuormasta oli mitätön, joten ne jätettiin pois mallinnuksesta.



Kuva 14. PFOA-kuormituksen (massa/aika) jakautuminen kunnallisten ja teollisten jätevedenpuhdistamojen kesken näytteenottokierrosten 1–7 mediaanien perusteella.

4 Menetelmät

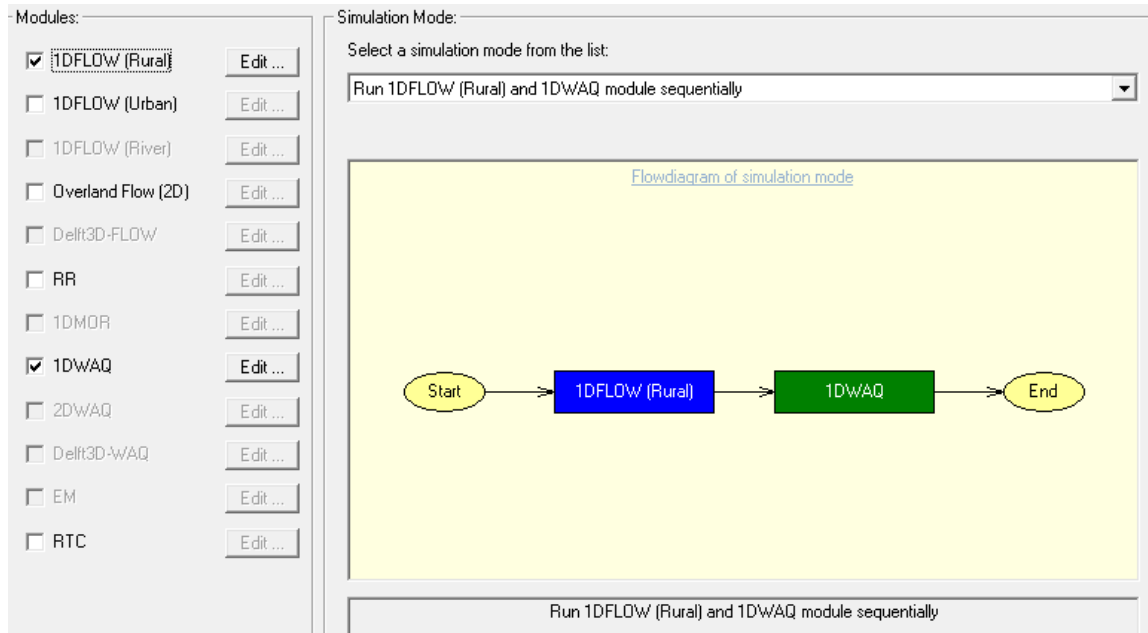
Kuvassa 15 on esitetty luvussa 3 kuvattu aineisto sekä työkalut ja niillä suoritettut toimenpiteet, joita käsitellään tässä luvussa.



Kuva 15. Työssä hyödynnetyt työkalut ja aineisto sekä suoritettut toimenpiteet.

4.1 SOBEK-jokimalli

SOBEK on Deltaresin (2013b) kehittämä kaupallinen ohjelmistopaketti, joka sisältää seitsemän moduulia, joita voi yhdistellä tarpeen mukaan erilaisiin mallinnustilanteisiin. Tässä työssä käytettiin kahta moduulia: 1DFLOW-Rural ja 1DWAQ. 1DFLOW-Rural on yksiulotteinen virtausmalli, jolla voi mallintaa kastelu- ja kuivatusjärjestelmiä sekä luonnonuomia. Se mallintaa veden virtauksen eli laskee virtaaman, virtausnopeuden ja vedenkorkeuden. 1DWAQ on SOBEKin yksiulotteinen vedenlaatumalli, joka kuvaa aineiden kulkeutumista ja sekoittumista ja sisältää erilaisia vedenlaatuprosesseja kuten aineiden hajoamisen, bakteerien kuolemisnopeuksia sekä eri aineiden taipumuksia pidentyä sedimenttiin (Deltares, 2013a). Tässä työssä ajettiin ensin 1DFLOW-Rural, jonka tuottama tieto toimi syötteenä yksiulotteiseen vedenlaatumalliin (kuva 16).



Kuva 16. Näkymä SOBEKin asetusvalikosta, jossa valitaan halutut moduulit ja niiden ajojärjestys.

Yksiulotteinen veden virtaus mallinnetaan SOBEK:ssa ratkaisemalla Saint Venant jatkuvuusyhtälö (1) ja liikeyhtälö (2).

$$\frac{\delta A_f}{\delta t} + \frac{\delta Q}{\delta x} = q_{lat} \quad (1)$$

missä

A_f on se osa uoman poikkileikkausta, jonka läpi kulkee virtaama [m^2],

t on aika [s],

Q on virtaama [m^3/s] ja

q_{lat} on virtaama pituusyksikköä kohden maalta tai sivujoista (*lateral discharge*) [m^2/s].

$$\frac{\delta Q}{\delta t} + \frac{\delta}{\delta x} \left(\frac{Q^2}{A_f} \right) + g A_f \frac{\delta h}{\delta x} + \frac{g Q |Q|}{C_k^2 R A_f} - w_f \frac{\tau_{tuuli}}{\rho_{vesi}} = 0 \quad (2)$$

missä

g on putoamiskiihtyvyyys [m/s^2],

h on vedenkorkeus [m],

C_k on Chézyn kerroin [$m^{1/2}/s$],

R on hydraulinen säde [m],

w_f on uoman leveys vesirajassa [m],

τ_{tuuli} on tuulen vedenpintaan aiheuttama leikkausjännitys [$kg/(ms^2)$] ja

ρ_{vesi} on veden tiheys [kg/m^3].

Liikeyhtälössä (2) ensimmäinen termi kuvaa inertiaa (massan hitaus), toinen konvektioita, kolmas vedenkorkeusgradienttia (vedenpinnan korkeuden muutos per kuljettu matka), neljäs pohjan karkeuden aiheuttamaa kitkaa ja viides tuulen aiheuttamaa kitkaa. Näistä vedenkorkeusgradientti ja pohjan karkeus vaikuttavat veden liikkeeseen eniten. SOBEKissa käytetään karkeuden ilmaisuun Chézyn kerrointa:

$$C_k = \frac{R^{1/6}}{n_k} \quad (3)$$

missä

C_k on Chézy'n kerroin [$m^{1/2}/s$],

R on hydraulinen säde [m] ja

n_k on Manningin kerroin [$s/m^{1/3}$].

Käyttäjä voi syöttää 1DFLOW-Rural-moduulissa meteorologia tietoja: sadannan, potentiaalisen haihdunnan, tuulen nopeuden, veden lämpötilan sekä auringonsäteilyn voimakkuuden. Näistä sadanta ja haihdunta vaikuttavat vesitaseeseen, tuulennopeus virtausnopeuteen ja veden lämpötila sekä auringonsäteily mallinnettavasta aineesta riippuen mahdollisesti vedenlaatuprosesseihin. 1DFLOW-Rural-moduuliin ei voi suoraan syöttää valuntaa, mutta siihen voi yhdistää SOBEK'in Rainfall-Runoff-moduulin, jolla nimensä mukaisesti voi mallintaa sadantaa ja valuntaa. Yksin 1DFLOW-Rural-moduulissa valunta voidaan mallintaa vain karkeasti lisäämällä malliin virtaamasolmuja (*lateral flow node*).

Vedenlaatumalli ratkaisee aina yhdellä aika-askeleella jokaiselle laskentasolulle ja jokaiselle aineelle tai mikrobille massataseyhtälön (4).

$$M_i^{t+\Delta t} = M_i^t + (\Delta t) \left(\frac{\Delta M}{\Delta t} \right)_K + (\Delta t) \left(\frac{\Delta M}{\Delta t} \right)_P + (\Delta t) \left(\frac{\Delta M}{\Delta t} \right)_L \quad (4)$$

missä

Δt on aika-askeleen pituus [s],

M_i^t on massa aika-askeleen alussa [g],

$M_i^{t+\Delta t}$ on massa aika-askeleen lopussa [g],

ΔM on massan muutos [g],

$\left(\frac{\Delta M}{\Delta t} \right)_K$ on kulkeutumisen aiheuttama muutos massassa [g/s],

$\left(\frac{\Delta M}{\Delta t} \right)_P$ on fysikaalisten, kemiallisten tai biologisten prosessien aiheuttama muutos massassa [g/s] ja

$\left(\frac{\Delta M}{\Delta t} \right)_L$ on lähteiden (esim. jätevedenpuhdistamot, reunoista tuleva kuorma) aiheuttama muutos massassa [g/s].

Yhtälö 4 voidaan esittää tarkemmin muodossa

$$\frac{\delta M}{\delta t} = \text{advektio} + \text{dispersio} + \text{vedenlaatuprosessit} + \text{lähteet} \quad (5)$$

missä advektiolla tarkoitetaan aineen kulkeutumista virtaavan veden mukana ja dispersiolla diffuusion ja veden virtausnopeuden vaihteluista aiheutuvan sekoittumisen yhteisvaikutusta. Vedenlaatuprosessit kaavassa 5 riippuvat mallinnettavasta aineesta tai mikrobista. Konservatiiviseen aineeseen ei vaikuta vedenlaatuprosesseja. Lähteistä tuleva kuorma lasketaan kaavojen 6 ja 7 mukaan.

$$T_L = Q_L c_L, \quad Q_L > 0 \quad (6)$$

$$T_L = Q_L c_i, \quad Q_L < 0 \quad (7)$$

missä

T_L on lähteestä (kuten mallinnusalueen reunasta) tuleva massa [g/s],

Q_L on lähteestä tuleva virtaama [m^3/s],

c_L on lähteen konsentraatio [g/m^3] ja

c_i on vastaanottavan vedenlaatusegmentin (mallin sisäinen) konsentraatio [g/m^3].

Kun mallinnusalueen reunan virtaama on negatiivinen, mallista siis poistuu virtaaman ja mallin sisäisen konsentraation määräämä määrä ainetta.

Advektiosta aiheutuva kulkeutuminen määräytyy kaavan 8 mukaan.

$$T_{x_0}^A = v_{x_0} A c_{x_0} \quad (8)$$

missä

$T_{x_0}^A$ on advektiosta aiheutuva kulkeutuminen kohdassa x_0 [g/s],

v_{x_0} on virtausnopeus kohdassa x_0 [m/s],

A on pinta-ala kohdassa x_0 [m^2] ja

c_{x_0} on konsentraatio kohdassa x_0 [g/m^3].

Dispersiosta aiheutuva kulkeutuminen määräytyy kaavan 9 mukaan.

$$T_{x_0}^D = -D_{x_0} A \left. \frac{\delta c}{\delta x} \right|_{x=x_0} \quad (9)$$

missä

$T_{x_0}^D$ on dispersiosta aiheutuva kulkeutuminen kohdassa x_0 [g/s],

D_{x_0} on dispersiokerroin kohdassa x_0 [m^2/s],

A on pinta-ala kohdassa x_0 [m^2] ja

$\left. \frac{\delta c}{\delta x} \right|_{x=x_0}$ on konsentraatiogradientti kohdassa x_0 [g/m^4].

Dispersio tapahtuu Fickin diffuusiolain mukaan. Konsentraatiogradientti on konsentraatioero pituusyksikköä kohden. Sijoittamalla yhtälöt 8 ja 9 yhtälöön 4 voidaan yksiulotteiselle virtaukselle johtaa advektio-diffuusioyhtälö (10).

$$\frac{\delta c}{\delta t} + \frac{\delta}{\delta x} (vc) - \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta c}{\delta x} \right) = 0 \quad (10)$$

missä

c on konsentraatio [g/m^3],

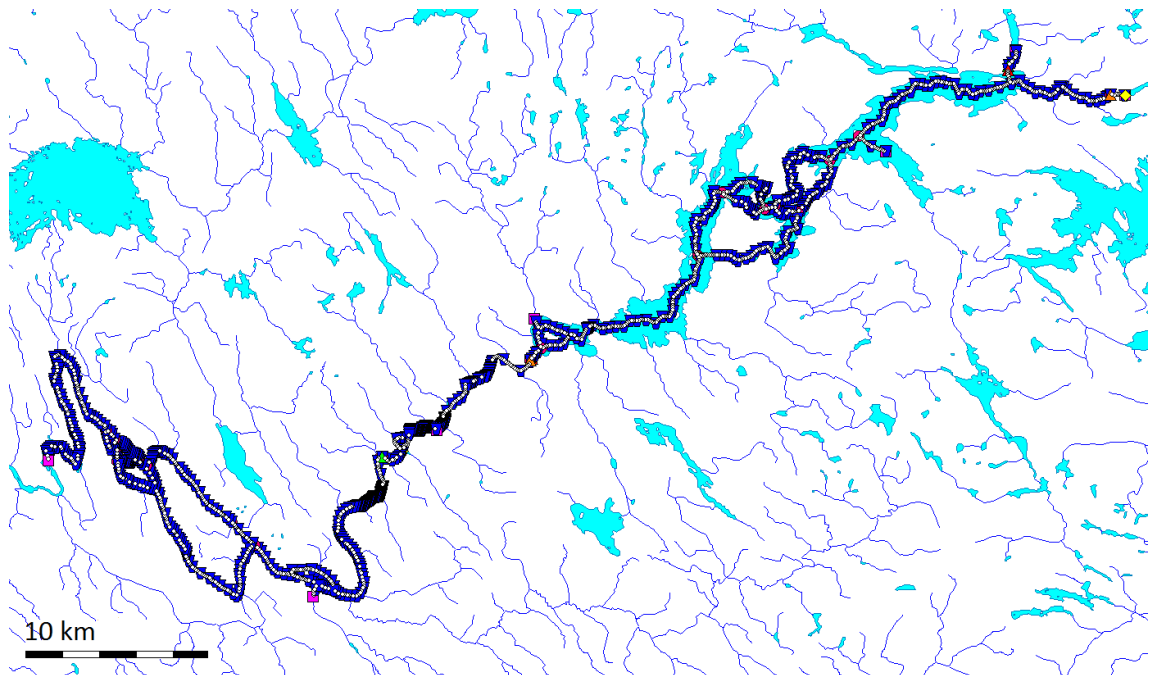
v on virtausnopeus [m/s] ja

D on dispersiokerroin [m^2/s].

Koska työssä käytetty vedenlaatumalli on yksiulotteinen, aine sekoittuu poikkileikkaukseen välittömästi, eli mallissa on ainoastaan pituussuuntaista (virtauksen suuntaista) dispersiota.

4.2 SOBEK-jokimallin soveltaminen koealueella

Duel (2013) ja Juntunen et al. (2014) ovat luoneet SOBEK-mallin fysikaalisen osan tutkittavalle vesistöreitille. Kuvassa 17 on esitetty mallinnettavan alueen skematisaatio, joka on luotu taustakartan päälle ArcGis:ssä, josta se on tuotu SOBEKiin Excel-makron avulla. Skematisaatio sisältää joen geometrian sekä siinä olevat rakenteet kuten padot ja pumpput, jotka simuloivat voimalaitoksia. Uoman sivuprofiili ja mallinnettu vedenkorkeus on esitetty kuvassa 18. Mallin laskennallinen tarkkuus on 100 metriä virtauksen suunnassa.



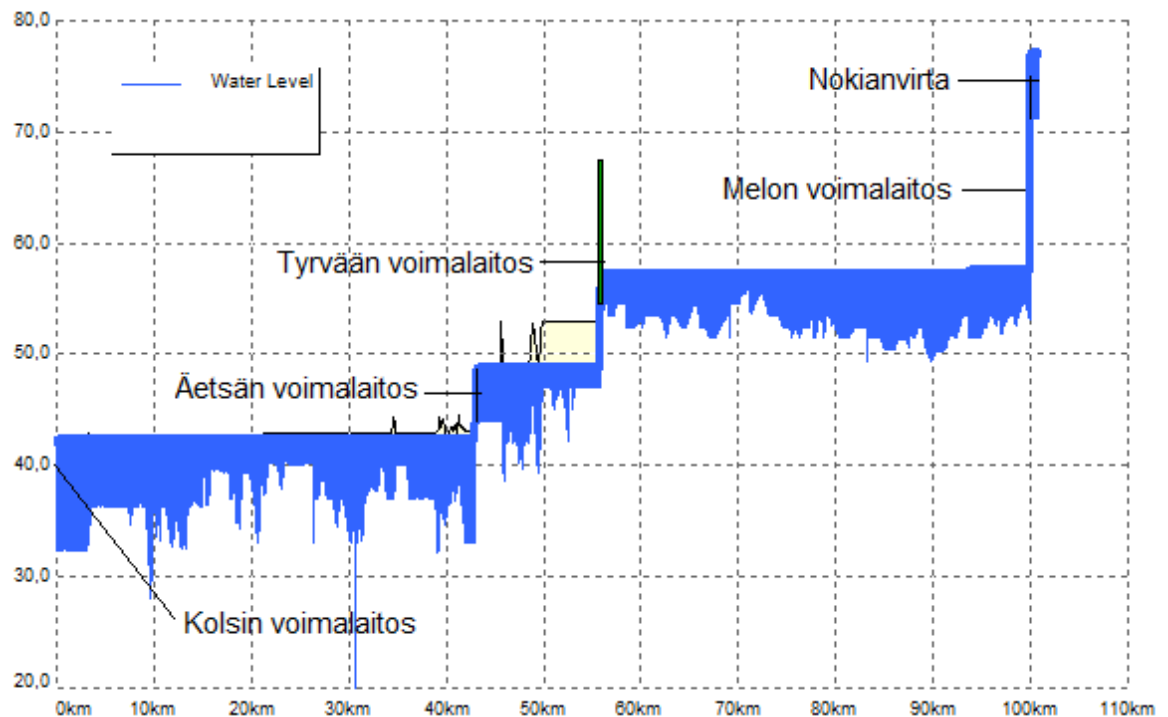
Kuva 17. SOBEK-mallin skematisaatio Nokianvirrasta Kolsin voimalaitokselle.

Mallinnettavalla reitillä on useita pieniä sivu-uomia, mutta niistä vain Siuronkosken virtaamat ja aineiden konsentraatiot tunnetaan. Duel (2013) käytti alun perin muita sivu-uomia apuna mallin kalibroinnissa niin, että niistä saattoi virrata vettä sekä malliin että mallista pois, millä pyrittiin saamaan mallin vesitase säilymään. Tämä auttoi fysikaalisen osan kalibroinnissa, mutta tuotti ongelmia vedenlaatumallin toimivuudelle, sillä mallista poistuva vesi kuljetti mukanaan myös mallinnettavaa ainetta, ja malliin virtaava puhdas vesi taas laimensi konsentraatioita. Tämän vuoksi Duel (2013) määrittä sivu-uomien virtaamat Siuronkoskea lukuun ottamatta nollassa, mikä vaikuttaa luonnollisesti vesitaseeseen jonkin verran. Vesitasetta on käsitelty luvuissa 3.1 ja 5.1.

Koealueelle rakennetussa mallissa on 676 poikkileikkausta, joiden tarkkuus vaihtelee alueittain: esimerkiksi n. 3 km ennen Äetsän voimalaitosta ja 1,5 km sen jälkeen saatavilla oli vain muutama yksittäinen poikkileikkaus. Alueille, joilta poikkileikkausaineistoa ei ollut saatavissa, poikkileikkaukset määritettiin samankaltaisiksi kuin ympäröivät poikkileikkaukset. (Juntunen et al., 2014). Tarkkuus vaihtelee myös alueilla, joista poikkileikkaustietoja oli saatavilla, sillä osa niistä on määritetty kaikuluotauksella, ja osa on saatu peruskartan syvyyskäyristä. Kaikuluotaukset perustuvat poikkileikkaukset ovat tarkkoja, karttoihin perustuvat puolestaan summittaisempia. Osa kartoista on lisäksi vanhoja, ja eroosio on voinut ajan myötä muuttaa uoman muotoja. (Duel, 2013). Duel (2013) syötti poikkileikkauksiin ajon alussa vallitsevat vedenkorkeudet sekä Manningin karkeuskertoimet, jotka ovat pääasiassa välillä $0,035-0,05 \text{ s/m}^{1/3}$. Paikoittain

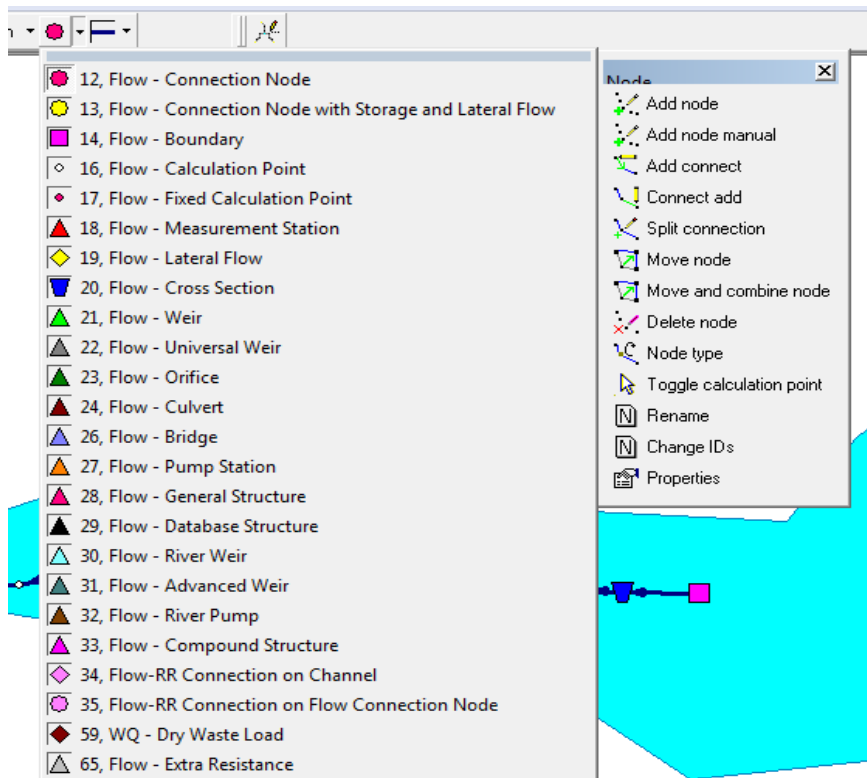
Duel (2013) muutti kuitenkin karkeuskertoimia kalibroinnissa huomattavasti, jotta vedenkorkeus saatiin vastaamaan mittaustuloksia.

Duel (2013) on kalibroinut ja validoinut virtausmallin pääpiirteittäin koko matkalta, ja Juntunen et al. (2014) on tehnyt tarkemman kalibroinnin lähinnä Tyrvään voimalaitokselta Karhiniemen vedenottopisteeseen ulottuvalla jokiosuudella, eli tämän työn kannalta olennaisen osuuden loppuosalla. Tällöin kalibrointijaksona oli 1.6.2011–1.10.2011 ja validointijaksona toukokuu 2013. Virtausmallin toimivuutta tarkastellaan luvussa 5.1.



Kuva 18. Simuloitu virtaamatilanne ajon alussa Nokianvirrasta Kolsin voimalaitokselle sivusuunnasta katsottuna. Sinisen alueen ylin linja kuvaa vedenpinnan korkeutta, alin pohjan muotoja. Mustareunainen keltainen alue kuvaa paljasta joen penkkaa.

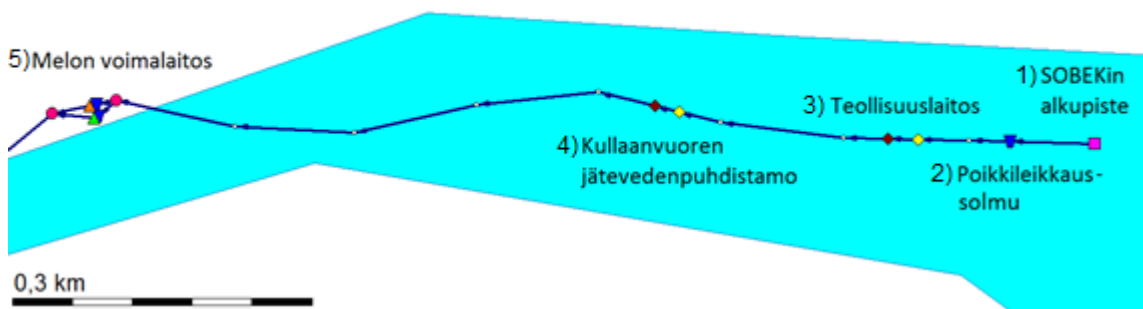
Tässä työssä skematisaatioon lisättiin luvussa 3 mainitut jätevedenpuhdistamot sekä niiden virtaamat ja ainekuormat. Tämä tapahtui liittämällä laskentahilaan laskentasolmuja (kuva 19), joihin virtaamatiedot ja konsentraatiot tai massa/aika-muotoiset ainekuormat voitiin syöttää. Skematisaatioon lisättiin myös mittausasema-laskentasolmut (*measurement station*) pintavesinäytteenottopisteiden kohdille. Viinikanlahden ja Rahoilan puhdistamot sijaitsevat Tampereella SOBEK-mallinnusalueen ulkopuolella, joten niiden kuormitus sisältyy Nokianvirran reunasta tulevaan kuormaan. Kullaanvuoren puhdistamo ja teollisuuslaitos lisättiin malliin heti sen itäreunan tuntumaan. Teoriassa myös ne jäävät mallinnusalueen ulkopuolelle, mutta niiden etäisyydet skematisaation alkureunasta ovat vain noin 1 km ja 3 km, ja etäisyys vedenottopisteeseen on noin 63 km, joten tällä ei ole käytännön kannalta merkitystä (kuvat 20 ja 21).



Kuva 19. SOBEK:n yksiulotteisen virtausmallin ja vedenlaatumallin laskentasolmut sekä niihin liittyvät toiminnot.



Kuva 20. Jätevedenpuhdistamojen todellinen sijainti Nokianvirrassa (SYKE, 2014b).

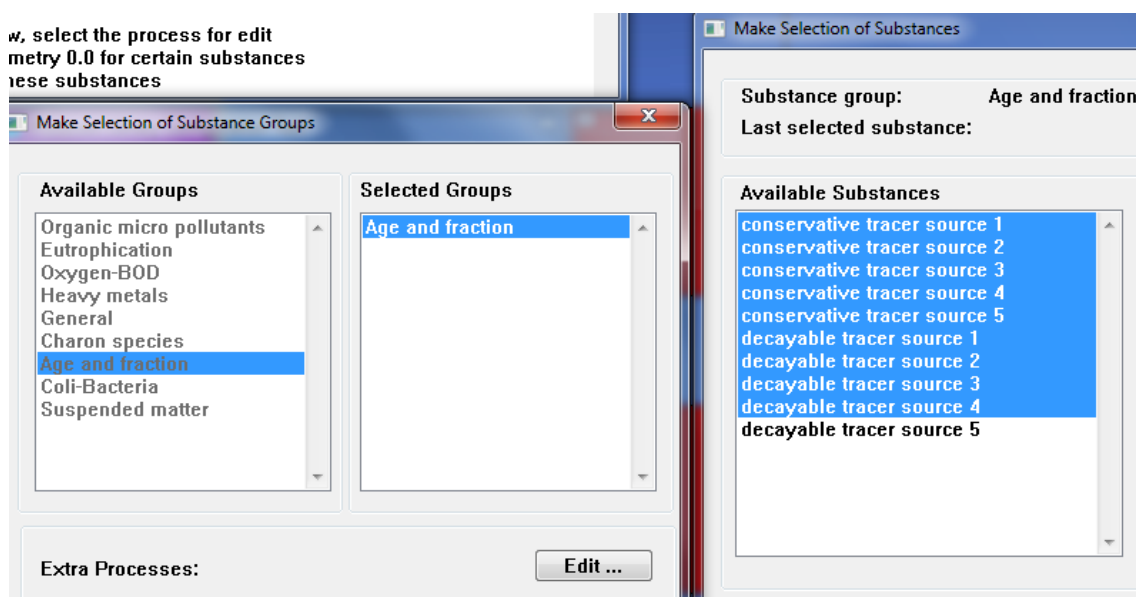


Kuva 21. Nokianvirran skematisaatio. Kohteet oikealta vasemmalle: 1) SOBEKin alkupiste. 2) Poikkileikkaussolmu. 3) Teollisuuslaitos (virtaamasolmu ja kiintoainesolmu). 4) Kullaanvuoren puhdistamo (virtaamasolmu ja kiintoainesolmu). 5) Melon voimalaitos (pumppu, pato, poikkileikkaussolmut ja yhdyssolmut).

Puhdistamot toteutettiin lisäämällä skematisaatioon sekä virtaamasolmu (*lateral flow node*) että kiintoainesolmu (*dry waste load node*) jokaista puhdistamoa kohden (kuva 21). Virtaamasolmuun syötettiin jätevedenpuhdistamon virtaama ajan funktiona. Kiintoainesolmuun taas syötettiin puhdistamolta tuleva ainekuorma muodossa massa per aika. Mallinnusalueen reunoissa Nokianvirrassa ja Siuronkoskessa käytettiin tulevalle vedelle pääosin konsentraatiota, mutta yhdessä ajossa kokeiltiin reunoista tulevan kuorman syöttämistä kiintoainesolmuun muodossa massa per aika. Ainekuormat syötettiin ajosta riippuen ajan funktiona tai vakiona. Kaikki tiedot määrättiin muuttumaan syötettyjen arvojen välillä lineaarisesti (*linear function*) vuorokauden pituista päästöä lukuun ottamatta, jolloin pitoisuus määrättiin muuttumaan jyrkästi (*block function*), jotta kuorma pysyisi koko vuorokauden ajan samana.

Jotta eri päästölähteistä tulevat kuormat voitiin erottaa toisistaan, vedenlaatumallinnuksessa käytettiin jokaiselle lähteelle omaa merkkiainetta (*tracer*). SOBEK-vedenlaatumallissa on mahdollista ottaa käyttöön yhteensä 10 eri merkkiainetta, joista viisi on konservatiivista (*conservative tracer*) ja viisi hajoavaa ainetta (*decayable tracer*), joille mallintaja voi määrittää hajoamisvakion (kuva 22). Viidelle hajoavalle merkkiaineelle hajoamisvakioksi määrättiin niin pieni arvo (10^{-7} d), että hajoamista ei käytännössä tapahtunut eli aine käyttäytyi konservatiivisesti. Jokaisessa lähteessä, eli kuudella jätevedenpuhdistamolla ja mallinnusalueen kahdessa reunassa, kuorma määrättiin sekä yhdelle lähdekohtaiselle merkkiaineelle että yhdelle yhteiselle merkkiaineelle. Näin missä tahansa kohdassa mallia voidaan nähdä sekä yhden tietyn kuormittajan vaikutus että kaikkien kuormittajien yhteisvaikutus veden konsentraatioon.

Laskemalla lähdekohtaiset merkkiaineet yhteen ja vertaamalla summaa yhteisen merkkiaineen arvoon voitiin myös varmistaa, että lähdekohtaiset kuormat pysyivät muuttumattomina esimerkiksi hajoamisvakiosta ja puuttuvista kuormittajakohtaisista lähtöarvoista huolimatta. Viimeinen vapaaksi jäänyt merkkiaine simuloi Viinikanlahden ja Raholan mallin alkuun syötettyä yhteiskuormaa, jolla oli tarkoitus selvittää yläraja Viinikanlahden ja Raholan vaikutukselle vedenottamon PFOA-pitoisuuteen.



Kuva 22. Näkymä SOBEK:n ainevalikosta.

4.3 Yksinkertainen massasetarkastelu

Yksi työn tavoitteista oli selvittää koalueella sijaitsevien jätevedenpuhdistamojen merkitys PFOA-kuormituksen kannalta. Tästä on mahdollista saada karkea kuva myös ilman mallinnusta tekemällä yksinkertainen massasetarkastelu. Jätevesikonsentraatioiden (taulukko 4) ja näytteenottopäivien jätevesivirtaamien avulla voidaan kullekin puhdistamolle laskea mediaanikuorma:

$$m = c Q \quad (11)$$

missä

m on kuorma [$\mu\text{g/s}$],

c on konsentraatio [$\text{ng/l} = \mu\text{g/m}^3$] ja

Q on virtaama [m^3/s].

Kun puhdistamojen mediaanikuormat lasketaan yhteen, saadaan puhdistamoilta tuleva kokonaiskuorma. Kokonaiskuorman ja vedenottopisteen lähellä sijaitsevan Äetsän voimalaitoksen mediaanivirtaaman avulla voidaan laskea suuntaa antava konsentraatio, jota voidaan verrata vedenottopisteestä mitattuun konsentraatioon. Näin puhdistamojen vaikutuksesta voidaan saada karkea kuva. Tämä menetelmä ei kuitenkaan vastaa todellisuutta monessa suhteessa. Siinä ensinnäkin oletetaan, että koko kuorma laskettaisiin kerralla lähelle vedenottopistettä, vaikka todellisuudessa puhdistamot sijaitsevat huomattavien matkojen päässä ylävirrassa: SOBEM-mallinnusalueenkin sisällä jopa 60 kilometrin päässä, ja Tampereen Viinikanlahti ja Rahola tätäkin kauempana. Mallintaminen mahdollistaa muuttuvien kuormien, Siuronkosken ja Nokianvirran vaihtelevien virtaamaolosuhteiden ja sekoittumisen huomioon ottamisen. Mallin avulla nähdään myös välimatkoista ja eri virtaamatilanteista riippuvien kulkeutumisaikojen vaikutus pituisuuksiin. Lisäksi malli mahdollistaa eri kuormituslähteistä tulevien kuormien erottelun.

4.4 Mallinnustulosten arviointikriteerit

Mallinnustulosten arvioinnissa käytettiin absoluuttista keskivirhettä (AKV) sekä harhaa. Absoluuttinen keskivirhe on virheiden itseisarvojen keskiarvo:

$$AKV = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n |f_i - y_i| \quad (12)$$

missä

AKV on absoluuttinen keskivirhe,

n on havaintojen lukumäärä,

f_i on mallinnettu arvo ja

y_i on mitattu arvo.

Virheen suhteellista suuruutta voidaan arvioida suhteuttamalla AKV mittaustulosten vaihteluväliin. Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.

Harha puolestaan lasketaan vähentämällä mallinnettujen arvojen keskiarvosta mitattujen arvojen keskiarvo. Toisin kuin absoluuttinen keskivirhe, se antaa siis tietoa virheen suunnasta, eli ovatko mallinnetut arvot keskimäärin mittaustuloksia suurempia vai pienempiä.

$$\text{Harha}[\theta_i] = E_{\theta} [\theta_i - \theta] \quad (13)$$

missä

E_{θ} ilmaisee jakauman odotusarvon,

θ_i on estimaattori eli mallinnettu arvo ja

θ on mitattu arvo.

Lisäksi regressioanalyysillä arvioitiin virtaaman vaikutusta aineiden konsentraatioon.

Virtausmallin laskennallinen virhe kuvaa virtaaman numeerisen ratkaisun tarkkuutta. Se lasketaan kaavan 14 mukaan.

$$\text{Virhe} = \text{mallinnusalueen reunoista tuleva virtaama} + \text{puhdistamoilta tuleva virtaama} - \text{varasto} - \text{reunasta poistuva virtaama} \quad (14)$$

5 Tulokset ja niiden tarkastelu

5.1 Virtausmallin arviointi

Virtausmallin tulokset toimivat syötteenä vedenlaatumalliin, joten virhe virtausmallin tuloksissa siirtyy suoraan vedenlaatumalliin. Tämän vuoksi virtausmallin toimivuutta arvioitiin vertaamalla mallin laskemia tunnitaisia vedenkorkeuksia ja virtaamia mittaus-tuloksiin. Kuvassa 23 esitetään arvioinnissa tarkastellut kohteet. Melon, Tyrvään ja Äetsän voimalaitosten kohdille on malliin syötetty mitatut virtaamat, Melon ja Kolsin voimalaitoksille puolestaan mitatut vedenkorkeudet.

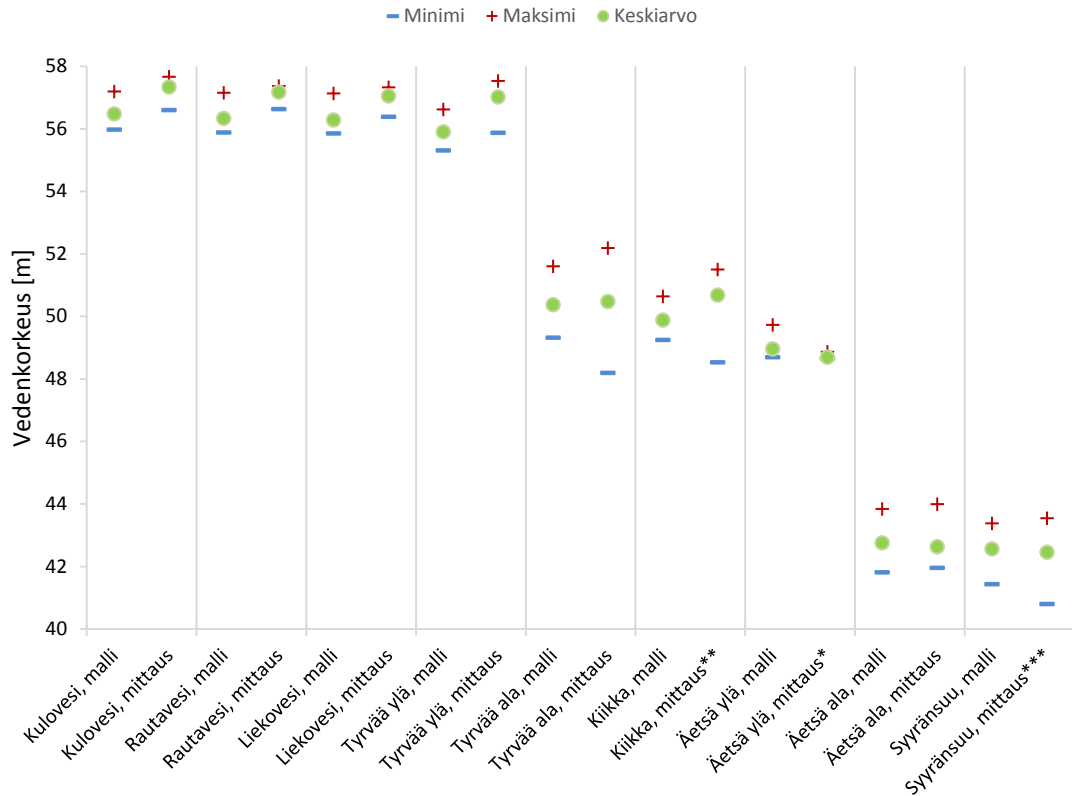
Virtausmallin arvioinnissa tarkasteltiin näiden kohteiden osalta Tyrvään ja Äetsän ylä- ja alapuolisia laskettuja vedenkorkeuksia sekä Kolsin ja Äetsän laskettuja virtaamia. Äetsän virtaamia tarkasteltiin siksi, että Äetsän kohdalle malliin oli syötetty Tyrvään voimalaitoksen virtaamat Äetsän virtaamien sijaan vesitaseongelmien vuoksi (Juntunen et al., 2014). Vihreiden pisteiden kohdille malliin ei syötetty mitään mitattuja hydrologisia tietoja. Kulovesi, Rautavesi ja Liekovesi ovat järviä, Tyrvään, Äetsän ja Kolsin voimalaitokset sekä Kiikka ja Syyränsuu sijoittuvat puolestaan Kokemäenjoen varrelle.

Mallia ajettiin ajanjakso 1.12.2011–16.2.2014 (809 vuorokautta). Sekä laskennan aika- askeleena että virtausmallin tulosteen aika-askeleena oli 10 minuuttia. Virtaus- ja vedenlaatumallin asetukset on esitetty liitteessä 1.



Kuva 23. Vedenkorkeuksien ja virtaamien mittauspisteet sekä vedenottopiste (SYKE, 2014b).

Kuvissa 24 ja 25 on esitetty mitatut ja mallinnetut vedenkorkeudet. Taulukossa 7 on esitetty mallinnettujen vedenkorkeuksien absoluuttinen keskivirhe (AKV), AKV suhteutettuna vedenkorkeuden vaihteluväliin sekä harha. Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.



Kuva 24. Mitatut ja mallinnetut vedenkorkeudet kolmessa järnessä (Kulovesi, Rautavesi ja Liekovesi) sekä eri kohdissa Kokemäenjokea ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014. Kohteet ovat järjestyksessä ylävirrasta alavirtaan.

*Äetsän yläpuolisen vedenkorkeuden mittaustieto on mahdollisesti virheellistä

** Kiikan tunnusluvut ajanjaksolta 10.6.2012–29.3.2013

*** Syyrängön tunnusluvut ajanjaksolta 1.12.2011–1.10.2012

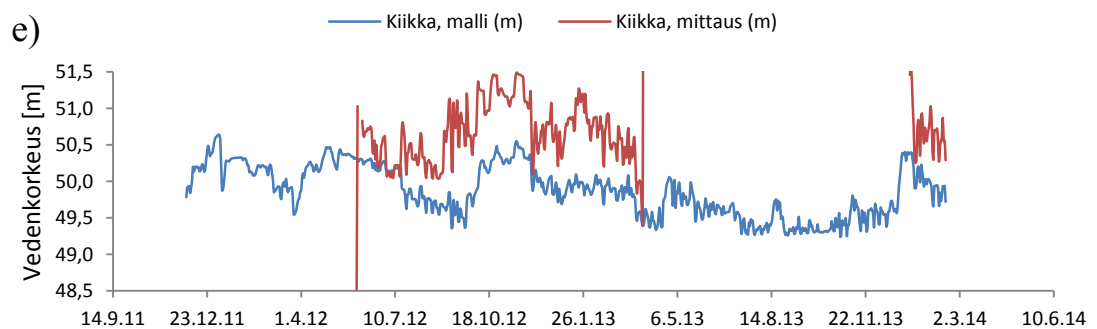
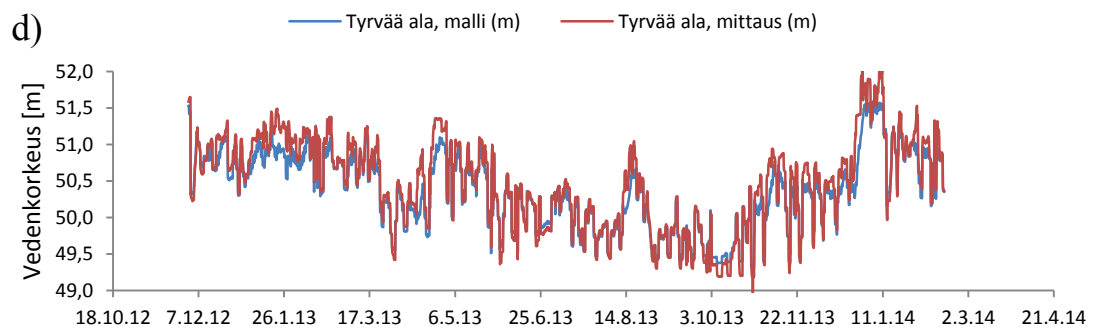
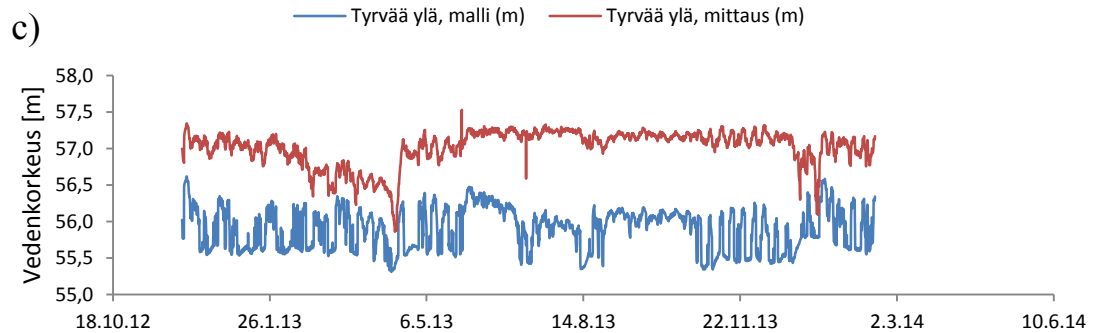
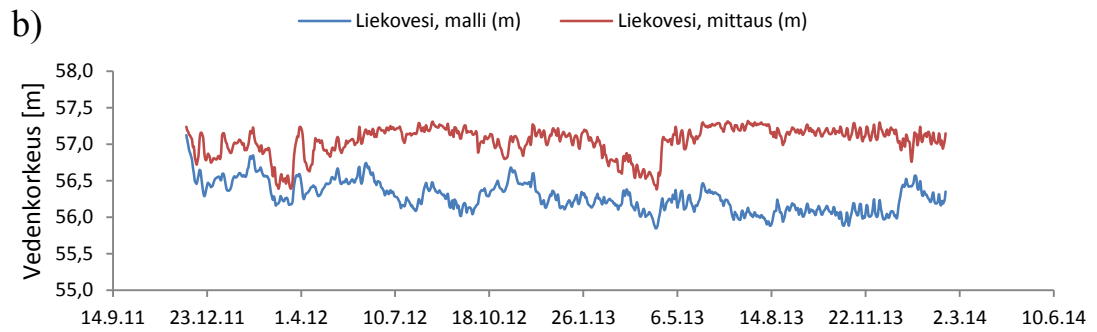
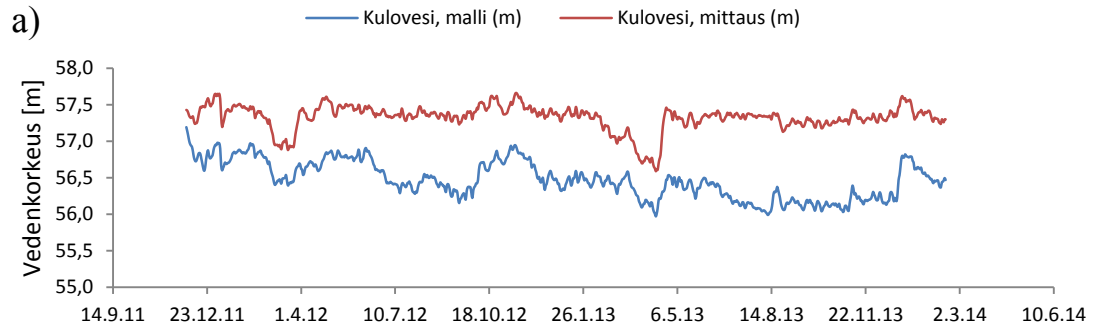
Taulukko 7. Mallinnettujen vedenkorkeuksien (m) vastaavuus mittaustulosten kanssa ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014. Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.

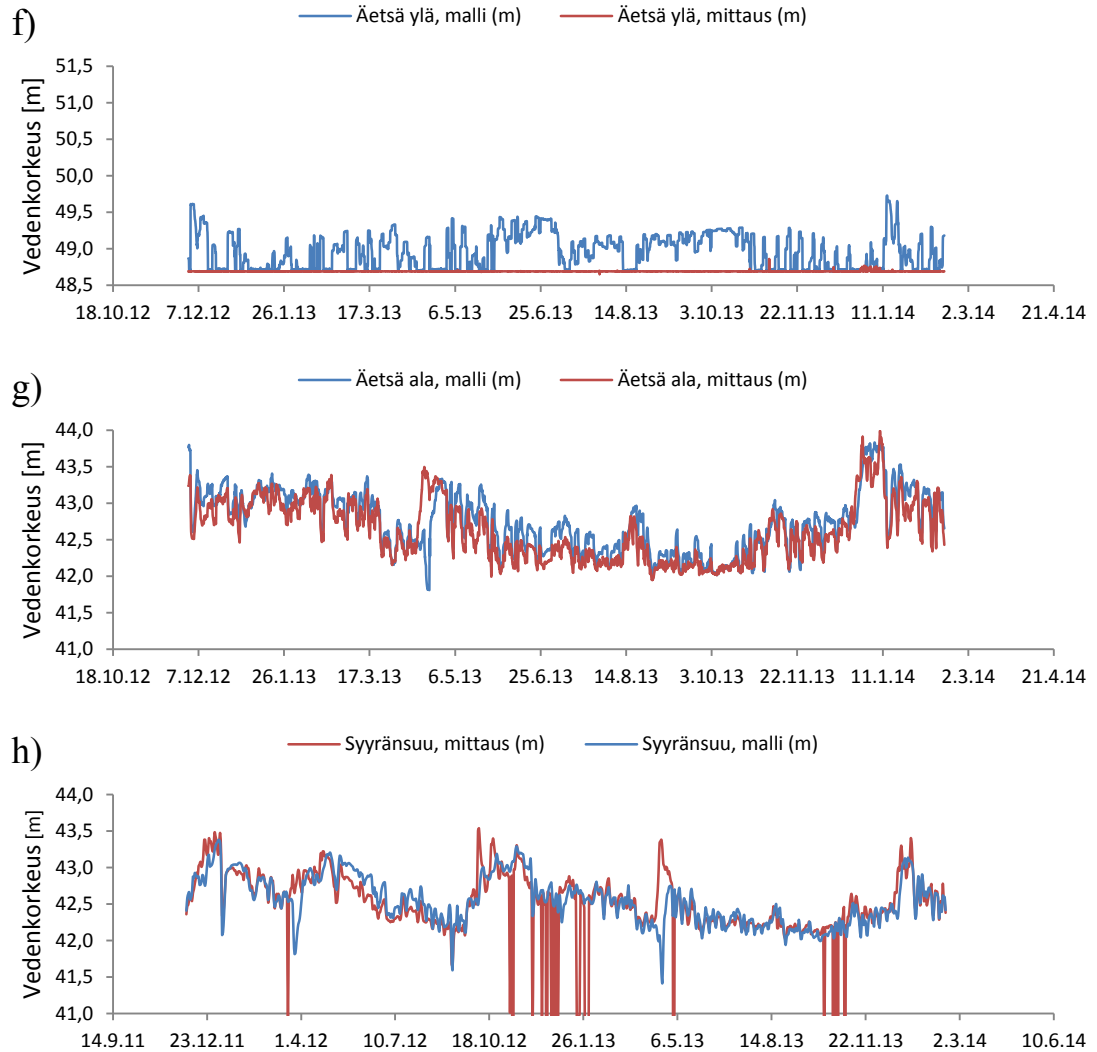
Paikka	Absoluuttinen keskiarvo (AKV)	AKV/vaihteluväli	Harha
Kulovesi	0,86	80 %	-0,86
Rautavesi	0,84	113 %	-0,84
Liekovesi	0,77	82 %	-0,77
Tyrvää ylä	1,12	67 %	-1,12
Tyrvää ala	0,14	3,4 %	-0,10
Kiikka*	11,40	42 %	-11,30
Kiikka**	0,71	39 %	-0,71
Äetsä ylä*	0,27	129 %	0,27
Äetsä ala	0,18	8,8 %	0,12
Syyrängö*	0,24	1,3 %	0,10
Syyrängö***	0,15	5,7 %	0,04

* Kohteen mitatuissa vedenkorkeuksissa on virheitä

** Kiikan tunnusluvut ajanjaksolta 10.6.2012–29.3.2013

*** Syyrängön tunnusluvut ajanjaksolta 1.12.2011–1.10.2012





Kuva 25. Mitatut ja mallinnetut vedenkorkeudet eri kohdissa mallia: Kulovesi (a), Liekovesi (b), Tyrvää ylä (c), Tyrvää ala (d), Kiikka (e), Äetsä ylä (f), Äetsä ala (g) ja Syyränsuu (h). Kohteet ovat järjestyksessä ylävirrasta alavirtaan. Kiikan (e), Äetsän yläpuolen (f) ja Syyränsuun (h) mitatuissa vedenkorkeuksissa on virheitä.

Kuvasta 25 nähdään, että mallin laskemat järvien vedenkorkeudet sekä Tyrvään yläpuolinen vedenkorkeus jäävät huomattavasti mitattua matalammiksi: virheen suuruus on Kulovedelle 0,24–1,34 m, Liekovedelle 0,12–1,35 m ja Tyrvään yläpuoliselle vedenkorkeudelle 0,30–1,83 m. AKV on samansuuruinen mutta vastakkaismerkkinen kuin harha, eli mallinnustulos on systemaattisesti mitattua pienempi (taulukko 7). Tyrvään alapuolinen mallinnettu vedenkorkeus vastaa mitattua huomattavasti paremmin: sen virhe vaihtelee välillä 0,0–1,13 ja AKV on 0,14 m.

Kiikan, Syyränsuun ja Äetsän voimalaitoksen yläpuolen vedenkorkeuksien mittaustiedoissa on ilmeisiä virheitä: Äetsässä mitattu vedenkorkeus pysyy suurimmaksi osaksi desimaalilleen samana, Kiikassa arvot ovat huhtikuusta 2013 eteenpäin aivan liian suuria ja Syyränsuussa on useita matalia piikkejä, jotka ovat selvästi virheellisiä sillä vedensyvyys vaihtelee Syyränsuussa noin välillä 3–4,5 m. Tämän vuoksi kuvassa 24 Kiikan ja Syyränsuun tunnusluvut on laskettu ajanjaksoilta, joilla selvästi virheellistä tietoa esiintyy vähiten. Taulukossa 7 on esitetty Kiikan ja Syyränsuun tiedot sekä koko ajanjaksoilta että jaksoilta, joilta suurimmat virheet on rajattu pois.

Kuvasta 25 ja taulukosta 7 nähdään, että vaikka Kiiikan lasketun vedenkorkeuden vastaavuus mitatun kanssa on vielä huono, Äetsän alapuolinen vedenkorkeus ja Syyränsuun vedenkorkeus vastaavat mittaustuloksia jo paljon paremmin. Malli toistaa vedenkorkeudet siis huomattavasti paremmin ala- kuin yläjuoksulla. Tätä selittää se, että malli on kalibroitu paremmin alajuoksulla (Duel, 2013; Juntunen et al., 2014) sekä se, että alajuoksu on yksinomaan jokiosuutta, kun taas yläjuoksulla sijaitsee useita järviä. SOBEK-Rural ei tarjoa työkaluja järvien mallinnukseen, joten järvet on kuvattu skematisaatiossa leveinä jokina. SOBEKin algoritmeissa ei ole huomioitu järvien joista poikkeavia ominaisuuksia, mikä on todennäköisesti osasyy virheisiin järvien pinnankorkeuksissa. Mallin puuttuvat ja epätarkat poikkileikkaukset sekä mahdolliset mittausvirheet virtaamissa puolestaan selittävät vastaavuuden vaihtelua jokiosuuksilla.

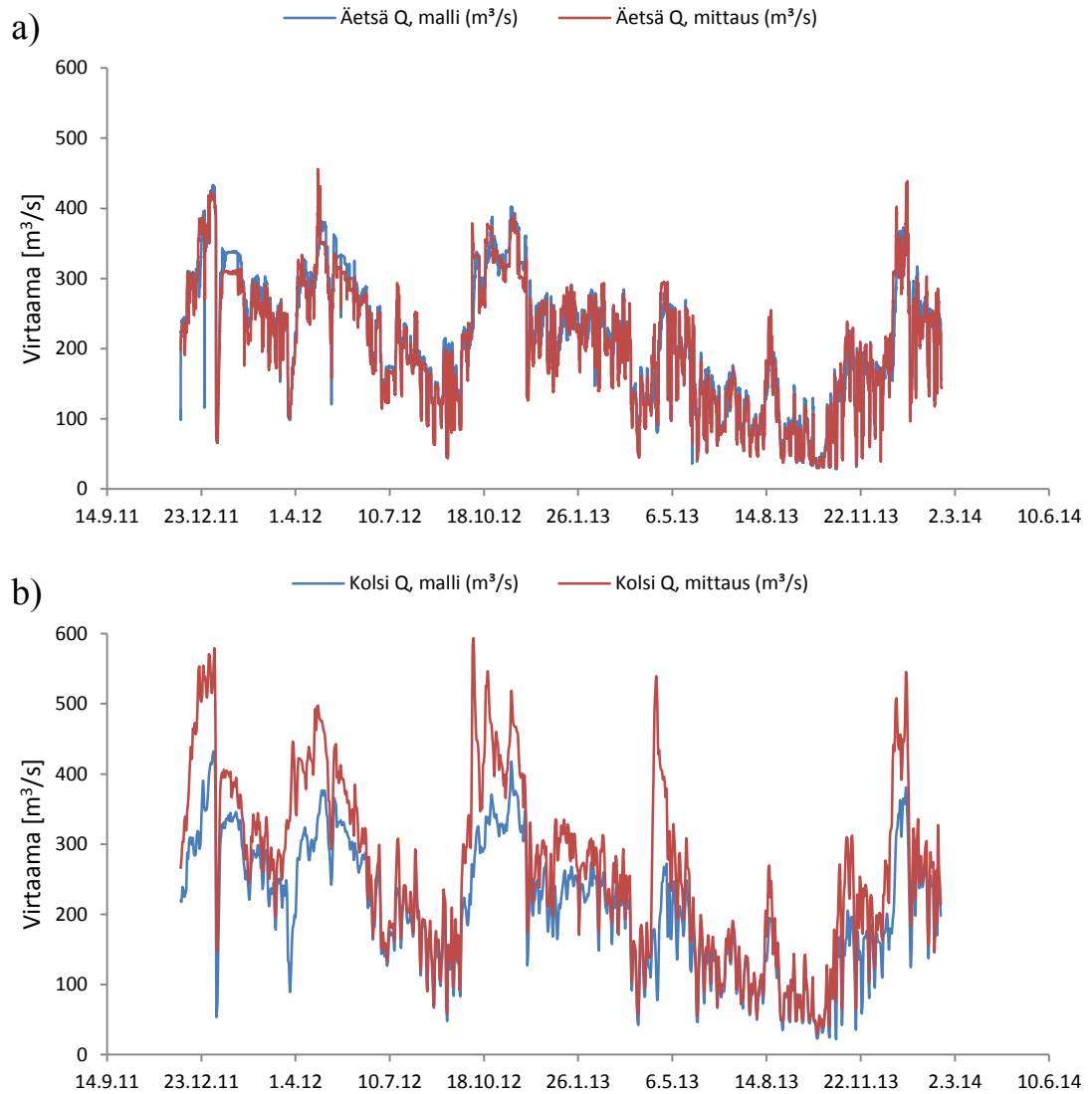
Taulukossa 8 on lisäksi esitetty Äetsän alapuoliselle vedenkorkeudelle laskettujen ja mitattujen arvojen väliset hyvyysluvut vuodenajoittain. Kevääseen kuuluvat maaliskuukuu, kesään kesä-elokuu, syksyyn syys-marraskuu ja talveen joulukuukuu.

Taulukko 8. Äetsän voimalaitoksen alapuolisen vedenkorkeuden (m) vastaavuus mittaustulosten kanssa vuodenajoittain eroteltuna ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014. Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.

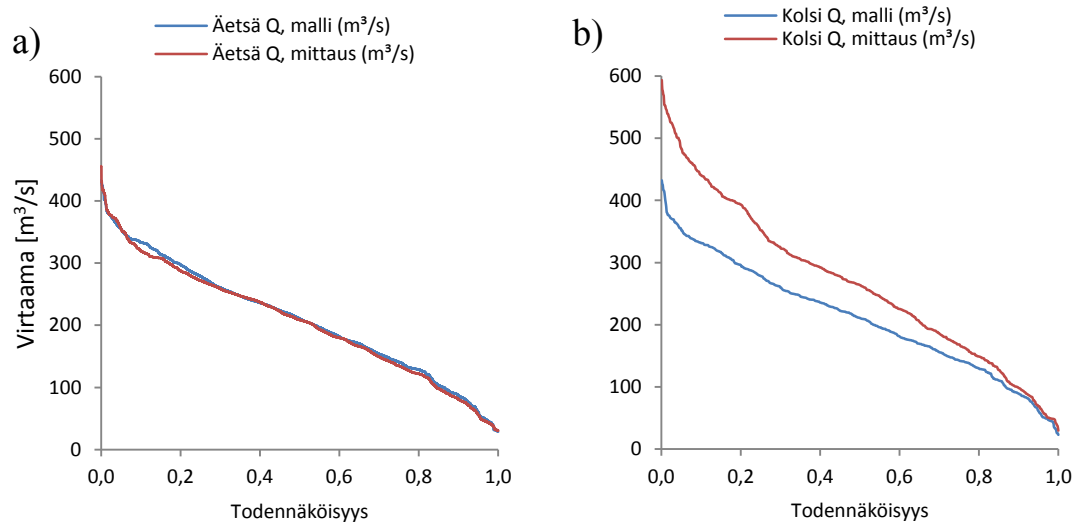
Aika	Absoluuttinen keskivirhe (AKV)	AKV/vaihteluväli	Harha
Kevät	0,24	16 %	0,05
Kesä	0,19	22 %	0,19
Syksy	0,11	12 %	0,09
Talvi	0,18	10 %	0,14
Koko vuosi	0,18	8,8 %	0,12

Äetsän ja Kolsin voimalaitosten virtaamatulokset on esitetty kuvissa 26, 27 ja 28. Kuvista nähdään, että virtaamien vastaavuus on hyvä Äetsässä, mutta Kolsin mallinnettu virtaama jää selvästi mitattua pienemmäksi etenkin suurilla virtaamilla. Äetsässä virtaaman absoluuttinen virhe vaihtelee välillä 0–244 m³/s, Kolsissa 0–427 m³/s, ja absoluuttiset keskivirheet ovat vastaavasti 17 m³/s ja 56 m³/s.

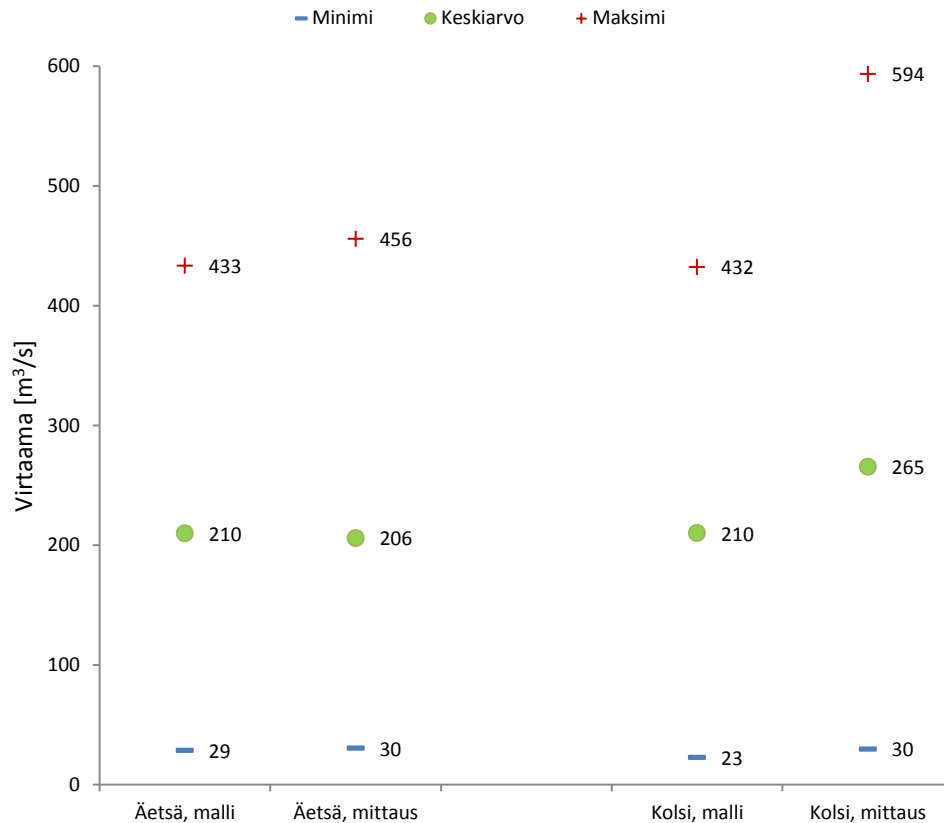
Taulukoissa 9 ja 10 on esitetty Äetsän ja Kolsin voimalaitosten virtaamien vastaavuus mittaustulosten kanssa vuodenajoittain. Äetsässä virhe ja harha eivät juuri vaihtelee vuodenaikojen välillä, Kolsissa virhe sekä harha ovat kesällä pienimmät ja keväällä ja talvella suurimmat. Tämä johtunee siitä, että kesällä virtaamat ovat keskimäärin pienet ja keväällä ja talvella suuret: Kolsin keskivirtaama oli keväällä 310, kesällä 174, syksyllä 240 ja talvella 317 m³/s.



Kuva 26. Äetsän (a) ja Kolsin (b) voimalaitosten mitatut ja mallinnetut virtaamat.



Kuva 27. Mallinnettu ja mitattu tunnitainen virtaamajakauma Äetsän (a) ja Kolsin (b) voimalaitoksilla. Kuvissa on esitetty todennäköisyys, että tietty virtaama ylittyy ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014.



Kuva 28. Äetsän ja Kolsin voimalaitosten mitattujen ja mallinnettujen virtaamien minimi, keskiarvo ja maksimi ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014.

Taulukko 9. Äetsän voimalaitoksen virtaamien (m^3/s) vastaavuus mittaustulosten kanssa vuodenajoittain eroteltuna ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014. Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.

Aika	Absoluuttinen keskiarvo (AKV)	AKV/vaihteluväli	Harha
Kevät	19	4,7 %	3,4
Kesä	12	4,4 %	5,4
Syksy	16	4,5 %	1,5
Talvi	20	5,1 %	5,0
Koko vuosi	17	4,0 %	3,9

Taulukko 10. Kolsin voimalaitoksen virtaamien (m^3/s) vastaavuus mittaustulosten kanssa vuodenajoittain eroteltuna ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014. Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.

Aika	Absoluuttinen keskiarvo (AKV)	AKV/vaihteluväli	Harha
Kevät	80	17 %	-80
Kesä	17	5 %	-16
Syksy	59	11 %	-58
Talvi	64	14 %	-64
Koko vuosi	56	10 %	-55

Yksi syy Kolsin huomattavasti Äetsää suurempaan virheeseen on se, ettei mallissa ole huomioitu mallinnusalueen loppujakson sivu-uomia, joista suurin on Loimijoki. Sivuuomat liittyvät Kokemäenjokeen kuitenkin vasta joen alajuoksulla vedenottopisteen jälkeen, joten ne eivät vaikuta raakaveden konsentraatioon. Toinen syy on se, ettei malliin ole syötetty meteorologisia tietoja, eli malli ei ota huomioon valunnan, sadannan ja haihdunnan vaikutusta virtaamaan. Malliin on syötetty mitatut virtaamat Melon, Tyrvään ja Äetsän voimalaitoksille, eli näillä kohdilla laskettu virtaama pakotetaan mitatun mukaiseksi. Välillä Melo–Äetsä meteorologiset tiedot tulevat siis ainakin osittain epäsuorasti huomioiduiksi virtaamatiedoissa. Äetsän jälkeen malliin ei ole enää syötetty virtaamia, eikä välillä Äetsä–Kolsi malliin tule lisää vettä, joten niiden mallinnetut keskivirtaamat ovat yhtä suuret, vaikka todellisuudessa Kolsin keskivirtaama on Äetsää suurempi. Äetsän voimalaitokselta on vedenottopisteeseen kuitenkin matkaa vain 9 km, kun Kolsin voimalaitokselle matkaa Äetsästä on noin 34 km, eikä välillä Äetsä–vedenottopiste ole merkittäviä sivu-uomia, joten voidaan olettaa, ettei virtaamassa ehdi tällä välillä tapahtua kovin suuria muutoksia.

Virtaaman virhe vedenottopisteessä sijoittuu siis luultavasti johonkin Äetsän ja Kolsin virheen välille, kuitenkin todennäköisesti lähemmäs Äetsän virhettä. Koko aikajaksoa tarkasteltaessa virtaaman virheen todennäköinen haarukka on siis 4–10 % virtaaman vaihteluväliin suhteutettuna. Keväisin ylivirtaamien aikaan virhe on tavallista suurempi, välillä 5–17 % virtaaman vaihteluväliin suhteutettuna.

Kirves (2011) on diplomityössään tehnyt virtausmallin Kokemäenjoen alaosalle. Virtaamalla 240 m³/s validointitulosten keskimääräiseksi poikkeamaksi mitatuista arvoista saatiin 13 cm, suuremmilla virtaamilla taas 6 cm. Validoinnissa saatiin siis huomattavasti parempia tuloksia kuin tässä työssä tarkastelluille virtaamille: tässä työssä parhaat vastaavuudet saatiin Tyrvään ja Äetsän alapuoliselle vedenkorkeudelle sekä Syyränsuun vedenkorkeuksille (AKV 14 cm, 18 cm ja 15 cm), muissa paikoissa vedenkorkeuden virheet olivat huomattavasti suurempia. On kuitenkin huomioitava, että Kirveen (2011) työssä kalibrointiaineistona ja ensimmäisenä validointiaineistona oli vain yksi vuorokausi ja viisi eri mittauspistettä, toisena validointiaineistona viisi vuorokautta ja yksi mittauspiste, ja siinä tarkasteltiin vuorokauden keskiarvoja, eli aineisto oli tähän työhön verrattuna lyhyemmältä aikaväliltä ja pienemmältä jokiosuudelta.

Äetsän voimalaitosta ja Syyränsuuta lukuun ottamatta sekä vedenkorkeuksien että virtaamien harha on negatiivinen, mikä viittaa siihen, että mallista puuttuu vettä, jolloin malli yliarvioisi konsentraatioita. Virtausmallin virhe siis tuskin johtaa ainakaan pitoisuuksien aliarviointiin. Ympäristöhallinnon Hertta-tietojärjestelmästä haetuissa tiedoissa esiintyy paljon mittausvirheitä ja puuttuvia havaintoja, joten Hertan tietoihin on syytä suhtautua varauksella. Voimalaitoksilta saadut tiedot ovat luultavasti luotettavampia.

Toisin kuin esimerkiksi tulvamallinnuksessa, vedenlaatumallinnuksen kannalta tärkeintä on, että virtaama on oikea, sillä aineen konsentraatio määräytyy lähinnä ainemäärän ja virtaaman mukaan. Voidaan siis olettaa, että virheet vedenkorkeuksissa eivät vaikuta merkittävästi vedenlaatumallinnukseen niin kauan kuin virtaama säilyy oikeana, niin kuin se syötettyjen virtaamatietojen ansiosta pitkälti säilyykin ainakin Äetsän voimalaitokselle asti.

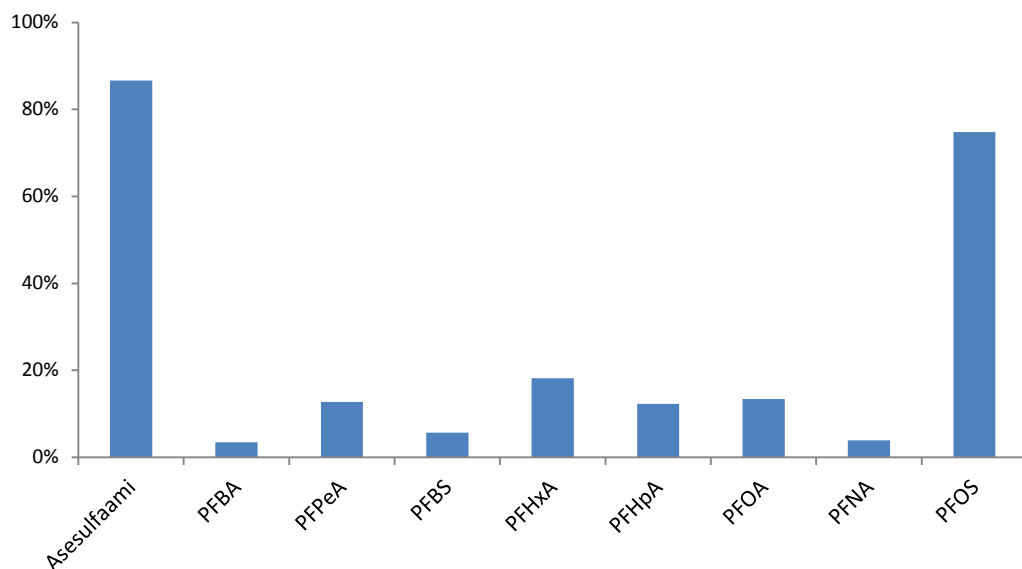
Taulukossa 11 on esitetty virtausmallin vesitase. Laskennallinen virhe (kaava 14) on 809 vuorokauden ajanjaksolla -7 000 m³, eli vain -10⁻⁵ % ulos purkautuvaan virtaamaan suhteutettuna.

Taulukko 11. Virtausmallin vesitase ajanjaksolla 1.12.2011–16.2.2014 (809 d)

	Vesimäärä (10 ⁶ m ³)
Sisään reunoista	14 690
Sisään puhdistamoilta	30
Varasto	-50
Ulos reunasta	14 770
Virhe	-0,007

5.2 Yksinkertainen massatsetarkastelu

Koalueen jätevedenpuhdistamoilta tulevan PFOA-kuorman merkityksestä on mahdollista saada karkea kuva tekemällä yksinkertainen massatsetarkastelu. PFOA:n kaikkien CONPAT-tutkimuksessa mukana olevien puhdistamojen yhteenlaskettu mediaanikuorma on 10,9 µg/s eli 0,34 kg/a (näytteenottokierrosten 1–8 tulosten perusteella). Arvoon sisältyy myös Viinikanlahden ja Raholan kuorma. Jos tämä kokonaiskuorma laskettaisiin Kokemäenjokeen juuri ennen vedenottopistettä, saisi se Äetsän voimalaitoksen mediaanivirtaamalla 164 m³/s aikaan konsentraation 0,067 ng/l, joka on vain 13 % vedenottopisteestä mitatusta mediaanikonsentraatiosta 0,50 ng/l. Tämä on vielä selvästi yliarvio ottaen huomioon, että Viinikanlahti ja Rahola, jotka yhdessä aiheuttavat noin 53 % kaikkien puhdistamojen kuormasta (kuva 14) laskevat kuormansa Tampereen Pyhäjärveen kaukana vedenottopisteestä. On siis selvää, että koalueen kunnalliset jätevedenpuhdistamot aiheuttavat yhdessä vain pienen osan pintavesistä mitatuista PFOA-pitoisuuksista. CONPAT-vedenlaatutulosten perusteella saatiin samanlaisia tuloksia myös suurimmalle osalle muista perfluoratuista alkyylilihapoista (kuva 29).



Kuva 29. Koalueen jätevedenpuhdistamojen aiheuttama osuus vedenottopisteestä mitatusta pitoisuudesta mediaanien mukaan laskettuna.

Tämä voidaan todeta myös tarkastelemalla PFOA:n pintavesikonsentraatioita (taulukko 12): Tammerkosken ja Pyhäjärven Sotkanvirran mediaanikonsentraatiot ovat 0,53 ja 0,73 ng/l. Näistä pisteistä vesi virtaa Nokianvirtaan, jossa mediaanikonsentraatio on 0,58 ng/l. Nokianvirran kautta tulevaan veteen sekoittuu Siuronkoskesta tuleva vesi, jonka mediaanikonsentraatio on 0,51 ng/l. Kokemäenjoen vedenottopisteessä mediaani-

konsentraatio on 0,55 ng/l. Jos kunnallisten puhdistamojen PFOA-kuorma olisi merkittävä, pitoisuus kasvaisi ylävirrasta alavirtaan, mutta se pysyy suunnilleen samana.

Sitä vastoin asensulfaamin tapauksessa jätevedenpuhdistamojen kuorman osuus vedenotopisteessä mitatusta mediaanikonsentraatiosta on huomattavasti suurempi, 87 %. Sen pitoisuuksissa näkyy myös selviä eroja eri kohdissa vesistöjä: esimerkiksi Tammerkoskessa juuri ennen Viinikanlahden jätevedenpuhdistamo mediaanipitoisuus on 55 ng/l ja Pyhäjärvässä Viinikanlahden jälkeen mediaanipitoisuus on eri vesikerroksissa 289–479 ng/l (pintavesipisteet 2 a-c). Tämä on järkeenkäyvää, sillä toisin kuin perfluoratut alkyylilihapot, asensulfaami päätyy pintavesiin lähes yksinomaan kotitalouksien jätevesien mukana.

Taulukko 12. PFOA:n konsentraatiot sekä keskiarvoiset virtaamat näytteenottopäiviltä ja vuosilta 1990–2011.

Paikka	K.a. Q 1990-2011 m ³ /s	K.a. Q näytteenottop. m ³ /s	Mediaani c µg/m ³	Keskiarvo c µg/m ³
Tammerkoski	66	59	0,53	0,80
Sotkanvirta	65	77	0,73	0,76
Tammerk.+Sotkanv.	131	137		
Nokianvirta	134	177	0,58	0,67
Siuronkoski	27	34	0,51	1,24
Nokianvirta+Siuronk.	161	211		
Raakavesi	174	171	0,55	0,60

Kuitenkin tarkasteltaessa taulukkoa 13 huomataan, että jos paikkaan saapuva massavirta lasketaan siitä mitatun keskiarvoisen konsentraation ja virtaaman avulla, sekä PFOA:n että asensulfaamin massavirta on pienempi alajuoksulla vedenotopisteessä kuin yläjuoksulla Nokianvirrassa. Jos paikan massavirta lasketaan puolestaan tunnettujen kuormien summana, vedenotopisteen (Tammerkoski + Sotkanvirta + Siuronkoski + kaikki jätevedenpuhdistamot) massavirta on luonnollisesti Nokianvirtaa (Tammerkoski + Sotkanvirta + Viinikanlahden ja Raholan jätevedenpuhdistamot) suurempi. Sotkanvirta sijaitsee Pyhäjärvässä Lempäälän ja Nokianvirran alun välillä. Sotkanvirran kautta tulevan kuorman laskemisessa käytettiin Lempäälän ja Kuokkalankosken yhteenlaskettua virtaamaa, sillä Sotkanvirran virtaama ei ollut saatavissa. Arvot on laskettu seitsemän näytteenottokierroksen keskiarvojen perusteella. Epäjohdonmukaisuudet massataseessa johtuvat todennäköisesti näytteiden huonosta edustavuudesta ja pienestä määrästä, mitä käsitellään tarkemmin seuraavassa luvussa 5.3.

Taulukko 13. PFOA:n ja asensulfaamin keskiarvoiset massavirrat Nokianvirrassa ja vedenotopisteessä paikasta mitatun (k.a.) konsentraation sekä tunnettujen kuormien summan perusteella

Aine	Paikka	Paikasta mitattu c Q kg/a	Tunnettujen kuormien summa kg/a
PFOA	Nokianvirta	3,7	3,7
	Vedenotopiste	3,1	4,4
Asensulfaami	Nokianvirta	1700	1810
	Vedenotopiste	1650	2110

5.3 Vedenlaatumallin arviointi asesulfaamilla

Vedenlaatumallin toimivuuden arvioimiseksi asesulfaamin mallinnettuja pitoisuuksia verrattiin sen mitattuihin pitoisuuksiin. Malli ajettiin kaksilla eri reunaehdoilla:

1. Reunaehdot: **mittaustulosten mukaan ajan suhteen muuttuvat kuormat**
2. Reunaehdot: **mittaustulosten mediaanien mukaiset vakiokuormat**

Reunaehdoilla 1 mallinnuksen alkujaksolla, jolta ei ollut mittaustietoja, käytettiin mediaanikonsentraatioita. Paikasta riippuen joko 16.10.2012 tai 23.10.2012 eli ensimmäisestä vedenlaatumittauksesta alkaen käytettiin mittauspäivien konsentraatioita ja lopuksi päivälle 16.3.2014 syötettiin jälleen mediaanikonsentraatiot. Määrättyjen ajankohtien välillä pitoisuus muuttui lineaarisesti. **Jätevedenpuhdistamoilla käytettiin massa/aika-muotoista kuormaa ($\mu\text{g/s}$) ja mallinnusalueen reunoissa Nokianvirrassa ja Siuronkoskessa konsentraatiota (ng/l).**

Mallia ajettiin ajanjakso 1.12.2011–16.2.2014 (809 vuorokautta). Vedenlaatumallin laskennan aika-askel oli 10 minuuttia ja tulosteen aika-askel 24 h. Dispersiokerroin jätettiin nolllaksi. Virtaus- ja vedenlaatumallin asetukset on esitetty liitteessä 1. Tulokset on esitetty taulukoissa 14 ja 15 sekä kuvassa 30.

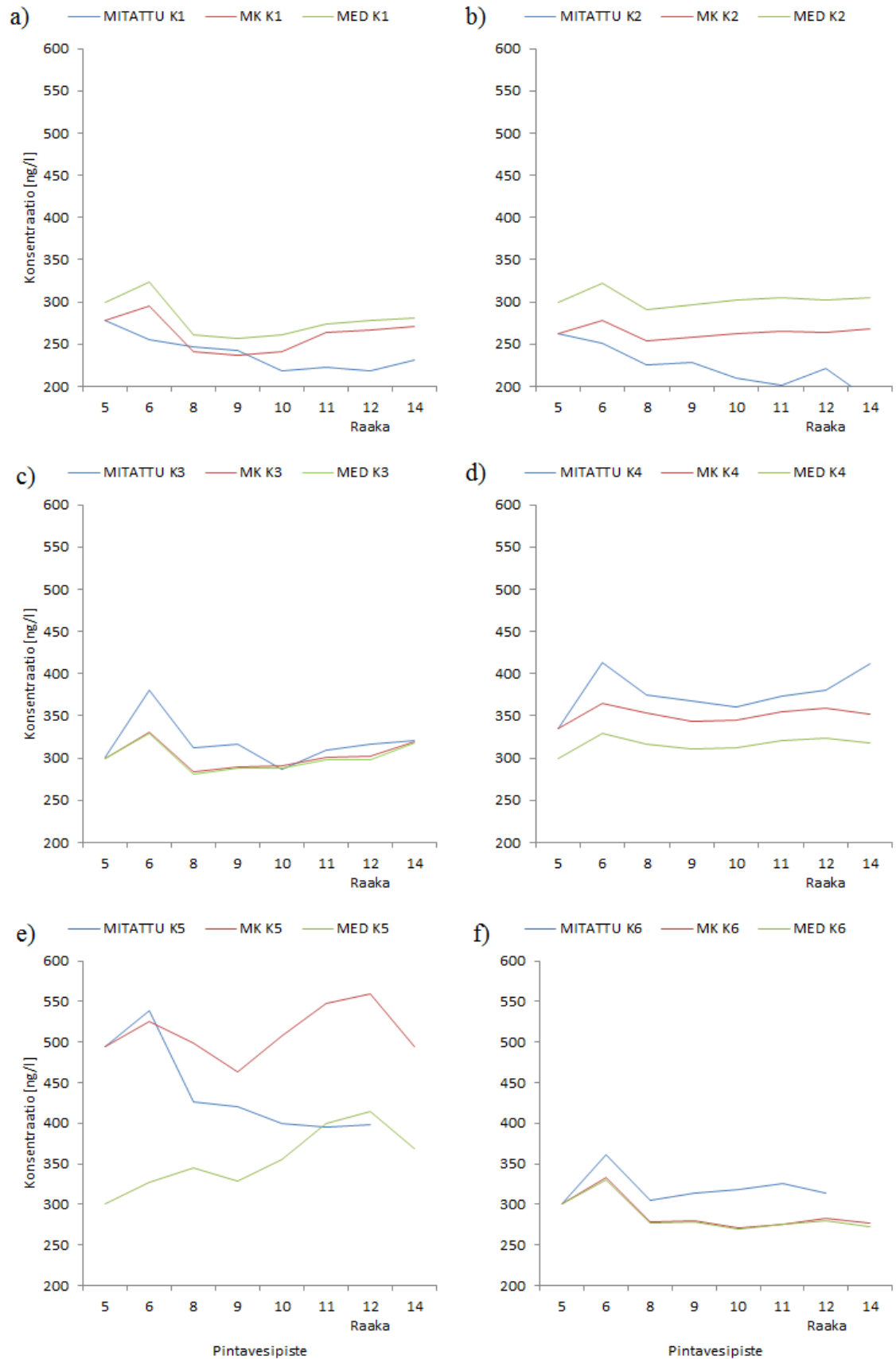
Taulukko 14. Mitatuilla kuormilla mallinnettujen asesulfaamipitoisuuksien (ng/l) vastaavuus mittaustulosten kanssa koealueen pintavesipisteissä ajanjaksolla 1.1.2012–16.2.2014 (reunaehdot 1). Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.

Pintavesipiste	Absoluuttinen keskivirhe (AKV)	AKV/ vaihteluväli	Harha	AKV*	AKV/ vaihteluväli*	Harha*
5 Nokianvirta	0	0 %	0	0	0 %	0
6 Melo	34	12 %	-12	39	24 %	-11
8 Hiedanvuolle	30	15 %	3	22	15 %	-11
9 Rautavesi	27	14 %	-2	23	17 %	-12
10 Tyrvää	41	22 %	21	28	19 %	4
11 Äetsä	56	29 %	30	36	21 %	5
12 Raakavesi	53	30 %	31	32	20 %	4
14 Kolsi	46	20 %	16	46	20 %	16

*ilman 5. näytteenottokierroksen tuloksia

Taulukko 15. Mediaanikuormilla mallinnettujen asesulfaamipitoisuuksien (ng/l) vastaavuus mittaustulosten kanssa koealueen pintavesipisteissä ajanjaksolla 1.1.2012–16.2.2014 (reunaehdot 2). Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.

Pintavesipiste	Absoluuttinen keskivirhe (AKV)	AKV/ vaihteluväli	Harha
5 Nokianvirta	48	21 %	-28
6 Melo	86	30 %	-39
8 Hiedanvuolle	47	23 %	-19
9 Rautavesi	49	26 %	-21
10 Tyrvää	46	24 %	-1
11 Äetsä	46	24 %	7
12 Raakavesi	44	25 %	8
14 Kolsi	67	29 %	18



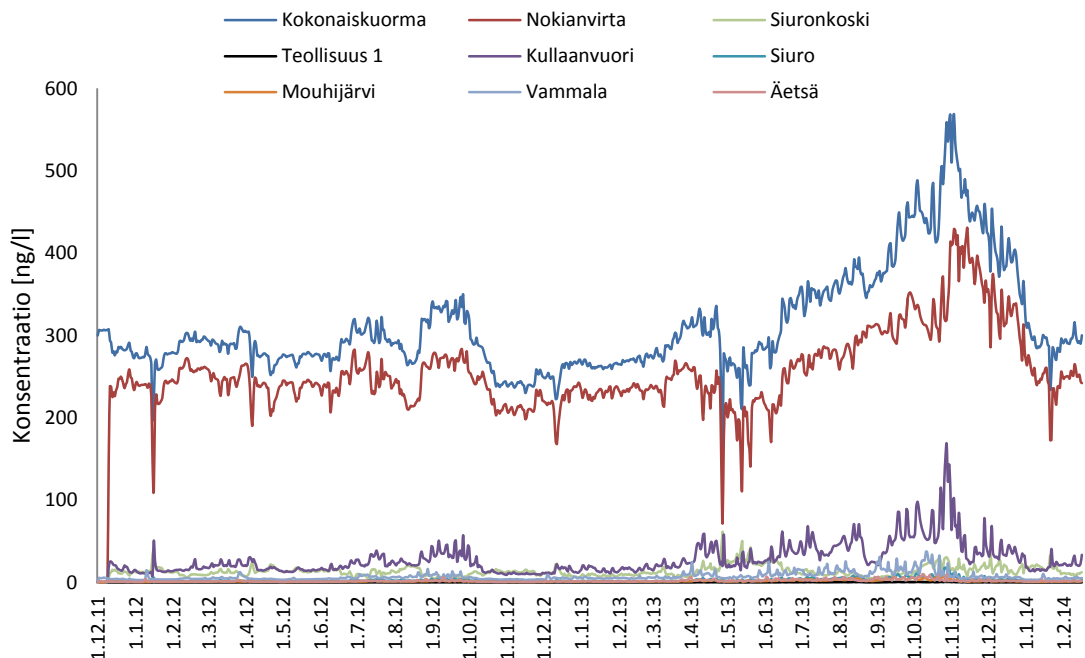
Kuva 30. Asesulfaamin konsentraatio (ng/l) koealueen pintavesipisteissä kuudella näytteenottokierroksella K1 (a), K2 (b), K3 (c), K4 (d), K5 (e) ja K6 (f). MK kuvaa mallinnustulosta mittausten mukaisella kuormalla (reunaehdot 1), MED kuvaa mallinnustulosta mediaanikuormalla (reunaehdot 2), ja MITATTU kuvaa mittaustulosta.

Kuvasta 30 nähdään, että reunaehdoilla 1 asesulfaamin lasketulle konsentraatiolle saavutetaan parempi vastaavuus mittaustulosten kanssa kuin reunaehdoilla 2: reunaehdoilla 1 laskettu konsentraatio on jatkuvasti joko lähempänä mitattua kuin reunaehdoilla 2, tai reunaehdoilla 1 ja 2 lasketut konsentraatiot ovat lähes samat. Reunaehdoilla 1 mittaustulosten arvo on aina sama näytteenottopisteessä 5, sillä tässä pisteessä on malliin syötetty konsentraatio. Siksi myös AKV on tässä pisteessä nolla. Kuvasta 30 nähdään myös, että reunaehdoilla 1 mallinnetut pitoisuudet ovat kolmella näytteenottokierroksella kuudesta suuremmat, ja vastaavasti lopuilla kolmella kierroksella pienemmät kuin mitatut pitoisuudet. Tämä viittaa siihen, ettei malli ole systemaattisesti ali- tai yliarvioinut asesulfaamin pitoisuuksia, eikä hajoamisvakiota tai dispersiokerrointa käyttämällä olisi päästy parempiin tuloksiin. Myös taulukoista 14 ja 15 nähdään, että harhan merkki vaihtelee ja sen itseisarvo on jatkuvasti pienempi kuin AKV.

Kuvasta 31 nähdään, että Nokianvirrasta malliin saapuvan veden mukana tuleva asesulfaamikuorma aiheuttaa valtaosan vedenottopisteen pitoisuudesta. Nokianvirrasta tulevan kuorman lisäksi huomattava vaikutus on ainoastaan Kullaanvuorella sekä ajoittain Vammalalla ja Siuronkoskelta tulevalla kuormalla. Kuvasta 32 puolestaan nähdään, että virtaamalla ja konsentraatiolla on negatiivinen korrelaatio: alivirtaamalla pitoisuudet ovat suuria, ylivirtaamalla vastaavasti pieniä. Regressioanalyysin perusteella virtaaman ja konsentraation välinen riippuvuus on

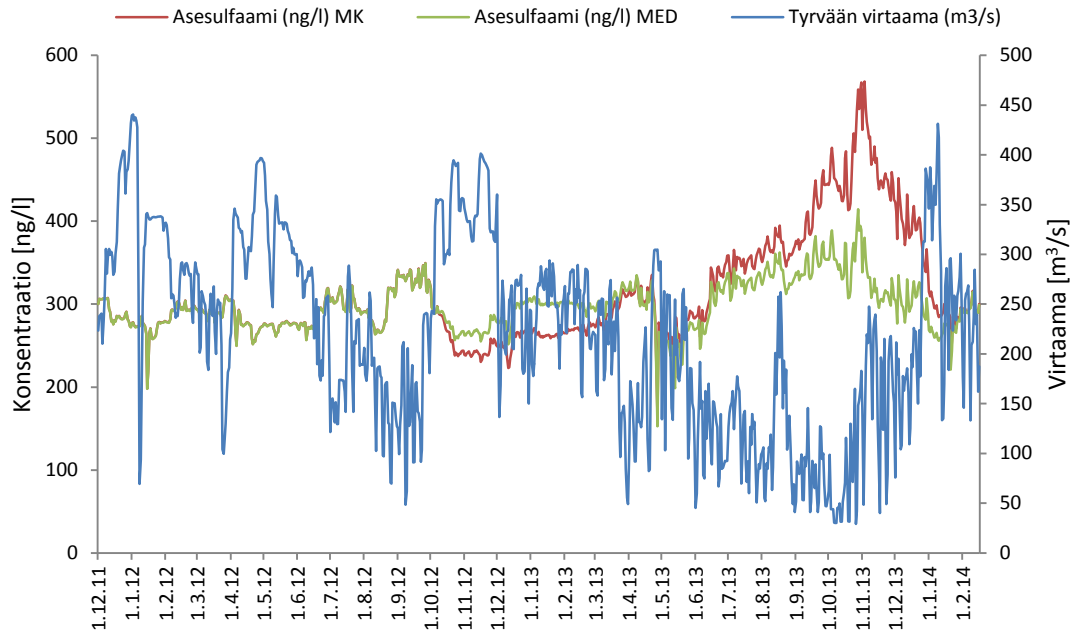
$$c = 397 - 0.39 Q \quad (15)$$

missä c [$\text{ng/l} = \mu\text{g/m}^3$] on konsentraatio reunaehdoilla 1 ja Q [m^3/s] on Tyrvään virtaama (p -arvo $< 0,01$; $R^2 = 0,34$ ja $n = 809$).



Kuva 31. Eri päästölähteiden aiheuttama mallinnettu asesulfaamipitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä (reunaehdot 1).

Mittaustulosten ja mallinnustulosten vastaavuus on paras reunaehdoilla 1, kun näytteenottokierroksen 5 tulokset on jätetty tarkastelusta pois. Kuvasta 30 nähdään, että Nokianvirran alun eli pisteen 5 konsentraatio on kaikilla muilla näytteenottokierroksilla välillä 250–350 ng/l, mutta 5. kierroksella (kuva 30 e) se on noin 500 ng/l. Kierroksen 5



Kuva 32. Asesulfaamin mallinnettu pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä mitatun kuorman (MK, reunaehdot 1) ja mediaanikuorman (MED, reunaehdot 2) mukaan sekä Tyrvään voimalaitoksen virtaama (m^3/s).

kuvaajasta nähdään, että mitatut pitoisuudet laskevat noin 100 ng/l vedenottopisteeseen mennessä, mutta mallin mukaan pitoisuudet kasvavat. 5-kierroksen Nokianvirran konsentraatio on mitattu 22.10.2013, eli mallinnusjakson kuivimpaan aikaan (kuva 32). Nokianvirran vedessä (pisteet 5 ja 6) on ollut tällöin mahdollisesti vain hetkellisesti näytteenoton aikaan poikkeavan suuri konsentraatio ($500\text{--}540 \text{ ng/l}$, kun mediaani on 279 ng/l). Malliin Nokianvirtaan syötetty reunaehto pysyy kuitenkin korkeana pitkään, sillä päivälle 22.10.2013 syötetty reunaehto lähenee lineaarisesti seuraavaa malliin syötettyä arvoa 300 ng/l , joka on mitattu vasta 21.1.2014 eli noin kolmen kuukauden päästä.

Tulokset osoittavat, että malliin syötetyillä lähtöarvoilla on erittäin suuri vaikutus vedenottopisteen konsentraatioon, mikä on ongelmallista ottaen huomioon, että pintavesien konsentraatiot on määritetty kauhaisnäytteestä, eli pitoisuus edustaa vain lyhyttä hetkeä tietystä kohtaa vesimassaa. Tämä nähdään esimerkiksi taulukosta 16, jossa on esitetty asesulfaamin ja PFOA:n mitatut konsentraatiot Pyhäjärven eri syvyyksissä. Samalla ajanhetkelläkin konsentraatio voi vaihdella syvyydestä riippuen paljon. Tosin joessa veden kerrostuneisuus on vähäisempää kuin järven, jossa vesi on usein syvempää ja virtausnopeus paljon jokea pienempi. Pintavesinäytteiden epävarma edustavuus on silti todennäköisesti yksi tutkimuksen suurimmista virhelähteistä. Tämän vuoksi mallinnusta kokeiltiin myös syöttämällä malliin mediaanien mukaiset vakiokuormat ja -konsentraatiot, mikä eliminoi suuresti vaihtelevat arvot. Yleisesti ottaen parempi vastaavuus saavutettiin kuitenkin käyttämällä mittaustulosten mukaan ajan suhteen muuttuvia arvoja.

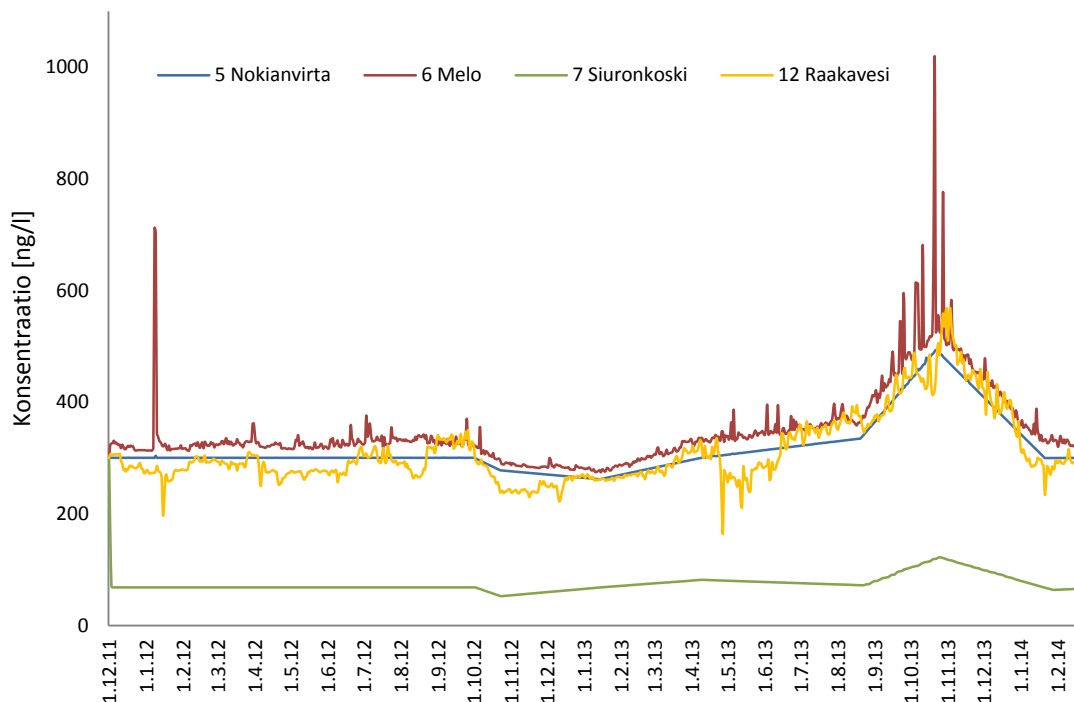
Kuvaa 30 tulkittaessa on muistettava, ettei samalla näytteenottokierroksella alajuoksun vesi ole samaa vettä kuin yläjuoksulla, eli pitoisuuden yksittäisistä nousuista tai laskuista joen pituudella ei voi vetää erityisiä johtopäätöksiä. Joillain näytteenottokierroksilla alajuoksun pintavesinäytteet on jopa otettu ennen yläjuoksun näytteitä (taulukko 6).

Taulukko 16. Aseulfaamin ja PFOA:n mitatut konsentraatiot (ng/l) 1 m, 10 m ja 40 m syvyydessä Pyhäjärvässä näytteenottokierroksilla K1–K4 ja K8

	K1	K2	K3	K4	K8
Ases. 2a Pyhäjärvi Pyynikinsaari 1 m	261	289	260	545	793
Ases. 2b Pyhäjärvi Pyynikinsaari 10 m	234	453	433	414	793
Ases. 2c Pyhäj. Pyynikinsaari 40 m	244	432	1741	527	720
PFOA 2a Pyhäjärvi Pyynikinsaari 1 m	1,82	1,38	0,67	0,63	0,61
PFOA 2b Pyhäjärvi Pyynikinsaari 10 m	1,10	1,60	0,82	0,64	1,18
PFOA 2c Pyhäjärvi Pyynikinsaari 40 m	3,85	1,06	0,74	0,80	0,63

Kuvassa 33 esitetään aseulfaamin lasketut pitoisuudet Nokianvirrassa (pisteet 5 ja 6), Siuronkoskessa (7) ja vedenottopisteessä (12). Pitoisuus muuttuu pisteissä 5 ja 7 vain muutaman kerran, sillä näihin kohtiin on syötetty pitoisuudet reunaehdoiksi. Nokianvirrassa pisteiden 5 ja 6 välissä sijaitsee Kullaanvuoren puhdistamo, jolta aseulfaamia tulee jokeen lisää (kuvat 20 ja 21). Melon voimalaitos puolestaan säätelee joen virtaamaa voimakkaasti, mikä yhdessä Kullaanvuoren kuorman kanssa saa aikaan suuria piikkejä pintavesipisteen 6 pitoisuuksissa. Nämä vaihtelut kuitenkin tasoittuvat vedenottopisteeseen mennessä. Kuten koealueen kuvauksessa mainittiin, lähempänä vedenottopistettä sijaitsevilla Tyrvään ja Äetsän voimalaitoksilla ei harjoiteta samanlaista voimakasta virtaaman säätelyä kuin Melon voimalaitoksella.

Tarkastelun perusteella vedenottopisteen aseulfaamipitoisuuden voimakkaimmin vaikuttavat tekijät ovat siis Nokianvirtaan reunaehdoksi syötetty konsentraatio ja virtaamtilanne. Reunaehdoilla 1 konsentraation vaihteluväliin suhteutettu AKV on noin 20 % luokkaa pitkin mallia, jos 5. näytteenottokierroksen ääritilannetta ei oteta huomioon. Vedenlaatumallin virheeseen vaikuttaa sekä virtausmallin virhe että alkukonsentraatioon liittyvä epävarmuus.



Kuva 33. Mallinnettu aseulfaamipitoisuus (ng/l) ajan funktiona neljässä koealueen pintavesipisteessä (reunaehdot 1).

5.4 Perfluoro-oktaanihapon mallinnus

5.4.1 Vedenlaatumallin arviointi PFOA:lla

Kuten asesulfaamin, myös perfluoro-oktaanihapon osalta selvitettiin, kuinka hyvin mallinnustulokset vastaavat mittaustuloksia. Tarkastelu tehtiin samoin kuin asesulfaamin tapauksessa reunaehdoilla 1, eli käyttäen **mittaustulosten mukaan ajan suhteen lineaarisesti muuttuvia kuormia. Jätevedenpuhdistamoilla käytettiin massa/aikamuotoista kuormaa ($\mu\text{g/s}$) ja mallinnusalueen reunoissa Nokianvirrassa ja Siuronkoskessa konsentraatiota (ng/l).**

Mallia ajettiin ajanjakso 1.12.2011–16.2.2014 (809 vuorokautta). Vedenlaatumallin laskennan aika-askel oli 10 minuuttia ja tulosteen aika-askel 24 h. Dispersiokerroin jätettiin nolllaksi. Virtaus- ja vedenlaatumallin asetukset on esitetty liitteessä 1. Tulokset on esitetty taulukossa 17 ja kuvassa 34.

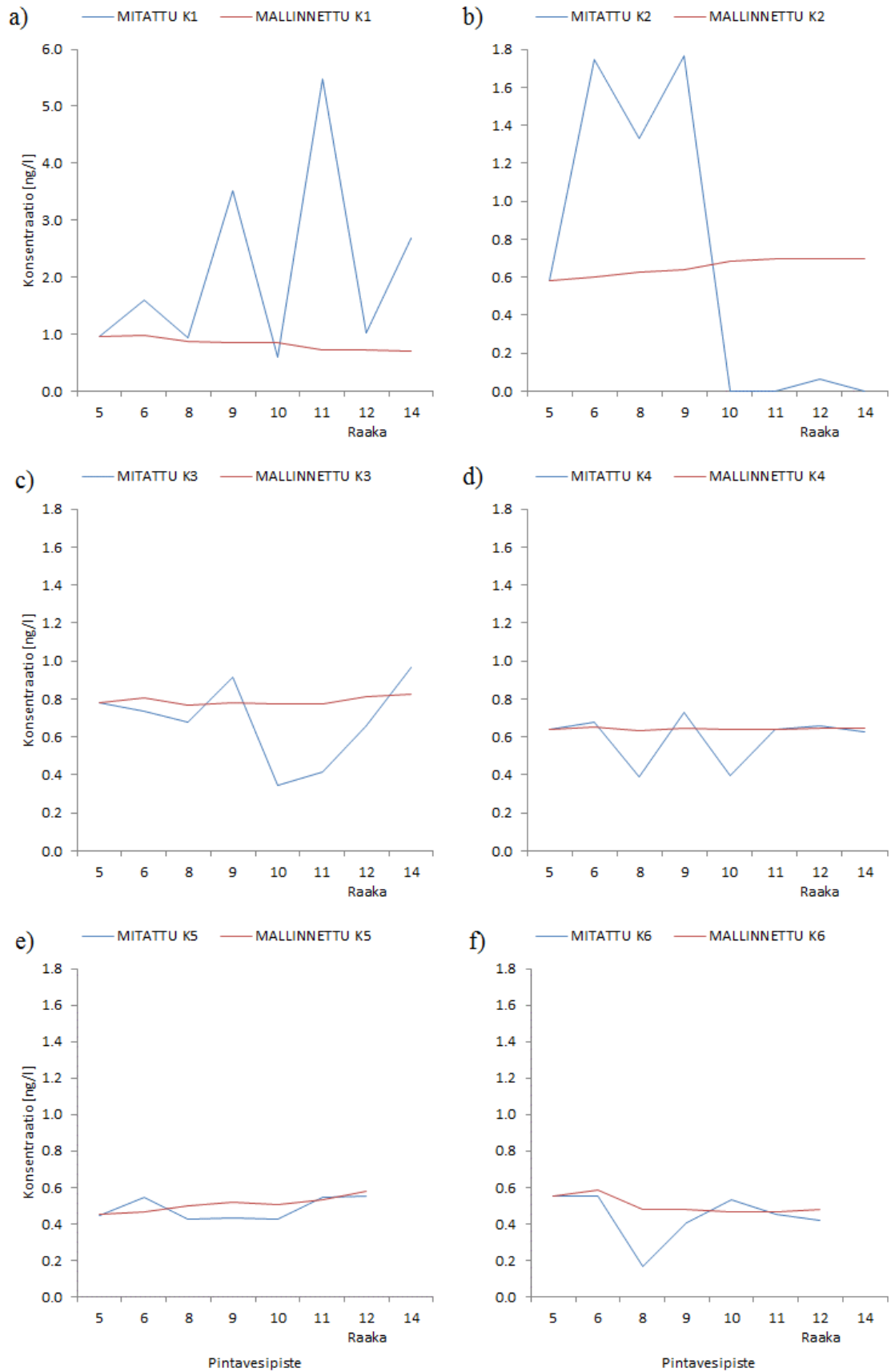
Kuvasta 34 nähdään, että toisin kuin asesulfaamin tapauksessa, PFOA:n mitatut pitoisuudet vaihtelevat eri paikoissa huomattavasti samankin näytteenottokierroksen aikana. Etenkin ensimmäisen ja toisen näytteenottokierroksen mittaustulokset heittelevät suuresti, ja on mahdollista, että ainakin ensimmäisen kierroksen mittaustulokset ovat virheellisiä. Mallinnustulos pysyy kuitenkin suhteellisen tasaisena. Taulukossa 17 esitetty absoluuttinen keskivirhe on tästä johtuen suuri, vaihdellen eri paikoissa välillä 0,24–0,97 ng/l . Vaihteluväliin suhteutettu virhe ei kuitenkaan juuri eroa asesulfaamista, koska myös mittaustulosten vaihteluväli on suuri. Harhan merkki vaihtelee paikasta riippuen, joten virhe ei ole systemaattinen. Tämä näkyy selvästi myös kuvasta 34.

Mallinnustulokset ovat samaa suuruusluokkaa mittaustulosten kanssa, mutta kuten todettu, vaihtelu eri paikkojen välillä on suurta. Tämä johtuu todennäköisesti enemmän suuresta vaihtelusta mittaustuloksissa kuin mallin toimimattomuudesta. Kuten asesulfaamin yhteydessä todettiin, näytteet on otettu kauhaisuina, eikä ylävirrasta ja alavirrasta mitatun pitoisuuden välillä voida juuri havaita korrelaatiota, kun taas alavirran mallinnettu tulos riippuu erittäin voimakkaasti ylävirtaan syötetystä arvosta (kuva 35). Taulukossa 17 on esitetty myös tunnusluvut, joita laskettaessa 1. ja 2. näytteenottokierroksen arvot on jätetty pois. Näin sekä AKV että harha pienenevät huomattavasti, mutta toisaalta vaihteluvälin pienetessä vaihteluväliin suhteutettu AKV kasvaa paikoittain.

Taulukko 17. Mallinnettujen PFOA-pitoisuuksien (ng/l) vastaavuus mittaustulosten kanssa koalueen pintavesipisteissä ajanjaksolla 1.1.2012–16.2.2014. Vaihteluväli on tarkastelujakson suurimman ja pienimmän mitatun arvon erotus.

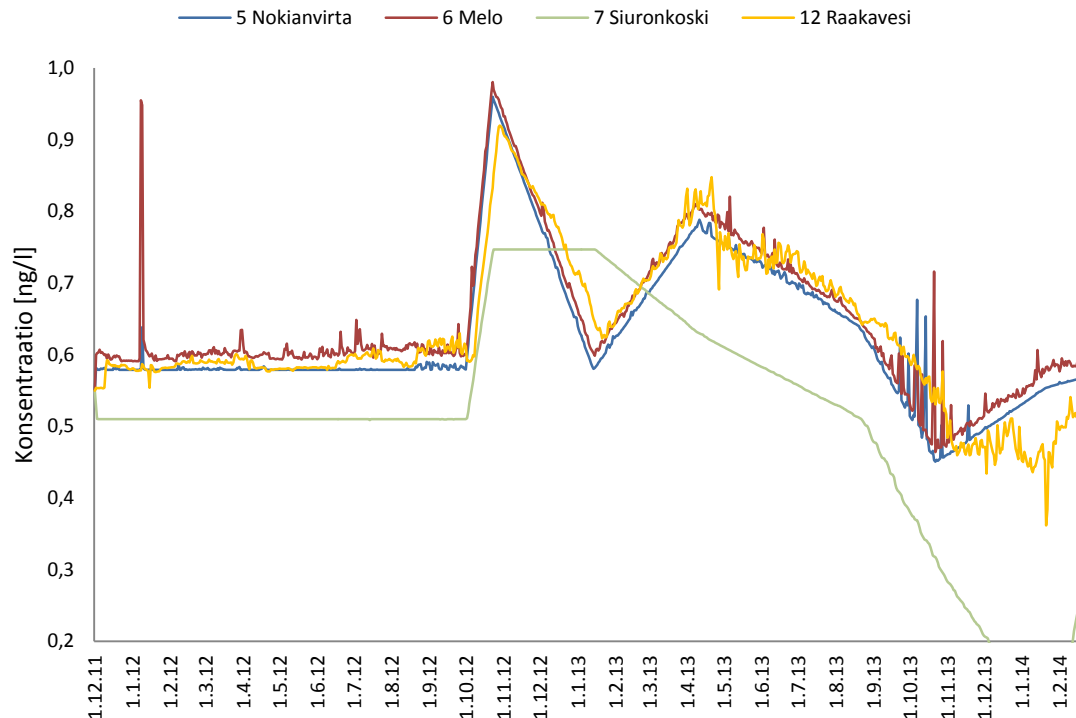
Pintavesipiste	Absoluuttinen keskivirhe (AKV)	AKV/ vaihteluväli	Harha	AKV*	AKV/ vaihteluväli*	Harha*
5 Nokianvirta	0,00	0 %	0,00	0,00	0 %	0,00
6 Melo	0,33	28 %	-0,30	0,05	29 %	0,00
8 Hiedanvuolle	0,24	21 %	-0,01	0,18	35 %	0,18
9 Rautavesi	0,69	22 %	-0,64	0,10	19 %	-0,02
10 Tyrvä	0,29	50 %	0,27	0,21	110 %	0,17
11 Äetsä	0,97	18 %	-0,62	0,10	43 %	0,09
12 Raakavesi	0,20	20 %	0,09	0,06	26 %	0,06
14 Kolsi	0,71	26 %	-0,35	0,08	23 %	-0,06

*ilman 1. ja 2. näytteenottokierroksen tuloksia



Kuva 34. PFOA:n mitattu ja mallinnettu konsentraatio (ng/l) koealueen pintavesipisteissä kuudella näytteenotokierroksella K1 (a), K2 (b), K3 (c), K4 (d), K5 (e) ja K6 (f). Huomaa poikkeava asteikko a-kuvassa.

Kuvassa 35 on esitetty mallinnettu PFOA-pitoisuus Nokianvirrassa (pisteet 5 ja 6), Siuronkoskessa (7) sekä vedenottopisteessä (12) reunaehdoilla 1. Vedenottopisteen mallinnettu PFOA-pitoisuus noudattelee voimakkaasti Nokianvirtaan syötettyä pitoisuutta. Mallinnusjakson lopulla voidaan havaita myös Siuronkosken alhaisen pitoisuuden laimentava vaikutus vedenottopisteen pitoisuuteen, kun raakaveden pitoisuus laskee alle Nokianvirran pitoisuuden.



Kuva 35. Mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) ajan funktiona neljässä koalueen pintavesipisteessä.

Earnshaw et al. (2014) tekemässä mallinussovelluksessa UK:ssa malliin oli syötetty väestömäärän perusteella tehdyt arviot PFOS- ja PFOA-kuormasta pintavesimittaustulosten sijaan. Pienimmät pintavedestä mitatut arvot olivat alle määrittärajän (alle 0,3 ng/l), suurin arvo 20,7 ng/l. Aire-joessa saatiin PFOS:lle väestötiheyden perusteella maksimissaan 4,6-kertaisia mallinnustuloksia mittaustuloksiin nähden, Calder-joessa puolestaan noin 2,0-kertaisia tuloksia. Puhdistamojen palveleman väestömäärän perusteella saatiin Aire-joessa maksimissaan 3,8-kertaisia tuloksia. PFOA:n mallinnustulokset olivat väestötiheyteen perustuen noin 2,5-kertaisia ja puhdistamojen palveleman väestömäärään perustuen noin 2,0-kertaisia mittaustuloksiin nähden.

Miyake et al. (2014) mittasivat Japanissa PFOS-pitoisuuksiksi Tokionlahden veden pintakerrokselle 2,0–7,3 ng/l, keskikerrokselle 2,2–5,7 ng/l ja alimmalle kerrokselle 1,5–5,7 ng/l, keskiarvot olivat vastaavasti 3,8; 3,6 ja 2,7 ng/l. Kolmeulotteisella mallilla lasketut mallinnustulokset olivat pintakerroksessa 0,79–1,8 -kertaisia, keskikerroksessa 0,73–1,4 -kertaisia ja alimmassa kerroksessa 0,59–1,3 -kertaisia mittaustuloksiin verrattuna. Suhteiden keskiarvot olivat vastaavasti 1,1; 1,1 ja 0,85.

Taulukossa 18 on esitetty näytteenottokierrosten 1–6 mallinnettujen ja mitattujen PFOA-pitoisuuksien suhteiden keskiarvot, minimi ja maksimit kussakin pintavesipisteessä. Mallinnustulokset ovat 0,1–2,3-kertaisia mittaustuloksiin verrattuna, ja suhteiden keskiarvo on 1,0. Vastaavuus on Miyake et al. (2014) tuloksiin verrattuna hieman huonompi, Earnshaw et al. (2014) tuloksiin verrattuna taas samaa luokkaa tai hieman pa-

rempi. Suhteita määritettäessä jätettiin pois laskuista alle määritysrajan jääneet mittaustulokset, eli 2. näytteenottokierroksen loppuosan tulokset (kuva 34 b) ja kierroksen 6 pisteen 8 tulos (kuva 34 f). Esimerkiksi kierroksella 2 raakavedelle mitattu arvo on 0,06 ng/l, ja mallinnettu arvo on 0,70, jolloin mallinnustulos on 11,5-kertainen mittaustulokseen nähden.

Taulukko 18. Mallinnettujen ja mitattujen PFOA-pitoisuuksien suhteiden (mallinnettu arvo : mitattu arvo) keskiarvot, minimi ja maksimit kussakin pintavesipisteessä kuudella näytteenottokierroksella

	Keskiarvo	Minimi	Maksimi
5 Nokianvirta	1,0	1,0	1,0
6 Melo	0,8	0,3	1,1
8 Hiedanvuolle	1,1	0,5	1,6
9 Rautavesi	0,8	0,2	1,2
10 Tyrvää	1,5	0,9	2,3
11 Äetsä	1,0	0,1	1,9
12 Raakavesi	1,0	0,7	1,2
14 Kolsi	0,7	0,3	1,0
Kaikki pisteet	1,0	0,1	2,3

Alle määritysrajan jääneet tulokset jätetty pois tarkastelusta

5.4.2 PFOA, nykytilan mallinnus ja jätevedenpuhdistamoilta tuleva kuorma

Tässä luvussa esitetään PFOA:n CONPAT-mittaustuloksiin perustuvan nykytilan mallinnuksen tulokset. Mallinnukset tehtiin kolmilla eri reunaehdoilla:

1. Reunaehdot: edellisessä luvussa 5.4.1 kuvattu vedenlaatumallin arviointitilanne, jossa **kuorma muuttuu mittaustulosten mukaan** ja mallinnusalueen **reunoihin on syötetty konsentraatio** yksikössä ng/l.
2. Reunaehdot: eroaa edellisestä siten, että konsentraation sijaan **reunoihin on syötetty massa/aika-muotoinen kuorma** yksikössä µg/s.
3. Reunaehdot: malliin on syötetty mittausten **maksimi-arvot vakiokuormana** käyttäen **reunoissa konsentraatioita**.

Jätevedenpuhdistamoilla käytettiin kaikissa tapauksissa massa/aika-muotoista kuormaa (µg/s).

Eri reunaehdot käyttämällä oli tarkoitus selvittää,

1. onko ainekuorma järkevämpää syöttää mallinnusalueen reunoihin konsentraationa vai muodossa massa/aika (reunaehdot 1 vs 2), ja
2. kuinka korkeaksi raakaveden PFOA-pitoisuus voi nousta nykykuormituksella CONPAT-mittaustulosten perusteella (reunaehdot 1, 2 ja 3).

Lisäksi tavoitteena oli selvittää

3. koealueen kunnallisilta jätevedenpuhdistamoilta tulevan PFOA-kuorman osuus vedenottopisteeseen saapuvasta kokonaiskuormasta reunaehdoilla 1 ja 3 (mittaustulosten mukaan muuttuvalla kuormalla ja maksimi-arvojen mukaisella vakio-kuormalla).

Mallia ajettiin ajanjakso 1.12.2011–16.2.2014 (809 vuorokautta). Vedenlaatumallin laskennan aika-askel oli 10 minuuttia ja tulosteen aika-askel 24 h. Dispersiokerroin jätettiin nolaksi. Virtaus- ja vedenlaatumallin asetukset on esitetty liitteessä 1.

1. Kuorma mallinnusalueen reunoissa

Taulukosta 19 nähdään, että CONPAT-mittaustulosten ja Melon tai Siuronkosken näytteenottopäivän keskivirtaaman mukaan laskettu mallinnusalueen reunoista tuleva PFOA-massavirta vaihtelee eri kierroksilla: esimerkiksi Nokianvirrassa se vaihtelee välillä 31–252 µg/s. Kuorman syöttäminen massa/aika-muodossa (reunaehdot 2) ei siis tarkoita, että reunoista tuleva kuorma olisi koko 809 vuorokauden mallinnusjakson ajan vakio.

Taulukko 19. Nokianvirran ja Siuronkosken konsentraatiot, näytteenottopäivien keskivirtaamat ja massavirrat.

Aika	Nokianv. c ng/l	Melo Q m ³ /s	Massavirta µg/s	Siuronkoski c ng/l	Siuronkoski Q m ³ /s	Massavirta µg/s
K1	0,96	263	252	3,75*	86	322*
K2	0,58	246	143	0,75	31	23
K3	0,78	121	94	0,63	26	16
K4	0,64	187	120	0,51	14	7
K5	0,45	70	31	0,30	14	4
K6	0,55	202	112	0,07	40	3
K7	0,43	151	65	0,19	28	5
KA			117			54
MED			112			7

*Selvästi muista poikkeava konsentraatio 3,75 ng/l korvattiin mallinnuksessa seuraavan näytteenottokierroksen arvolla 0,75 ng/l (vastaava massavirta 65 µg/s) kaikissa muissa ajoissa paitsi reunaehdoilla 3.

Kuvassa 36 on esitetty reunaehto 1 ja 2 aiheuttama mallinnettu PFOA-pitoisuus vedenottopisteessä. Kunnes mittaustuloksia oli saatavilla, eli 1.10.2012 asti, malliin on syötetty vakiokonsentraatio tai -kuorma, joten reunaehdoilla 1 konsentraatio pysyy lähes vakiona, kun taas reunaehdoilla 2 konsentraatio muuttuu virtaaman mukaan. Loka-kuusta 2012 eteenpäin kuormat muuttuvat mittaustulosten mukaan, mutta reunaehdoilla 1 pitoisuuden vaihtelu on edelleen huomattavasti hitaampaa ja maltillisempaa kuin reunaehdoilla 2. Regressioanalyysin perusteella

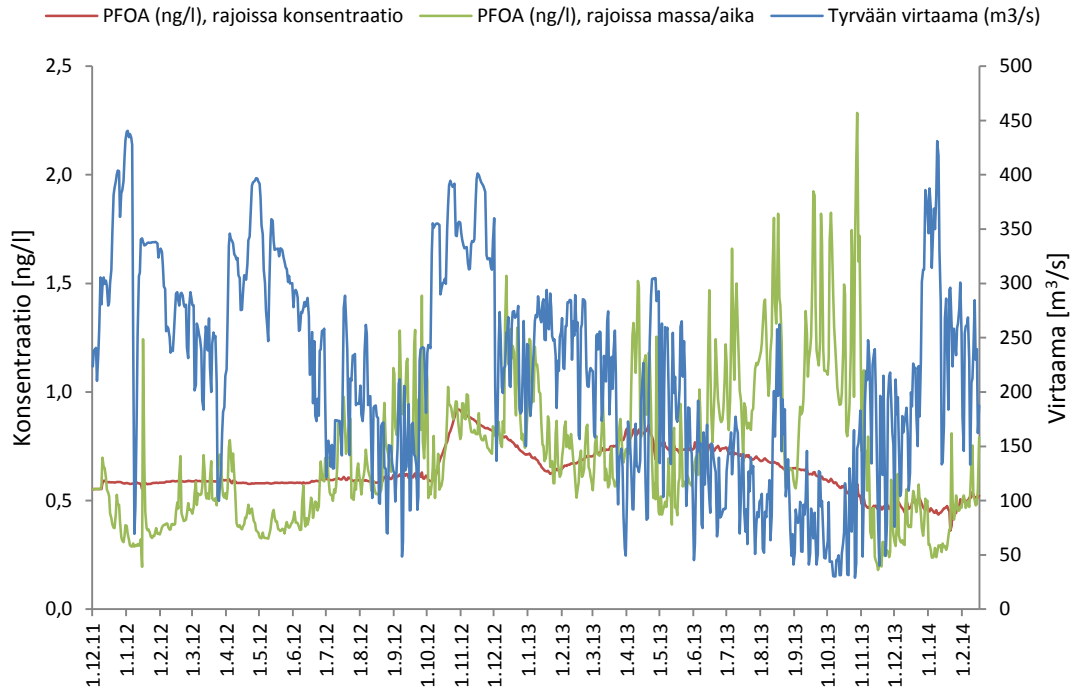
$$c_1 = 0.64 - 3.50 \cdot 10^{-6} Q \quad (16)$$

$$c_2 = 1.04 - 0.00154 Q \quad (17)$$

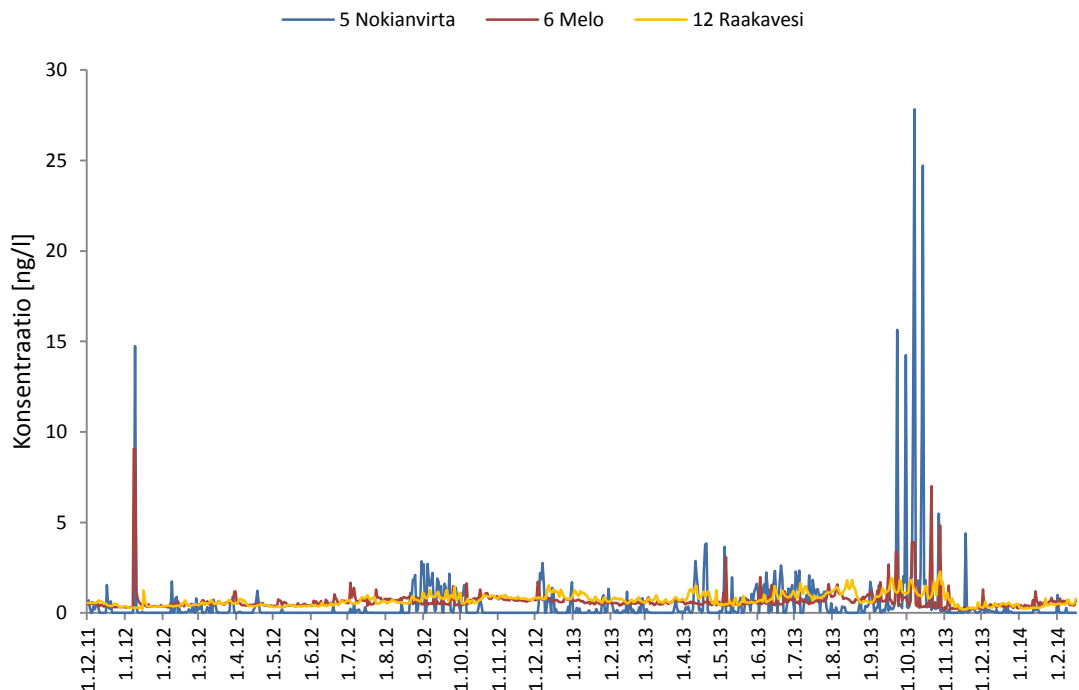
missä c_1 [ng/l = µg/m³] on konsentraatio reunaehdoilla 1, c_2 on konsentraatio reunaehdoilla 2 ja Q [m³/s] on Tyrvään virtaama. Reunaehdoilla 1 p-arvo on 0,93 > 0,01 (n=809), eli virtaamalla ei ole vaikutusta konsentraatioon vedenottopisteessä. Reunaehdoilla 2 puolestaan p-arvo < 0,01 ja R² on 0,20 (n=809), eli virtaama vaikuttaa vedenottopisteen konsentraatioon.

Reunaehdoilla 2 suuri tai keskisuuri massavirta aiheuttaa yhdessä alivirtaamatilanteen ja Melon voimalaitoksen säännöstelyn kanssa niin suuria pitoisuuden vaihteluita, että Melon lähettyville syntyvät konsentraatiopiikit vaikuttavat vedenottopisteessä asti (kuvat 36 ja 37). Massa/aika-muotoinen kuorma on käyttökelpoinen pistekuormittajatyypisille jätevedenpuhdistamoille, sillä niiltä konsentroitunut jätevesi laskee tiettyyn kohtaan vesistöä, ja päästön sekoittuminen alkaa vasta tästä kohtaa, joten päästökohdan suuret pitoisuuden vaihtelut ovat luonnollisia. Reunoista tulevaan veteen ainekuorma on kuitenkin todellisuudessa ehtinyt jo sekoittua pitkän kulkeutumisen aikana, joten samanlaiset suuret pitoisuuserot reunoissa ovat epätodennäköisiä: kun Nokianvirrasta mitatut pi-

toisuudet vaihtelevat seitsemällä näytteenottokierroksella välillä 0,43–0,96 ng/l, on selvää, etteivät pitoisuudet voi normaalitilanteessa nousta tasolle 15–30 ng/l. Massa/aika-muotoinen kuorma mallinnusalueen reunoihin syötettynä se ei siis tuota realistisia tuloksia etenkin reunojen läheisyydessä. Tämän vuoksi reunaehdoilla 3 (CONPAT-mittaustulosten mukainen maksimikuorma) reunoissa käytettiin konsentraatiota.



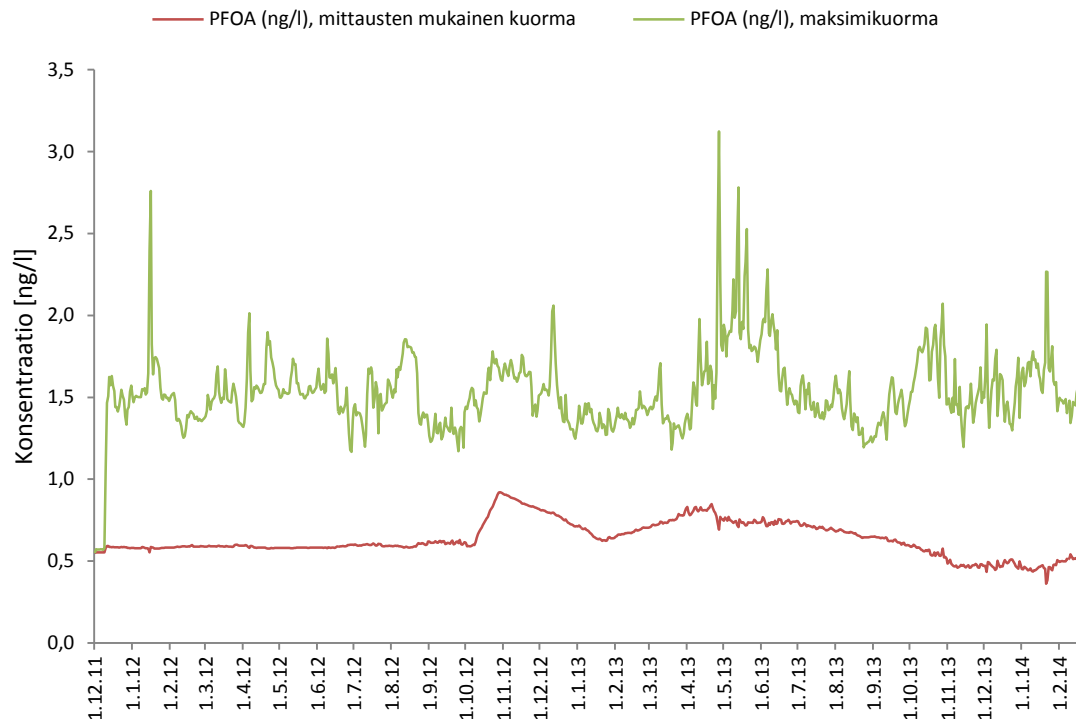
Kuva 36. Mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä, kun mallinnusalueen reunoista Nokianvirrasta ja Siuronkoskesta tuleva kuorma on syötetty muodossa konsentraatio tai massa per aika (reunaehdot 1 ja 2), sekä Tyrvään virtaama (m³/s).



Kuva 37. Mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) kolmessa koealueen pintavesipisteessä, kun kuorma on syötetty mallinnusalueen reunoihin Nokianvirtaan ja Siuronkoskeen muodossa massa/aika (reunaehdot 2).

2. Raakaveden PFOA-pitoisuus nykykuormituksella

Kuvassa 38 on esitetty reunaehtojen 1 ja 3 aiheuttama mallinnettu PFOA-pitoisuus vedenottopisteessä. Reunaehdoilla 3 (maksimikuorma, reunoissa konsentraatio) on käytetty Siuronkoskessa suurinta mitattu konsentraatiota 3,75 ng/l, joka muissa ajoissa korvattiin seuraavan näytteenottokierroksen arvolla 0,75 ng/l sen suuren poikkeavuuden vuoksi. Tämä Siuronkosken suuri arvo aiheuttaa tilannetta 1 suuremman vaihtelun vedenottopisteen konsentraatioissa, kun Siuronkosken ja Nokianvirran vesimassat sekoittuvat toisiinsa vaihtelevissa suhteissa.



Kuva 38. Mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä, kun mallinnusalueen reunoihin Nokianvirtaan ja Siuronkoskeen sekä jätevedenpuhdistamoihin on syötetty mittaustulosten mukaan ajan suhteen muuttuva kuorma tai mittausten maksimi-arvot vakiokuormana (reunaehdot 1 ja 3).

Taulukossa 20 on esitetty PFOA-mallinnustulosten keskiluvut ja ääriarvot vedenottopisteessä eri reunaehdoilla. Reunaehtojen 1 ja 2 maksimipitoisuudet 0,92 ng/l ja 2,29 ng/l ovat vastaavasti vain 2,3 % ja 5,7 % juomaveden PFOA-pitoisuuden ohjeellisesta raja-arvosta 40 ng/l. Jopa reunaehdoilla 3, joilla on käytetty mittaustulosten mahdollisesti virheellisenkin suuria maksimi-arvoja, korkein saavutettu pitoisuus 3,12 ng/l on vain 7,8 % raja-arvosta, joten on hyvin epätodennäköistä, että raja-arvo ylittyisi PFOA:n nykykuormituksella. Raakaveden PFOA-pitoisuuden maksimi-arvo on mallinnustulosten mukaan todennäköisesti suuruusluokkaa 1–2 ng/l, jolloin juomaveden on arvioitu muodostavan alle 1 % PFOA:n kokonaisaltistuksesta (Cornelis et al., 2012).

20. Mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä reunaehdoilla 1, 2 ja 3 ajanjaksolla 1.1.2012–16.2.2014.

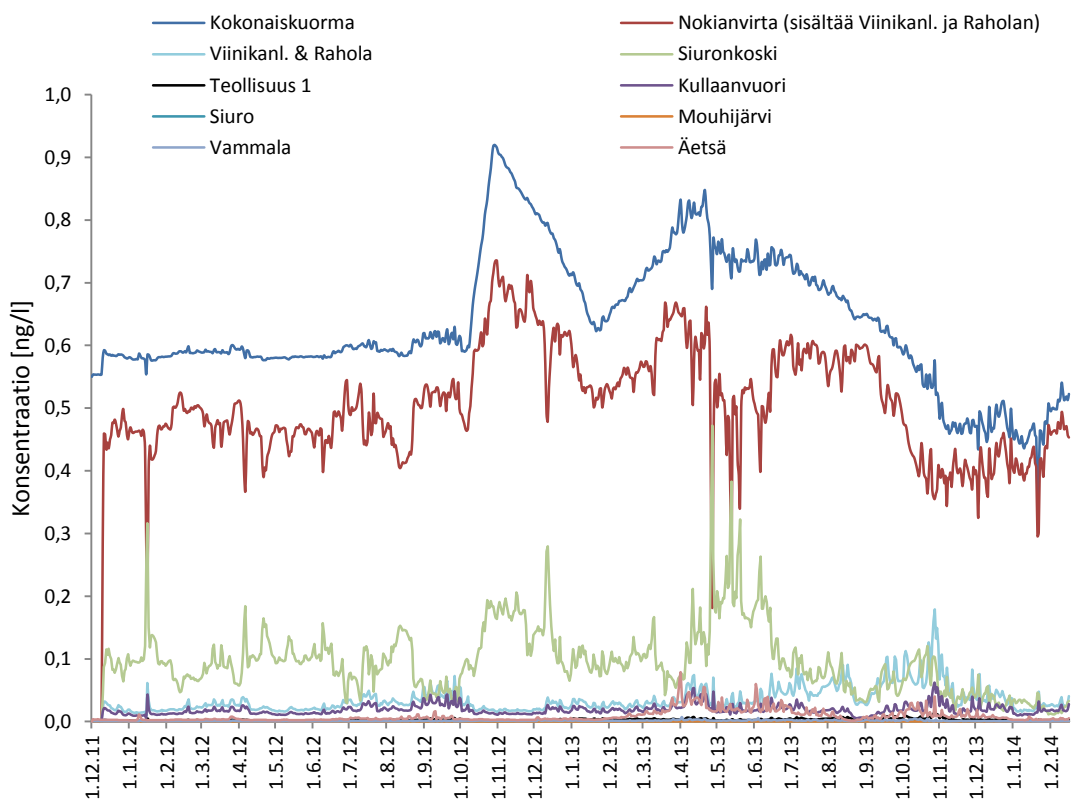
	Keskiarvo	Mediaani	Minimi	Maksimi
1. Mitattu kuorma, reunoissa konsentraatio	0,64	0,6	0,36	0,92
2. Mitattu kuorma, reunoissa massa/aika	0,72	0,66	0,18	2,29
3. Maksimikuorma, reunoissa konsentraatio	1,54	1,5	1,17	3,12

3. Koealueen jätevedenpuhdistamoilta tuleva PFOA-kuorma

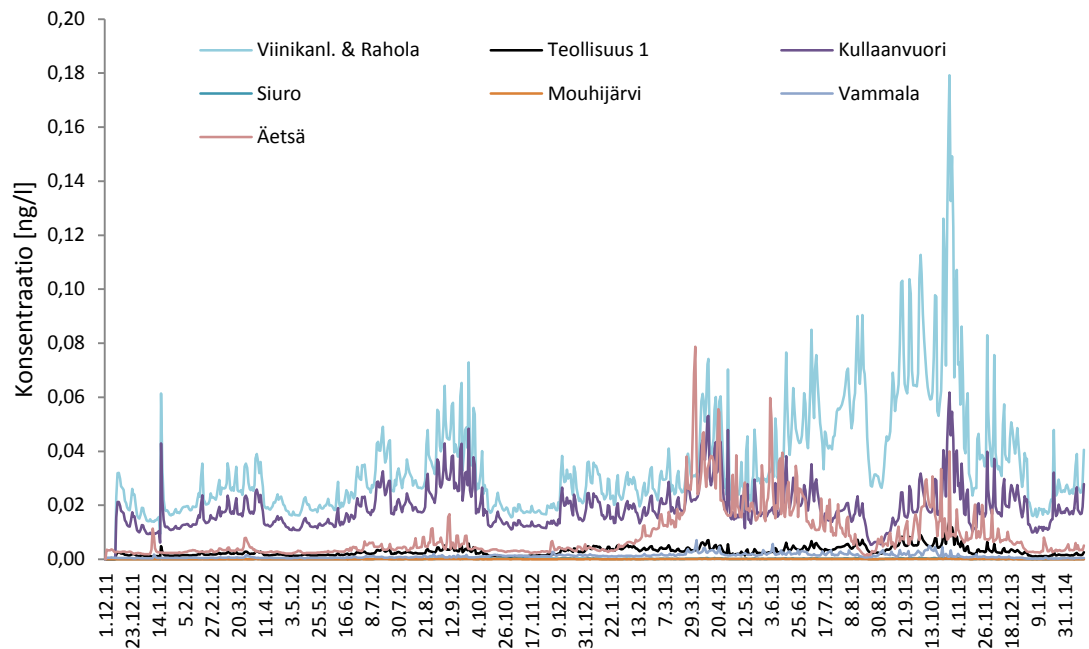
Seuraavaksi tarkastellaan koealueen kunnallisilta jätevedenpuhdistamoilta tulevaa PFOA-kuormaa reunaehdoilla 1 ja 3. Kuvissa 39 ja 40 on esitetty eri päästölähteiden aiheuttama PFOA-pitoisuus vedenottopisteessä reunaehdoilla 1. Kuvasta 39 nähdään, että Nokianvirrasta ja Siuronkoskesta malliin tulevan veden mukana tuleva PFOA-kuorma aiheuttaa selvästi valtaosan pitoisuudesta. Puhdistamojen vaikutus suhteessa näihin on hyvin pieni, joten ne on esitetty vielä erikseen kuvassa 40.

Kuvissa 39, 40 ja 41 on mukana myös Viinikanlahti ja Rahola, jotka sijaitsevat todellisuudessa Tampereella eli SOBEK-mallinnusalueen ulkopuolella (Viinikanlahden puhdistamo sijaitsee noin 17 km päässä SOBEKin alkureunasta, ja välissä on Pyhäjärvi). Niiden yhteiskuorma syötettiin SOBEK-mallin alkuun, mikä johtaa luonnollisesti Viinikanlahden ja Raholan vaikutuksen yliarviointiin. Kuvassa 39 Nokianvirran konsentraatioon sisältyy Viinikanlahden ja Raholan vaikutus, mutta eri kuormittajien suhteelliset vaikutukset esittävässä kuvassa 41 Nokianvirran aiheuttamasta osuudesta on vähennetty Viinikanlahden ja Raholan osuus oikeiden suhteiden säilyttämiseksi. Kuvassa 41 punainen ja vaaleansininen alue muodostavat siis yhdessä Nokianvirrasta saapuvan kuorman.

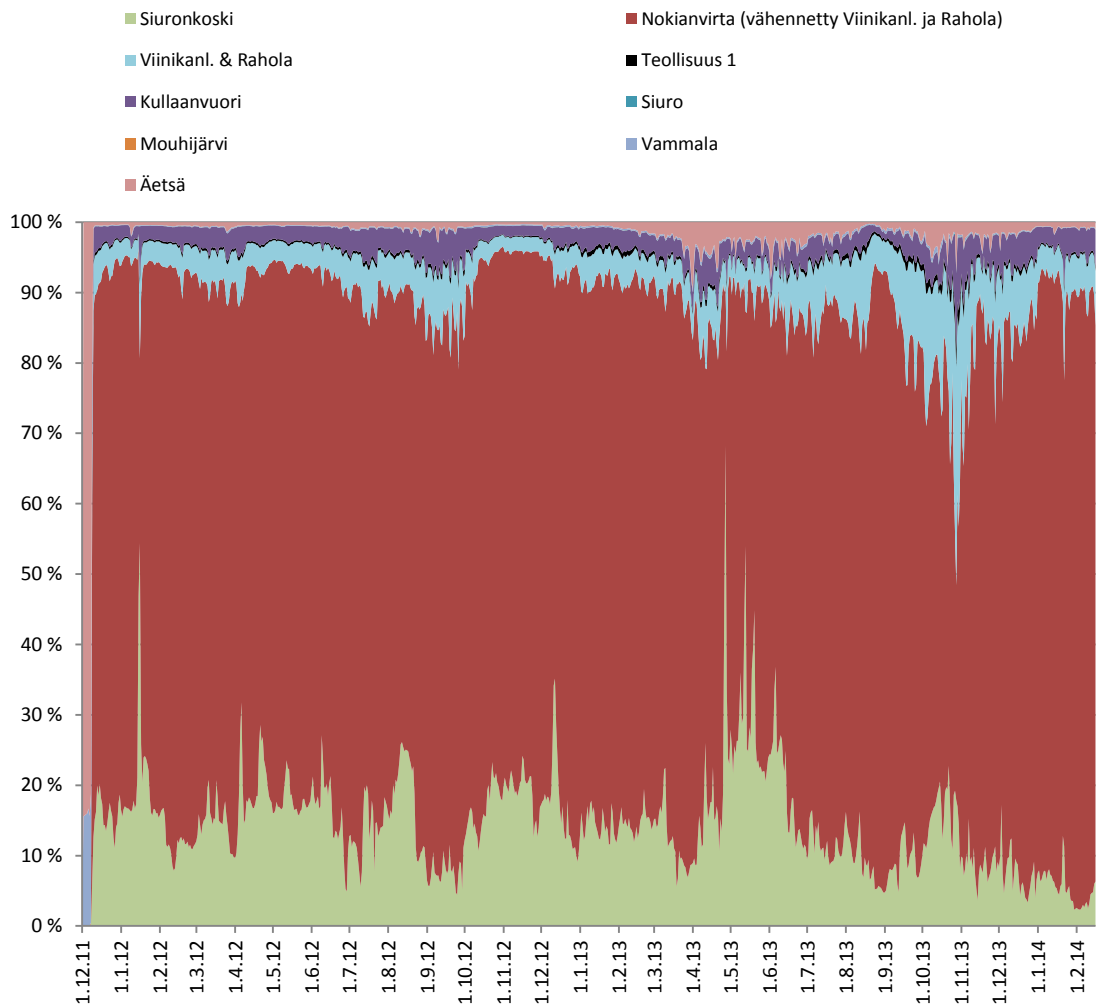
Kuvasta 41 nähdään, että keskimäärin suurin kuorma tulee Nokianvirrasta, ja toisteksi suurin Siuronkoskesta. Kullaanvuori ja Äetsä ovat SOBEK-mallinnusalueen puhdistamoista suurimmat kuormittajat. Vain niiltä ja Viinikanlahdesta ja Raholasta tulevalla kuormalla on merkittävä vaikutus raakaveden PFOA-pitoisuuteen.



Kuva 39. Eri päästölähteiden (mallinnusalueen reunoista tuleva kuorma ja jätevedenpuhdistamot) aiheuttama mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä (reunaehdot 1).



Kuva 40. Jätevedenpuhdistamojen aiheuttama mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä (reunaehdot 1).



Kuva 41. Vedenottopisteen mallinnetun PFOA-kuorman jakautuminen eri päästölähteiden välillä (reunaehdot 1). Punainen ja vaaleansininen alue muodostavat yhdessä Nokianvirrasta saapuvan kuorman.

Taulukossa 21 on esitetty vielä puhdistamojen yhdessä PFOA-kuormasta aiheuttaman osuuden keskiluvut ja ääriarvot reunaehdoilla 1 ja 3 sekä ilman Viinikanlahden ja Raholan kuormaa (a) että niiden kuorman sisältäen (b). Mallinnustulosten mukaan reunaehdoilla 1b kaikkien puhdistamojen keskiarvoinen osuus kokonaiskuormasta on 11 % (mediaani 9,4 %), mikä vastaa hyvin edellä esitetyssä massatasearkastelussa saatua 13 %:n arviota. Kuten mainittu, tämä on kuitenkin edelleen yliarvio Viinikanlahden ja Raholan päästön virheellisen sijoituksen vuoksi, joten todellisuudessa kaikkien koalueen kunnallisten puhdistamojen keskiarvoinen vaikutus sijoittunee jonnekin 5,1 %:n (1a) ja 11 %:n (1b) väliin. SOBEK-mallinnusalueen puhdistamojen (1a) osuus kokonaiskuormasta vaihtelee välillä 1,6 %–21 %.

Reunaehdoilla 1b kaikkien puhdistamojen maksimivaikutus 52 %, joka näkyy myös kuvassa 41, on hyvin suuri. Tämä johtuu lokakuun 2013 alivirtaamatilanteen, Melon voimalaitoksen säännöstelyn ja Viinikanlahden ja Raholan massa/aika-muotoisen kuorman yhteisvaikutuksesta, eikä tällaista tilannetta voisi syntyä todellisuudessa, kun Viinikanlahden ja Raholan kuorma on sekoittunut malliin tulevaan veteen pitkän kulkeutumisen aikana. Viinikanlahden ja Raholan mallin alkuun sijoitetulla kuormalla on tässä siis sama vaikutus kuin yllä kuvatussa reunaehto 2 (mallin reunoissa massa/aika) aiheuttamassa tilanteessa.

Taulukko 21. Puhdistamoilta tulevan PFOA-kuorman osuus vedenottopisteeseen saapuvasta kokonaiskuormasta mallinnustulosten mukaan ajanjaksolla 1.1.2012–16.2.2014 (reunaehdot 1 ja 3).

	Keskiarvo	Mediaani	Minimi	Maksimi
1a. Mittausten mukainen kuorma, ilman Viinikanlahtea ja Raholaa	5,1 %	4,7 %	1,6 %	21 %
1b. Mittausten mukainen kuorma, kaikki jätevedenpuhdistamot	11 %	9,4 %	3,5 %	52 %
3a. Maksimikuorma, ilman Viinikanlahtea ja Raholaa	4,3 %	3,5 %	1,0 %	16 %
3b. Maksimikuorma, kaikki jätevedenpuhdistamot	8,8 %	7,3 %	1,8 %	33 %

5.4.3 PFOA, poikkeustilan mallinnus ja dispersion vaikutus

Tässä luvussa käsitellään tilanteita, joissa raakaveden PFOA-pitoisuus voi nousta juomaveden ohjeellisen raja-arvon tasolle

1. jatkuvan ja
2. vuorokauden kestävän päästön tapauksessa.

Raja-arvon ylityksen lisäksi tarkastellaan, millaisen pitoisuuden tietyn suuruinen kuorma aiheuttaa päästön keston ja sijainnin vaihdellessa. Samalla tarkastellaan myös dispersion vaikutusta mallinnustuloksiin eri päästötilanteissa.

1. Jatkuva päästö

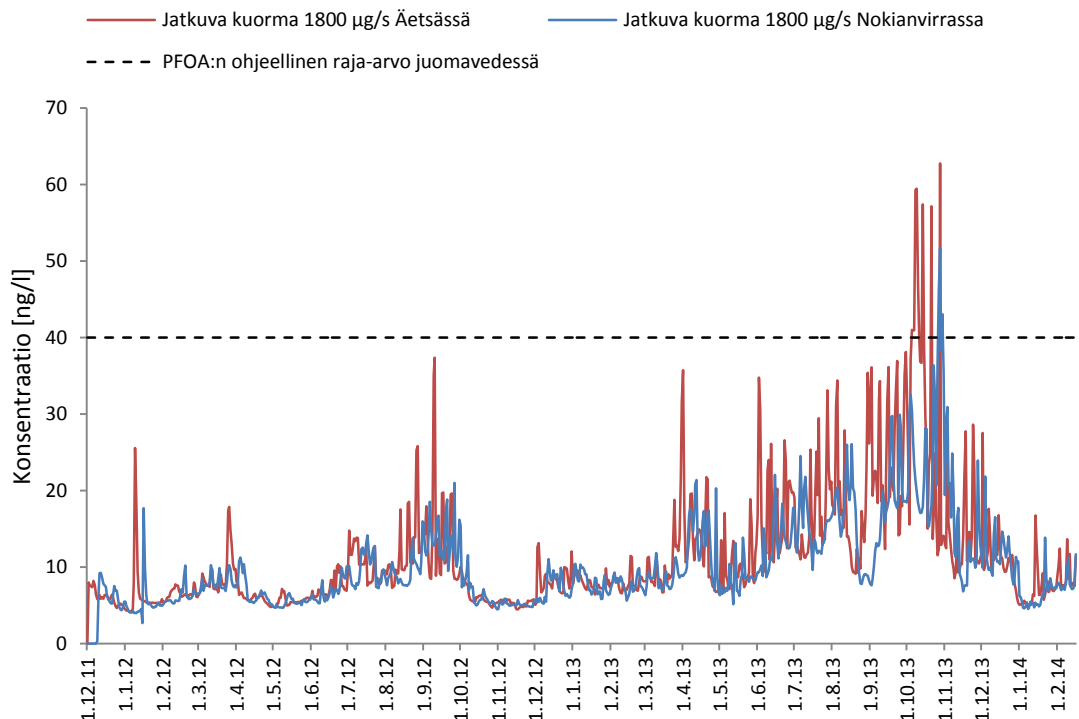
Dispersion vaikutusta jatkuvaan päästöön tutkittiin suorittamalla mallinnus reunaehdoilla 1 (**mittaustulosten mukaan muuttuva kuorma, mallin reunoissa konsentraatio**) tavallisilla pituussuuntaisen dispersiokertoimen arvoilla 50 m²/s, 150 m²/s ja 300 m²/s (Zeng & Huai, 2014). Mallinnetut keski- ja ääriarvot on esitetty taulukossa 22.

Dispersiokerroin vaikutti maksimiarvoihin hyvin vähän. Suurin ero havaittiin pienissä pitoisuuksissa, joita dispersion lisääminen kasvatti. AKV oli dispersiokertoimilla 50, 150 ja 300 m²/s vastaavasti 0,0042 ng/l, 0,0047 ng/l ja 0,0051 ng/l verrattuna tilanteeseen, jossa dispersiokerroin oli nolla. Erot 0-tilanteeseen nähden olivat suurimmat konsentraatioiden minimiarvoilla: 0,054 ng/l, 0,062 ng/l ja 0,067 ng/l. Dispersiokertoimen vaikutus pitoisuuksiin oli siis tutkitussa ajossa kaiken kaikkiaan vähäinen. Maksimikonsentraatiot ovat tutkimuksen tavoitteen kannalta tärkeimmät, ja niihin dispersiolla ei ollut olennaista vaikutusta. Lisäksi vedenlaatumallin tulosten aika-askelena käytettiin mallinnoissa vuorokautta, mikä tasoittaa lyhytaikaisia eroja. Dispersiokerroin jätettiin tämän vuoksi nollassi mallinnettaessa jatkuvaa päästöä.

Taulukko 22. Mallinnettujen PFOA-pitoisuuksien keski- ja ääriarvot eri dispersiokertoimilla ajanjaksolla 1.1.2012–16.2.2014 (reunaehdot 1)

Dispersiokerroin m ² /s	Minimi ng/l	Keskiarvo ng/l	Maksimi ng/l
0	0,361	0,638	0,920
50	0,413	0,638	0,918
150	0,424	0,638	0,918
300	0,428	0,637	0,916

Jatkuvalle päästölle määritettiin kokeilemalla kriittinen kokonaiskuorma, jolla PFOA:lle kirjallisuusosuudessa määritetty raja-arvo 40 ng/l ylittyy mallinnusjaksolla 1.1.2012–16.2.2014 (kuva 42). Vedenlaatumallin laskennan aika-askel oli 10 minuuttia ja tulosten aika-askel 24 h. Dispersiokerroin jätettiin nollassi. Virtaus- ja vedenlaatumallin asetukset on esitetty liitteessä 1.



Kuva 42. Mallinnettu PFOA-pitoisuus (ng/l) vedenottopisteessä, kun SOBEK-malliin on syötetty kriittinen jatkuva kuorma 1800 µg/s (156 g/d) mallin alkuun Nokianvirtaan (63 km päähän) tai lähelle vedenottopistettä Äetsään (7 km päähän).

Kriittisen kokonaiskuorman arvoksi saatiin jatkuvalle päästölle noin 1800 µg/s (156 g/d). Kuvassa 42 on esitetty pitoisuus vedenottopisteessä, kun kriittinen kuorma on syötetty Nokianvirtaan 63 km päähän tai Äetsään 7 km päähän vedenottopisteestä. Juomavedelle valittu ohjeellinen raja-arvo 40 ng/l ylittyy tällöin vuoden 2013 lokakuun alivirtaamajaksolla. Jatkuvalle päästöllä tarkoitetaan sitä, että kuorman on pysyttävä tässä suuruusluokassa pitkän aikaa; lyhyt tunteja tai vuorokauden kestävä onnettomuustyyppinen päästö ei välttämättä riitä aiheuttamaan vastaavaa konsentraatiota, ellei päästö tapahdu lähellä vedenottopistettä.

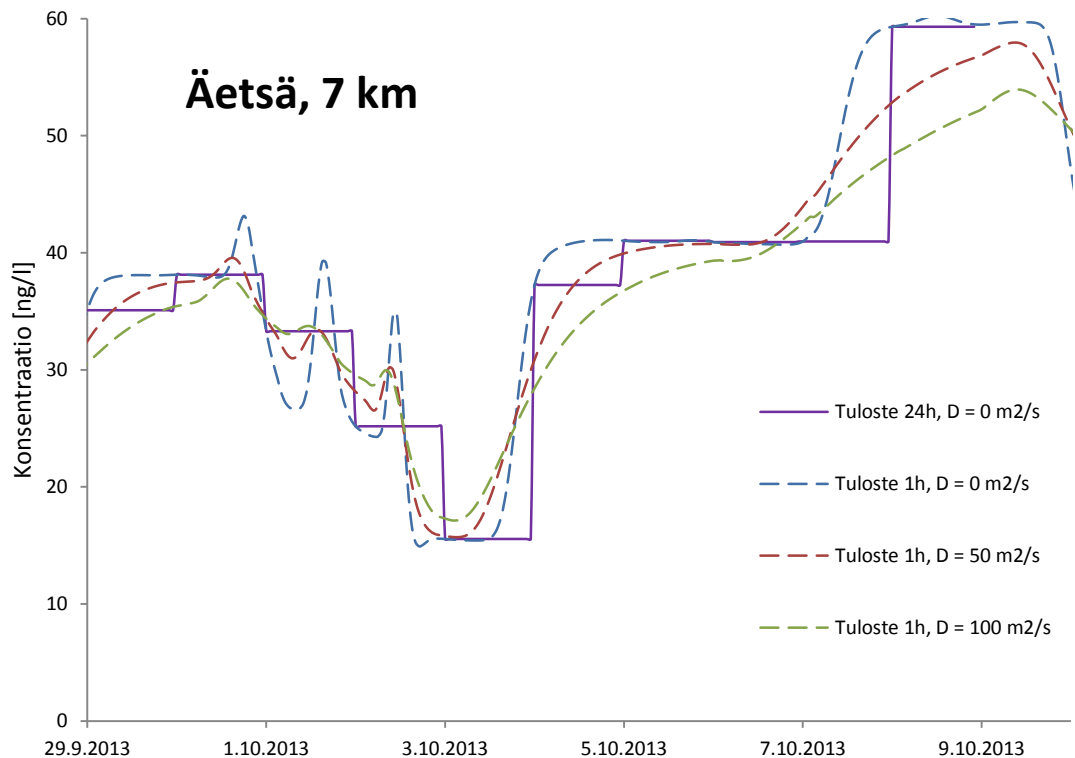
Kuorman pysyvään nousuun tasolle 1800 µg/s vaadittaisiin todennäköisesti esimerkiksi uuden PFOA:a tai sen esiasteita käyttävän tehtaan perustaminen vedenottopisteen yläjuoksulle. Vertailun vuoksi kaikkien puhdistamojen yhteenlaskettu mediaanikuorma on 12 µg/s ja maksimikuorma 31 µg/s. SOBEK-malliin tuleva kokonaismediaanikuorma (puhdistamojen kokonaiskuorma + mallinnusalueen reunoista tuleva kuorma) on taas 125 µg/s ja maksimikuorma 328 µg/s tai 586 µg/s, jos käytetään Siuronkosken suurinta mitattua pitoisuutta 3,75 ng/l.

2. Vuorokauden kestävä päästö

PFOA:lle mallinnettiin myös lyhyt, yhden vuorokauden mittainen päästö Äetsästä ja Nokianvirrasta. Samalla aikajaksolle mallinnettiin vertailukohdaksi myös jatkuva päästö vastaavilla malliasetuksilla ja samansuuruisella kuormalla (massa/aika). Taulukossa 23 on esitetty erot asetuksissa ajojen välillä. Asesulfaamin mallinnustulokset sekä tähän mennessä käsitellyt PFOA:n mallinnustulokset ovat kaikki taulukossa 23 esitetyn kohdan 1 mukaisia (1. Ajo 809 d, jatkuva). Suurimmat erot ajojen välillä ovat aikajaksojen lisäksi dispersio käyttö sekä tulosteen aika-askel, joka aiemmin esitetyille tuloksille oli 24 h, eli tulokset ovat vuorokauden keskiarvoja. 24 h aika-askelta käytettiin siksi, että lähtötietoina on pintavesimittauksia, joiden mittaustiheys on vain noin 4 kertaa vuodessa, ja nekin ovat hetkellisiä arvoja, joten kovin tarkkoihin tuloksiin on joka tapauksessa mahdotonta päästä. Lisäksi tarkasteltava jakso oli yli kaksi vuotta. Lyhyissä ajoissa vedenlaatumallin tulosteen aika-askeleena käytettiin tuntia, jotta vain vuorokauden mittaisen päästön vaikutus nähtäisiin kunnolla. Kuvassa 43 on esitetty tulosteen aika-askeleen vaikutus raakaveden PFOA-pitoisuuteen.

Taulukko 23. Malliajojen toisistaan poikkeavat asetukset

Asetus	1. Ajo 809 d, jatkuva	2. Ajo 91 d, jatkuva	3. Ajo 91 d, 1 vrk
Mallinnusjakso	1.12.2011–16.2.2014	1.9.2013–1.12.2012	1.9.2013–1.12.2013
Päästö	Jatkuva	Jatkuva	1.10.2013 (24h)
Laskennan aika-askel	10 min	10 min	10 min
Tulosteen aika-askel	24 h	1 h	1 h
Dispersio	0 m ² /s	0–100 m ² /s	0–300 m ² /s
Pitoisuuden muutos arvojen välillä	Lineaarinen	Jyrkkä (<i>block funct.</i>)	Jyrkkä (<i>block funct.</i>)



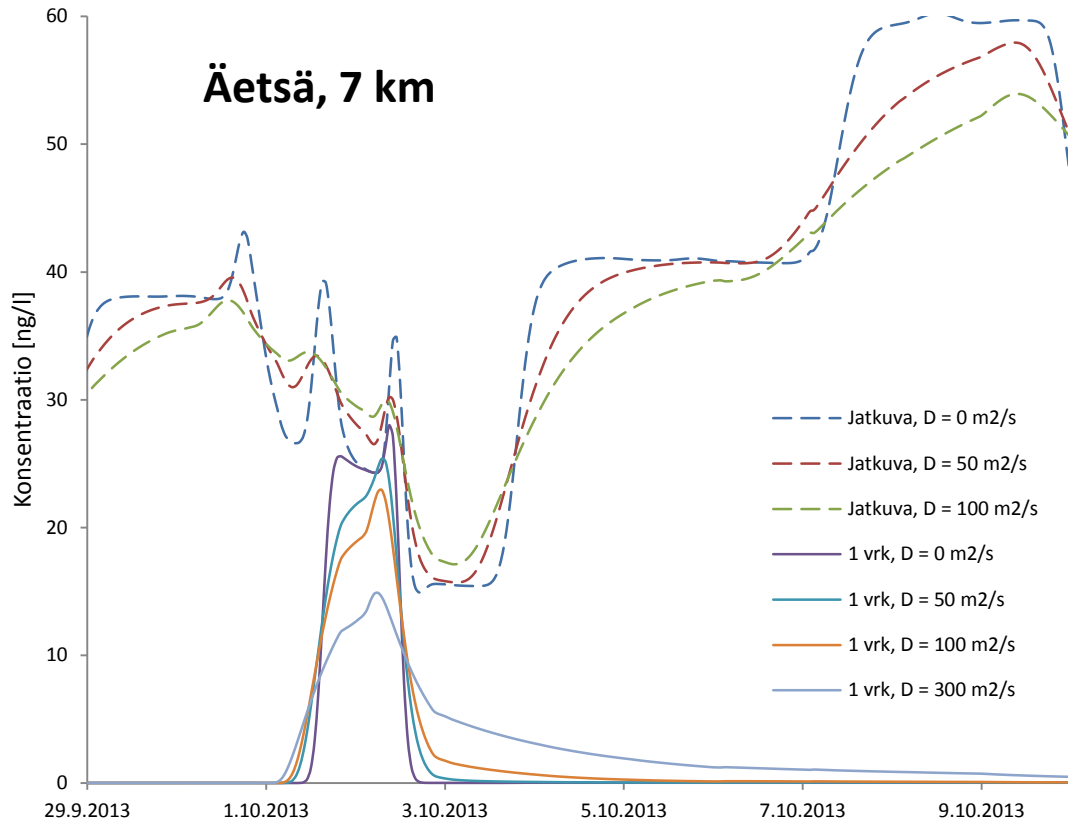
Kuva 43. Äetsässä tapahtuvan jatkuvan 1800 µg/s (156 g/d) päästön aiheuttama PFOA-pitoisuus vedenottopisteessä tulosteen aika-asteleilla 24 h ja 1 h sekä eri dispersiokertoimilla.

Lyhyiden ajojen tulokset on esitetty kuvissa 44 (päästö Äetsässä) ja 45 (päästö Nokianvirrassa). Kuvista nähdään jatkuvan ja yhden vuorokauden mittaisen päästön vaikutus vedenottopisteessä eri dispersiokertoimilla. Päästön suuruutena käytettiin yllä jatkuvalle päästölle määritettyä kriittistä kuormaa 1800 µg/s (156 g/d). Kuvassa 44 esitetty aikajakso on 11 d ja kuvassa 45 esitetty jakso 25 d.

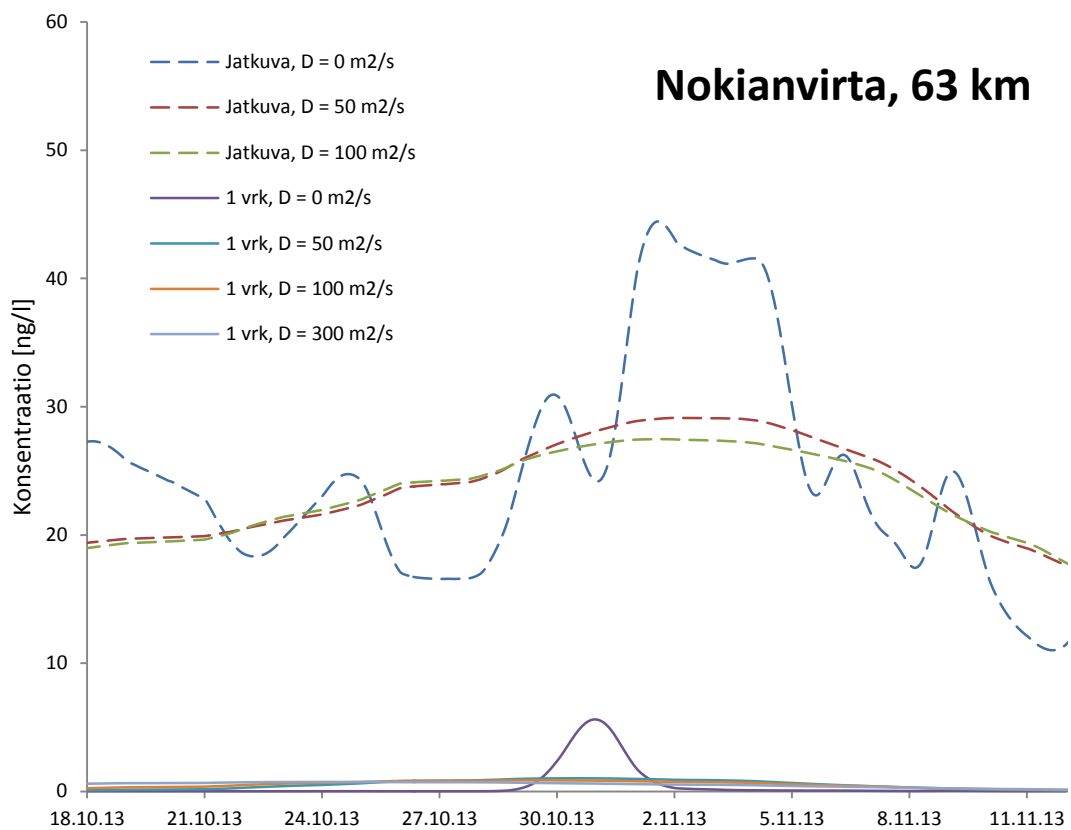
Äetsän päästön kuvasta 44 nähdään, että vuorokauden mittaisen päästön aiheuttama pitoisuus ylittää lähes jatkuvan päästön aiheuttaman pitoisuuden tasolle dispersiokertoimen ollessa 0, mutta dispersiokertoimen suurentaminen hajottaa ja samalla pienentää pitoisuutta selvästi. Jatkuvassa päästössä dispersioiden lisääminen tasoittaa kuvaajan huipuja ja notkoja.

Nokianvirran päästön kuvasta 45 taas nähdään hyvin suuri ero jatkuvan ja lyhyen päästön välillä: myös dispersiokertoimen ollessa nolla jatkuvan päästön aiheuttama pitoisuus raakavedessä on moninkertainen vuorokauden pituiseen päästön verrattuna. Mallin ratkaisussa on siis numeerista dispersiota. Dispersiota lisättäessä lyhyen päästön aiheuttama pitoisuus häipyä lähes näkymättömäksi. Nokianvirran päästön tapauksessa dispersiolla on merkittävämpi vaikutus myös jatkuvaan päästön kuin Äetsän tapauksessa.

Kuitenkin aiemmin esitettyssä pitkälle ajolle (taulukko 23 kohta 1) tehdyssä jatkuvan päästön tarkastelussa dispersiolla todettiin olevan mitätön vaikutus pitoisuuksiin. Tämä johtuu todennäköisesti paitsi siitä, että päästö oli jatkuva, myös siitä, että aiemmissa ajoissa valtaosa ainekuormasta tuli mallin alueen reunoista, joihin oli syötetty konsentraatio, eikä massa/aika-muotoinen kuorma. Tällöin ajallinen vaihtelu pitoisuuksissa oli jo valmiiksi maltillista. Tässä tapauksessa kuorma on syötetty malliin kokonaisuudessaan muodossa massa/aika, jolloin virtaaman vaikutus pitoisuuksiin on suuri.



Kuva 44. Äetsässä tapahtuvan jatkuvan ja yhden vuorokauden (1.10.2013) kestävä 1800 µg/s (156 g/d) päästön aiheuttama PFOA-pitoisuus vedenottopisteessä eri dispersiokertoimilla (D).



Kuva 45. Nokianvirrassa tapahtuvan jatkuvan ja yhden vuorokauden (1.10.2013) kestävä 1800 µg/s (156 g/d) päästön aiheuttama PFOA-pitoisuus vedenottopisteessä eri dispersiokertoimilla (D).

Tilanne on siis nyt sama kuin edellisen luvun 5.4.2 ajossa reunaehdoilla 2, jolloin reunoihin oli syötetty kuorma muodossa massa/aika (kuvat 36 ja 37). Dispersion lisääminen olisi siis vaikuttanut tähän ajoon pitoisuuksia tasaavasti. Toisaalta mallissa vaikuttaa olevan huomattavasti numeerista dispersiota, mikä on todennäköisesti (tulosteen 24 h aika-askeleen ohella) syy siihen, että maksimipitoisuus raakavedessä reunaehdoilla 2 oli niinkin alhainen kuin 2,29 ng/l. Dispersion merkitys korostuu siis erityisesti suurilla massa/aika-muotoisilla kuormilla, pitkällä kulkeutumismatkoilla ja päästön ollessa lyhytkestoinen.

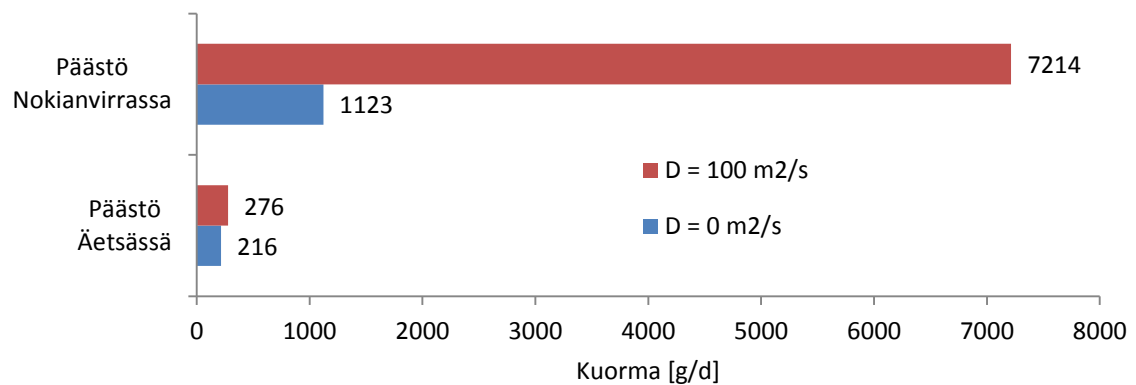
Jotta voitiin varmistua siitä, että kuvissa 44 ja 45 havaittava ero lyhyen ja jatkuvan päästön aiheuttamien pitoisuuksien välillä johtuu numeerisesta dispersiosta jonkin muun laskennallisen ongelman sijaan, tehtiin Nokianvirran 24 h päästön mallinnustuloksille massasetarkastelu dispersiokertoimen ollessa 0. Päästön suuruus Nokianvirtaan oli 155,52 g (1800 µg/s 24 h ajan). Mallinnustulosten mukaan (konsentraatio tunnin tarkkuudella ja virtaama 10 minuutin tarkkuudella) aikavälillä 28.10.–6.11. (11 d) vedenottopisteen läpi kulkenut massa oli 155,46 g. Pieni pitoisuus (kuva 45) johtuu siis päästön leviämisestä numeerisen dispersion seurauksena, ei massahäviöstä. Tarkastelussa havaittiin kuitenkin myös, että veden konsentraatio alkaa nousta jo ennen kuin päästö on edes tapahtunut: 27.9. konsentraatio on vedenottopisteessä 0,010 ng/l, vaikka päästö alkaa Nokianvirrassa vasta 1.10.2013. Samoin veden konsentraatio jää koholle päästön jo ohitettua vedenottopisteen: päästön huippu on keskiyöllä 31.10, mutta vedenottopisteen konsentraatio on 0,021 ng/l vielä kuukautta myöhemmin 30.11.2013. Taustakonsentraation vuoksi tarkasteltaessa koko mallinnusjaksoa (91 d) vedenottopisteen läpi kulkee 166,22 g ainetta, vaikka päästön suuruus oli vain 155,52 g. Numeerisen dispersion lisäksi mallin advektioratkaisu sisältää siis vähäisessä määrin numeerista massatasevirhettä, joka aiheuttaa pienen yliarvion konsentraatioon ja edelleen massavirtaan.

Kuvassa 46 esitetään päästö, joka vaadittaisiin aiheuttamaan juomaveden ohjeellinen raja-arvo 40 ng/l päästön tapahtuessa 1.10.2013 ja kestäessä 24 h. Dispersiokertoimen arvoina on 0 ja 100 m²/s. Päästön lähtiessä Nokianvirrasta 63 km päästä vaaditaan pitoisuuden saavuttamiseksi selvästi suurempi kuorma kuin Äetsästä 7 km päästä. On kuitenkin huomioitava, että päästö on määritetty lähtemään sekä Nokianvirrasta että Äetsästä 1.10.2013, joten Nokianvirran päästö saapuu vedenottopisteeseen noin kuukauden Äetsän päästöä myöhemmin. Virtaamatilanne ei siis ole kummassakin tapauksessa sama, joten niitä ei suoraan verrata keskenään: Päästöpäivän 1.10.2013 virtaama on Äetsässä 56 m³/s, Nokianvirrassa 84 m³/s, ja pitoisuuden ollessa maksimissaan vedenottopisteessä (seuraavana päivänä 2.10.2013) virtaama on Äetsän päästölle 87 m³/s ja (kuukautta myöhemmin 30.10.2013) Nokianvirran päästölle 152 m³/s. Virtaama on Nokianvirran päästölle suurempi, joten myös pitoisuuden saavuttamiseksi vaadittava kuorma on vastaavasti suurempi. Virtaamatilanteet voivat vaihdella mallinnusalueen ylä- ja alajuoksulla paljon, sillä 56 km matkalla Nokianvirran ja Äetsän välillä on kolme järveä (kuva 23). Lisäksi Äetsän ja Melon voimalaitokset säätelevät alueiden virtaamia voimakkaasti.

Virtaama ei kuitenkaan yksin riitä selittämään eroa päästön suuruudessa Äetsän ja Nokianvirran välillä: virtaama on 30.10.2013 vajaa kaksinkertainen 2.10.2013 virtaamaan verrattuna, mutta vaadittavan päästön suuruus on yli viisinkertainen, vaikka dispersiokerroin on nolla. Tämä on seurausta numeerisesta dispersiosta.

Tässä nimenomaisessa virtaamatilanteessa dispersiokertoimen ollessa 0 kriittinen päästö on siis 216 g/d Äetsässä ja 1123 g/d Nokianvirrassa. Jatkuvalle päästölle määritetty

kriittinen kuorma oli puolestaan 156 g/d. Kuten kuvasta 42 nähdään, etenkin päästön lähtiessä Äetsästä ohjeellinen raja-arvo 40 ng/l ylittyy useammin kuin kerran ja pitoisuus on maksimissaan 63 ng/l. Jatkuvan päästön kriittinen kuorma onkin lähinnä suuntaa antava ja se on määritetty niin, että raja-arvo ylittyy vain kuukauden mittaisella alivirtaamajaksolla tarkasteltaessa ajanjaksoa 1.1.2012–16.2.2014. Yksittäisiä päiviä tarkasteltaessa raja-arvo ylittyisi siis myös pienemmällä kuormalla, eikä jatkuvan päästön kriittistä kuormaa voikaan siis suoraan verrata yllä kuvattuun tietylle päivälle laskettuun kuormaan.



Kuva 46. Päästö (g/d), joka aiheuttaa vedenottopisteessä PFOA-konsentraation 40 ng/l, kun päästö tapahtuu 1.10.2013 ja kestää yhden vuorokauden (D = dispersiokerroin).

Mallilla selvitettiin myös aineen kulkeutumisajat eri virtaamatilanteissa syöttämällä konsentraatiopiikki mallin alkuun Nokianvirtaan ja katsomalla, kuinka monta vuorokautta päästöllä kesti saapua vedenottopisteeseen. Alivirtaamalla 62 m³/s kulkeutumis-aika oli 33 d, keskivirtaamalla 203 m³/s 11 d ja ylivirtaamalla 413 m³/s 5 d. Virtaamat ovat Tyrvään voimalaitoksen keskiarvot kulkeutumisjaksoilta. Tyrvään voimalaitoksen minimi-, keski- ja maksimivirtaamat olivat vastaavasti 29 m³/s, 192 m³/s ja 474 m³/s ajanjaksolla 2008–2013. Kulkeutumisajat on tärkeä tietää etenkin mallinnettaessa äkillisiä päästöjä onnettomuustilanteissa.

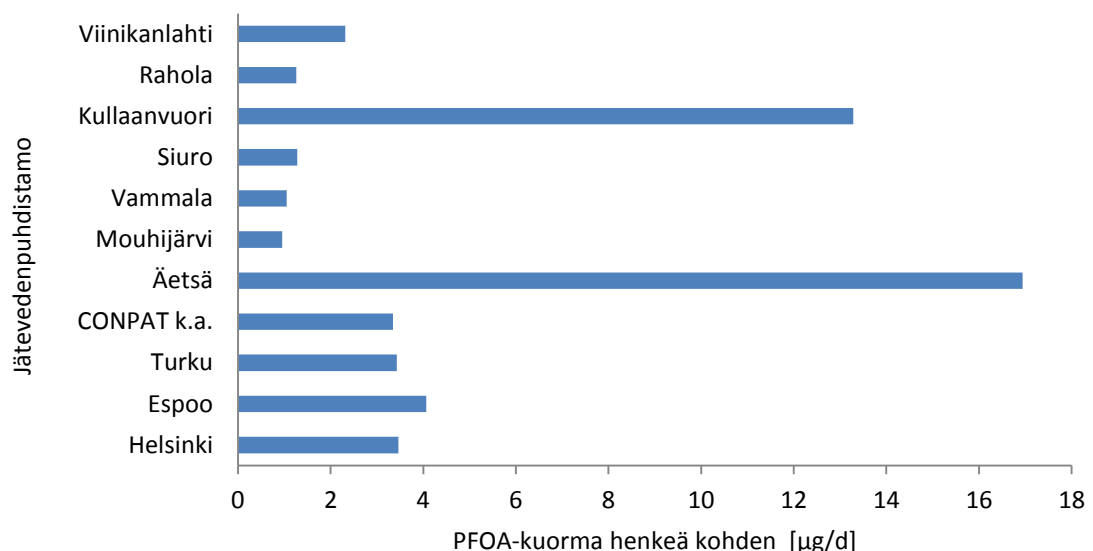
5.4.4 PFOA-massavirrat Suomessa ja PFOA-kuorman suhde väkilukuun

Tässä luvussa tarkastellaan muita Suomessa mitattuja PFOA-massavirtoja, PFOA-kuorman suhdetta väkilukuun sekä PFOA:n mahdollisia lähteitä pintavesiin. Perkola & Sainio (2013) ovat määrittäneet PFOA:n Turun, Espoon ja Helsingin jätevedenpuhdistamojen keskimääräisiksi vuosikuormiksi 0,35; 0,43 ja 0,99 kg/a. Näiden puhdistamojen palveleamat asukasmäärät ovat vastaavasti 280 000, 295 000 ja 780 000 henkeä. CONPAT-tutkimuksen puhdistamojen palvelema asukasmäärä on yhteensä 307 000 henkeä, ja niiden yhteenlaskettu vuosikuorma oli 0,34 kg/a. Tämä vuosikuorma selittää mallinustulosten mukaan keskimäärin 11 % vedenottopisteen PFOA-pitoisuudesta (massatarkastelun mukaan 13 %). Yksinkertaisen massatarkastelun periaatteella Turun, Espoon ja Helsingin puhdistamojen kuormat voisivat Äetsän voimalaitoksen mediaanivirtaamalla 164 m³/s aiheuttaa korkeintaan 12 %, 15 % tai 35 % vedenottopisteestä mitatusta mediaanikonsentraatiosta 0,55 ng/l. Nämä kolme puhdistamo ovat Suomen mitattaavassa kaikki hyvin suuria, Helsingin Viikinmäen puhdistamo Pohjoismaiden suurin, ja silti ne yhdessäkin riittäisivät aiheuttamaan vain 62 % vedenottopisteen tyypillisestä pintavesipitoisuudesta.

Tämän työn ja Perkolan & Sainion (2013) laskemien massavirtojen perusteella vaikuttaa siltä, että Siuronkosken, Sotkanvirran ja Tammerkosken yläjuoksulla on kunnallisten jätevedenpuhdistamojen lisäksi oltava muita merkittäviä lähteitä, joista PFOA:a päätyy pintavesiin, vaikka Perkolan & Sainion mukaan kunnalliset jätevedenpuhdistamot olivat tarkastelluista kohteista suurin kuormittaja. Teollisuutta ei voi sulkea pois kuorman aiheuttajana, sillä vaikka Perkolan & Sainio (2013) totesivat teollisuuden kuorman pieneksi, tutkimuksessa tarkasteltiin vain kahta teollisuuslaitosta, eikä yksin niiden perusteella välttämättä saa todenmukaista kuvaa teollisuuden aiheuttamasta kuormasta. Kuten tutkimuksessa todettiin, myös pintavalunta voi olla yksi mahdollinen kuormittaja, samoin PFOA:n muodostuminen sen laskeuman mukana tulevista haihtuvista esiasteista.

Kuvassa 47 on esitetty kunnalliselta jätevedenpuhdistamolta tuleva PFOA-kuorma suhteutettuna sen palvelemaan asukasmäärään. Mukana ovat CONPAT-tutkimuksen kattamat puhdistamot sekä Turun, Espoon ja Helsingin puhdistamot (Perkola & Sainio, 2013), ja ne kattavat yhteensä noin 2 miljoonaa ihmistä eli merkittävän osan Suomen väestöstä. CONPAT-puhdistamojen välillä on suuriakin eroja; etenkin Kullaanvuoren ja Äetsän kuormat ovat suuria verrattuna niiden kokoon. Erot johtuvat todennäköisesti puhdistamon piirissä olevasta teollisuudesta, tosin muita heikompi puhdistustehokin on mahdollinen syy. Kuitenkin näiden keskiarvoinen kuorma (CONPAT k.a.) on hyvin lähellä suurten Turun, Espoon ja Helsingin puhdistamojen kuormaa. Tämä viittaisi siihen, että vaikka paikallisesti kuormissa voi olla paljonkin eroja, jotka todennäköisesti useimmiten johtuvat paikallisesta teollisuudesta, suuria alueita tarkasteltaessa asukasmäärä voi antaa viitteitä ympäristöön päätyvästä PFOA-kuormasta Suomessa.

Pistocchi & Loos (2009) määrittivät Euroopassa vuonna 2007 jokien valuma-alueiden asukasmäärien perusteella yhden ihmisen tuottamaksi kuormaksi PFOS:lle 27 $\mu\text{g}/\text{d}$ ja PFOA:lle 19,2 $\mu\text{g}/\text{d}$. Näitä lukuja ei kuitenkaan voi suoraan verrata yllä määritettyihin, sillä ne on laskettu joesta mitattujen pitoisuuksien, eikä vain kunnallisten jätevedenpuhdistamojen kuormien perusteella, ja kuten todettu, kunnallisten puhdistamojen kuorma ei välttämättä selitä kuin osan pintavesipitoisuuksista. Pistocchi & Loos (2009) toteavat, että PFOA-kuormaan vaikuttivat voimakkaasti pistepäästöt teollisuudesta.



Kuva 47. PFOA-kuorma puhdistamon palvelemaan asukasmäärään suhteutettuna. Turun, Espoon ja Helsingin puhdistamojen kuormat on määrittänyt Perkola & Sainio (2013).

Müller et al. (2011) ovat tutkineet Sveitsissä perfluorattujen alkyylihappojen kuormien korrelaatiota jokien valuma-alueiden asukasmäärien ja asensulfaamikuormien kanssa. Valuma-alueiden asukasmäärät vaihtelivat välillä 0–1,8 miljoonaa henkeä, ja ne laskettiin jätevedenpuhdistamojen palvelemien asukaslukujen perusteella. Valuma-alueilla oli myös mahdollisesti PFAA-aineita käyttävää teollisuutta ja lentokenttiä. Pintavesien mediaanipitoisuudeksi saatiin PFOA:lle 1,4 ng/l ja PFOS:lle 3,8 ng/l. Müller et al. (2011) mukaan R^2 oli PFOA-kuorman ja väestön korrelaatiolle 0,71 ja PFOS:n ja väestön korrelaatiolle 0,60. PFOA-kuorman ja asensulfaamikuorman korrelaatiolle R^2 oli 0,56 (0,70 ilman poikkeavia mittauksia) ja PFOS:lle vastaavasti 0,50 (0,57 ilman poikkeavia mittauksia). Asensulfaami puolestaan korreloi erittäin hyvin väestön kanssa ($R^2 = 0,94$). Näiden perusteella Müller et al. (2011) vetivät johtopäätöksen, että kulutustuotteet ovat tärkein PFAA-lähde pintavesiin Sveitsissä. Tutkimuksessa ei kuitenkaan otettu kantaa siihen, että kunnallisille jätevedenpuhdistamoille johdetaan usein pienteollisuuden jätevesiä, joten koko puhdistamon PFAA-kuorma ei välttämättä ole peräisin vain kulutustuotteista. PFOA:n ja PFOS:n korrelaatio valuma-alueen pinta-alan kanssa oli verrattain alhainen ($R^2 = 0,25$ ja $0,29$), minkä vuoksi Müller et al. (2011) päättelivät laskeuman merkityksen olevan kunnallisiin puhdistamoihin verrattuna vähäinen. Lisäksi havaittiin, että PFOA:n ja PFOS:n pitoisuudet eivät olleet tavallista suurempia tehtaiden lähistöllä.

Murakami et al. (2008) sitä vastoin toteavat Japaniin sijoittuvassa tutkimuksessaan, että PFOA korreloi väestön kanssa vain heikosti, ja teollisuuspäästöt vaikuttivat sen pitoisuuksiin paikoittain huomattavasti. Toisaalta PFOA-pitoisuudet olivat kansainvälisesti merkittävän korkeita: 11/20 joessa yli 40 ng/l, ja seitsemässä välillä 54–192 ng/l. Muille PFAA-aineille (PFOS, PFHpA ja PFNA) todettiin kuitenkin vahva korrelaatio väestön kanssa. Ilmalaskeumalla ei todettu olevan PFOA-kuormaan merkittävää vaikutusta. Kaiken kaikkiaan eri lähteiden vaikutuksesta PFOA:n kuormaan on siis kirjallisuudessa vaihtelevia arvioita, etenkin teollisuuden vaikutuksen suhteen. Teollisuuden vaikutus vaihtelee siis ilmeisesti suuresti alueittain.

5.5 Epävarmuustekijät

Tässä työssä tuotetut vedenlaatutulokset riippuvat vahvasti vedenlaatumallin ja virtausmallin toiminnasta. Mallinnuksen epävarmuustekijät voidaan jakaa karkeasti kolmeen luokkaan: rakenteelliseen epävarmuuteen (mallin algoritmit), parametrien epävarmuuteen (esim. uoman karkeuskertoimet, dispersiokerroin, hajoamisvakio) ja lähtötietojen epävarmuuteen (mallinnusalueen reunaehdot ja alkuarvot) (Ayala et al., 2014; Lindenschmidt et al., 2007). Tässä luvussa käsitellään lähinnä parametrien ja lähtötietojen epävarmuuksia, sillä rakenteellisen epävarmuuden määrittäminen on haastavaa. On kuitenkin osoitettu, että rakenteellinen epävarmuus voi olla merkittävä tekijä vedenlaatumallinnuksessa (Ayala et al., 2014; Lindenschmidt et al., 2007).

Virtausmallin lähtötietoihin liittyy useita puutteita: malliin ei ole syötetty sadantaa, valuntaa tai haihduntaa, jotka vaikuttavat virtausmallin vesitaseeseen. Lisäksi uoman poikkileikkauksien laadussa ja saatavuudessa oli paikoittain puutteita. Myös järviosuuskille on sovellettu yksiulotteista jokimallia, vaikka sen algoritmeissa ei ole huomioitu järvien joista poikkeavia ominaisuuksia. Koalueelle olisikin sekä virtaus- että vedenlaatumallinnuksen kannalta perusteltua soveltaa kaksiulotteista mallia, tai vain järvialueille kolmiulotteista mallia, mutta tämä olisi käytettävissä olevan ajan ja lähtötietojen kannalta haasteellista. Mallista puuttuu useita pieniä sivu-uomia, mutta merkittävimmät niistä (Loimijoki, Sammunjoki, Kauvatsanjoki) liittyvät Kokemäenjokeen vasta vedenottopisteen jälkeen. Myös virtausmalliin syötettyihin mitattuihin virtaamiin ja ve-

denkorkeuksiin liittyy epävarmuutta; etenkin ympäristöhallinnon Hertta-tietojärjestelmästä haetuissa tiedoissa esiintyy paljon ilmeisiä virheitä. Hertan tietoja käytettiin reunaehtoina Siuronkoskessa (virtaamat) ja Kolsin voimalaitoksella (vedenkorkeudet), muutoin niitä käytettiin vain virtausmallin laskemien virtauksien ja vedenkorkeuksien tarkastelussa.

Virtausmallin laskemat vedenkorkeudet erosivat paikoitellen mitatuista huomattavasti. Huonoin vastaavuus oli järvissä Rautavedellä ja Kulovedellä, joissa absoluuttinen keskivirhe (AKV) oli 84 cm (vaihteluväliin suhteutettuna 113 %) ja 86 cm (80 %). Paras vastaavuus oli mallinnusalueen loppupuolella, jonne malli oli myös kalibroitu paremmin: AKV oli Tyrvään alapuolella 14 cm (3,4 %), Äetsän alapuolella 18 cm (8,8 %) ja Syyransuussa 15 cm (5,7 %). Toisaalta Tyrvään ja Äetsän voimalaitosten yläjuoksulla vastaavuus oli huonompi. Vedenkorkeuden suurista virheistä huolimatta virtaaman pitäisi olla välillä Melo–Äetsä suunnilleen oikea, sillä laskettu virtaama pakotettiin Melon, Tyrvään ja Äetsän voimalaitosten kohdilla mitatun mukaiseksi. Välillä Äetsä–Kolsi virtaaman vaihteluväliin suhteutettu AKV oli koko mallinnusajanjaksolle noin 4–10 % (Äetsän virhe 4 %, Kolsin 10 %). Äetsän AKV oli 17 m³/s ja Kolsin 56 m³/s. Keväisin ylivirtaamien aikaan keskivirhe on tavallista suurempi, noin 5–17 % virtaaman vaihteluväliin suhteutettuna.

Aineen pitoisuus määräytyy aineen massan ja virtaaman mukaan, joten voidaan olettaa, että virheet vedenkorkeuksissa eivät vaikuta merkittävästi vedenlaatumallinnukseen niin kauan kun virtaama säilyy oikeana. Virtaaman virhe on siis vedenkorkeuden virhettä merkittävämpi vedenlaatumallinnuksen kannalta. Virtausmallin virhe siirtyy suoraan vedenlaatumalliin, joten parempien tulosten saamiseksi virtausmalli on suositeltavaa kalibroida paremmin. On tyypillistä, että malli toimii hyvin vain niille tilanteille joille se on kalibroitu, joten mallin kalibroinnissa ja validoinnissa tulisi käyttää tarpeeksi monta virtaamatilanteiltaan erilaista jaksoa (Lehtinen, 2014; Pajari, 2014).

Tulosten perusteella vedenlaatumallin reunaehdoilla on hyvin suuri vaikutus asesulfamiin ja PFOA:n mallinnustuloksiin. Siksi on tärkeä ymmärtää näytteenotosta ja laboratoriokokeista aiheutuva epävarmuus. Jätevesinäytteet on otettu vuorokauden kokoomänäytteinä, mutta pintavesinäytteet ovat kauhaisnäytteitä, eli pitoisuus edustaa vain lyhyttä hetkeä tietystä kohtaa vesimassaa. Tämä nähtiin esimerkiksi Pyhäjärvässä pitoisuuden huomattavana vaihteluna eri vesikerroksissa, vaikka näytteet oli otettu samana ajankohtana. Lisäksi näytteitä on hyvin harvakseltaan, vain noin neljä näytettä vuodessa. Tämä on ongelmallista, sillä nimenomaan pintavesipitoisuudet toimivat mallin reunaehtoina sekä perustana vedenlaatumallin kalibroinnille ja validoinnille. Näytteiden epäedustavuus onkin todennäköisesti yksi tutkimuksen suurimmista virhelähteistä.

PFOA-näytteenottotulosten laboratoriossa tapahtuvasta esikäsittelystä ja mittaamisesta muodostuva yhdistetty mittaasepävarmuus on 15 % ja laajennettu mittaasepävarmuus on 30 %. Esimerkiksi kaikkien pintavesinäytteiden PFOA:n mediaanikonsentraatio 0,64 ng/l asettuu epävarmuuden \pm 30 % puitteissa välille 0,45–0,83 ng/l. Asesulfamille vastaavat arviot ovat 14 % ja 29 %. Tämä haarukka kattaa vain laboratoriokokeista aiheutuvan epävarmuuden, ei siis näytteenotosta aiheutuvaa epävarmuutta.

CONPAT-projektin jätevesien PFOA-pitoisuudet vaihtelivat välillä 1,0–88 ng/l ja jäteveden mediaanipitoisuus oli 4,6 ng/l. Hajonta on suuri, sillä joidenkin pienten puhdistamojen jäteveden PFOA-pitoisuus oli hyvin pieni, kun taas Kullaanvuoren ja Äetsän puhdistamojen jäteveden pitoisuus oli verrattain suuri. Pintaveden PFOA-pitoisuus

vaihteli välillä 0,00–5,8 ng/l, ja mediaanipitoisuus oli 0,64 ng/l. CONPAT-näytteenottotulokset ovat suuruusluokaltaan siis hyvin linjassa Perkolan & Sainion (2013) ja Perkolan (2014) tulosten kanssa: kunnallisten jätevedenpuhdistamojen PFOA-pitoisuudet vaihtelivat välillä 6,6–15 ng/l ja niiden mediaanipitoisuudet olivat 7,4; 12 ja 9,8 ng/l (Perkola & Sainio, 2013), ja jokien PFOA-pitoisuudet vaihtelivat välillä 0,08–1,51 ng/l (Perkola, 2014). Hajonta jätevesipitoisuuksissa on pienempi, mutta toisaalta tutkimuksessa oli mukana vain kolme suurta jätevedenpuhdistamaa, kun taas CONPAT-projektissa oli seitsemän kooltaan hyvin vaihtelevaa puhdistamaa. PFOA:n ensimmäisen ja toisen CONPAT-näytteenottokierroksen tulokset olivat muihin kierroksiin verrattuna paikoittain hyvin suuria, joten näihin on syytä suhtautua varauksella. Tämän vuoksi vain yhdessä malliajossa (reunaehdot 2, maksimikuormat) käytettiin Siuronkosken reunaehtona ensimmäisen kierroksen konsentraatiota 3,75 ng/l (Siuronkosken mediaani on 0,51 ng/l), ja muissa ajoissa se korvattiin seuraavan kierroksen arvolla 0,75 ng/l.

Vedenlaatumallin tulos riippuu paitsi virtausmallin toimivuudesta ja lähtötietojen tarkkuudesta, myös (numeerisen ja käyttäjän määrittämän) dispersio määrästä sekä siitä, missä muodossa ainekuorma syötetään malliin. Vedenlaatumalli antoi hyvin vaihtelevia tuloksia riippuen siitä, syötettiinkö ainekuorma mallin reunoihin konsentraationa vai muodossa massa/aika. Dispersio merkitys korostui erityisesti suurilla massa/aikamuotoisilla kuormilla, pitkällä kulkeutumismatkoilla ja päästön ollessa lyhytkestoinen. Mallinnettaessa nykytilanteen mukaista päästöä reunaehdoilla 2 (luku 5.4.2) ja poikkeustilan jatkuvaa päästöä 1800 µg/s (luku 5.4.3) dispersiokerroin oli nolla, mutta dispersio lisääminen olisi siis todennäköisesti tasoittanut pitoisuuksia. Toisaalta mallissa esiintyy merkittävästi numeerista dispersiota. Numeerinen dispersio luo siis epävarmuutta mallinnustuloksiin etenkin yllä mainituissa mallinnustilanteissa. Lisäksi mallin advektioratkaisussa havaittiin pieni numeerinen massatasevirhe.

Dispersiokerroin on mahdollista määrittää merkkiainekokeilla, turbulenssimallilla, kalibroimalla tai laskentakaavoilla uoman ominaisuuksien perusteella (Ani et al., 2009; Deltares, 2013a; Zeng & Huai, 2014). Kaikki nämä tuottavat kuitenkin ongelmia työn koalueella: merkkiainekokeita ei ole tehty, ja mallinnettavan uoman mittasuhteet vaihtelevat huomattavasti, etenkin kun matkalla on järviä. Esimerkiksi uoman leveys vaihtelee noin välillä 50 m – 2500 m ja syvyys noin välillä 1,5 m – 9 m. Käytettäessä merkkiainekokeilla tai laskentakaavoilla määritettyä dispersiokerrointa tulisi lisäksi ottaa huomioon numeerisen dispersio vaikutus. Dispersiokertoimen määrittäminen kalibroimalla taas olisi ollut haastavaa siksi, että vedenlaatutuloksissa oli usein paljon vaihtelua saman näytteenottokierroksen aikana, eivätkä ylä- ja alavirrasta mitatut pitoisuudet vastanneet välttämättä toisiaan; aineen pitoisuus alavirrassa saattoi olla huomattavasti pienempi kuin ylävirrassa.

Lisäksi SOBEK-Rural-malliin voi syöttää vain yhden dispersiokertoimen koko mallinnsuoritukselle, vaikka mallinnettava matka Nokianvirrasta vedenottopisteeseen on noin 60 km ja kuten mainittu uoman mittasuhteet vaihtelevat huomattavasti, joten myös dispersio määrä eri kohdissa vaihtelee paljon. Esimerkiksi Ani et al. (2009) jakoivat vain noin kilometrin mittaisen mallinnsuorituksen neljään erikseen mallinnettavaan osaan ja käyttivät jokaiselle osuudelle omaa dispersiokerrointa. Toisaalta Miyake et al:n (2014) ja Earnshaw et al:n (2014) tutkimuksissa on mainittu vedenlaatumallien diffuusio-ominaisuus vain ohimennen, ja jälkimmäisessä tutkimuksessa käytetty virtausmalli oli hyvin yksinkertainen (luku 2.3). Mallien tarkkuus vaikuttaa siis vaihtelevan eri tutkimuksissa huomattavasti.

6 Johtopäätökset

Tässä työssä mallinnettiin perfluoro-oktaanihapon ja asesulfaamin kulkeutumista Nokianvirrasta Kolsin voimalaitokselle ulottuvalla SOBEK-jokimallilla. Mallinnusalueen loppupuolella Karhiniemessä sijaitsee tekopohjavesilaitoksen raakavedenottamo. Työn tavoitteena oli vastata seuraaviin kysymyksiin:

1. Kuinka hyvin koealueelle rakennettu SOBEK-jokimalli toimii konservatiivisten aineiden mallinnuksessa?
2. Millä välillä PFOA:n pitoisuus raakavedessä todennäköisesti vaihtelee nykykuormituksella?
3. Voiko PFOA:n pitoisuus raakavedessä nousta haitalliselle tasolle?
4. Mikä on koealueen kunnallisten jätevedenpuhdistamojen vaikutus PFOA:n pitoisuuteen raakavedessä?

Tarkastelujakson 1.1.2012–16.2.2014 mittaustulosten vaihteluväliin suhteutettu absoluuttinen keskivirhe oli eri näytteenottoaikoissa asesulfaamin mallinnustuloksille 15–24 % ja PFOA:n mallinnustuloksille 18–50 %. Virhe johtuu todennäköisesti lähinnä vedenlaatumallin taustalla vaikuttavan virtausmallin virheestä sekä reunaehtoina käytettyjen pintavesimittausten epäedustavuudesta ja suuresta vaihtelusta. Mallinnustuloksiin vaikuttaa huomattavasti, syötetäänkö aineen kuorma mallinnusalueen reunoihin konsentraationa vai muodossa massa/aika. Muoto massa/aika on käyttökelpoinen piste-kuormittajatyypisille jätevedenpuhdistamoille, mutta mallinnusalueen reunoihin syötettynä se ei tuota realistisia tuloksia etenkin reunojen läheisyydessä. Varsinkin Melon voimalaitoksella harjoitetaan merkittävää virtaaman säätelyä, ja tämä voi vaikuttaa voimakkaasti sen lähialueen pitoisuuksiin. Dispersion lisääminen ei juuri vaikuttanut jatkuvaan päästöön, kun aineelle käytettiin mallinnusalueen reunoissa konsentraatiota. Dispersion merkitys korostui kuitenkin suurilla massa/aika-muotoisilla kuormilla, pitkällä kulkeutumismatkoilla ja päästön ollessa lyhytkestoinen. Mallin diskreetissä ratkaisussa todettiin olevan merkittävästi numeerista dispersiota. Lisäksi mallin advektioratkaisussa havaittiin pieni numeerinen massatasevirhe, joka aiheuttaa pienen yliarvion konsentraatioon ja edelleen massavirtaan.

PFOA:n pitoisuus vedenottopisteessä mallinnettiin eri reunaehdoilla, jotka perustuvat CONPAT-projektin PFOA-mittaustuloksiin kahden vuoden ajalta seitsemältä eri näytteenottokierrokselta. Näiden mittaustulosten oletetaan edustavan riittävän luotettavasti koealueen PFOA-kuormituksen nykytilaa. Mallinnettaessa PFOA:n kulkeutuminen 1.1.2012–16.2.2014 mittaustulosten mukaan ajan suhteen muuttuvilla kuormilla PFOA:n pitoisuus vaihteli raakavedessä välillä 0,36–0,92 ng/l (keskiarvo 0,64 ng/l). Mittaustulosten maksimiarvojen mukaisilla vakiokuormilla vaihteluväli oli 1,17–3,12 ng/l (keskiarvo 1,54 ng/l). Maksimipitoisuudet ovat vastaavasti 2,3 % ja 7,8 % juomaveden ohjeellisesta raja-arvosta 40 ng/l. On siis hyvin epätodennäköistä, että raja-arvo ylittyisi koealueen nykyisellä PFOA-kuormalla. Raakaveden PFOA-pitoisuus on nykytilassa suuruusluokkaa 1–2 ng/l, jolloin juomaveden on arvioitu muodostavan alle 1 % ihmisen PFOA:n kokonaisaltistuksesta (Cornelis et al., 2012). Ruoka on siis ihmisen PFOA-altistuksen kannalta juomavettä huomattavasti merkittävämpi lähde.

Jatkuvan PFOA-kuorman kriittiseksi suuruudeksi määritettiin noin 1800 µg/s (156 g/d). Tällä kokonaiskuormalla juomavedelle valittu ohjeellinen raja-arvo 40 ng/l ylittyy vuoden 2013 lokakuun alivirtaamajaksolla. Jatkuvalla päästöllä tarkoitetaan sitä, että kuorman on pysyttävä tässä suuruusluokassa pitkän aikaa; lyhyt tunteja tai vuorokauden kestävä onnettomuustyyppinen päästö tuskin riittää aiheuttamaan vastaavaa konsentraatiota, ellei päästö tapahdu hyvin lähellä vedenottopistettä. Kaikkien jätevedenpuhdistam-

mojen yhteenlaskettu mediaanikuorma on 12 µg/s ja maksimikuorma 31 µg/s. SOBEK-malliin tuleva kokonaismediaanikuorma (jätevedenpuhdistamojen kokonaiskuorma + mallinnusalueen reunoista tuleva kuorma) on noin 125 µg/s ja maksimikuorma puolestaan 328 µg/s. Kuorman pitkäaikaiseen nousuun tasolle 1800 µg/s vaadittaisiin siis todennäköisesti esimerkiksi uuden PFOA:a tai sen esiasteita käyttävän tehtaan perustaminen vedenottopisteen yläjuoksulle.

Äkillisen ja lyhytkestoisen päästön tapauksessa vedenottopisteeseen saapuvan veden mallinnettuun pitoisuuteen vaikuttaa merkittävästi

1. päästöpaikan etäisyys vedenottopisteestä,
2. päästön kesto,
3. päästön ajankohdan virtaamatilanne ja
4. (mallin käyttäjän määrittämä ja numeerinen) dispersio.

Esimerkiksi mallinnettiin alivirtaamatilanteessa 1.10.2013 alkunsa saanut 24 tunnin mittainen päästö Äetsästä ja Nokianvirrasta. Tässä nimenomaisessa virtaamatilanteessa dispersiokertoimen ollessa nolla kriittisen päästön suuruus oli 216 g/d Äetsässä ja 1123 g/d Nokianvirrassa. Näillä kuormilla juomaveden ohjeellinen raja-arvo 40 ng/l ylittyi vedenottopisteessä. Ero vaadittavien kuormien suuruuksissa johtui mallissa esiintyvistä numeerisesta dispersiosta. Päästön kulkeutumisaikaksi Nokianvirrasta vedenottopisteeseen määritettiin 33 d alivirtaamalla 62 m³/s, 11 d keskivirtaamalla 203 m³/s ja 5 d ylivirtaamalla 413 m³/s. Kulkeutumisaikat on tärkeä tietää etenkin mallinnettaessa äkillisiä päästöjä onnettomuustilanteissa.

Mediaanivirtaamien ja -konsentraatioiden mukaan tehdyllä yksinkertaisella massatasketarkastelulla saatiin kaikkien CONPAT-tutkimuksen jätevedenpuhdistamojen yhteenlasketun kuorman osuudeksi 13 % vedenottopisteeseen saapuvasta PFOA:n kokonaiskuormasta (mukaan lukien SOBEK-mallinnusalueen ulkopuolella Tampereella sijaitsevat Viinikanlahden ja Raholan puhdistamot). Myös muille perfluoratuille alkyylilipoille saatiin massatasketarkastelulla vastaavia tuloksia.

Mallinnustulosten mukaan kaikkien koealueen puhdistamojen (mukaan lukien Viinikanlahden ja Raholan) keskiarvoinen osuus PFOA:n kokonaiskuormasta on 11 % (mediaani 9,4 %), mikä vastaa hyvin massatasketarkastelussa saatua 13 %:n arviota. SOBEK-mallinnusalueen puhdistamojen (ei sisällä Viinikanlahtea ja Raholaa) keskiarvoinen osuus kokonaiskuormasta on puolestaan 5,1 % (mediaani 4,7 %). Kaikkien koealueen puhdistamojen keskiarvoinen vaikutus sijoittunee siis noin välille 5,1–11%. SOBEK-mallinnusalueen puhdistamojen osuus vedenottopisteeseen saapuvasta kokonaiskuormasta on minimissään 1,6 % ja maksimissaan 21 %. Keskimäärin suurin PFOA-kuorma tulee Nokianvirrasta, toiseksi suurin Siuronkoskesta. Kullaanvuori ja Äetsä ovat SOBEK-mallinnusalueen puhdistamoista suurimmat kuormittajat. Vain niiltä ja Viinikanlahdesta ja Raholasta tulevalla kuormalla on merkittävä vaikutus raakaveden PFOA-pitoisuuteen.

Huolimatta siitä, että kunnallisia jätevedenpuhdistamoja pidetään usein merkittävimpänä PFOA:n lähteenä pintavesiin, aiheuttavat mallinnusalueen ja Tampereen jätevedenpuhdistamot tämän työn tulosten mukaan siis keskimäärin yhteensä vain 5–11 % vedenottopisteeseen saapuvasta PFOA-kuormasta. Siuronkosken, Sotkanvirran ja Tammerkosken yläjuoksulla on kunnallisia jätevedenpuhdistamoja, mutta ne tuskin ovat tarpeeksi lukuisia tai suuria aiheuttaakseen koko jäljelle jäävää kuormaa tai edes suurinta osaa siitä. Kunnallisten jätevedenpuhdistamojen lisäksi koealueen yläjuoksulla on siis oltava muita merkittäviä lähteitä, joista PFOA:a päätyy pintavesiin. Mahdollisia lähteitä

ovat ainakin teollisuus, pintavalunta ja PFOA:n muodostuminen ilmalaskeuman mukana tulevasta esiasteista. Vaikka ilmalaskeuma todettiin joissain tutkimuksissa muihin lähteisiin verrattuna pieneksi, voi Suomessa sen osuus kokonaiskuormasta olla silti merkittävä, sillä kunnallisilta puhdistamoilta tuleva kuorma vaikuttaisi olevan pieni ja mitatut PFOA-pitoisuudet ovat kansainvälisesti verrattain matalia.

SOBEK-mallin toimivuuden kehittämiseksi koalueella olisi tämän työn tulosten perusteella suositeltavaa

1. kalibroida virtausmalli paremmin,
2. selvittää dispersiokerroin merkkiainekokeella,
3. selvittää mahdollisuus vähentää mallissa esiintyvän numeerisen dispersion vaikutusta esimerkiksi käyttämällä erilaista numeerista ratkaisumenetelmää, sekä
4. parantaa vedenlaadun mittaustulosten laatua.

Mittaustulosten laadun parantamisen kannalta tärkeintä olisi saada myös pintavesistä kokoomanäytteet esimerkiksi vuorokauden ajalta. Näin voitaisiin parantaa näytteiden edustavuutta, mikä on etenkin mallinnuksen kannalta ensisijaisen tärkeää: kauhaisunäytteestä määritetty pitoisuus edustaa vain lyhyttä hetkeä tietyistä kohtaa vesimassaa, jolloin sattuma vaikuttaa tulokseen merkittävästi. Vedenlaatumallin kalibrointi ja validointi luotettavasti on tällöin hyvin vaikeaa. Ihanteellisinta olisi saada kokoomanäytteet samasta paikasta esimerkiksi kahdelta eri syvyydeltä, jolloin saataisiin kuva näytteenotosta aiheutuvasta virheestä, ja laskennassa voitaisiin käyttää kahden tuloksen keskiarvoa. Näytteenoton kustannusten muodostuessa ongelmaksi olisi suositeltavaa panostaa näytteiden laatuun ja karsia mieluummin esimerkiksi analysoitavien aineiden ja mittauspaikkojen määrästä. Näytteet olisi myös suositeltavaa ottaa ajallisesti järjestyksessä ylävirrasta alavirtaan.

Tämän työn tulosten perusteella on epätodennäköistä, että raakaveden PFOA-pitoisuus nousisi haitalliselle tasolle, ja nykykuormituksella ruoka on juomavettä huomattavasti merkittävämpi PFOA:n lähde. Kuitenkin myös ruokaperäisen altistuksen pienentäminen edellyttää PFOA:n ja sen esiasteiden päästöjen vähentämistä. Niiden pysyvyyden vuoksi PFOA:a ja muita perfluorattuja alkyylihappoja tulee esiintymään luonnossa vielä kauan päästöjen lopettamisen jälkeenkin. Muista tekopohjavesilaitoksen raakaveteen mahdollisesti päätyvistä aineista tai kaikkien aineiden yhteisvaikutuksista ei tämän työn pohjalta luonnollisesti voida vetää johtopäätöksiä.

Lähteet

- ADRESSIT.COM. 2014. Virttaankangas säilytettävä tulevillekin sukupolville [Verkossa]. Saatavissa: <http://www.adressit.com/virttaankankaan-puolesta> [Viitattu 20.8.2014].
- AHRENS, L., TANIYASU, S., YEUNG, L. W. Y., YAMASHITA, N., LAM, P. K. S. & EBINGHAUS, R. 2010. Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan. *Chemosphere* [Verkossa], 79. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653510000937> [Viitattu 10.3.2014].
- AHRENS, L., YEUNG, L. W. Y., TANIYASU, S., LAM, P. K. S. & YAMASHITA, N. 2011. Partitioning of perfluorooctanoate (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) between water and sediment. *Chemosphere* [Verkossa], 85. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653511006898> [Viitattu 10.3.2014].
- ANI, E.-C., WALLIS, S., KRASLAWSKI, A. & AGACHI, P. S. 2009. Development, calibration and evaluation of two mathematical models for pollutant transport in a small river. *Environmental Modelling & Software* [Verkossa], 24. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364815209000838> [Viitattu 28.1.2015].
- AYALA, A. I., CORTÉS, A., FLEENOR, W. E. & RUEDA, F. J. 2014. Seasonal scale modeling of river inflows in stratified reservoirs: Structural vs. parametric uncertainty in inflow mixing. *Environmental Modelling & Software* [Verkossa], 60. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364815214001765> [Viitattu 12.2.2015].
- BARRY, V., WINQUIST, A. & STEENLAND, K. 2013. Perfluorooctanoic acid (PFOA) exposures and incident cancers among adults living near a chemical plant. *Environmental Health Perspectives*, 121, Sivut 1313-1318.
- BECKER, A. M., GERSTMANN, S. & FRANK, H. 2008. Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution. *Chemosphere* [Verkossa], 72. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508000325> [Viitattu 10.3.2014].
- BIRKHOLZ, D. A., STILSON, S. M. & ELLIOTT, H. S. 2014. 2.11 - Analysis of Emerging Contaminants in Drinking Water – A Review. Teoksessa: AHUJA, S. (toim.) *Comprehensive Water Quality and Purification*. Waltham: Elsevier, Sivut 212-229.
- BUERGE, I. J., BUSER, H. R., KAHLE, M., MÜLLER, M. D. & POIGER, T. 2009. Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: An ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater. *Environmental Science and Technology* [Verkossa], 43. Saatavissa: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-67449135910&partnerID=40&md5=ed7a8a8cb6e8aebdc0a52e8d5683d21e> [Viitattu 7.10.2014].
- BUTT, C. M., BERGER, U., BOSSI, R. & TOMY, G. T. 2010. Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment. *Science of The Total Environment* [Verkossa], 408. Saatavissa:

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969710002627> [Viitattu 15.10.2014].
- CORNELIS, C., D'HOLLANDER, W., ROOSENS, L., COVACI, A., SMOLDERS, R., VAN DEN HEUVEL, R., GOVARTS, E., VAN CAMPENHOUT, K., REYNDERS, H. & BERVOETS, L. 2012. First assessment of population exposure to perfluorinated compounds in Flanders, Belgium. *Chemosphere* [Verkossa], 86. Saatavissa: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84855195667&partnerID=40&md5=a49eb869679c59d70f5771a7fa6287ed> [Viitattu 19.1.2015].
- DAVIS, K. L., AUCCOIN, M. D., LARSEN, B. S., KAISER, M. A. & HARTTEN, A. S. 2007. Transport of ammonium perfluorooctanoate in environmental media near a fluoropolymer manufacturing facility. *Chemosphere* [Verkossa], 67. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653506016730> [Viitattu 23.1.2015].
- DELTARES 2013a. D-Water Quality, Water Quality and Aquatic Ecology. Alankomaat.
- DELTARES 2013b. SOBEK: Hydrodynamics, Rainfall Runoff and Real Time Control, User Manual. Alankomaat: Deltares.
- DUEL, J. 2013. Kokemäenjoki water quality - Hydrological modelling in Sobek. Jyväskylä.
- DUPONT. 2014. PFOA Phaseout [Verkossa]. Saatavissa: http://www2.dupont.com/PFOA2/en_US/phaseout/PFOA_phaseout.html [Viitattu 29.9.2014].
- EARNSHAW, M. R., PAUL, A. G., LOOS, R., TAVAZZI, S., PARACCHINI, B., SCHERINGER, M., HUNGERBÜHLER, K., JONES, K. C. & SWEETMAN, A. J. 2014. Comparing measured and modelled PFOS concentrations in a UK freshwater catchment and estimating emission rates. *Environment International* [Verkossa], 70. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412014001469> [Viitattu 9.10.2014].
- ELY-KESKUS. 2014. Kokemäenjoki [Verkossa]. Saatavissa: <http://www.kokemaenjoki.fi/etusivu/kokemaenjoki> [Viitattu 10.12.2014].
- EUROOPAN KEMIKAALIVIRASTO. 2013. ECHA updates the Candidate List for authorisation with six new substances of very high concern (SVHCs) [Verkossa]. Saatavissa: http://echa.europa.eu/view-article/-/journal_content/title/echa-updates-the-candidate-list-for-authorisation-with-six-new-substances-of-very-high-concern-svhcs- [Viitattu 8.1.2015].
- FÀBREGA, F., KUMAR, V., SCHUHMACHER, M., DOMINGO, J. L. & NADAL, M. 2014. PBPK modeling for PFOS and PFOA: Validation with human experimental data. *Toxicology Letters* [Verkossa], 230. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378427414000174> [Viitattu 19.1.2015].
- FRISBEE, S. J., SHANKAR, A., KNOX, S. S., STEENLAND, K., SAVITZ, D. A., FLETCHER, T. & DUCATMAN, A. M. 2010. Perfluorooctanoic acid, perfluorooctanesulfonate, and serum lipids in children and adolescents: Results from the C8 health project. *Archives of Pediatrics and Adolescent Medicine*, 164, Sivut 860-869.
- GAN, Z., SUN, H., WANG, R., HU, H., ZHANG, P. & REN, X. 2014. Transformation of acesulfame in water under natural sunlight: Joint effect of photolysis and biodegradation. *Water Research* [Verkossa], 64. Saatavissa:

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135414004862> [Viitattu 8.1.2015].
- GERMAN DRINKING WATER COMMISSION. 2006. Provisional evaluation of PFT in drinking water with the guide substances perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) as examples. Saatavissa: <http://prevenzione.ulss20.verona.it/docs/Sian/IgieneNutrizione/Acque/Pfas/pft-in-drinking-water.pdf> [Viitattu 26.6.2014].
- GIESY, J. P., NAILE, J. E., KHIM, J. S., JONES, P. D. & NEWSTED, J. L. 2010. Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology [Verkossa], 202. Saatavissa: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-74049095224&partnerID=40&md5=20b88575a4c768c71a31cdc30287a5c9>.
- GOOGLE. 2015. Näytteenottopisteet [Verkossa]. Saatavissa: <http://www.google.fi/maps/> [Viitattu 28.2.2015].
- HARWOOD, J. J. 2014. Molecular markers for identifying municipal, domestic and agricultural sources of organic matter in natural waters. Chemosphere [Verkossa], 95. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513013805> [Viitattu 7.10.2014].
- ILMATIETEEN LAITOS. 2014. Saatavissa: <http://ilmatieteenlaitos.fi/> [Viitattu 8.12.2014].
- JUNTUNEN, J., HAPPONEN, M., ROPPONEN, J., HUTTULA, T. & KROGERUS, K. 2014. Kemira Chemicals Oyj:n Äetsän tehtaiden satunnaispäästön leviämistuloksia Kokemäenjoelta laskennallisesti tarkasteltuna. Jyväskylä.
- KIRVES, R. 2011. Kokemäenjoen alaosan hydraulinen mallinnus.
- KISSA, E. 2001. Fluorinated Surfactants and Repellants, New York.
- KORKKI, K. 2006. Perfluorattujen alkyyliaineiden (PFAS) aiheuttamat ympäristöriskit Suomessa, Suomen ympäristökeskus.
- KORTENKAMP, A., BACKHAUS, T. & FAUST, M. 2009. State of the Art Report on Mixture Toxicity: Findings of a Project on Mixture Toxicology and Ecotoxicology. Saatavissa: http://ec.europa.eu/environment/chemicals/effects/pdf/report_mixture_toxicity.pdf [Viitattu 27.6.2014].
- LAM, J., KOUSTAS, E., SUTTON, P., JOHNSON, P. I., ATCHLEY, D. S., SEN, S., ROBINSON, K. A., AXELRAD, D. A. & WOODRUFF, T. J. 2014. The navigation guide—evidence-based medicine meets environmental health: Integration of animal and human evidence for PFOA effects on fetal growth. Environmental Health Perspectives, 122, Sivut 1040-1051.
- LAU, C., ANITOLE, K., HODES, C., LAI, D., PFAHLES-HUTCHENS, A. & SEED, J. 2007. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. Toxicological Sciences [Verkossa], 99. Saatavissa: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-36049021902&partnerID=40&md5=d2e06ef743e5547d73d4e87a7e709c64> [Viitattu 16.1.2015].
- LEHTINEN, S. 2014. Simulation of stormwater quality in an urban catchment using the Stormwater Management Model (SWMM). Master's Thesis, Aalto University School of Engineering.
- LINDENSCHMIDT, K.-E., FLEISCHBEIN, K. & BABOROWSKI, M. 2007. Structural uncertainty in a river water quality modelling system. Ecological Modelling [Verkossa], 204. Saatavissa:

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304380007000208> [Viitattu 12.2.2015].
- LIU, J. S. C., SZOSTEK, B., DERITO, C. M. & MADSEN, E. L. 2010. Investigating the biodegradability of perfluorooctanoic acid. *Chemosphere* [Verkossa], 80. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653510002924> [Viitattu 23.1.2015].
- LOOS, R., CARVALHO, R., ANTÓNIO, D. C., COMERO, S., LOCORO, G., TAVAZZI, S., PARACCHINI, B., GHIANI, M., LETTIERI, T., BLAHA, L., JAROSOVA, B., VOORSPOELS, S., SERVAES, K., HAGLUND, P., FICK, J., LINDBERG, R. H., SCHWESIG, D. & GAWLIK, B. M. 2013. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research* [Verkossa], 47. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135413006647> [Viitattu 15.1.2015].
- MALVE, O. 1992. Virtaukset ja kulkeutuminen avouomassa. Teoksessa: ÄIJÖ, H., SIIVOLA, L. & VAKKILAINEN, P. (toim.) *Hyödyn ja vahingon arviointi vesitaloudessa*. Tampere: Teknillinen korkeakoulu, Sivut 247-262.
- MELZER, D., RICE, N., DEPLEDGE, M. H., HENLEY, W. E. & GALLOWAY, T. S. 2010. Association between serum perfluorooctanoic acid (PFOA) and thyroid disease in the U.S. National Health and Nutrition Examination Survey. *Environmental Health Perspectives*, 118, Sivut 686-692.
- MIYAKE, Y., KOBAYASHI, T., KAMEYA, T., MANAGAKI, S., AMAGAI, T. & MASUNAGA, S. 2014. Comparison study on observed and estimated concentrations of perfluorooctane sulfonate using a fate model in Tokyo Bay of Japan. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* [Verkossa], 49. Saatavissa: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84897426708&partnerID=40&md5=1b9775f8ac77f041c44f1203419cebce> [Viitattu 13.10.2014].
- MURAKAMI, M., IMAMURA, E., SHINOHARA, H., KIRI, K., MURAMATSU, Y., HARADA, A. & TAKADA, H. 2008. Occurrence and sources of perfluorinated surfactants in rivers in Japan. *Environmental Science and Technology* [Verkossa], 42. Saatavissa: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-50849110505&partnerID=40&md5=06fb250fde87f2937b222edc39e4efd2> [Viitattu 11.2.2015].
- MÜLLER, C. E., GERECKE, A. C., ALDER, A. C., SCHERINGER, M. & HUNGERBÜHLER, K. 2011. Identification of perfluoroalkyl acid sources in Swiss surface waters with the help of the artificial sweetener acesulfame. *Environmental Pollution* [Verkossa], 159. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749111000248> [Viitattu 11.2.2015].
- NJDEP. 2007. Guidance for PFOA in Drinking Water at Pennsgrove Water Supply Company. Saatavissa: http://www.nj.gov/dep/watersupply/pdf/pfoa_dwguidance.pdf [Viitattu 26.6.2014].
- NOORLANDER, C. W., VAN LEEUWEN, S. P. J., TE BIESEBEEK, J. D., MENGELERS, M. J. B. & ZEILMAKER, M. J. 2011. Levels of perfluorinated compounds in food and dietary intake of PFOS and PFOA in the Netherlands. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [Verkossa], 59. Saatavissa: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0->

- [79960070970&partnerID=40&md5=df004b2b89b791ca956eaf9b06538a50](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.015)
[Viitattu 19.1.2015].
- PAJARI, J. 2014. Quality assurance of hydrometeorological data in urban areas. Master's Thesis, Aalto University School of Engineering.
- PAL, A., HE, Y., JEKEL, M., REINHARD, M. & GIN, K. Y.-H. 2014. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment International* [Verkossa], 71. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412014001767> [Viitattu 29.1.2015].
- PERKOLA, N. 2014. Fate of artificial sweeteners and perfluoroalkyl acids in aquatic environment. PhD, University of Helsinki.
- PERKOLA, N. & SAINIO, P. 2013. Survey of perfluorinated alkyl acids in Finnish effluents, storm water, landfill leachate and sludge. *Environmental Science and Pollution Research* [Verkossa], 20. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-1518-z> [Viitattu 9.1.2015].
- PISTOCCHI, A. & LOOS, R. 2009. A Map of European Emissions and Concentrations of PFOS and PFOA. *Environmental Science & Technology* [Verkossa], 43. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1021/es901246d> [Viitattu 9.10.2014].
- POST, G. B., COHN, P. D. & COOPER, K. R. 2012. Perfluorooctanoic acid (PFOA), an emerging drinking water contaminant: A critical review of recent literature. *Environmental Research* [Verkossa], 116. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935112000904> [Viitattu 10.3.2014].
- PÖYRY. 2012. Tekopohjavesi ratkaisi Turun vesiongelmät [Verkossa]. Saatavissa: http://www.poyry.fi/sites/www.poyry.fi/files/a4_tsv_success_story_fin.pdf [Viitattu 30.1.2015].
- RENNER, R. 2001. Growing concern over perfluorinated chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 35, Sivut 154A-160A.
- SANG, Z., JIANG, Y., TSOI, Y.-K. & LEUNG, K. S.-Y. 2014. Evaluating the environmental impact of artificial sweeteners: A study of their distributions, photodegradation and toxicities. *Water Research* [Verkossa], 52. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135413009019> [Viitattu 8.1.2015].
- SASTAMALAN KAUPUNKI. 2014. Toiminta on normalisoitunut Sastamalan puhdistamolla öljyvahingon jälkeen [Verkossa]. Saatavissa: http://www.sastamala.fi/sastamala/liitetiedostot/editori_materiaali/18470.pdf?ti etue_sivu_id=3086;tietue_id=8762;table=tiedote;digest=e0c35126d48b6f4d0f1c dda10e8857f8 [Viitattu 20.8.2014].
- SCHEURER, M., BRAUCH, H. J. & LANGE, F. T. 2009. Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [Verkossa], 394. Saatavissa: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-67651001824&partnerID=40&md5=bdd3d5fad47bbf6a76576f914e437645> [Viitattu 7.10.2014].
- SCHULTZ, E., KÄRKKÄINEN, P., SILLANPÄÄ, M. & SAINIO, P. 2014. Toksisuustestauksen soveltuvuus suomalaisten yhdyskuntajätevesien tarkkailuun ja haitallisten aineiden riskinarviointiin. Saatavissa: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/42946> [Viitattu 27.6.2014].
- STEENLAND, K., TINKER, S., SHANKAR, A. & DUCATMAN, A. 2010. Association of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate

- (PFOS) with uric acid among adults with elevated community exposure to PFOA. *Environmental Health Perspectives*, 118, Sivut 229-233.
- SYKE. 2013. Pysyvät orgaaniset yhdisteet (POP) [Verkossa]. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/pop> [Viitattu 25.9.2014].
- SYKE. 2014a. Hertta/OIVA [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.ymparisto.fi/scripts/oiva.asp> [Viitattu 8.12.2014].
- SYKE. 2014b. Ympäristökarttapalvelu Karpalo [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.ymparisto.fi/scripts/oiva.asp> [Viitattu 9.12.2014].
- SYKE, THL & VATT. 2012. Aquatic contaminants – pathways, health risks and management [Verkossa]. Saatavissa: http://fi.opasnet.org/fi/Tiedosto:CONPAT_posteri_2012.pdf [Viitattu 6.2.2015].
- TAMPEREEN VESI. 2012. Pirkanmaan keskuspuhdistamo, Ympäristövaikutusten arvionti selostus. Saatavissa: http://www.tampere.fi/material/attachments/p/6EEDNdZ3E/YVA1_5.2.2013.pdf [Viitattu 23.6.2014].
- TAMPEREEN VESI. 2014. Valtuusto valitsi keskusjätevedenpuhdistamon sijaintipaikaksi Sulkavuoren [Verkossa]. Saatavissa: <http://www.tampere.fi/pirkanmaankeskuspuhdistamo/ajankohtaista/6NUzM3Ar6.html> [Viitattu 23.6.2014].
- THOMPSON, J., EAGLESHAM, G. & MUELLER, J. 2011. Concentrations of PFOS, PFOA and other perfluorinated alkyl acids in Australian drinking water. *Chemosphere* [Verkossa], 83. Saatavissa: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79955615602&partnerID=40&md5=84ae94e249f08e50a818b60c2f8c1c8b> [Viitattu 19.1.2015].
- TRAN, N. H., HU, J., LI, J. & ONG, S. L. 2014. Suitability of artificial sweeteners as indicators of raw wastewater contamination in surface water and groundwater. *Water Research* [Verkossa], 48. Saatavissa: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84888434476&partnerID=40&md5=9db5552cadbf74d3d075564179675e51> [Viitattu 7.10.2014].
- TURUN SANOMAT. 2014a. Jätevedenpuhdistamoon pääsi öljyä Sastamalassa [Verkossa]. Saatavissa: <http://www.ts.fi/uutiset/kotimaa/626210/Jatevedenpuhdistamoon+paasi+oljya+Sastamalassa> [Viitattu 20.8.2014].
- TURUN SANOMAT. 2014b. Turun juomavedelle uusia uhkia [Verkossa]. Saatavissa: <http://www.ts.fi/uutiset/kotimaa/653308/Turun+juomavedelle+usia+uhkia> [Viitattu 18.8.2014].
- TURUN SANOMAT. 2014c. Turun juomavesi täytyy turvata [Verkossa]. Saatavissa: <http://ts.fi/mielipiteet/paakirjoitukset/653729/Turun+juomavesi+taytyy+turvata> [Viitattu 20.8.2014].
- TURUN SEUDUN VESI. 2009. Turun seudun tekopohjavesijärjestelmä [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0CDUQFjAD&url=http%3A%2F%2Fwww.ymparisto.fi%2Fdownload%2Fnoname%2F%257B115D43F5-BE01-4969-BC55-F7792A4C8516%257D%2F55128&ei=fj7LVivsGYzkaMDpgfgK&usq=AFQjCNGRHbg-HqvC37H6uBd6PxZgYtx13A&sig2=ZCjuNogPFyOMHMwXfoerRQ&cad=rja> [Viitattu 30.1.2015].

- TURUN SEUDUN VESI. 2014a. Kokemäenjoen veden laatu [Verkossa]. Saatavissa: http://www.turunseudunvesi.fi/?pageKey=kokemaenjoki_veden_laatu [Viitattu 10.12.2014].
- TURUN SEUDUN VESI. 2014b. Tekopohjavesijärjestelmä [Verkossa]. Saatavissa: <http://www.turunseudunvesi.fi/?pageKey=raakavedenottamo> [Viitattu 30.1.2015].
- TYRVÄÄN SANOMAT. 2014. 200–300 litraa öljyä pääsi viemäriin Sastamalassa [Verkossa]. Saatavissa: <http://www.tyrvaansanomat.fi/Uutiset/1194906140253/artikkeli/200300+litraa+oljya+paasi+viemariin+sastamalassa.html> [Viitattu 20.8.2014].
- UK DRINKING WATER INSPECTORATE. 2009. Guidance on the Water Supply (Water Quality) Regulations 2000 specific to PFOS (perfluorooctane sulphonate) and PFOA (perfluorooctanoic acid) concentrations in drinking water. Saatavissa: http://dwi.defra.gov.uk/stakeholders/information-letters/2009/10_2009annex.pdf [Viitattu 26.6.2014].
- USEPA. 2009a. Drinking Water Contaminant Candidate List 3-Final. Saatavissa: <https://www.federalregister.gov/articles/2009/10/08/E9-24287/drinking-water-contaminant-candidate-list-3-final> [Viitattu 24.9.2014].
- USEPA. 2009b. The toxicity of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS). Saatavissa: <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/Final%20PFOA%20PFOS%20RfD%20memo%2010-28-09.pdf> [Viitattu 26.6.2014].
- USEPA. 2012. Revisions to the Unregulated Contaminant Monitoring Regulation (UCMR 3) for Public Water Systems. Saatavissa: <https://www.federalregister.gov/articles/2012/05/02/2012-9978/revisions-to-the-unregulated-contaminant-monitoring-regulation-ucmr-3-for-public-water-systems> [Viitattu 24.9.2014].
- USEPA. 2014. Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Fluorinated Telomers [Verkossa]. Saatavissa: <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoainfo.html> [Viitattu 29.9.2014].
- VAALGAMAA, S., VÄHÄTALO, A. V., PERKOLA, N. & HUHTALA, S. 2011. Photochemical reactivity of perfluorooctanoic acid (PFOA) in conditions representing surface water. Science of The Total Environment [Verkossa], 409. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969711003937> [Viitattu 6.3.2014].
- VARSINAIS-SUOMEN ELY-KESKUS. 2014a. Boliden Harjavalta Oy:n Porin tehtaalta kuparipäästö Kokemäenjokeen [Verkossa]. Saatavissa: http://www.ely-keskus.fi/web/ely/-/boliden-harjavalta-oy-n-porin-tehtaalta-kuparipaasto-kokemaenjokeen-varsinais-suomen-ely-keskus-#.U_Ho4fl_uol [Viitattu 18.8.2014].
- VARSINAIS-SUOMEN ELY-KESKUS. 2014b. Nikkelipäästö Kokemäenjokeen Norilsk Nickelin Harjavallan tehtaalta [Verkossa]. Saatavissa: https://www.ely-keskus.fi/web/ely/-/nikkelipaasto-kokemaenjokeen-norilsk-nickelin-harjavallan-tehtaalta-varsinais-suomen-ely-keskus-#.U_Ho_Pl_uol [Viitattu 18.8.2014].
- YLE. 2010. Kokemäenjoen vesi pulppuaa Virttaankankaalla [Verkossa]. Saatavissa: http://yle.fi/uutiset/kokemaenjoen_vesi_pulppuaa_virttaankankaalla/5636151 [Viitattu 20.8.2014].
- YLE. 2014. Kokemäenjokeen lorahti myös kobolttia, kuparia, lyijyä ja kadmiumia [Verkossa]. Saatavissa:

- http://yle.fi/uutiset/kokemaenjokeen_lorahti_myos_kobolttia_kuparia_lyijya_ja_kadmiumia/7350817 [Viitattu 18.8.2014].
- YU, J., HU, J., TANAKA, S. & FUJII, S. 2009. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants. *Water Research* [Verkossa], 43. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135409001432> [Viitattu 23.1.2015].
- ZAREITALABAD, P., SIEMENS, J., HAMER, M. & AMELUNG, W. 2013. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere* [Verkossa], 91. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513003147> [Viitattu 21.1.2015].
- ZENG, Y. & HUAI, W. 2014. Estimation of longitudinal dispersion coefficient in rivers. *Journal of Hydro-environment Research* [Verkossa], 8. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S157064431300083X> [Viitattu 2.12.2014].
- ZUSHI, Y. H., JONATHAN NARTEY; MASUNAGA, SHIGEKI. 2012. Progress and perspective of perfluorinated compound risk assessment and management in various countries and institutes. *Clean Technol. Environ. Policy* [Verkossa], 14. Saatavissa: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10098-011-0375-z#page-1> [Viitattu 26.6.2014].

Liite 1. Virtausmallin ja vedenlaatumallin asetukset

Virtausmalli (1DFLOW Rural)

Aika-asetukset -välilehti

Aika-askel: 10 minuuttia

Simuloitava ajanjakso: 1.12.2011–16.2.2014 (jatkuva päästö) / 1.9.2013–1.12.2012 (vuorokauden päästö)

Simulaatioasetukset-välilehti

Ajan suhteen muuttuva virtaus (*Unsteady calculation*)

Alkuarvot-välilehti

Määritä paikalliset arvot kohdassa verkoston muokkaus (*define local values in Edit Network*)

Tulosteasetukset-välilehti

Tulosteen aika-askel: 10 min

Vedenlaatumalli (1DWAQ)

Aika-asetukset -välilehti

Aika-askel: 10 minuuttia

Simuloitava ajanjakso haetaan virtaustiedoista

Vedenlaatuoloset-välilehti

Simulaatioasetukset: laske vedenlaatu-kulkeutuminen

Aktiiviset prosessit

Älä käytä valmiiksi määritettyjä prosesseja > Ikä ja fraktio > Konservatiiviset merkkiaineet 1–5, Hajoavat merkkiaineet 1–5

Muokkaa prosessien kertoimia: hajoamiskerroin, vakio: 0,0000001 1/d

Edistyneet asetukset -välilehti

Integraatiovaihtoehdot: “*Fully Implicit Iterative Method (numerical scheme 15)*”

(Vaihtoehdot eroavat toisistaan siinä, kuinka paljon numeerista dispersiota simulaation aikana tapahtuu (Deltares, 2013a))

Dispersio: käytä dispersiota vain, kun virtaama ei ole nolla

Dispersiokerroin: 0 m²/s (nykytila) / 0–300 m²/s (poikkeustila)

Alkuarvot-välilehti

Käytä globaaleja alkuarvoja > Konservatiivinen merkkiaine 1: 0,55 g/m³ (PFOA); 300 g/m³ (asesulfaami)

Tulosteasetukset-välilehti

Kirjoita tuloste vain mittausasemille

Kaavio-, kartta- ja tasetuloste -välilehdet:

Tulosteen aika-askel: 24 h (jatkuva päästö) / 1 h (vuorokauden päästö)

Tulosteen ajanjakso: sama kuin simulaatiojakso