

# Haitalliset aineet Suomen vesissä

Tilanne ja seurannan suuntaviivat

Katri Siimes, Emmi Vähä, Ville Juntila,  
Kari K. Lehtonen, Jaakko Mannio (toim.)





SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN  
RAPORTTEJA 8 | 2019

# Haitalliset aineet Suomen vesissä

**Tilanne ja seurannan suuntaviivat**

**Katri Siimes, Emmi Vähä, Ville Junttila,  
Kari K. Lehtonen, Jaakko Mannio (toim.)**

Helsinki 2019

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUS



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 8 | 2019  
Suomen ympäristökeskus

Haitalliset aineet Suomen vesissä: tilanne ja seurannan suuntaviivat

Kirjoittajat:

Heidi Ahkola<sup>1</sup>, Maria Holmberg<sup>1</sup>, Lasse Järvenpää<sup>1</sup>, Ville Junntila<sup>1</sup>, Harri Kankaanpää<sup>1</sup>,  
Tanja Kinnunen<sup>1</sup>, Markku Korhonen<sup>1</sup>, Kari K. Lehtonen<sup>1</sup>, Katri Lautala<sup>1</sup>, Anu Lastumäki<sup>1</sup>,  
Matti Leppänen<sup>1</sup>, Jaakko Mannio<sup>1</sup>, Jukka Mehtonen<sup>1</sup>, Jari Nuutinen<sup>1</sup>, Noora Perkola<sup>1</sup>, Antti Räike<sup>1</sup>,  
Katri Salonen<sup>1</sup>, Katri Siimes<sup>1</sup>, Timo Sara-aho<sup>1</sup>, Jussi Vuorenmaa<sup>1</sup>, Emmi Vähä<sup>1</sup>, Panu Oulasvirta<sup>2</sup>,  
Anssi Teppo<sup>3</sup>, Anri Aallonen<sup>4</sup>, Riikka Airaksinen<sup>5</sup>, Päivi Ruokojärvi<sup>5</sup> ja Janne Suomela<sup>6</sup>

Suomen ympäristökeskus<sup>1</sup>

Alleco Ltd.<sup>2</sup>

Etelä-Pohjanmaan elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus<sup>3</sup>

Eurofins Environment Testing Finland Oy<sup>4</sup>

Terveystieteiden tutkimuskeskus<sup>5</sup>

Varsinais-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus<sup>6</sup>

Vastaava erikoistoimittaja: Ari Nissinen

Rahoittaja/toimeksiantaja: Ympäristöministeriö

Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (SYKE)

Latokartanonkaari 11, 00790 Helsinki, puh. 0295 251 000, syke.fi

Taitto: Mainostoimisto SST Oy

Kannen kuva: Rodeo.fi

Julkaisu on saatavana veloituksetta internetistä: [www.syke.fi/julkaisut](http://www.syke.fi/julkaisut) | [helda.helsinki.fi/syke](http://helda.helsinki.fi/syke)  
sekä ostettavissa painettuna SYKEN verkkokaupasta: [syke.juvenesprint.fi](http://syke.juvenesprint.fi)

ISBN 978-952-11-4837-8 (nid.)

ISBN 978-952-11-4838-5 (PDF)

ISSN 1796-1718 (pain.)

ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

Julkaisuvuosi: 2019



## TIIVISTELMÄ

### Haitalliset aineet Suomen vesissä: tilanne ja seurannan suuntaviivat

Euroopan unionin vesilainsäädäntö edellyttää haitallisten aineiden pitoisuuksien seuraamista vesiympäristössä. Suomessa kyseiset velvoitteet on pääosin tuotu kansalliseen lainsäädäntöön vesienhoidon ja merenhoidon järjestämisestä annetulla lailla (1299/2004) sekä sen nojalla annetuilla valtioneuvoston asetuksilla. Vesiympäristölle haitallisten aineiden ympäristölaatonormeja koskevaa EU-lainsäädäntöä tarkistettiin vuonna 2013, jolloin tarkkailtavien prioriteettiaineiden määrä kasvoi ja aineiden seurantamatriiseja muutettiin. Uusien prioriteettiaineiden tilanteen selvittämiseksi aloitettiin vuonna 2016 hanke ”UuPri - Vesien ja merenhoidon uudet prioriteettiaineet”.

Hankkeessa mitattiin haitallisten aineiden pitoisuuksia ahvenista, silakoista, simpukoista ja pintavesistä, ja koottiin aiempi tieto prioriteettiaineista ympäristöhallinnon tietojärjestelmästä. Hankkeessa tehtiin kuormitusinventario uusille prioriteettiaineille, arvioitiin raskasmetallien biosaatavuutta pintavesissä sekä selvitettiin passiivikeräimien käyttömahdollisuuksia haitallisten aineiden seurannassa. Lisäksi tarkasteltiin biomarkkerien soveltuvuutta seurantaan rinnakkain aineiden kudospitoisuuksien kanssa. Tähän raporttiin on koottu myös kuvaukset haitallisten aineiden seurannassa käytetyistä menetelmistä.

Tulosten perusteella voidaan todeta, että useimmista uusista prioriteettiaineista ei tällä hetkellä näytä Suomessa olevan vesiympäristölle vaaraa. Tällaisia vähäisinä pitoisuuksina esiintyviä uusia prioriteettiaineita ovat useat torjunta-aineet sekä palonestoaineena käytetty HBCDD. Myöskään dioksiinit ja dioksiinin kaltaiset yhdisteet eivät ylitä ympäristölaatonormeja tutkituilla alueilla.

Uusista aineista huolta aiheuttaa kuitenkin perfluorattu yhdiste PFOS, jonka pitoisuus ylittää ympäristölaatonormin paikoitellen. Vanhoista aineista elohopean pitoisuus kalassa ylittää ympäristölaatonormin noin puolessa vesistöistä ja PBDE-palonestoaineiden ympäristölaatonormi ylittyy kalassa kaikkialla Suomessa. Simpukoista havaittiin vain satunnaisesti monirenkaisten PAH-yhdisteiden indikaattoriainetta bentso[a]pyreeniä, vaikka muita PAH-yhdisteitä havaittiin laajemmin.

Vesifaasissa vain ajoittain, hyvin vaihtelevina, määritysrajan tuntumassa tai sen alittavina pitoisuuksina esiintyvien aineiden seurannassa olisi mielekäästä käyttää passiivikeräimiä joko vesinäytteiden sijasta tai niiden rinnalla. Passiivikeräimet osoittautuivat lupaavaksi menetelmäksi torjunta-aineiden ja PAH-yhdisteiden havaitsemisessa.

Biomarkkerituloksista nähdään, että merieliöt altistuvat aineille eri tavoin eri alueilla ja kudoksista mitattujen haitta-aineiden pitoisuuksilla on usein yhteys biologisiin vasteisiin.

Hankkeessa on tehty haitallisten ja vaarallisten aineiden seurantaehdotus, joka koostuu kymmenen mereen laskevan joen vesiseurannasta, ahventen haitta-ainepitoisuuksien seurannasta 15 sisävesi- ja kymmenellä rannikkopaikalla sekä silakan haitta-aineseurannasta viidellä avomeripaikalla. Tällä hetkellä ympäristölaatonormit on asetettu 45 aineelle, mutta lukumäärä voi tulevaisuudessa muuttua prioriteettiaineluettelon päivitysten yhteydessä. Seurattavien aineiden ja vesimuodostumien suuresta lukumäärästä johtuen kustannustehokkaasti toteutettavan seurannan on perustuttava riskiperusteiseen priorisointiin, kartoitusten käyttöön sekä ainekohtaisesti räätälöityihin näytematriiseihin (vesi, eliöstö, sedimentti).

#### Asiasanat:

haitalliset aineet, vaaralliset aineet, POP-yhdisteet, Vesipolitiikan puitedirektiivi, Meristrategiadirektiivi, ympäristölaatonormi, EQS, pintavesi, merialueet, silakka, ahven, simpukka, passiivikeräimet, biomarkkerit

## ABSTRACT

### **Hazardous substances in the Finnish aquatic environment: current status and future plans for monitoring**

International agreements such as the EU Water Framework Directive (WFD; 2000/60/EC) and the Marine Strategy Framework Directives (MSFD, 2008/56/EC) and the national legislation based on them require monitoring of hazardous substances in the aquatic environment. The Directive on Environmental Quality Standards (EQS) (2008/105/EC), a daughter directive of the WFD, was updated in 2013, adding 12 new priority substances. The aim of this project, funded by the Finnish Ministry of Environment, was to gather information on the so-called priority substances in the aquatic environment of Finland.

The project consisted of monitoring and screening activities, including determination of PFAS and pesticides in river waters, PAHs in the tissues of freshwater and marine mussels, and bioaccumulative contaminants in fish. In addition to these screenings, data on hazardous substances from years 2010-2017 were collected from different databases. The applicability of the passive sampling approach in monitoring was also evaluated, and the bioavailability of nickel and lead in typical surface waters was assessed. In addition, emissions of the new priority substances were estimated. The first data on biomarkers in the monitoring of biological effects of contaminants in Finnish marine areas are reported here. This report includes a plan for future monitoring of hazardous substances in Finland and describes monitoring methods in detail.

Based on source information, environmental data, and further expert judgements it can be concluded that many of the new priority substances (e.g., HBCDD and most of the pesticides) currently pose no significant harm to the aquatic environment in Finland. However, a few substances exceed their EQS values, e.g., PFOS locally, and PBDE everywhere in fish. Mercury remains to be a problematic priority substance in the Finnish aquatic environment; using the nationally defined background concentration ca. half of the waterbodies exceed the EQS values. The methods currently available are not sufficient to evaluate the possible exceeding of the EQS of cypermethrin in the surface waters. Screening of PAH concentrations in marine and freshwater mussels revealed that many PAHs are found in their tissues but the occurrence of the high molecular weight PAH indicator substance benzo[a]pyrene was rare.

If the concentrations in water phase fluctuate or are below the detection limit, passive sampling can be used to replace or complete grab sampling. In this study passive sampling was observed to be suitable to study pesticides and PAH compounds. The application of biomarkers show that biological effects and levels of contaminants often correlate and the health of aquatic biota is affected by contaminants differently in different areas.

The national monitoring plan for priority substances is suggested to include 10 river mouths draining to the Baltic Sea. Monitoring of perch includes 15 inland and 10 coastal sites and the open sea monitoring of herring five areas with a 1- to 3-year sampling interval. Currently the EQS is set for 45 substances and the number of substances can further be changed in the future. Due to high number of substances and water bodies, cost-effective monitoring of these substances should be based on risk assessments and national surveys, and the best matrices should be used for each substance (biota, water or sediment).

#### **Keywords:**

hazardous substances, contaminants, persistent organic pollutants, POP, Water Framework Directive, Marine Strategy Framework Directive, environmental quality standards, EQS, surface water, fish, mussels, passive sampling, biomarkers

## SAMMANDRAG

### **Farliga ämnen i Finlands akvatiska miljö: nuvarande läge och plan för miljöövervakning**

EU:s vattenramdirektiv och ramdirektivet för en marin strategi samt lagen om vattenvårds- och havsvårdsförvaltningen (1299/2004) och statsrådets förordningar med stöd av denna, förutsätter att koncentrationer av farliga ämnen måste övervakas i den akvatiska miljön. Direktivet om miljökvalitetsnormer (EQS) uppdaterades 2013 då 12 nya ämnen blev prioriterade. I det här projektet, finansierat av Finlands Miljöministerium, samlades information från 2010–2017 om koncentrationerna av de prioriterade ämnena i Finlands akvatiska miljö.

I projektet utfördes screening av prioriterade ämnen i fisk, musslor och ytvatten och information samlades också från finska databaser. Biotillgänglighet av nickel och bly uppskattades och passiv insamling testades för många ämnen. Även en uppskattning av utsläppsmängden av de nya prioriterade ämnen till ytvatten gjordes. Rapporten presenterar också en plan för framtida övervakning av skadliga ämnen samt en beskrivning av använda övervakningsmetoder i Finland.

På basis av resultaten från utsläppsinventarierna, data från miljön samt med hjälp av expertvärdering vållar de flesta av de nya prioriterade ämnen inga signifikanta problem i Finland (t.ex. HBCDD och de flesta pesticider). Däremot överstiger koncentrationerna av några ämnen EQS-värden, t.ex. PFOS lokalt och PBDE överallt i fisk. Kvicksilver är fortfarande ett problematiskt ämne i den akvatiska miljön; halterna överskrider de finska normerna (EQS-värden med bakgrundshalt) i ca. hälften av vattendragen. De analytiska metoderna är inte tillräckliga för att värdera överstigning av EQS-värden angående cypermethrin i ytvatten.

Screening av PAHs i marina och sötvattensmusslor visade att många PAHs kan hittas i musslor, men förekomsten av indikatorämnen som benzo[a]pyrene var sällsynt. Passiv insamling visade sig vara effektivt för pesticider och PAHs i ytvatten och därmed kan passiv insamling rekommenderas för monitorering av vissa ämnen. Resultat från användning av biomarkörer i marin biota presenteras också i rapporten. Biomarkörerna visade att biologiska effekter och koncentrationen av skadliga ämnen har ett samband och att föroreningarna påverkar biota olika på olika områden.

Den nationella övervakningsplanen för prioriterade ämnen föreslås inkludera 10 år som avrinner till Östersjön. Förslaget för övervakning av abborre inkluderar 15 platser i inlandet och 10 platser vid kusten och för övervakning av det öppna havet föreslås mätningar av strömning på fem platser med 1-3 års intervall. För tillfället har EQS-värden förordats för 45 ämnen, men troligtvis kan antalet ämnen ännu förändras i framtiden i samband med uppdateringar av listan för prioriterade ämnen. På grund av det stora antalet ämnen (och vattendrag) måste en kostnadseffektiv uppföljning av dessa ämnen basera sig på en riskanalysbaserad prioritering, karteringens användning och nationella undersökningar, samt på provmatriser som är skraddarsydda för de enskilda ämnena (biota, vatten eller sediment).

#### **Nyckelord:**

farliga ämnen, skadliga ämnen, långlivade organiska föroreningar, miljökvalitetsnormer, vattenramdirektiv, ytvatten, fisk, musslor, passiv insamling, biomarkör





## ESIPUHE

Kädessä on ”Vesien- ja merenhoidon uudet prioriteettiaineet” (UuPri) -hankkeen loppuraportti. Hankkeessa toteutettiin EU:n vesilainsäädännöstä tulevien haitallisten aineiden seurantavelvoitteiden kansallista täytäntöönpanoa sekä raportointia. UuPri-hankkeen lopputuloksena tuli olla uusia EU:n prioriteettiaineita koskeva tieto ja raportointi, sekä suunnitelma kansallisen haitallisten aineiden seurannan järjestämiseksi. Raporttiin on koottu melko yksityiskohtaistakin tietoa muun muassa haitallisten aineiden seurannassa käytetyistä menetelmistä.

Petri Liljaniemi ympäristöministeriöstä (YM) toimi UuPrin ja sen sisarhankkeen ”Sentinel- ja Landsat- satelliittien aineistojen hyödyntäminen Itämeren ja Suomen järvien vedenlaadun määrittämisessä” (VESISEN) valvojana. Näiden ympäristön seurannan kehittämishankkeiden ohjausryhmän puheenjohtana oli Saara Bäck (YM). Ohjausryhmään kuuluivat myös Eero Pehkonen, Ville Keskisarja maa- ja metsätalousministeriöstä (MMM), Antti Lappalainen Luonnonvarakeskuksesta (Luke), Jyri Heilimo Ilmatieteen laitokselta (IL), Kari Lehtinen Keski-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksesta (ELY), sekä Olli Malve Suomen ympäristökeskuksesta (SYKE). Ohjausryhmän kokouksissa olivat mukana myös hankkeiden edustajat SYKEstä eli Jenni Attila, Sampsa Koponen, Jaakko Mannio, ja Katri Siimes.

UuPrin toteutukseen osallistuivat SYKEssä kulutuksen ja tuotannon keskuksen, merikeskuksen, laboratoriokeskuksen, biodiversiteettikeskuksen ja vesikeskuksen henkilöitä. Haitta-aineiden analyysipalveluja ostettiin Terveystieteiden ja hyvinvoinnin laitokselta, SYKEN ympäristölaboratoriolta, Eurofinsiltä ja Kokemäenjoen vesiensuojeluyhdistykseltä (KVVY). Alleco Oy sukelsi ja preparoi järvisimpukat. Luke hankki ahvenet ja määrittä niiden iät. Vesinäytteitä ottivat mm. Ramboll, Eurofins, Ahma ympäristö Oy, Helsingin yliopisto, KVVY tutkimus Oy ja Kymijoen vesiensuojeluyhdistys. Raportin ulkoasun viimeisteli ja taittoi Mainostoimisto SST Oy. Ympäristöministeriön kommentit raporttiluonnokseen selkeyttivät raporttia.

Kiitämme hyvästä yhteistyöstä valvojaa, ohjausryhmää sekä kaikkia työhön osallistuneita,

*Toimittajat 15.1.2019 Helsingissä*

## SISÄLLYS

	Tiivistelmä.....	3
	Sammandrag.....	4
	Abstract.....	5
	Esipuhe.....	6
	Sisällys.....	8
	Executive summary.....	9
	List of figures and tables.....	13
	Sanasto.....	15
<b>1</b>	<b>Johdanto.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>Menetelmät.....</b>	<b>20</b>
<b>3</b>	<b>Kartoitukset ja hankkeen kokeellinen osa.....</b>	<b>22</b>
	3.1 Haitalliset aineet kaloissa.....	22
	3.2 PAH-yhdisteet sisävesien simpukoissa.....	23
	3.3 Häkityskokeet rannikkoalueilla: PAH- ja organotinayhdisteet sinisimpukoissa ja passiivikeräimissä.....	27
	3.4 Haitta-aineet ja biomarkerit.....	33
	3.5 Metallit merivedessä.....	40
	3.6 PFAS-yhdisteet jokivesissä.....	48
	3.7 Torjunta-aineiden kartoitus virtavesistä.....	52
	3.8 Torjunta-ainepitoisuuksien vertailu passiivikeräimien ja..... vesinäyttein tehdyssä seurannassa maatalousvaltaisilla alueilla	61
<b>4</b>	<b>Ainekohtaiset tarkastelut vesipuitedirektiivin prioriteettiaineille.....</b>	<b>66</b>
	4.1 Vesipolitiikan puitedirektiivin uudet aineet.....	68
	4.2 Aineet, joiden ympäristönlaatumerkit ovat muuttuneet.....	81
	4.3 Muut prioriteettiaineet.....	89
<b>5</b>	<b>Alustava tila-arvio.....</b>	<b>100</b>
<b>6</b>	<b>Kuormitusinventaario.....</b>	<b>103</b>
	6.1 Merkitykselliset ja vähämerkitykselliset uudet EU:n prioriteettiaineet.....	103
	6.2 Yhdyskunnat ja asutus.....	105
	6.3 Teollisuus ja yritystoiminta.....	106
	6.4 Maatalouden kasvinsuojeluaineet.....	106
	6.5 Laskeuma.....	106
	6.6 Merialueelle jokien kautta päätyvä ainevirtaama.....	108
	6.7 Pilaantunut maaperä ja sedimentti.....	108
	6.8 Kuormitusinventaarion laadun parantamiseen liittyvät..... kehitysehdotukset	109
<b>7</b>	<b>Ehdotus seurantasuunnitelmaksi.....</b>	<b>110</b>
	7.1 Seurantaohjelman tausta ja tavoitteet.....	110
	7.2 Näkökohtia seurannan suuntaamisessa.....	111
	7.3 Seurantaehdotus sisä- ja rannikkovesille.....	113
	7.4 Seurantaehdotus avomerelle.....	118
<b>8</b>	<b>Johtopäätökset.....</b>	<b>120</b>
	<b>Lähteet.....</b>	<b>122</b>
	<b>Liiteluettelo.....</b>	<b>128</b>

## EXECUTIVE SUMMARY

### **Hazardous substances in the Finnish aquatic environment: current status and future plans for monitoring**

The report is written in Finnish but the figures, tables and annexes have also English captions.

The aim of the UuPri project (“New Priority Substances”), funded by the Finnish Ministry of Environment, was to collect available and new information on the EU Water Framework Directive’s (WFD) new priority substances in the aquatic environment of Finland during the years 2010–2017. The directive on Environmental Quality Standards (EQS) (2008/105/EC), daughter directive of the WFD, was updated in 2013 (2013/39/EU) with the addition of 12 new substances/substance groups to the priority hazardous substances list and an update of EQS for six substances/substance groups.

The project consisted of several monitoring and screening activities, including determination of Per- and polyFluoroAlkyl Substances (PFAS), pesticides and biocides in river water, PAHs in the tissues of freshwater and marine mussels, and bioaccumulative contaminants in European perch and Baltic herring. The applicability of passive sampling in the monitoring of biocides, organotins and PAHs was also evaluated, and a model to assess the bioavailability of nickel (Ni) and lead (Pb) was established. The collected data were used to supplement the emission inventory of the new priority substances. Finally, the project proposes options for future monitoring of hazardous substances in the aquatic environment of Finland.

Based on source information, environmental data, and further expert judgements, it can be concluded that many of the new priority substances currently pose no harm to the aquatic environment in Finland. Most of the new priority substances are no longer used in Finland and their concentrations in the environment are low. Based on the screening results on fish, the 95 percentile concentrations of the flame retardant HBCDD and dioxins and dioxin-like compounds were 0.2% and 28% of their EQS, respectively. However, a few substances exceed the EQS, e.g., PFOS concentrations in the tissues of riverine and coastal perch, the national indicator species. Screening in the rivers discharging to the Baltic Sea revealed also high concentrations PFAS, e.g., in Vantaanjoki, Porvoonjoki and Kokemäenjoki. In addition, the concentration range of PBDEs (0.029–2.700 µg/kg ww) exceeded the EQS in fish at all sampling sites in Finland. However, the current EQS for PBDEs is based on precautionary assumptions and is therefore very low.

The one-year monitoring of PFAS in river water was the first one carried out in Finland. Samples were taken from 11 rivers discharging to the Baltic Sea and two upstream sites with a very low anthropogenic impact. Altogether 4-10 grab samples were taken between October 2016 and August 2017 from each sampling site. PFOS was found in all of the studied rivers with a maximum concentration of 26 ng/L (Vantaanjoki) and 78% detection frequency. Other PFAS were also detected in all rivers, most often PFOA (in 96% of the samples), PFHpA (91%) and PFHxA (84%). The average sum concentrations of PFAS in rivers varied between 1.8 and 42 ng/L. PFOS concentrations in perch (composite muscle and skin samples) were mostly below the EQS. The highest PFOS concentration (18 µg/kg) in composite samples was detected in 2015 in the estuary of the river Vantaanjoki in Helsinki. When compared to the

river waters, longer chain PFAS compounds (C8-C14) were commonly detected in fish tissues.

Agricultural pesticides, herbicides and biocides were monitored together with PFAS at the 13 sites representing typical rather than pesticide-polluted conditions in Finland. The analyzed substances included the pesticides belonging to the WFD priority substances (2013/39/EU), nationally selected river basin specific pollutants (RBSP), pesticides in the WFD Watch List (WL; 2015/495/EU; 2018/840/EU), and other compounds. Altogether 35 of the analyzed 243 substances were detected. Of the priority substances, terbutryn was present in half of the river Vantaanjoki samples with the highest observed concentration of 0.015 µg/L (<AA-EQS). In addition, traces of biocides diuron, isoproturon, and the formerly used herbicide simazine were detected in individual samples. Other pesticidal priority substances were not detected; however, it is noted that the laboratory detection limit was too high (>AA-EQS) for cypermethrin and dichlorvos.

The most frequently detected compound in the pesticide screening was DEET (an insect repellent), found in 42% of samples (up to 0.052 µg/l). In agricultural areas, the commonly used herbicides were detected during the growing season, including MCPA (a RBSP, detected in 32% of all samples), dichlorprop-P (19%), bentazone (19%), mecoprop-P (16%), tritosulfuron (14%), quinmerac (13%), metamitron (a RBSP, 8%), and fluroxypyr (8%). The most often detected fungicide was azoxystrobin (in 6% of samples). Of insecticides, the neonicotinoids clothianidin (in WL, 5%, max 0.031 µg/L) and thiametoxam (in WL, 3%, max 0.027 µg/L) were the most commonly encountered ones. The use of these neonicotinoids has been restricted in the EU due to their risks to pollinators but Finland has had a specific permission for certain uses. The detected concentrations of the currently used agricultural pesticides or herbicides did not exceed the suggested EQS or predicted no-effect concentration (PNEC) values. However, dinoterb was detected in big rivers in Northern Finland in the spring (during the snow melt) and summer, and found in 7% of all the samples. The observed concentrations of dinoterb (up to 0.031 µg/L) were relatively high compared to the calculated PNEC value (0.0034 µg/L) based on the acute LC50 value for fish (3.4 µg/L). This compound has not been monitored earlier in Finland; it has been used as a herbicide in the 1990's in the EU but no information about its usage in Finland was found. Sale and transport of dinoterb is restricted in the EU (a PIC list chemical).

An emission inventory of the new priority substances was prepared using available environmental and point source emission data, atmospheric deposition data from the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP), and data on the use of plant protection products. Based on the emission inventory criteria, PFOS, cypermethrin and terbutryn are significant pollutants in Finnish river basin districts (RBDs). PFOS was assessed to be significant in five RBDs, cypermethrin in four, and terbutryn in one RBD. In the two northernmost RBDs (Tornionjoki and Tenojoki) all the new priority substances were insignificant. The main emission sources of PFOS to surface waters are most probably contaminated soils and atmospheric deposition but also municipal wastewater treatment plants play a role. Cypermethrin is used in plant protection products and its analytical methods are not sensitive enough to assess if its EQS is exceeded. An estimated 1.3 kg of cypermethrin is being transported from Finnish fields to surface waters and, thus, a risk of cypermethrin contamination in surface waters exists only in small catchments with intensive agriculture.

EQS of the PAH group parameter (WFD substance #28) and fluoranthene has been changed from water to crustaceans and molluscs. Screening of PAH concentrations in mussels (more than 20 locations, both marine and freshwaters) revealed that many PAHs are found in their tissues but the occurrence of the high molecule weight indicator substance benzo[a]pyrene (BaP) was rare. These results support the view that BaP is not optimal as an indicator substance of PAH pollution in mussels. Fluoranthene was widely detected in mussels but the concentrations did not exceed its EQS at any of the sampling sites.

In regard to nickel (Ni) and lead (Pb), the change of the freshwater EQS from soluble to bioavailable fraction is not expected to cause major changes in the assessment of the chemical status of inland waterbodies because the bioavailable fraction of these metals is typically low (10-40% for Ni and 2-11% for Pb). However, stricter EQS for the soluble fraction in seawater may in the future cause a failing from good chemical status near the river mouths that receive water from acid sulfate soils.

Mercury (Hg) is not one of the new priority substances but due to its importance it was included in the assessment. Mercury remains to be a problematic priority substance in the Finnish aquatic environment and its concentrations in perch muscle exceed the EQS in ca. 40% of the studied inland water bodies (>500 sites during 2010-2016) although the EQS in Finland takes the assessed background level into account (0.18-0.23 mg/kg, depending on water body type). According to the last chemical classification, ca. 50% of the Finnish water bodies are at risk of failing good chemical status.

Passive sampling is considered as a promising and cost-efficient tool for chemical monitoring. The samplers allow detecting of substances that are present in the water body only for short time period and/or in very low concentrations. Within this project the application of passive samplers was tested and the methodology developed both in marine and freshwater conditions using two different types of devices. The Chemcatcher samplers were calibrated for 67 pesticides in order to calculate the concentrations of these substances as ng/L in water. In two agricultural upstream sites 60 and 34 pesticides were detected, which was markedly more than using traditional grab samples (45 and 29, respectively). Silicon samplers were used in parallel with transplanted (caged) mussels in the Baltic Sea, and organotins and PAHs were measured from both matrices. The concentrations of tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPhT) in the samplers correlated well with those measured in mussel tissues. The concentrations of soluble TBT in water calculated from the passive sampling results were several orders of magnitude lower than concentrations analysed from previously taken grab water samples. This demonstrates the high sorption tendency of TBT towards particles, and further supports the importance of implementing sediment EQS for assessing the environmental risk caused by TBT. The use of biomarkers in the monitoring of biological effects of contaminants in Finnish marine areas is reported and referred to here for the first time. Lysosomal membrane stability (LMS), an indicator of general health status of organisms, has been monitored in the liver tissue of herring (open sea) and perch (coastal areas) starting from 2014, and several other biomarkers were measured also in caged mussels during this project. In herring, the current LMS data shows significant interannual differences in individuals collected in 2014 and 2015, indicating a poor health condition of the individual fish in 2015. In caged mussels the data on five biomarkers related to oxidative stress, neurotoxicity, biotransformation and body condition varied significantly depending



on the transplantation site along the Finnish coast with very likely connections not only to the contamination status of the local environment but also to other factors such as food availability.

National monitoring plan for priority substances is suggested to include 10 river mouths draining to the Baltic Sea. Each year, one organic substance group should be monitored (e.g. alkylphenols, phthalates, PFAS) in addition to the annual trace metal monitoring. Monitoring of perch includes 15 inland and 10 coastal sites and the open sea monitoring of herring five areas with a 1- to 3-year sampling interval. Furthermore, the long-term effects of use restrictions posed on priority hazardous substances (e.g., Hg, PBDE, PCDD/F, PFOS) should be verified. In the absence of multi-decade data on these substances in biota the historical development of pollution levels should be confirmed using sediment stratigraphy, preferably in the current fish monitoring areas.

New substances, new EQS values and the derivation principles of EQSs will be re-evaluated both nationally and at the EU-level. In this process, new ecotoxicological data and new methods are taken into account. This report offers new data and methods for chemical status assessments in aquatic environment in the future.

## LIST OF FIGURES AND TABLES

### List of figures

- Fig. 1. Flow chart of the project UuPri.
- Fig. 2. Sampling sites of POPs in perch and Baltic herring in the 2010s (a map).
- Fig. 3. Mussel sampling sites (a map).
- Fig. 4. Duck mussels (*Anodonta anatina*) from Vansselinpuro.
- Fig. 5. Mussel sampling in the estuary of river Kymijoki in Kotka.
- Fig. 6. PAH concentrations in mussel soft tissues in Finnish inland waters.
- Fig. 7. Mussel caging aboard RV Aranda.
- Fig. 8. Mussels and passive samplers in cages after two months of exposure in the sea.
- Fig. 9. The deployment sites of mussels and passive samplers (a map).
- Fig. 10. Concentrations of PAH-compounds in mussels and passive samplers.
- Fig. 11. Calculated concentrations of PAH-compounds in water based on the passive sampling results.
- Fig. 12. Organotin compounds detected in mussels and passive samplers.
- Fig. 13. Calculated concentrations of TBT, TPhT and DBT in water based on the passive sampling results.
- Fig. 14. Caging sites of mussels and sampling areas of Baltic herring (a map).
- Fig. 15. Biomarker responses measured in mussels caged in coastal areas.
- Fig. 16. LMS and concentration levels of organochlorine compounds in herring.
- Fig. 17. The metal sampling sites in the Baltic Sea and in the Kvarken Archipelago (a map).
- Fig. 18. Satellite image from Rauma.
- Fig. 19. Metal sampling sites in the Kvarken Archipelago (a map).
- Fig. 20. Metal screening sites in the estuary of the river Kokemäenjoki (a map).
- Fig. 21. Concentrations of PFASs in surface waters in 2016–2017.
- Fig. 22. Photo of river water sampling.
- Fig. 23. Retrieving and deploying passive samplers in river Aurajoki in summer 2017.
- Fig. 24. The upper sampling site in Savijoki.
- Fig. 25. Concentrations of PFASs in perch muscle and skin composite samples during 2014–2016.
- Fig. 26. Mean concentrations of PFASs in perch and Baltic herring in southern Finland (a map).
- Fig. 27. Mean concentrations of PFASs in perch and Baltic herring in northern Finland (a map).
- Fig. 28. Concentrations of PCDD/F and dl-PCBs in Baltic herring and perch during 2015 and 2016.
- Fig. 29. Mean concentrations of PCDD/F and dl-PCBs in perch and herring (a map).
- Fig. 30. Concentration of HBCDD in perch in 2014–2016.
- Fig. 31. Mean concentrations of HBCDD in perch and Baltic herring (a map).
- Fig. 32. Concentrations of PBDEs in perch in 2014–2016.
- Fig. 33. Mean concentrations of PBDEs in perch and Baltic herring (a map).

- Fig. 34. Concentrations of PAHs in caged blue mussels in 2016 and 2017.
- Fig. 35. Mean concentrations of mercury in perch and Baltic herring (a map).
- Fig. 36. Location of TBT sampling stations on the Finnish coast (a map).
- Fig. 37. Organotins sedimentation history in western part of Gulf of Finland.
- Fig. 38. Concentrations of hazardous substances in relation to the EQS.
- Fig. 39. Deposition of dioxins in 2016 in Finland based on EMEP data.
- Fig. 40. Sampling locations used in the screening of hazardous substances (a map).

### List of tables

- Table 1. List of appendices.
- Table 2. Concentrations of metals in sea water samples collected in 2016 and 2017.
- Table 3. Metal concentrations in water samples taken in the estuary of Kyrönjoki.
- Table 4. Nickel concentrations in sea sites close to Pori after the accident in 2014 and in 2016–2017.
- Table 5. The concentrations of Ni, Pb and Cd at the sampling sites near city of Pori.
- Table 6. Analysed PFAS compounds in surface water samples.
- Table 7. Concentrations of PFOS and the sum of PFAS compounds in river water.
- Table 8. Number of quantified pesticides in sampling sites and the compound group.
- Table 9. The detection frequency of quantified pesticides and the maximum observed concentrations.
- Table 10. Pesticide concentrations in composite water samples and in passive samplers in Savijoki site.
- Table 11. The number of compounds detected in water samples and in passive samplers in Savijoki sites.
- Table 12. The occurrence of priority substances in Finland in 2010–2017.
- Table 13. Concentrations of PFOS in various fish species in Europe.
- Table 14. Concentrations of HBCDD in fish species in Europe.
- Table 15. Equations for calculation of concentrations of total organic carbon and dissolved organic carbon.
- Table 16. Information on the permitted usage history of selected pesticides and their detections in surface water.
- Table 17. New priority substances of significance and insignificant in Finnish river basin districts.
- Table 18. PFOS, cypermethrin, terbutryn, HBCDD and dioxin load to surface waters in Finland in 2010–2017.
- Table 19. Suggested river sampling sites annual sampling of hazardous substances.
- Table 20. Monitoring plan for hazardous substances in coastal areas.
- Table 21. Plan for sampling of fish from inland surface waters for the years 2019–2021.
- Table 22. Plan for the sampling of coastal fish for the years 2019–2021
- Table 23. Suggestion for herring sampling in 6 stations starting from year 2018.

## SANASTO

Sana tai lyhenne	Selitys
AA-EQS	<i>Annual average EQS</i> ; Ympäristölaatu­normi pitoisuuden aritmeettiselle vuosikeskiarvolle
BaP	Bentso(a)pyreeni
BBP	Bentsyyli-butyyli-ftalaatti
COD	<i>Chemical oxygen demand</i> ; Kemiallinen hapenkulutus
DBP	Di-butyyli-ftalaatti
DDT	Diklooridifenyylitrikloorietaani
DEHP	Di(2-etyyli-heksyyli-ftalaatti)
Diastereomerit	Stereoisomeereja, jotka eivät ole toistensa peilikuvia
dl-PCB	<i>Dioxin-like-polychlorinated biphenyl</i> ; dioksiinien kaltainen tasomainen polykloorattu bifenyyl
DOC	<i>Dissolved organic carbon</i> ; Liukoinen orgaaninen hiili
EQS	<i>Environmental quality standard</i> ; Ympäristölaatu­normi; tässä yhteydessä haitallisen aineen pitoisuusraja, jota ei saisi ylittää. Direktiivi 2008/105/EC
HBCDD	Heksabromisyklo­dodekaani
HC ja HCE	Heptakloori ja heptaklooriepoksidi
HCB	Heksaklooribentseeni
HCBD	Heksaklooributadieeni
HCH	Heksakloorisyklohekaani
isomeerit	Molekyyli­kaavultaan samanlaiset, mutta rakenteeltaan erilaiset yhdisteet.
KETU-rekisteri	Kemikaalituoterekisteri, Turvallisuus- ja kemikaaliviraston ylläpitämä
KERTY	Kertymärekisteri, Suomen ympäristökeskuksen ylläpitämä
kongeneeri	Samasta kanta-aineesta johdettu kemikaali
kp	Kuivapaino, eli tulos on ilmoitettu eliön tai sedimentin kuivapainoa kohden
LMS	<i>Lysosome membrane stability</i> ; Lysosomikalvon stabiilisuus
LOD	<i>Limit of detection</i> ; Toteamisraja, pienin havaittavissa oleva pitoisuus
LOQ	Limit of quantification; Määritysraja, pienin pitoisuus, joka voidaan kvantifioida
MAC-EQS	<i>Maximum allowe concentration</i> ; Aineen hetkellinen sallittu enimmäispitoisuus, joka ei saa ylittyä vesistöissä
MHS	Merenhoidon suunnitelma
mr	Määritysraja

PAH	Polyaromaattiset hiilivedyt
PCDD/F	Polyklooratut dioksiinit ja furaanit
PBDE	Polybromatut difenyylietterit
PBT	<i>Persistent, bioaccumulative and toxic</i> ; hitaasti hajoava, biokertyvä ja myrkyllinen aine
PCB	Polyklooratut bifenyylit
PCP	Pentakloorifenoli
PeCB	Pentaklooribentseeni
PIC	<i>Prior Informed Consent</i> ; PIC-asetuksen (649/2010) liitteessä 1 lueteltujen kemikaalien viennille on tehtävä vienti-ilmoitus sekä nimenomainen suostumus.
PFAS	Per- ja polyfluorialkyyliyhdisteet
PFOA	Perluorioktaanihappo
PFOS	Perfluorioktaanisulfonihappo
PNEC	<i>Predicted no-effect concentration</i> ; Pitoisuus, jonka ei odoteta aiheuttavan vaikutuksia eliöstössä
Rakenniseeeri	Rakenniseeeriit eroavat atomien, sidosten tai funktionaalisten ryhmien sijoittumisen osalta.
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i> ; Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista (1907/2006).
Stereoisomeria	Stereoisomeerit eroavat atomien, sidosten tai funktionaalisten ryhmien avaruudellisen sijoittumisen osalta
SCCP	<i>Short-chained chlorinated paraffins</i> ; Lyhytketjuiset klooriparafiinit
Ubikvitaarinen	Kaikkialla esiintyvä, laajalle levinnyt aine, josta käytetään myös lyhennettä ubi
VAHTI	Ympäristöhallinnon valvonta- ja kuormitustietojärjestelmä, korvautunut YLVA-järjestelmällä
VESLA	Pintavesien tilan tietojärjestelmän vedenlaatuosio, Suomen ympäristökeskuksen ylläpitämä
VPD	EU:n vesipolitiikan puitteiden direktiivi (2000/60/EY)/ <i>Water framework directive WFD</i>
TBT	Tributyylitina
TPhT	Trifenyyliitina
tp	Tuorepaino eli tulos on ilmoitettu eliön märkäpainoa kohden
TOC	<i>Total organic carbon</i> ; Orgaaninen kokonaishiili
YLVA	Ympäristönsuojelun valvonnan sähköinen asiointijärjestelmä, korvannut VAHTI-rekisterin



# 1 Johdanto

Raskasmetallit ja monet orgaaniset yhdisteet ovat suurina pitoisuuksina akuutisti myrkyllisiä vesieliöille, mutta jo huomattavasti pienemmätkin pitoisuudet voivat heikentää eliöitä ja aiheuttaa muutoksia esimerkiksi kasvunopeuksissa tai lisääntymisessä. Pitkäaikainen haitta-ainekuormitus voi ilmetä muutoksina lajistossa, mutta jo huomattavasti sitä ennen riskejä voidaan havaita yksilötasolla esimerkiksi biomarkerimittausten avulla. Eliöstössä tapahtuvat muutokset muuttavat ekosysteemin rakennetta, jolloin sen muuttunut toiminta saattaa johtaa laajamittaisiin negatiivisiin ilmiöihin. Kaikkein vaikeimpia ympäristöongelmia aiheuttavat biokertyvät ja pysyvät aineet, sillä niiden poistuminen biosfääristä on hidasta. Nämä aineet rikastuvat ravintoketjussa ja aiheuttavat siten haittoja myös ketjun yläpäässä oleville lajeille, ihminen mukaan lukien.

Vesipolitiikan puitedirektiivin (2000/60/EY, VPD) tavoitteena on saada kaikki EU:n sisävedet, rannikkovedet ja pohjavedet hyvään tilaan vuoteen 2015 mennessä. Alkuperäinen tavoiteaika hyvän tilan saavuttamiselle oli 2015, mutta määräaikaa on voitu jäsenvaltioissa pidentää vesimuodostumakohtaisesti enintään vuoteen 2027 asti vesipuitedirektiivin poikkeamissääntelyn nojalla. Meristrategiapuitedirektiivin (2008/56/EY, MSD) tavoitteena on puolestaan saavuttaa ympäristön hyvä tila merialueilla vuoteen 2020 mennessä. Näiden direktiivien toimeenpanossa on valtioille annettu varsin yksityiskohtaisia tehtäviä myös haitallisiin ja vaarallisiin aineisiin liittyen. VPD:n 16 artiklan nojalla annettulla ympäristölaatu- ja pitoisuusnormidirektiivillä (2008/105/EY) täydennettiin VPD:n säännöksiä ja asetettiin ympäristölaatu- ja pitoisuusnormit eli pitoisuuden raja-arvot (EQS-arvot) monille vesiympäristölle vaarallisille ja haitallisille aineille tai aineryhmille. Jotta tietyn pintavesimuodostuman kemiallinen tila olisi luokiteltavissa hyväksi, eivät näiden aineiden pitoisuudet saa ylittää niille asetettuja EQS-arvoja. Ainelistaa on sittemmin täydennetty ja eräitä aiemmin annettuja EQS-arvoja on tarkennettu (2013/39/EU), ja seurantamatriisi on usealla aineella muuttunut vedestä eliöihin.

Kaikkia Euroopan yhteisön sisä- ja rannikkovesiä ei saatu hyvään tilaan vielä 2015, joka oli VPD:n alkuperäinen tavoite. Suomessa noin puolet sisävesistä luokiteltiin kemiallisesti hyvää huonompaan tilaan vuonna 2015, lähinnä ahventen suurten elohopeapitoisuuksien johdosta. VPD:n ja MSD:n tavoitteiden saavuttamiseksi on syytä kiinnittää erityistä huomiota haitallisten pitoisuuksien seurantaan ja toimenpiteisiin kemiallisen tilan parantamiseksi. Ympäristöministeriö onkin viime vuosina julkaisut ohjeistuksia haitallisiin aineisiin liittyvän EU-lainsäädännön sekä kansallisen lainsäädännön sisällöstä ja soveltamisesta (Karvonen ym. 2012, Kangas 2018).

Välillisesti edellä mainitut (VPD ja MSD) direktiivit ja niiden tytärdirektiivit ovat ohjanneet myös haitallisten aineiden kartoituksia ja tutkimusta. Ympäristöhallinto on kerännyt tietoa aineiden pitoisuuksista lähinnä erilliskartoituksilla, jotka ovatkin täyttäneet tehtävänsä hyvin. Jotta kartoituksista saatavia tuloksia voitaisiin asiantuntija-arviona tai mallintamalla yleistää koskemaan kaikkia Suomen vesimuodostumia (yli 6 800 kpl) tulisi mittaustuloksia olla riittävästi.

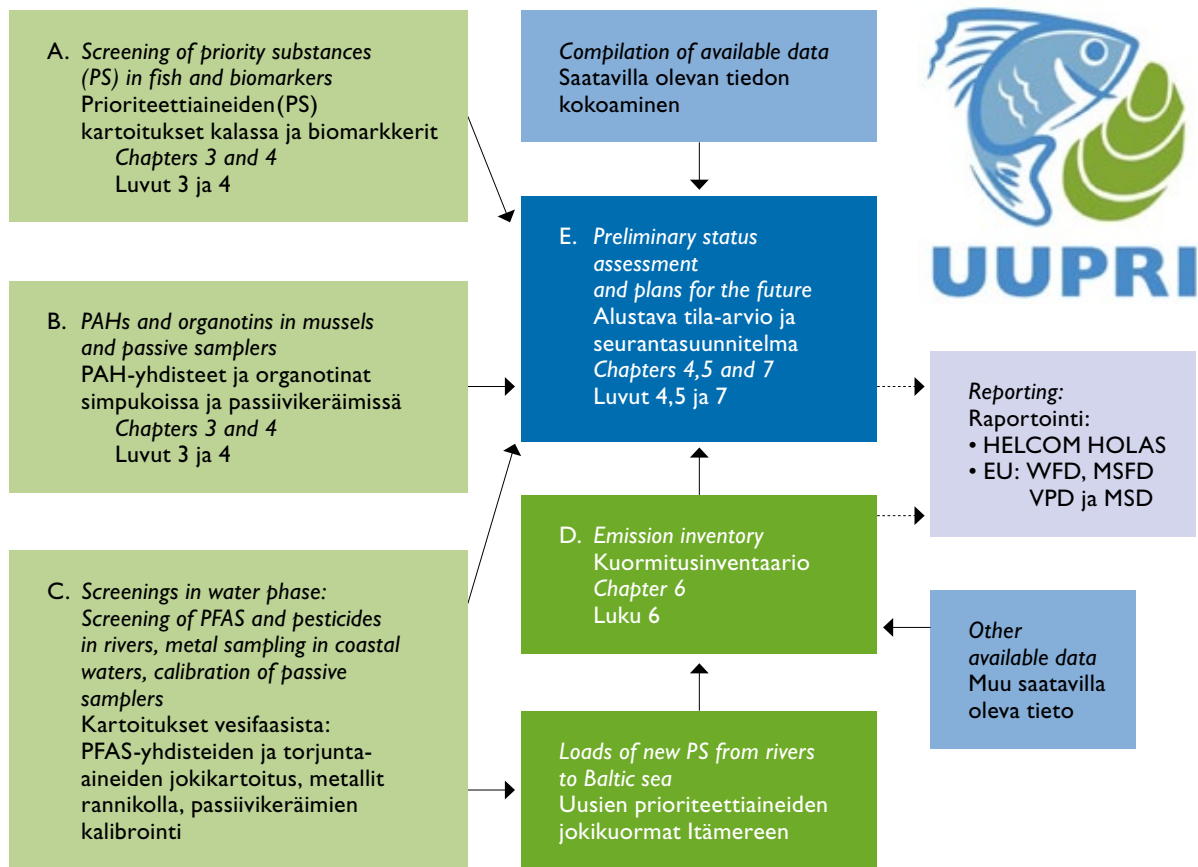
Uusia prioriteettiaineita koskevat ympäristölaatu­normit astuivat voimaan 22.12.2018, johon mennessä tuli laatia nämä aineet kattava alustava tila-arvio sekä seuranta- ja toimenpideohjelma.

EU:n vesilainsäädännön haitallisia aineita koskevien muutosten täytäntöön­pää­ly­ty­ä ja haitallisten aineiden seurannan ja tulosten raportoinnin kehittämistä on tarkasteltu nyt raportoitavassa ”Vesien- ja merenhoidon uudet prioriteettiaineet” (UuPri) -hankkeessa. Hankkeen tavoitteena oli kerätä ja raportoida ns. uusia EU:n prioriteettiaineita koskeva tieto sekä luonnostella suunnitelma kansallisen haitallisten aineiden seurannan järjestämiseksi.

Hankkeessa selvitettiin vesien- ja merenhoidon uusien haitallisten ja vaarallisten aineiden pitoisuuksia ja kuormitusta sekä tehtiin näihin liittyviä arvioita, joita tarvitaan vesienhoitotyössä kansallisella ja kansainvälisellä tasolla. Uusien prioriteettiaineiden lisäksi hankkeessa kerättiin tietoa aineista, joiden laatu­normit ovat muuttuneet (esim. PAH-yhdisteet, bromatut difenyylietterit). Ahventen ja silakoiden ympäristöseuranta on oleellisin osa pysyvien ja eliöihin kertyvien aineiden tilanarviota Suomen vesistöissä ja merialueilla. Arviointien pohjaksi ja EU-direktiivien määräysten täyttämiseksi UuPri-hankkeessa mitattiin myös jokivesien haitta-ainepitoisuuksia (kappaleet 3.6 ja 3.7), rannikkovesien raskasmetallipitoisuuksia (3.5) sekä PAH- ja organotinayhdisteiden pitoisuuksia simpukoista (3.2 ja 3.3). Hankkeessa selvitettiin myös passiivikeräimien (3.2 ja 3.7 sekä liitteet 1.3, 5 ja 6) ja biomarkkerien (3.4 ja liite 4) soveltuvuutta ja käyttöä haitallisten aineiden seurannassa. Lisäksi arvioitiin mallien avulla metallien biosaatavuutta tyyppillisissä suomalaisissa pintavesissä (4.2 ja liite 2).

Jokivesikartoituksen tuloksia hyödynnettiin myös päästölähteiden identifioinnissa ja kuormitusinventaariorissa, josta on tähän raporttiin koostettu yhteenveto (kappale 6). Kuormitusinventaariorin tarkoitus on vesienhoidon paineiden tunnistaminen ja se on myös itsenäisesti EU:lle raportoitava dokumentti, jonka perusteella voidaan suunnitella alustava toimenpideohjelma uusille aineille. Hankkeessa laadittiin myös ehdotus uusien aineiden seurantasuunnitelmaksi (kappale 7). Toimenpideohjelma tehdään jatkohankkeessa syksyllä 2018. Kartoitustuloksia ja aineiden havaittujen pitoisuuksien suhdetta ympäristölaatu­normiin käytetään seuraavassa vesien kemiallisessa luokittelussa.

Hankkeen eri osioiden väliset kytkennät näkyvät kuvassa 1. Tämän raportin tarkoituksena on tukea Suomen tulevia haitallisiin aineisiin liittyviä raportointeja tarjoamalla lähde, jossa käytetyt menetelmät ja ainekohtaiset tulokset on koottu yhteen. Hankkeen tutkimusmenetelmät on kuvattu raportin liitteissä. Liitteiden lisäksi raportin yhteydessä julkaistaan myös mittava taulukkomuotoinen tietoa­aineisto haitallisten aineiden pitoisuuksista eri näytepaikoilla Suomessa.



**Kuva 1.** UuPri-hankkeen osiot ja niiden kytkennät: empiiriset kartoitukset (A–C), uusien prioriteettiaineiden kuormitusinventaariorio (D), ja alustavat tila-arviot sekä seurantasuunnitelmat (E).

**Fig.1.** Flow chart of the project UuPri: screening and monitoring activities (A–C), emission inventory of the new WFD priority substances (D) and preliminary status assessment and planning of monitoring programs (E).

## 2 Menetelmät

Prioriteettiaineiden ja muiden vesiympäristölle vaarallisten tai haitallisten aineiden ympäristöpitoisuuksia seurataan vesi-, eliöstö- ja sedimentinäytteistä. Vesiympäristölle vaarallisten ja haitallisten aineiden asetuksen liitteen 3 mukaisesti kaikki käytetyt menetelmät tulee dokumentoida: ”Kaikki analyysimenetelmät, mukaan luettuina laboratorio-, kenttä- ja online-menetelmät, joita käytetään vesienhoidon järjestämisestä annetun lain 9 §:ssä tarkoitetuissa kemiallisen seurannan ohjelmissa, validoidaan ja dokumentoidaan EN ISO/IEC-17025 -standardin tai muiden kansainvälisellä tasolla hyväksytyjen vastaavien standardien mukaisesti.” Säädösten tulkintaa ja hyviä käytäntöjä on avattu ympäristöministeriön raporttisarjan julkaisussa (Karvonen ym. 2012; Kangas 2018).

Näytematriisien ja näytteenottoon käytettyjen menetelmien kuvaukset ovat liitteessä 1. Vesinäytteiden lisäksi kohdeaineiden liukoisia pitoisuuksia vedessä voidaan seurata passiivikeräimien avulla (liitteet 1.4, 5 ja 6). Useita aineita seurataan kaloista: sisävesissä ja rannikolla ahvenista, avomerellä silakoista (liite 1.1). Lisäksi PAH-yhdisteitä mitataan sisävesissä pikkujärvisimpukoista ja merellä sinisimpukoista (liite 1.2). Sinisimpukoista ja passiivikeräimistä analysoitiin myös orgaaniset tinayhdisteet. Taulukkoon 1 on koottu tieto raportin kaikista liitteistä.

Pitoisuusanalyysiin toimitettujen ympäristönäytteiden kontaminoitumisen välttämiseen ja muuttumattomana säilymiseen on kiinnitettävä erityistä huomiota. Näytteenotossa on käytettävä asiantuntevia henkilöitä, mielellään ympäristösertifioituja näytteenottajia.

Kemiallinen analytiikka on kuvattu liitteessä 3. Prioriteettiaineiden kohdalla määritysrajavaatimus on 30 % yhdisteen ympäristölaatuunormista ja enintään 50 % laajennettu mittausepävarmuus määritysrajan tasolla. Tämä on saavutettu useiden aineryhmien osalta.

Metallien (Cd, Ni, Pb) osalta vedestä mitattavien pitoisuuksien tuli aiemmin kuvata liukoisia pitoisuuksia, mutta jatkossa nikkelin ja lyijyn osalta biosaatavia pitoisuuksia. Metallien biosaatavan osuuden arviointi vesistöistä helposti mitattavien parametrien avulla on kuvattu liitteessä 2.

Pitoisuuksien lisäksi on tärkeää seurata myös aineiden vaikutuksia eliöstössä. Liitteessä 4 on kuvattu yleisesti käytettäviä biomarkkereita, mukaan lukien meriseurannassa käytettävä LMS-menetelmä.

**Taulukko I.** Liitelista. Klikkaamalla otsikkoa pääset sisältöön.  
**Table I.** List of appendices. Click the hyperlink to go to the content.

Liite / Appendix	
Liite 1. <a href="#">Näytematriisit</a> <i>Matrices</i>	Liite 1.1 Kalat
	Liite 1.2 Simpukat
	Liite 1.3 Vesinäytteet ja passiivikeräimet
Liite 2. <a href="#">Biosaattavat metallit</a> <i>Bioavailable metals</i>	
Liite 3. <a href="#">Kemian analyysimenetelmät</a> <i>Chemical analytical methods</i>	Liite 3.1 PCB- ja OCP-yhdisteet
	Liite 3.2 PAH-yhdisteet
	Liite 3.3 Metallit
	Liite 3.4 Perfluoratut yhdisteet
	Liite 3.5 Dioksiinit, furaanit, PCB- ja PBDE-yhdisteet
	Liite 3.6 Elohopea
	Liite 3.7 Organotinat
	Liite 3.8 HBCDD
	Liite 3.9 Torjunta-aineet
Liite 4. <a href="#">Biomarkkerimenetelmät</a> <i>Biomarkers</i>	Liite 4.1 Lysosomikalvon stabiilisuus kaloissa
	Liite 4.2. Biomarkkerimittaukset sinisimpukoissa
Liite 5. <a href="#">Passiivikeräimet organotina- ja PAH-yhdisteiden seurannassa</a> <i>Monitoring of organotins and PAHs with passivesamplers</i>	Liite 5.1 Organotinayhdisteiden jakaantumiskertoimen määrittäminen silkonikeräimelle
	Liite 5.2 Silikonikeräimet PAH- ja organotinaseurannassa
Liite 6. <a href="#">Passiivikeräimet torjunta-aineseurannassa</a> <i>Monitoring of pesticides with passive samplers</i>	Liite 6.1 Chemcatcher keräimien kalibrointi torjunta-aineille
	Liite 6.2 Chemcatcher -keräimet ja tutkitut kasvinsuojeluaineet
	Liite 6.3 Passiivikeräimistä ja vesinäytteistä mitattujen torjunta-ainepitoisuuksien vertailu
Liite 7. <a href="#">Näytepaikat</a> <i>Sampling stations</i>	
Liite 8. <a href="#">Tulostaulukot</a> <i>Result tables</i>	
Liite 9. <a href="#">Luokittelutaulukko</a> <i>Classification of chemical status of waterbodies</i>	
Liite 10. <a href="#">Seleeni ahvenessa</a> <i>Selenium in perch</i>	



## 3 Kartoitukset ja hankkeen kokeellinen osa

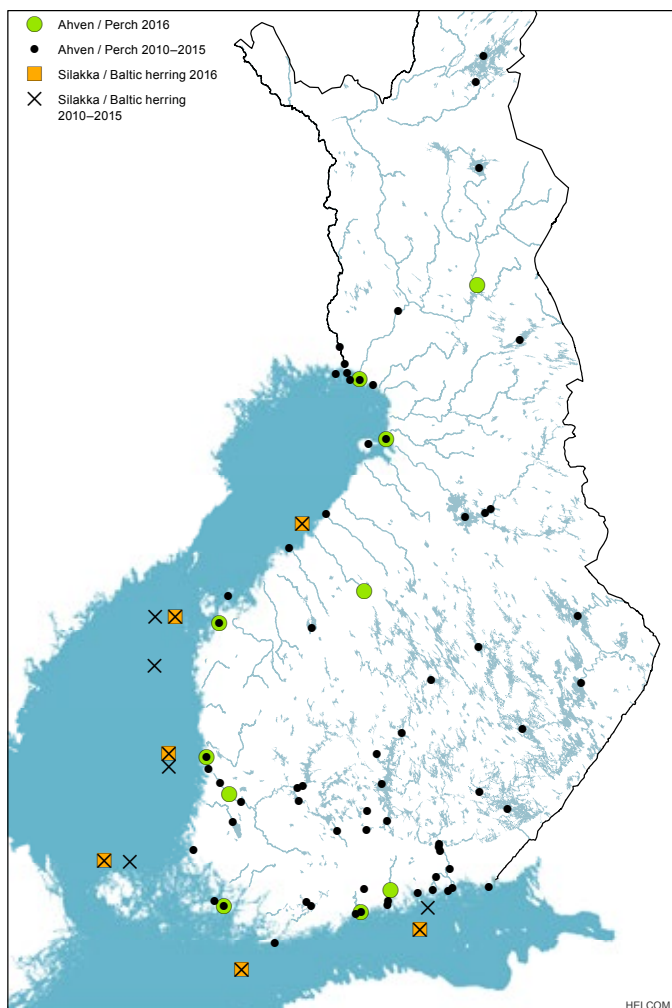
UuPri-hanke koostui useista erillisistä haitta-aineiden kartoituksista, joilla pyrittiin täydentämään olemassa olevaa tietoa Suomesta. Kaloista kartoitettiin prioriteetti-aineiden ja seleenin pitoisuuksia. Sisävesien simpukoiden PAH-yhdisteiden pitoisuuksia määritettiin ensimmäistä kertaa Suomessa. Lisäksi valituilla rannikkopaikoilla häkitettiin sinisimpukoita, joista määritettiin PAH- ja organotinayhdisteiden pitoisuuksia. Haitta-aineiden lisäksi kaloista ja simpukoista mitattiin molekyyli- ja solutason biomarkkereita. PFAS-yhdisteiden ja torjunta-aineiden pitoisuuksia seurattiin mereen laskevien jokien vesinäytteissä lähes vuoden ajan. Rannikkovesien raskasmetalleja määritettiin tausta-alueilla sekä Kyrönjoen ja Kokemäenjoen edustoilla merellä. Hankkeessa testattiin myös silikonisten passiivikeräimien soveltuvuutta PAH- ja organotinojen liukoisten pitoisuuksien arviointiin rannikkovesissä. Toisen tyyppiset passiivikeräimet (Chemcatcher) kalibroitiin torjunta-aineille ja näytteenottopaikoille asennetuista keräimistä saatuja tuloksia verrattiin pintavedestä suoraan mitattuihin pitoisuuksiin.

### 3.1 Haitalliset aineet kaloissa

**Ville Junttila, Emmi Vähä, Harri Kankaanpää ja Jaakko Mannio**

UuPri-hankkeen ahven- ja silakkakartoituksilla täydennettiin vuosien 2010–2015 mittausaineistoa eri puolilta Suomea, minkä lisäksi ahvenia pyydettiin myös neljältä uudelta paikalta (kuva 2). Kalanäytteiden käsittely ja analyysimenetelmät on kuvailtu liitteessä 1. Kultakin paikalta pyydystettyjen ahventen taustatiedot on esitetty liitteessä 1 (Taulukot 1.1–1.3).

Ahventen kudoksista mitattiin PBDE-yhdisteet, dioksiinit, furaanit ja PCB-yhdisteet (7 aluetta), elohopea (Hg) (8 aluetta), muut metallit (ei Hg) (3 aluetta), HBCDD (9 aluetta) ja per- ja polyfluorialkyyliyhdisteet (PFAS) (10 aluetta) (liite 1, Taulukko 1.1). Elohopeaa lukuun ottamatta aineiden pitoisuudet mitattiin lihas- ja nahkakudoksesta, koska rasvaliukoisina POP-yhdisteet kertyvät ahvenen nahan rasvakudokseen. Elohopeapitoisuus mitattiin valkeasta lihaksesta. Silakoista määritettiin samoja edellämainittuja aineryhmiä, mutta kaikki analyysit tehtiin nahattomasta lihaskudoksesta. Kaikkia 2010-luvun ahven- ja silakkatuloksia tarkastellaan kappaleessa 4 ainekohtaisten lukujen yhteydessä. Seleenimittauksia käsitellään liitteessä 10.



**Kuva 2.** 2010-luvun ahven- ja silakkakartoitusten POP-aineiden havaintopaikat. Taustakartta HELCOM ja SYKE.

**Fig. 2.** Sampling sites of POPs in perch and Baltic herring in the 2010s. Background map by HELCOM and SYKE

## 3.2 PAH-yhdisteet sisävesien simpukoissa

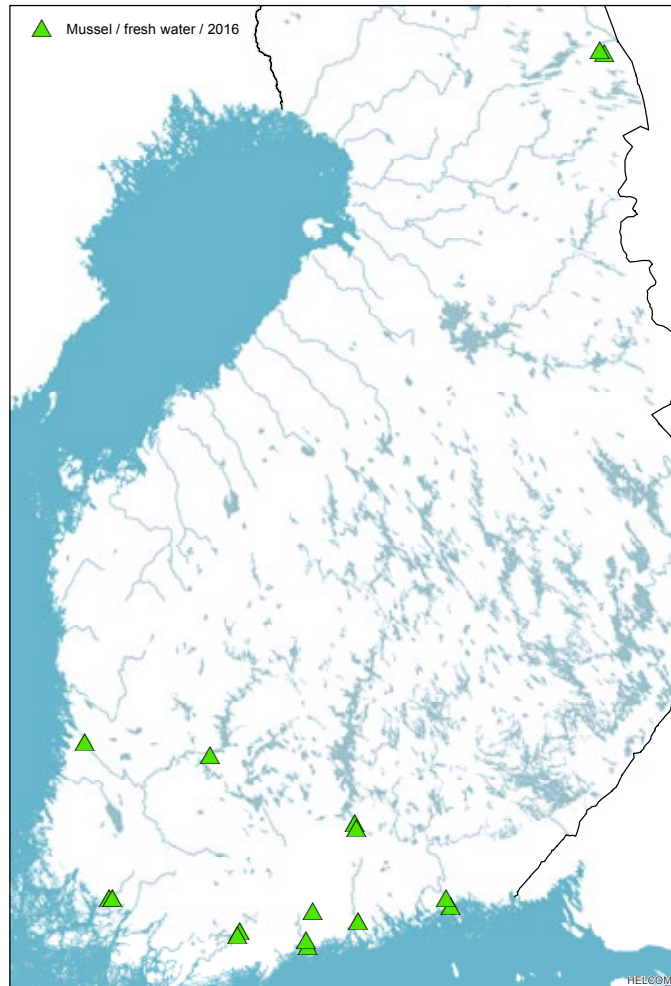
**Emmi Vähä, Panu Oulasvirta, Katri Siimes**

PAH-yhdisteiden ympäristölaatonormin matriisi muuttui vedestä nilviäisiin (VNA 2015), joten UuPri-hankkeessa selvitettiin alustavasti sisävesissä elävien simpukoiden PAH-pitoisuuksia. Ympäristölaatonormi on asetettu fluoranteenille ja bentso(a)pyreenille (BaP) koskien nilviäisissä mitattavia kudospitoisuuksia.

Simpukoita kerättiin vuoden 2016 loppupuolella 11 vesistöä, jotka valittiin mahdollisen PAH-kuormituksen perusteella: Tuusulanjärvi, Lahden Vesijärvi, Lohjanjärvi, Pirkkalan Pyhäjärvi, Kymijoki, Porvoonjoki, Vantaanjoki ja Helsingin Vanhankaupunginlahti, Aurajoki ja Kokemäenjoki. Kuusamon Vansselinpuro edusti vertailualuetta, jossa ihmisperäistä PAH-kuormitusta olisi mahdollisimman vähän. Näytepaikoista Vanhankaupunginlahti ei varsinaisesti ole sisävesi, mutta koska näytepaikka oli hyvin lähellä Vantaanjoen suuta ja koska lahdessa elää myös makean veden simpukkalajeja, käsitellään sieltä saadut tulokset tässä yhteydessä.

**Kuva 3.** Sisävesien simpukoiden näytteenottoapaikat. Taustakartta: HELCOM ja SYKE.

**Fig. 3.** Mussel sampling sites. Background map by HELCOM and SYKE.



Näytteenottoapaikat on esitetty kuvassa 3. Tarkoituksena oli kerätä ensisijaisesti pikkujärvisimpukoita (*Anodonta anatina*) (kuva 4), joiden levinneisyysalue tiedettiin laajaksi (Lopes-Lima ym. 2017), mutta lajin puuttuessa alueelta kerättiin myös soukkojokisimpukoita (*Unio pictorum*) ja isojärvisimpukoita (*Anodonta cygnea*). Simpukat kerättiin sukeltamalla (kuva 5). Näytteenotto on kuvattu liitteessä 1.2 ja kemialliset analyysimenetelmät liitteessä 3.2.

PAH-analyysit tehtiin kokoomanäytteistä, jotka koostuivat keskimäärin kymmenestä pikkujärvisimpukasta. Simpukoiden pehmytosat irrotettiin kuorista ennen pakastusta, ja kuorista määritettiin simpukoiden iät ja pituudet. Pikkujärvisimpukoiden kokoomanäytteissä simpukoiden ikien keskiarvot olivat 3 ja 7 vuoden välillä ja soukkojokisimpukat olivat 5–8 vuotiaita. Iän ja PAH-pitoisuuksien välistä suhdetta ei aineiston perusteella voitu tutkia, sillä samoilta paikoilta kerätyt simpukat olivat suunnilleen samanikäisiä.

PAH-yhdisteiden EQS-arvo perustuu nilviäisten syönnistä aiheutuvaan ihmisaltistukseen (European Food Safety Authority, EFSA 2008). EQS-arvot eivät ylittyneet simpukoissa, mutta yhdisteitä havaittiin kaikilla näytteenottoapaikoilla. EQS-direktiivissä (2013\39\EU) BaP on valittu indikaattoriyhdisteeksi, sillä se on raskaista

PAH-yhdisteistä myrkyllisin (PAH-yhdisteiden EQS tausta-asiakirja) ja sen pitoisuuksien tulisi myös indikoida muiden raskaiden (monirenkaisten) PAH-yhdisteiden pitoisuuksia. Tätä yhdistettä löytyi kuitenkin vain Vanhankaupunginlahden simpukoista, kun taas BaP:n indikoimia muita raskaita PAH-yhdisteitä (indeno(1,2,3-cd)pyreeniä, bentso(g,h,i)peryleeniä ja bentso(b)fluoranteeniä) havaittiin niiltäkin paikoilta, joilta BaP:ä ei havaittu lainkaan (kuva 6). Näiden tulosten perusteella näyttää siltä, että BaP ei välttämättä sovellu kovinkaan hyvin PAH-yhdisteiden indikaattoriksi.

Fluoranteeniä havaittiin simpukoissa kaikilla näytteenottopaikoilla, ja suurin pitoisuus havaittiin Kymijoen alajuoksulla Sunilassa (7,9 µg/kg). Kaikki mittaustulokset jäivät kuitenkin selvästi alle EQS-arvon (30 µg/kg). Suurimmat PAH-yhdisteiden summapitoisuudet simpukoissa todettiin Vanhankaupunginlahdella, Vesijärven eteläosassa ja Sunilassa, pienimmät Pyhäjärvellä ja Vansselinpurossa (kuva 6). Näytteistä yli puolessa havaittiin myös pyreeniä, peryleeniä ja fenantreenia.

Rinnakkaisten kokoomänäytteiden välinen vaihtelu oli suurta, vaikka niihin oli pyritty valitsemaan suunnilleen samankokoisia yksilöitä. Simpukoiden haitta-ainepitoisuudet esitetään yleensä kuivapainoa kohti, mutta ympäristölaatu-normi perustuu tuorepainoon. Tuoreiden simpukoiden pehmytosien keskimääräinen vesipitoisuus oli 85 %.



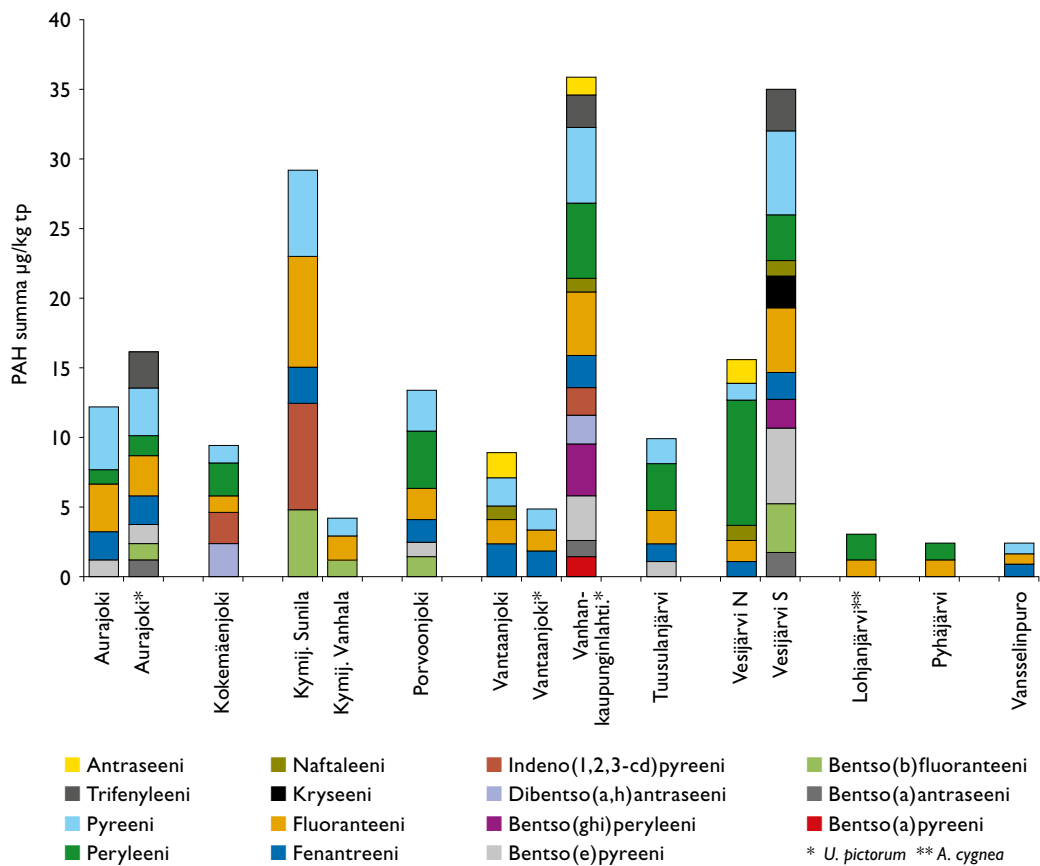
**Kuva 4:** Pikkujärvisimpukoita Vansselinpurosta. Copyright: Alleco

**Fig. 4:** Duck mussels (*Anodonta anatina*) from Vansselinpuro, Kuusamo

**Kuva 5:** Simpukkanäytteenottoa Kotkan Sunilassa Kymijoen suulla. Copyright: Alleco Ltd

**Fig. 5:** Mussel sampling in the estuary of river Kymijoki in Sunila, Kotka.





**Kuva 6.** PAH-yhdisteiden summapitoisuus (µg/kg tuorepaino) sisävesien simpukoiden pehmytkudoksessa.\* Soukkojokisimpukka, \*\* Isojärvisimpukka

**Fig. 6.** Sum of PAH concentrations (µg/kg fresh weight) in mussel soft tissues in Finnish inland waters 2016. Sampled species were duck mussels, painter's mussel (\*) and swan mussels (\*\*).

Rinnakkaisnäytteiden väliset erot pienenevät, mikäli tulokset suhteutettiin kudoksen rasvapitoisuuteen. PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat keskimäärin suurempia rasvaisemmissa simpukoissa. Simpukoiden kudosten biokemiallinen koostumus (ml. rasvan määrä) vaihtelee vuodenaikasta riippuen huomattavasti, ja tämä vaikeuttaa eri aikoina kerättyjen simpukoiden rasvaliukoisten haitta-aineiden pitoisuuksien vertailua. Tästä johtuen olisi suositeltavaa mitata simpukoista myös rasvapitoisuus, jolloin pitoisuudet voitaisiin laskea myös rasvan määrää kohti. Tämä ei kuitenkaan ole tämänhetkisen ympäristönlaatonormin mukainen menettely.

Pikkujärvisimpukkayksilöt ovat kookkaita, joten PAH-yhdisteiden analysointi on mahdollista jopa yksittäisestä simpukasta. Kokoomanäytteiden käyttö on kuitenkin mielekästä, sillä näin saadaan yksilöiden välistä vaihtelua keskiarvoistettua ja siten edustavampi näyte. Tässä hankkeessa näytelajiksi valittua pikkujärvisimpukkaa löydettiin lähes kaikilta näytepaikoilta, joten valittu laji sopii käytettäväksi jatkossakin. Vain yhdellä paikalla oli nyt saatujen tulosten perusteella mahdollista vertailla eri simpukkalajien pitoisuuksia toisiinsa. Ero eri lajien PAH-pitoisuuksien välillä oli samaa suuruusluokkaa kuin ero saman lajin rinnakkaisnäytteiden välillä.



Jos simpukoita ei luontaisesti esiinny seurattavassa vesistössä, voidaan harkita simpukoiden häkittämistä sinne. Tätä menetelmää on Suomessa tehty sisävesissä jo 1990-luvulta lähtien (Herve ja Heinonen, 1992). Tässä hankkeessa tehty kartoitus kuitenkin osoitti, että simpukoiden keruu analyyseihin suoraan kohdealueilta on useimmissa tapauksissa mahdollista ja melko kustannustehokas tapa sisävesien haitta-ainepitoisuuksien selvittämisessä. Vastaavaa tutkimusta ei ole aiemmin tehty Suomessa ja sisävesien simpukoiden PAH-pitoisuuksista on vain vähän julkaistua tietoa muualtakaan Euroopasta.

### 3.3 Häkityskokeet rannikkoalueilla: PAH- ja organotinayhdisteet sinisimpukoissa ja passiivikeräimissä

**Anu Lastumäki, Heidi Ahkola, Emmi Vähä, Kari K. Lehtonen**

Sinisimpukoita (*Mytilus trossulus*) sisältäviä häkkeitä (kuvat 7 ja 8) ankkuroitiin rannikkoalueille kesällä 2017 noin kahdeksi kuukaudeksi (28.5.–27.7.) PAH-yhdisteiden ja orgaanisten tinayhdisteiden kertymisen tutkimiseksi. Häkittävät simpukat kerättiin sukeltamalla Tvärminnen eläintieteellisen aseman läheltä (itäinen Hankoniemi), jonka katsotaan olevan riittävän puhdas vertailualue. Häkitykset tapahtuivat Porvoon, Hangon, Uudenkaupungin, Rauman ja Naantalin edustalla. Paikat on esitetty kartalla kuvassa 9, jossa näkyvät myös 2016 toteutetun MerPAH-hankkeen häkitysten sijainnit (PAH-mittaustuloksia ei tässä raportissa).



**Kuva 7:** Simpukkahäkin lasku tutkimusalus Arandalla kesällä 2017. Copyright: Anu Lastumäki

**Fig. 7:** Mussel caging aboard RV Aranda.



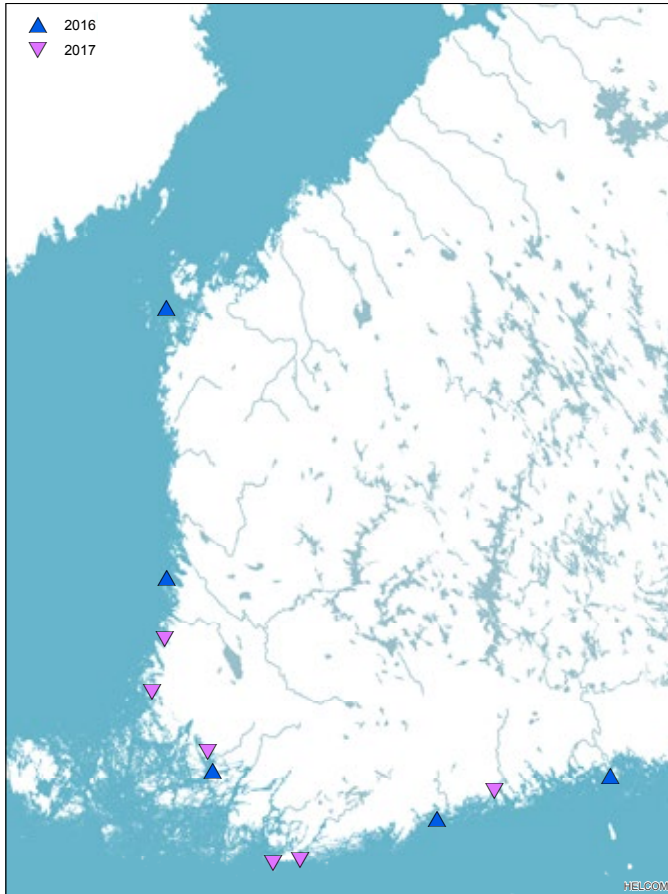
**Kuva 8:** Sinisimpukat ja passiivikeräimet kahden kuukauden häkityksen jälkeen.  
Copyright: Anu Lastumäki

**Picture 8:** Mussels and passive samplers in cages after two months of exposure in the sea.

Sinisimpukoista preparoitiin heti vertailualueelta keräämisen jälkeen ns. alkutilannenäytteet tutkittujen yhdisteiden taustapitoisuuksien selvittämiseksi. Pitoisuusmäärittämiä varten eläimistä irrotettiin koko pehmytkudos, josta tehtiin n. 30–40 yksilön kokoomanäyte. Häkittävät yksilöt kuljetettiin kylmälaukuissa tutkimusalue Arandalle, jossa niitä pidettiin näytepaikalta kerätyssä vedessä kylmähuoneessa aina häkkien ankkuroimiseen saakka. Tänä aikana vettä ilmastettiin akvaariopumpuilla. Kahden kuukauden häkitysjakson päätyttyä kohdealueilla Tvärminnestä sukellettiin uudelleen näytesimpukat vertailua varten.

Häkityksen toteutus on kuvattu liitteessä 1.2 ja kemialliset analyysimentelmät liitteessä 3. Sinisimpukoista tehtiin myös biomarkkerianalyyskejä, joiden tulokset on kuvattu kappaleessa 3.4.

Silikonista valmistetut passiivikeräimet käsiteltiin liitteen 1 kuvailemalla tavalla. Kuljetuksen ajaksi keräimet pakattiin yksittäin lasipurkkeihin ja näytepaikalla ne ripustettiin simpukkahäkkeihin nippusiteillä (kuva 8). Keräimiä altistettiin viidellä näytepaikalla yhdessä sinisimpukoiden kanssa. Altistusjakson päätyttyä keräimistä poistettiin helposti irti lähtevä lika ja ne säilytettiin pakastimessa yksittäin lasipurkeissaan analysointiin asti.



**Kuva 9.** Sinisimpukoiden ja passiivikeräinten altistuspaikat. Taustakartta HELCOM ja SYKE.

**Fig. 9.** The deployment sites of mussels and passive samplers. Background map by HELCOM and SYKE.

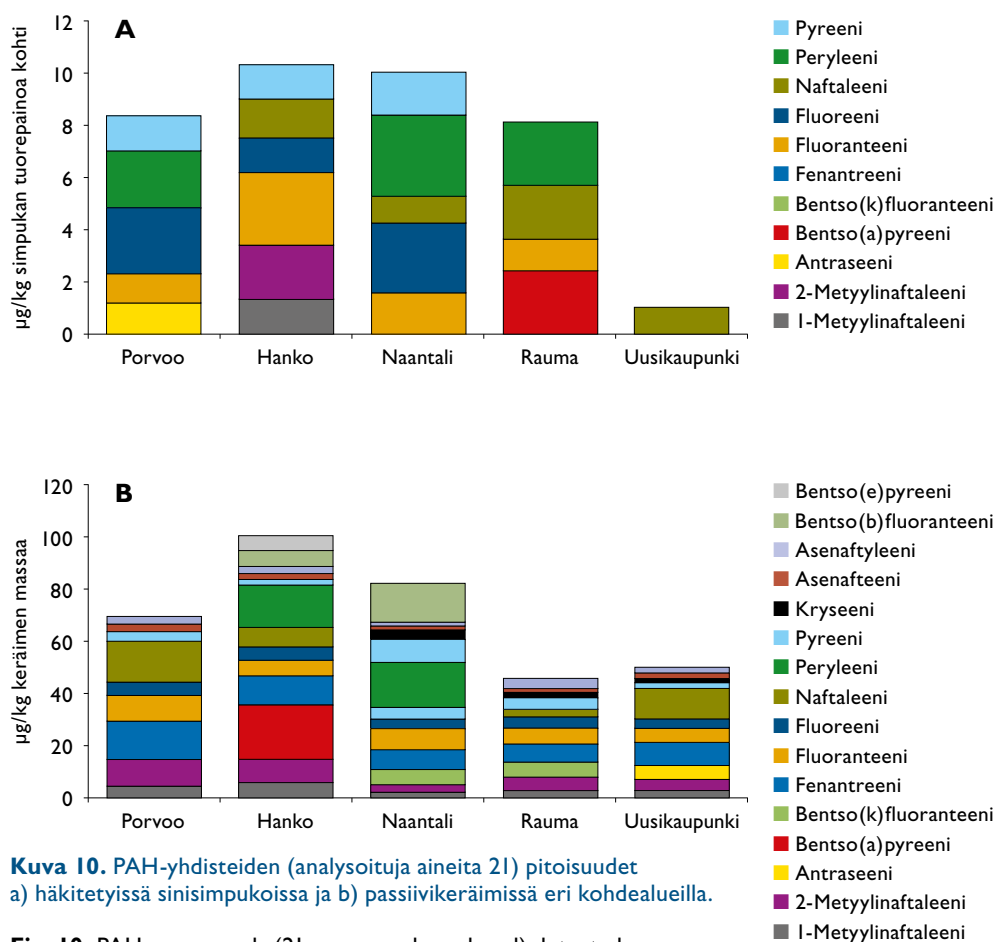
### 3.3.1 PAH-yhdisteet

PAH-yhdisteitä tutkittaessa keräimistä ja sinisimpukoista löydettiin 1-metyyli-naftaleenia, 2-metyyli-naftaleenia, antraseenia, bentso(a)pyreeniä, bentso(k)fluoranteenia, fenantreenia, fluoranteenia, naftaleenia, peryleeniä ja pyreeniä (kuva 10). Kahta ensimmäistä yhdistettä havaittiin simpukoista ainoastaan Hangossa, kun taas BaP löydettiin ainoastaan Rauman näytteestä. Sinisimpukoista mitatut PAH-yhdisteiden summapitoisuudet olivat melko samansuuruisia Porvoossa, Hangossa, Naantalissa ja Raumalla (noin  $10 \mu\text{g}/\text{kg tp}$ ) jääden kuitenkin Uudenkaupungin edustalla huomattavasti alhaisemmiksi. Kontrollialueen simpukoista keväällä mitatut pitoisuudet jäivät alle määrittämissä ja elokuussa kontrollialueen simpukoiden pitoisuudet jäivät Uudenkaupungin tasolle (data ei kuvassa).

Passiivikeräimien avulla löydettiin simpukkanäytteistä havaittujen aineiden lisäksi kryseeniä, asenaftaeniä, asenaftyleeniä, bentso(b)fluoranteeniä, bentso(e)pyreeniä ja fluoreeniä. Mitatut PAH-pitoisuudet passiivikeräimissä olivat kertaluokkaa suuremmat verrattuna sinisimpukoihin, mikä ei ole lainkaan tavatonta ja voi kirjallisuuden mukaan johtua yhdisteiden metaboloitumisesta simpukassa (Smedes ym. 2007).

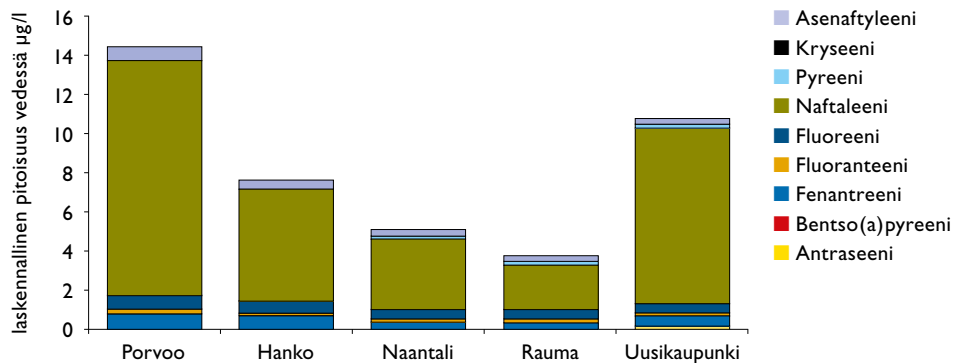
Passiivikeräimistä määritettyjen PAH-yhdisteiden summapitoisuudet olivat suurimpia Hangossa, Naantalissa ja Porvoossa, samoin kuin simpukoissakin. Sen sijaan Uudestakaupungista ja Raumalta havaitut pitoisuudet olivat keskenään samalla tasolla, vaikka Uudenkaupungin simpukoista aineita havaittiin vähemmän kuin muualla. Metyyli-naftaleeneja, joita oli vain Hangon simpukoissa, löytyi keräimistä kaikilta paikoilta. Keräimistä BaP havaittiin ainoastaan Hangosta.

Keräintuloksista (kuva 10b) laskettiin vastaavat liukoiset pitoisuudet vedessä kirjallisuudesta (Smedes ym. 2009) esitettyjen jakaantumiskertoimien avulla. Tutkimuksessa oletettiin, että PAH-yhdisteet olivat saavuttaneet tasapainon keräimen ja veden välillä. Passiivikeräimistä lasketut PAH-yhdisteiden liukoiset pitoisuudet vedessä altistuksen aikana olivat suurimmillaan Porvoossa ja Uudessakaupungissa (kuva 11). Laskettaessa yhdisteen pitoisuutta ympäröivässä vedessä keräimeen kerääntyneen määrän perusteella jakaantumiskerroin vaikuttaa pitoisuuteen. Naftaleenin pitoisuus oli selkeästi muita PAH-yhdisteitä suurempi, sillä kaksi rengasta sisältävänä PAH-yhdisteenä sen jakaantuminen silikonikeräimen ja veden välillä on tasaisempaa ja sillä on näin ollen pienempi jakaantumiskerroin.



**Kuva 10.** PAH-yhdisteiden (analysoituja aineita 21) pitoisuudet a) häkitettyissä sinisimpukoissa ja b) passiivikeräimissä eri kohdealueilla.

**Fig. 10.** PAH-compounds (21 compounds analyzed) detected a) in mussels and b) in passive samplers during the field deployment.



**Kuva 11.** Passiivikeräintulosten perusteella lasketut PAH-yhdisteiden pitoisuudet keräimiä ympäröivässä vedessä altistuksen aikana. Mukana ovat vain ne yhdeksän ainetta, joille kirjallisuudesta löytyi jakaantumiskerroin.

**Fig. 11.** Concentration of PAH-compounds in water during the deployment calculated based on the passive sampling results. Only compounds with partition coefficients found in the literature are included.

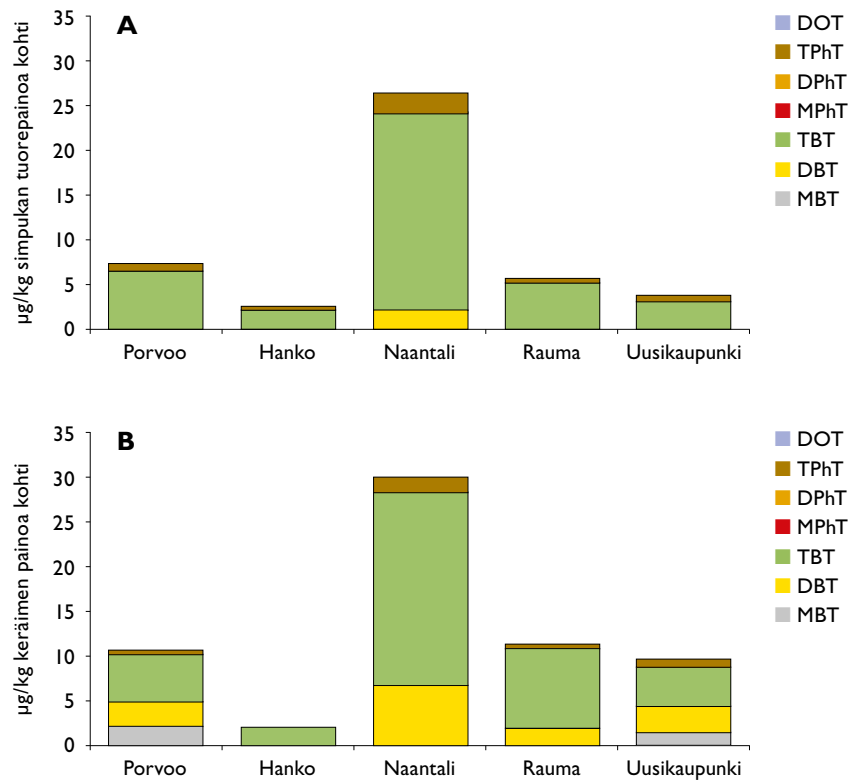
Useamman renkaan sisältävät PAH-yhdisteet ovat suuremmissa määrin silikonikeräimessä kuin vesifaasissa. PAH-yhdisteiden jakaantumiskertoimen logaritmi silikonikeräimen ja ympäröivän veden välillä vaihtelee tutkituilla yhdisteillä välillä  $\text{Log}K_{\text{keräin,vesi}} = 3,10\text{--}5,92$  l/kg (naftaleeni-BaP), mikä tarkoittaa useiden tuhansien eroja  $K_{\text{keräin,vesi}}$ -kertoimessa. Tällöin sama keräimeen kerääntynyt määrä naftaleenia ja BaP:ä tarkoittaa huomattavasti suurempaa naftaleenipitoisuutta ympäröivässä vedessä BaP:in verrattuna (kuva 11). Näin ollen Hangossa altistetuissa keräimissä havaittu suuri BaP-määrä 21 µg/kg on vedessä liukoisena pitoisuutena ainoastaan 0,02 ng/l.

### 3.3.2 Organotinayhdisteet

Organotinayhdisteiden pitoisuudet simpukoissa ja keräimissä vaihtelivat samaan tapaan siten, että Naantalissa havaittiin suurimmat pitoisuudet ja Hangossa pienimmät (kuva 12). Simpukoista havaitut pitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa keräimistä määritettyjen kanssa. Simpukoista havaittiin pääasiassa tributyyli- ja trifenyylitinaa, mutta Naantalissa myös dibutyyli- ja difenyylitinaa.

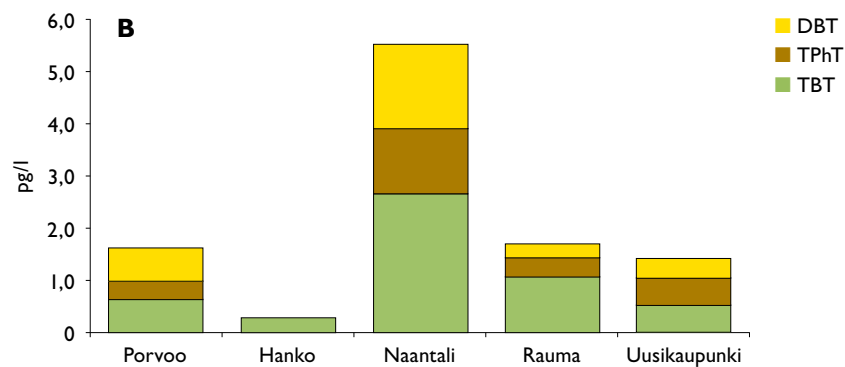
Keräimien avulla havaittiin kaikissa näytteissä Hankoa lukuunottamatta di- ja tributyyylitinaa sekä trifenyylitinaa. Porvoon ja Uudenkaupungin keräimistä havaittiin myös monobutyyylitinaa. Keräimien avulla voidaan määrittää vain yhdisteen liukoista osaa ja keräintulosten perusteella yhdisteiden pitoisuus vedessä (kuva 13) altistuksen aikana laskettiin käyttäen jakaantumiskeroimia. TBT:lle, TPhT:lle ja DBT:lle jakaantumiskertoimet määritettiin laboratoriossa (liite 5). Keräintuloksista lasketut liukoisen TBT pitoisuudet vedessä olivat jokaisella paikalla alle AA-EQS (0,2 ng/l). Suora vertailu normiin ei kuitenkaan ole mielekäästä, sillä AA-EQS on määritetty TBT:lle kokovesinäytteissä. Passiivikeräinmenetelmän määrittäminen keräimien avulla määritetyille TBT:n liukoiselle pitoisuudelle oli 0,21 pg/l, TPhT pitoisuudelle 0,17 pg/l ja DBT-pitoisuudelle 0,46 pg/l.





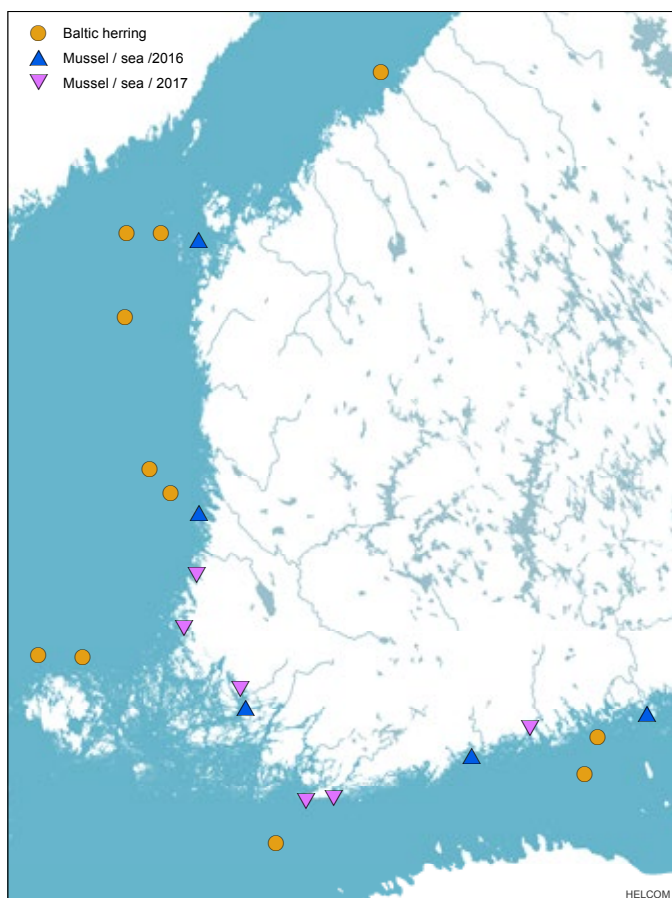
**Kuva 12.** Organotin yhdisteiden pitoisuudet a) häkityyissä sinisimpukoissa ja b) passiivikeräimissä eri kohdealueilla.

**Fig. 12.** Organotin compounds detected a) in mussels ( $\mu\text{g}/\text{kg ww.}$ ) and b) in passive samplers ( $\mu\text{g}/\text{kg sampler}$ ) during the field deployment.



**Kuva 13.** Passiivikeräintulosten perusteella laskettu TBT, TPhT ja DBT-pitoisuus keräimiä ympäröivässä vedessä altistuksen aikana.

**Fig. 13.** Concentration of TBT, TPhT and DBT in water during the deployment calculated based on the passive sampling results.



**Kuva 14.** Sinisimpukoiden ("mussel/sea") häkitys-paikat ja silakoiden ("Baltic herring") näytteenottoalueet. (Huom. Vuoden 2016 simpukkahäkitykset on tehty aiemmassa MerPAH-hankkeessa.)

**Fig. 14.** Caging sites of mussels and sampling areas of Baltic herring. (N.B. In 2016 the mussels were caged in the previous MerPAH project.)

### 3.4 Haitta-aineet ja biomarkkerit

**Kari K. Lehtonen, Anu Lastumäki, Tanja Kinnunen ja Harri Kankaanpää**

Biomarkkerit ovat eliöistä mitattavia molekyyli-, solu- ja yksilötason biologisia vaikutuksia, joita voidaan käyttää ympäristön saastumisen varhaisina varoitussignaaleina ennen vaikutusten näkymistä populaatio- ja ekosysteemitasolla. Haitta-aineiden biologisia vaikutuksia ilmentävien menetelmien käyttöä meriseurannoissa ja tilanarvioinneissa on viime vuosikymmeninä kehitetty Euroopan merialueilla (Davies ja Vethaak 2012), mukaan lukien Itämeri (Lehtonen ym. 2006; 2014). Vaikka menetelmiä on testattu paljon niin laboratorioissa kuin kenttäkokeissa, on niiden käyttöönotto Itämerellä toistaiseksi ollut vähäistä. Suomessa otettiin 2014 seurannassa käyttöön lysosomikalvon stabiilisuus -biomarkkeri (lysosomal membrane stability, LMS), jota on mitattu ahvenien (rannikko) ja silakoiden (avomeri) maksoista. Näytepaikat on esitetty kuvassa 14.



### 3.4.1 Sinisimpukat

Kohdealueille häkityistä sinisimpukoista mitattiin haitta-ainepitoisuuksien lisäksi seuraavat biomarkerit:

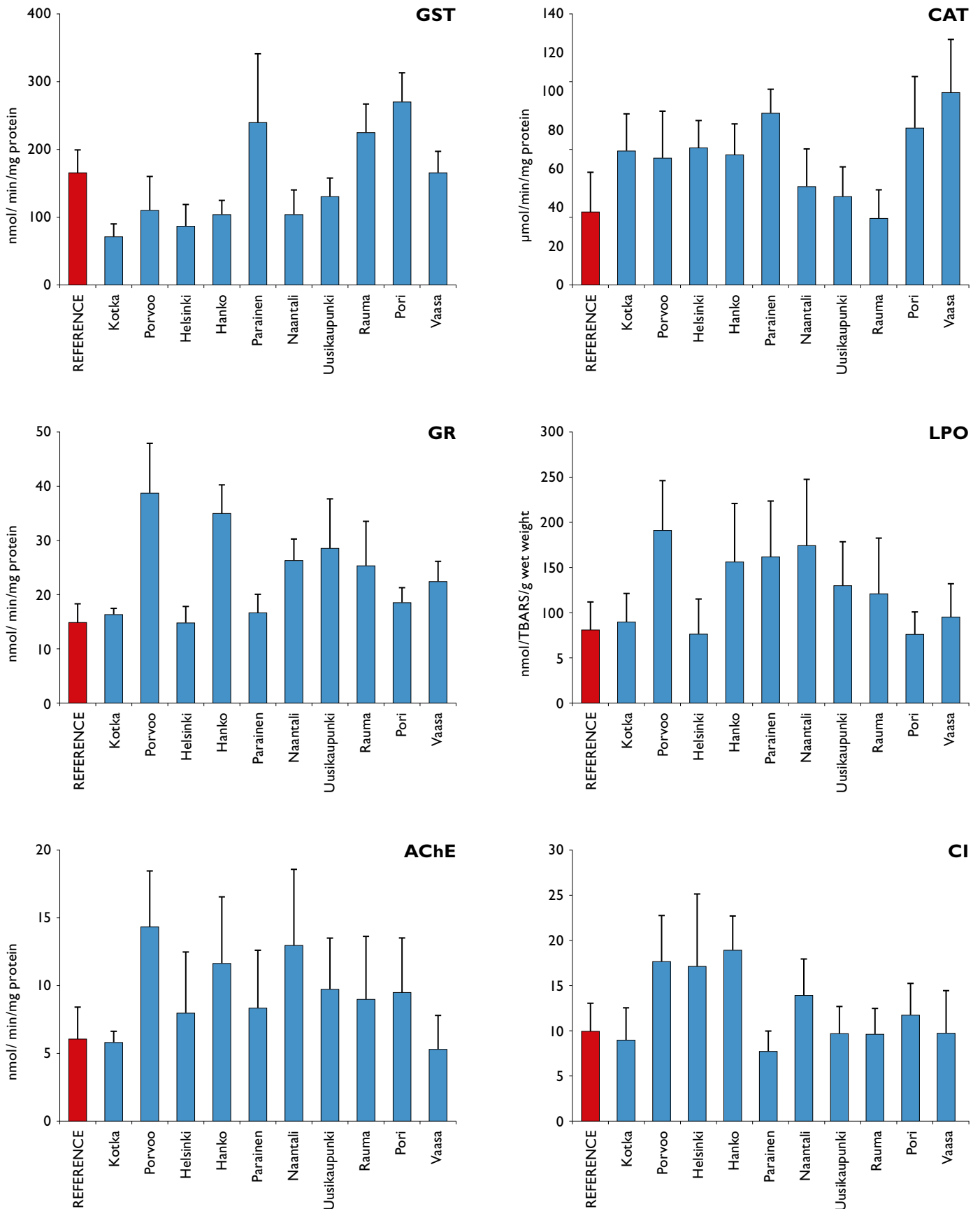
- asetyylikoliiniesteraasientsyymin aktiivisuus (AChE): neurotoksisuuden indikaattori
- katalaasientsyymin aktiivisuus (CAT): antioksidanttipuolustusjärjestelmän aktivoituminen
- glutationireduktaasientsyymin aktiivisuus (GR): antioksidanttipuolustusjärjestelmän aktivoituminen
- glutationi-S-transferaasientsyymin aktiivisuus (GST): vierasainemetabolian aktivoituminen; antioksidanttipuolustusjärjestelmän aktivoituminen
- lipidiperoksidaatio (LPO): solukalvojen vaurioituminen vapaiden happiradikaalien liiallisen määrän seurauksena (oksidatiivinen stressi)
- morfometrinen kuntoindeksi (CI): kuoren pituuden suhde pehmytosien kuivapainoon, ilmaisee ravitsemustilaa ja yleiskuntoa.

Kuva 15 esittää sekä vuoden 2016 MerPAH- että vuoden 2017 UuPri-hankkeissa sinisimpukoista mitatut biomarkeritulokset. Niissä havaitaan huomattavaa vaihtelua eri kohdealueiden välillä. (Huom! Kaikista tuloksista koottu käsikirjoitus (Lehtonen ym.) on arvioitavana (4/2019) "Frontiers in Marine Sciences" -sarjassa ja tulosten yksityiskohtaisempi tulkinta esitetään siinä. Alla olevassa tekstiosuudessa keskitytään ainoastaan UuPri-hankkeesta saatuihin tuloksiin). Tässä yhteydessä on syytä korostaa, että näissä parametreissa esiintyy usein luonnollisista syistä johtuvaa huomattavaa vuodenaikaisvaihtelua. Arvoja tulkittaessa ja vertailtaessa onkin tärkeää, että ne edustavat suurin piirtein samaa ajankohtaa vuodesta. Tässä tapauksessa kaikki mitatut biomarkeritulokset edustavat loppukesän 2016 ja 2017 tilannetta.

AChE:n aktiivisuus eri asemilla noudattaa lähes täysin kuntoindeksissä havaittavaa asemakohtaista vaihtelua. Vaikka AChE-aktiivisuutta käytetään perinteisesti neurotoksisuuden ilmentäjänä, reagoi se myös moniin muihin stressitekijöihin ja sitä voidaan siten myös käyttää karkeana yleisen terveydentilan indikaattorina. Tässä yhteydessä korkean kuntoindeksin indikoima hyvä ravitsemustilanne näyttäisi näin ollen korreloivan yleisen terveydentilan kanssa.

Kuntoindeksi vaihtelee suuresti eri asemilla. Koska tutkimusalueista yhtäkään ei kemiallisen tilan perusteella voitane kuvata erittäin saastuneeksi, on merkittävin syy eroihin ravinto, jota vaikuttaisi Suomenlahden ja Saaristomeren alueilla (Porvoo, Hanko ja myös Naantali) olemaan vedessä selvästi Selkämerta (Uusikaupunki, Rauma) enemmän. Koska sinisimpukat merialueellamme elävät aivan alhaisen suolapitoisuuden sietokykynsä rajoilla, on myös mahdollista että pienet suolaisuuserot paikkojen välillä vaikuttavat tuloksiin. Verrattaessa Porvoon AChE- ja kuntoindeksi-arvoja suolapitoisuudeltaan samoihin Uuteenkaupunkiin ja Raumaan on kuitenkin selvää, että suolapitoisuus ei voi selittää havaittuja eroja.

Vierasainehajotuksen toisen vaiheen (konjugaatio) entsyymi GST on simpukoissa merkitsevästi korkeammalla tasolla Rauman edustalla verrattuna muihin alueisiin, ilmentäen vedessä ja/tai simpukoiden suodattamassa partikkeliaineksessa olevien orgaanisten haitta-aineiden suurempaa biosaatavuutta.



**Kuva 15.** Biomarkkerivasteet rannikkoalueella häkitetyissä sinisimpukoissa. AChE: asettylikoliinieraasi, CAT: katalaasi, GR: glutationireduktaasi, GST: glutationi-S-transferaasi, LPO: lipidiperoksidaatio, CI: kuntoindeksi. REF Toukokuu/elokuu: mittausarvot alkuperäisellä keräyspaikalla ennen ja jälkeen häkitysjakson. Keskiarvo + keskihajonta.

**Fig. 15.** Biomarker responses measured in mussels caged in coastal areas. AChE: acetylcholinesterase, CAT: catalase, GR: glutathione reductase, GST: glutathione S-transferase, LPO: lipid peroxidation, CI: condition index. Mean + standard deviation.

Antioksidanttipuolustusjärjestelmän entsyymien (CAT ja GR) aktiivisuuksien tulkinnassa on aina otettava huomioon niiden väliset toiminnalliset yhteydet ja yhteydet muihin parametreihin. Matalissa tai keskisuurissa kemikaalialtistuksissa nämä entsyymit yleensä aktivoituvat neutraloimaan kemikaalien metaboliassa syntyviä happiradikaaleja, mutta suurissa altistuspitoisuuksissa systeemi usein pettää ja aktiivisuudet putoavat solujen siirtyessä muihin suojamekanismeihin. Esimerkkinä jälkimmäisestä voidaan pitää tilannetta Rauman edustalla, jossa mitattiin häkittyistä simpukoista alhaisin CAT-aktiivisuus. Yhdessä jo mainitun korkean GST-aktiivisuuden ja lievästi alentuneen AChE-aktiivisuuden (neurosynaptinen inhibiitio) ja kuntoindeksin kanssa alhainen CAT-aktiivisuus voi merkitä antioksidanttipuolustusjärjestelmän pettämistä. Sen sijaan kontrollipisteessä (Tvärminne) mitattu alhaisin CAT-aktiivisuus on tulkittavissa alhaiseksi stressitasoksi verrattuna etenkin Porvooseen ja Hankoon. Edellämainituilla asemilla havaittu kohonnut GR-aktiivisuus tukee tulkintaa keskisuuren altistuksen aiheuttamasta oksidatiivisesta kuormituksesta, jota solut yrittävät näiden entsyymien avulla neutraloida. Altistuksesta huolimatta simpukoiden yleinen terveydentila Porvoossa ja Hangossa näyttäisi edelleen olevan hyvä (korkea AChE ja CI), vaikka myös happiradikaalien aiheuttamat vauriot (kohonnut LPO) ovat lisääntyneet. Membraanivaurioita kuvaava LPO ilmentää antioksidanttipuolustuksen pettämistä, jolloin vapaat happiradikaalit hapettavat solukalvoja. Koska happiradikaalien muodostuminen soluissa on suoraan yhteydessä aineenvaihdunnan määrään (mukaan lukien vierasainehajotus), on myös ravinnon määrällä vaikutusta happiradikaalien kertymiseen. Edellä mainittu parempi ravitsemustilanne Porvoossa, Hangossa ja Naantalissa heijastuu näin ollen myös LPO-indikaattorissa suurempina arvoina näillä alueilla verrattuna Selkämeren asemiin. Kaiken kaikkiaan on kuitenkin todettava, että LPO-arvot ovat keskimäärin korkeammalla tasolla verrattuna aikaisempiin tutkimuksiin Itämeren pohjoisosissa (Turja ym. 2015).

Biomarkkerituloksia tarkasteltiin yhdessä sinisimpukoiden kudoksista ja passiivikeräimistä mitattujen PAH- ja organotinayhdisteiden pitoisuuksien kanssa (Kappale 3.3) etsien mahdollisia yhteyksiä näiden välillä. Ylivoimaisesti suurimmat organotinapitoisuudet mitattiin Naantaliin häkittyistä sinisimpukoista ja passiivikeräimistä, joissa suurimmat pitoisuuserot puhtaimman alueen (Hanko) välillä olivat n. 4–8-kertaiset. Näiden kahden ääripään välillä ei kuitenkaan havaittu biomarkkereissa merkittäviä tasoeroja, lukuun ottamatta alhaisempaa kuntoindeksiä Naantalissa häkittyissä simpukoissa.

PAH-yhdisteiden suhteen kudospitoisuudet eivät vaihdelleet alueiden kesken merkittävästi Uudenkaupungin ja kontrollialueen edustaessa kuitenkin selvästi puhtainta aluetta. Hangon kevätnäyte sisälsi anomaalisen suuria määriä 1- ja 2-metyylinaftaleeneja ja niitä oli mitattavissa merkittävässä määrin alueelle häkittyistä simpukoista edelleen elokuussa. Muilla alueilla näitä yhdisteitä ei havaittu. Metyylinaftaleenit ovat usein öljyjen merkittäviä komponentteja. Ainoastaan Rauman simpukoista mitattiin indikaattoriaine BaP:ä, joka on PAH-yhdisteistä toksisimpia. Onkin varsin mahdollista, että merkittävästi kohonnut GST-entsyymiaktiivisuus on yhteydessä tähän. Raumalla todettiin myös veden huomattavasti kohonnutta turbiditeettia, joka johtui alueella tutkimusjakson aikana käynnissä olleista ruoppaustöistä. Pohjasta veden suspendoitunut partikkelimateriaali ja tässä tutkimuksessa mittamatta jääneet vedessä olleet haitta-aineet saattavat hyvinkin olla alueelle häkittyjen simpukoiden biomarkkerivasteiden takana.

Verrattuna Suomenlahdella, Saaristomerellä ja Pohjanlahdella aiemmin tehtyjen sinisimpukkahäkitysten tuloksiin voidaan todeta, että useiden biomarkkerien tasot nyt tutkitulla viidellä alueella ovat merkittävästi korkeampia kuin keskimäärin mitatut (Turja ym. 2013; 2014; 2015; Lehtonen ym. 2016). Tämä ei sinänsä ole yllättävää, koska kohdealueet valittiin nimenomaan edustamaan rannikkoalueita, jotka ovat suurimman ihmisperäisen kuormituksen alaisena Suomessa (ns. "worst case"). Jo yksinomaan erot alueiden välillä osoittavat, että olosuhteet eivät ole eri alueille sijoitetuille eliöille samanlaiset, vaan stressivasteita voidaan biomarkkerien avulla mitata. Koska kyseessä kuitenkin ovat huomattavan monimutkaiset ja toisiinsa liittyvät fysiologiset prosessit, voi vaikutusten tulkinta olla haastavaa ja vaatii asiantuntemusta. On myös ymmärrettävää, että sinisimpukkaa käytetään häkittäessä eräänlaisena biosensorina, joka edustaa koko eliökuntaa; paikallisen eliöstön todellinen herkkyys ja vasteet ympäristön saastumiselle on hyvin lajikohtaista.

### 3.4.2 Silakat

Silakoita on troolattu vuosittain vuodesta 2014 alkaen Suomenlahdella, Eteläisellä Selkämerellä, läntisellä Suomenlahdella ja keskisellä Suomenlahdella. LMS-biomarkkerimittaukset on tehty vuosina 2014 ja 2015 Arandalla troolatuista silakoista. Tässä tarkastellaan näiden vuosien LMS-tuloksia suhteessa samoista kalayksilöistä tehtyihin haitta-ainemittauksiin.

Mitatut yhdisteryhmät ovat summa-PCB (ICES 7), tasomaiset CB-yhdisteet (CB 77, 81, 126 ja 169), summa-PCDD/F, summa-BDE, summa-maksamyryt, summa-PFAS, DDT metaboliitteineen ja Hg. Analyysit tehtiin merenhoidon seurannassa (MHS) sovitulla rotaatiomallilla siten, että mitattavat parametrit, poislukien maksamyryt, PFAS ja Hg vuorottelevat ja joka toinen vuosi mitataan sama valikoima haitta-aineita.

Kuvassa 16 on esitetty mitattujen orgaanisten yhdisteiden ryhmitellyt kokonaispitoisuudet, elohopean pitoisuus sekä LMS-vasteet. Koska kyseessä on lyhyt ajanjakso, yhdisteiden, elohopean ja LMS:n ajallista suuntausta ei tarkasteltu. Tilastollista merkitsevyyttä eri parametrien välillä ei aineiston pienen koon ja parametrien vaihtelevuuden takia ole tarkasteltu.

### 3.4.3 Maksatoksiinit

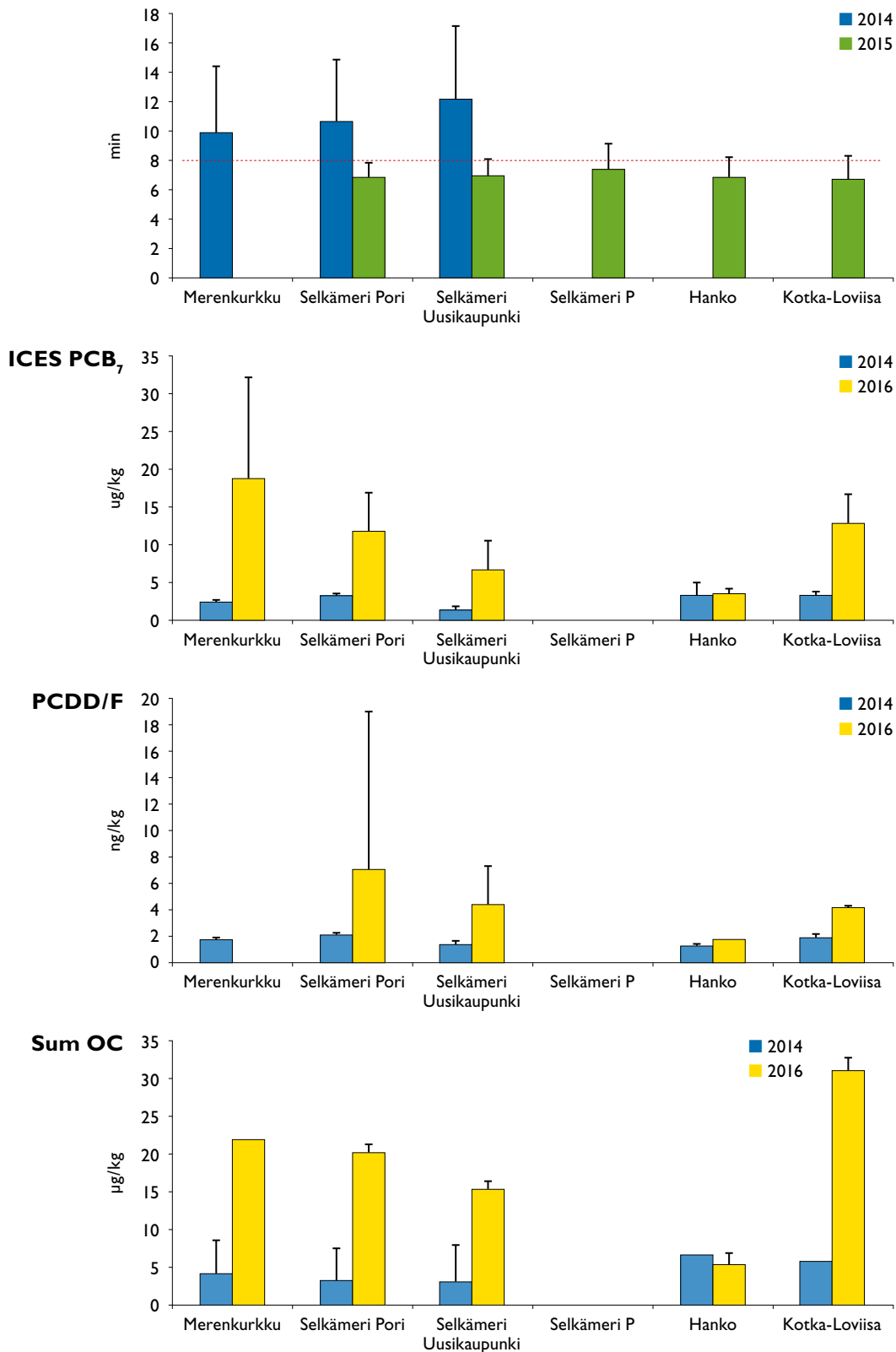
Aineisto elintarvikekoon silakoista ja MHS:n piiriin kuuluvista haitta-aineista kattaa vasta vuodet 2014–2017. Vuoden 2017 osalta kaikki aineisto ei ollut vielä saatavilla tämän raportin valmistuessa. MHS:n toimintamalliin kuuluu haitallisten aineiden rotaatio, eli analysoitavien parametrien vaihtelu perättäisten vuosien välillä. Näistä tekijöistä johtuen ajallisia trendejä haitallisten aineiden pitoisuuksissa voitaneen tarkastella vasta n. 5–10 vuoden kuluttua.

Toinen merkittävä seikka ajallista vaihtelua koskien on silakoissa ajoittain havaittu muutamia haitta-aineita koskeva huomattavan suuri pitoisuusjakauma yhden alueen vuosittaisessa näyte-erässä. Kyseessä on siis kalayksilöiden välinen heterogeenisyys haitta-ainekuormassa. Tämä voi selittyä osittain kalojen välisellä massaerolla, rasvaprosenttien välisellä erolla tai yksinkertaisesti sillä, että osa silakoista saa ravinnossaan suuremman annoksen haitta-aineita. Myös aineenvaihdunnan erot vaikuttanevat asiaan. Maksatoksiinien kohdalla tulee muistaa, että ne ovat luontaisissa prosesseissa syntyviä molekyylejä, joita useat eliöt, kuten silakka, voivat hajottaa ja poistaa elimistöstään.

Silakan tapauksessa havaittu maksatoksiinisi signaali on todennäköisimmin peräisin lähes täysin nodulariini-R -toksiinista, jota on ollut Itämeren syanobakteeriyhteisöissä *Nodularia spumigena* -syanobakteerin massaesiintymien takia. Maksatoksiinien pitoisuus silakoiden lihasnäytteissä on ollut jatkuvasti alhaisella tasolla. Sen sijaan maksanäytteissä maksatoksiinien kokonaispitoisuus on suuri (vaihteluväli  $49 \pm 1,2$ – $330 \pm 81$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  kp). Kalojen välinen pitoisuushajonta on näytteissä ajoittain hyvin suurta. Maksatoksiinien pitoisuustaso silakoissa on samaa luokkaa kuin kampelan maksoissa, sinisimpukoissa ja itämerensimpukoissa (*Macoma balthica*) 1990- ja 2000-luvun tutkimuksissa. Silakan maksan tuloksia voi suhteuttaa WHO:n asettamaan suurimpaan päivittäiseen maksatoksiiniannokseen (tolerable daily intake; TDI), joka on 40 ng maksatoksiinia (mikrokystiini-LR) elopainokiloa kohden vuorokaudessa. Esimerkiksi 70 kg:n painoiselle ihmiselle tämä tarkoittaa 2,8  $\mu\text{g}$  toksiinia vuorokaudessa. Näin TDI ylittyisi 8–57 gramman annoksella silakan maksaa. Silakan, ja etenkin sen maksan, käyttö suomalaisten ravintona on kuitenkin viime vuosikymmeninä vähentynyt varsin paljon. Ekologiselta kannalta olisi syytä tarkastella myös silakkaa saalistavien eliöiden saamaa maksatoksiiniannosta ja sen vaikutuksia. Maksatoksiinit on huomioitava myös käytettäessä silakkaa eläinten rehuna.

### 3.4.5 Haitta-aineet ja biologiset vaikutukset avomeren silakassa

Vuonna 2014 käynnistetyn LMS-biomarkkerin mittaus Suomen merialueen silakoissa ja ahvenissa on antanut mahdollisuuden seurata haitallisten aineiden pitoisuuksia ja biologisia vaikutuksia yhdennetyllä kemiallis-biologisella strategialla. Varmistettu ja LMS-mittaustuloksia oli tätä raporttia tehtäessä rekisteristä saatavilla ainoastaan silakoista vuosilta 2014 ja 2015. Haitta-aineiden pitoisuuksien seurannassa käytettävästä ajallisesta rotaatiosta johtuen ei kemiallisia näytteitä ollut saatavilla vuonna 2015, vaan ainoastaan vuosina 2014 ja 2016. LMS-näytesarjat 2014 ja 2015 eivät myöskään olleet näytteenotossa ilmenneiden vaikeuksien vuoksi täydellisiä. LMS-mittauksia tehtiin vuonna 2014 kolmella asemalla ja vuonna 2015 viidellä (kuva 16).



**Kuva 16.** Silakoista mitatut LMS-biomarkkerin ja organoklooriyhdisteiden (OC) tasot. Alhainen LMS-arvo (minuuteissa) tarkoittaa huonoa terveydentilaa ja punainen katkoviiva on EQS-arvo Itämeren silakalle. HUOM! LMS-arvot ovat vuosilta 2014 ja 2015, kemialliset mittaukset vuosilta 2014 ja 2016 eli eivät suoraan verrattavissa. Huomaa myös PCDD/F-yhdisteiden yksikkö. ICES PCB<sub>7</sub>; Kansainvälisen merentutkimusneuvoston (ICES) meriseurantaan suosittelemat PCB-kongeneerit.

**Fig. 16.** LMS and organochlorine compound (OC) levels in herring. A low LMS value means a poor condition of an individual, and the red hatched line is the EQS value for Baltic herring. NB! LMS values are from years 2014 and 2015 and thus not directly comparable with chemical measurements from herring collected in 2014 and 2016. Please note also the unit of PCDD/F compounds. ICES PCB<sub>7</sub>; PCB congeners recommended for marine monitoring by the International Council for the Exploration of the Sea (ICES).

Vain kahdelta asemalta tehtiin mittauksia molempina vuosina, joten aluekohtaista ajallista vertailua ei voitu tehdä kuin kahden pyyntialueen välillä. Tästä huolimatta seuraavassa esitetään havaintoja, joiden pidemmälle vietyä tulkintaa ei kuitenkaan suositella ennen uusien ajallisten ja paikallisten näytteiden saatavuutta.

Kaikkien vuonna 2014 tutkittujen asemien keskiarvot ylittivät LMS-biomarkkerin raja-arvon (8 minuuttia), kun taas kaikki vuoden 2015 arvot jäivät hieman sen alle osoittaen silakoiden huonoa kuntoa 2015 (kuva 19). Silakoista mitatun LMS-biomarkkerin jäädessä tämän arvon alle on kyseessä huonossa terveydentilassa oleva yksilö. Yksilöiden välinen vaihtelu oli vähäisempää 2015.

Silakoiden organoklooriyhdisteiden ja PFOS:n pitoisuudet olivat ympäristönlautunormia pienemmät ja suurempia vuonna 2016 kuin 2014 (kuva 16). Pitoisuudet ovat mahdollisesti olleet jo 2015 suurempia kuin 2014, joten tuolloin silakoissa mitatut alentuneet LMS-biomarkkeriarvot voivat olla yhteydessä kohonneisiin haitta-ainepitoisuuksiin. Vaikka ympäristönlautunormit eivät ylittyisi, seostoksisuus voi silti aiheuttaa haitallisia biologisia vaikutuksia eliöissä. LMS-arvojen ja pitoisuuksien välisestä yhteydestä saadaan tarkempaa tietoa, kun vuoden 2016 LMS-mittaustulokset valmistuvat.

### 3.5 Metallit merivedessä

**Emmi Vähä, Katri Siimes, Anssi Teppo, Janne Suomela**

Kadmiumin, nikkelin ja lyijyn ympäristönlautunormit rannikkovesissä on määritetty näiden metallien liukoisten pitoisuuksien vuosikeskiarvoille (AA-EQS). Nikkelin ja lyijyn AA-EQS -arvot rannikkovesillä tiukentuivat vuonna 2015 samalla kun sisävesillä näiden metallien ympäristönlautunormit muuttuivat tarkoittamaan biosaataavaa pitoisuutta. Taustapitoisuudet huomioiden rannikkovesien vuosikeskiarvot muuttuivat seuraavasti:

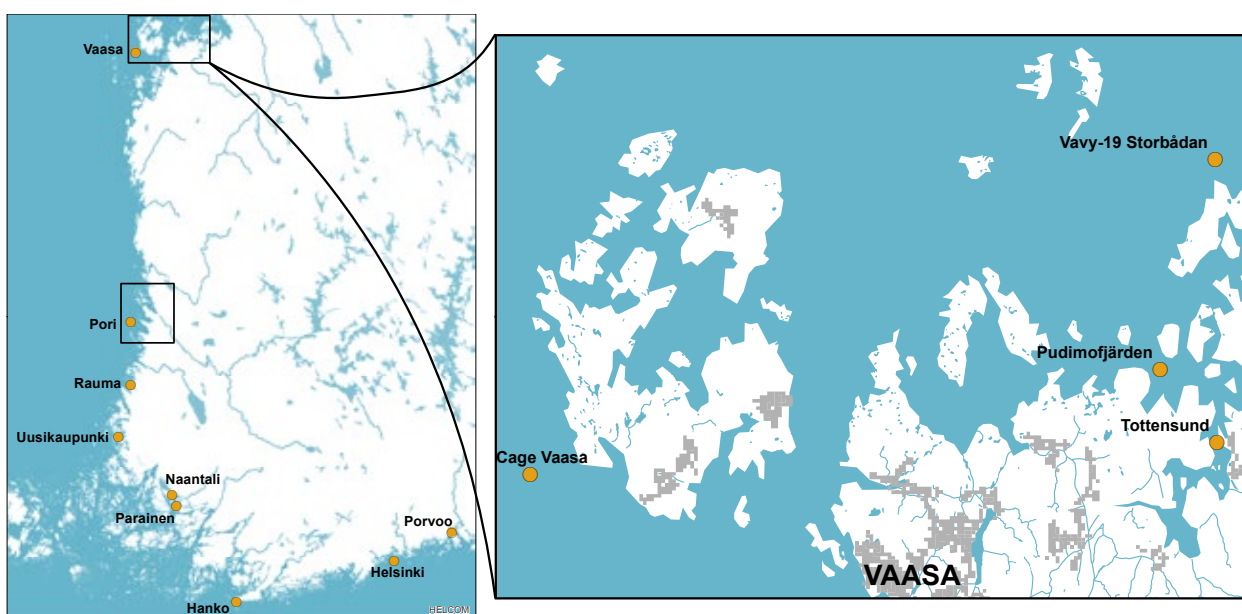
- Nikkelin AA-EQS:n muutos: 21  $\mu\text{g}/\text{l}$   $\rightsquigarrow$  9,6  $\mu\text{g}/\text{l}$  (sis. tausta 1,0  $\mu\text{g}/\text{l}$ )
- Lyijyn AA-EQS:n muutos 7,23  $\mu\text{g}/\text{l}$   $\rightsquigarrow$  1,33  $\mu\text{g}/\text{l}$  (sis. tausta 0,03  $\mu\text{g}/\text{l}$ )
- Kadmiumin AA-EQS rannikkovesissä on edelleen 0,22  $\mu\text{g}/\text{l}$  (sis. tausta 0,02  $\mu\text{g}/\text{l}$ )

Liukoiset pitoisuudet tarkoittavat pitoisuutta suodatetuissa vesinäytteissä. Jokivesissä liukoisen pitoisuuden osuus on ollut 95 % kadmiumin (Cd), 90 % nikkelin (Ni) ja 55 % lyijyn (Pb) kokonaispitoisuudesta (Karjalainen ym. 2014). Rannikkovesissä kiintoaineksen määrä on yleensä pienempi kuin jokivesissä, joten liukoisen pitoisuuden osuudet ovat todennäköisesti vielä näitäkin suuremmat. Kyrönjoen edustan kahdella näytepisteellä testattiin vuosina 2013 ja 2014 suodatuksen vaikutusta tuloksiin. Mittausten mukaan kadmiumista oli toukokuussa liukoisena vain 78 %, mutta marraskuussa 100 % (ympäristöhallinnon pintaveden vedenlaaturekisteri). Lyijy oli kokonaan liukoisena huhtikuun näytteessä. Suodatuksen vaikutus tuloksiin on siis yleensä vähäinen merivesinäytteissä, ja se jätetään yleensä tekemättä, sillä se nostaa hintaa.

Tietoa rannikkovesien metallipitoisuuksista kerätään velvoitetarkkailuilla kuormitusalueiden lähistöllä ja lisäksi happamien sulfaattimaiden rannikkoalueiden



metallipitoisuuksia on selvitetty muutamina vuosina yksittäisissä hankkeissa. Mitäustuloksia meriveden metallipitoisuuksista on kuitenkin vähän. Tässä hankkeessa metallipitoisuuksia kartoitettiin eräiden suurimpien rannikkokaupunkien edustoilla ja kahdella mahdollisesti kuormittuneella alueella muuta seurantaä täydentäen (kuva 17): Kyrönjoen edustalla, jossa happamien sulfaattimaiden jokikuormituksen on todettu heikentäneen veden kemiallista laatua, sekä Kokemäenjoen edustalla, jossa päästöönnettömuus nosti nikkelin pitoisuuksia kesällä 2014.



**Kuva 17.** Metallien näytteenottoaikat Itämerellä ja Kyrönjoen edustalla. Taustakartta HELCOM ja SYKE.

**Fig.17.** The metal sampling sites in the Baltic Sea and in the Kvarken Archipelago. Background map by HELCOM and SYKE.

### 3.5.1 Rannikkokaupunkien edustojen metallit

Metallimäärittäjä varten otettiin suodattamattomia merivesinäytteitä Arandalta vuosina 2016 ja 2017 Porvoon, Helsingin, Hangon, Naantalin, Paraisten, Uudenkaupungin, Rauman, Porin ja Vaasan edustalta (Taulukko 2). Analyysit tehtiin SYKE:n laboratoriossa (ks. liite 3.3).

Mitattujen metallien pitoisuudet merivedessä eivät ylittäneet ympäristölaatu-normeja yhdelläkään mittaustaikalla, vaan riskisuhteet (mitattu arvo/EQS) olivat suurimmillaankin vain kolmasosan ympäristölaatu-normista. Kaikkien metallien suurimmat pitoisuudet mitattiin Rauman edustalta. Kadmiumin pitoisuus ylitti määrittäjärajan (0,02 µg/l) vain Rauman näytteissä kesällä 2017, jolloin myös määrittäjästen mittausepävarmuus oli suuri. Rauman edustalla nikkelpitoisuudet olivat 2,1 µg/l, mutta muualla selkeästi alle 2 µg/l.

**Taulukko 2:** Metallipitoisuudet vuosina 2016 ja 2017 otetuissa suodattamattomissa merivesinäytteissä 1 ja 10 m syvyyksissä sekä riskisuhde (RI eli mitatun arvon suhde EQS-arvoon). Arvot, joiden edessä on merkki "<" kuvaavat alle määrittäjärajan jääviä mittaustuloksia.

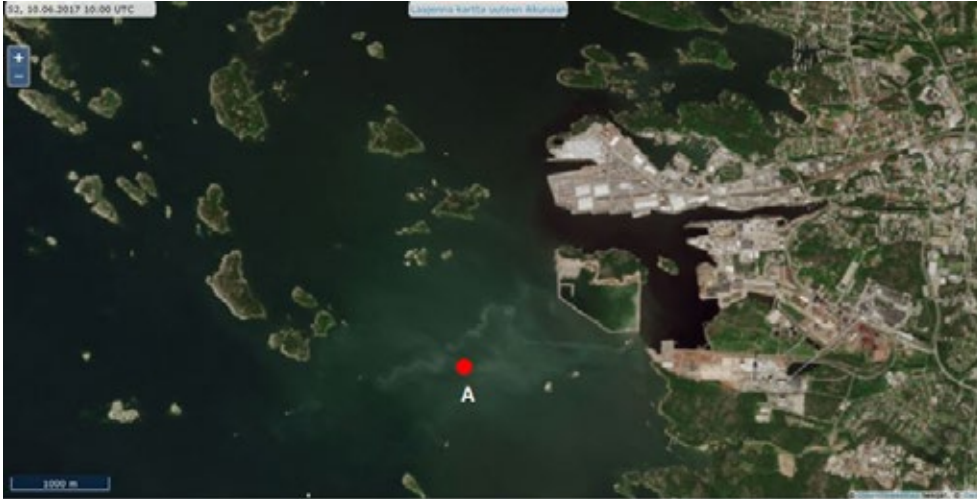
**Table 2:** Lead, cadmium and nickel concentrations ( $\mu\text{g/l}$ ) and risk index (measured concentration/EQS) in unfiltered sea water samples in 2016 and 2017. Samples were taken at depths of 1 and 10 meters from each location. Values marked with "<" indicate results below the quantification limit. Sampling areas (paikka), dates (näytepäivä), depths (näytesyvyys), concentrations and risk index (RI calculated as measured concentration per EQS-value) of each metal are given in the table.

Paikka	Päivä	Syvyys (m)	Pb ( $\mu\text{g/l}$ )	RI Pb	Cd ( $\mu\text{g/l}$ )	RI Cd	Ni ( $\mu\text{g/l}$ )	RI Ni
Helsinki	28.5.2016	1	0,05	0,04	<0,02	<0,1	0,75	0,09
		10	0,03	0,02	<0,02	<0,1	0,79	0,09
Parainen	3.6.2016	1	0,09	0,07	<0,02	<0,1	1,2	0,14
		10	0,04	0,03	<0,02	<0,1	0,85	0,10
Pori	2.6.2016	1	0,03	0,02	<0,02	<0,1	1,1	0,13
		10	0,03	0,02	<0,02	<0,1	0,98	0,11
Vaasa	1.6.2016	1	0,02	0,02	<0,02	<0,1	1,2	0,14
		10	0,03	0,02	<0,02	<0,1	1,2	0,14
Hanko	30.5.2017	1	<0,02	<0,015	<0,02	<0,1	0,75	0,09
		10	<0,02	<0,015	<0,02	<0,1	0,76	0,09
Naantali	31.5.2017	1	0,16	0,12	<0,02	<0,1	1,3	0,15
		10	0,24	0,18	<0,02	<0,1	1,4	0,16
Porvoo	27.5.2017	1	0,04	0,03	<0,02	<0,1	0,88	0,10
		10	0,04	0,03	<0,02	<0,1	0,85	0,10
Rauma	1.6.2017	1*	0,31	0,24	0,02*	0,1*	1,75	0,21
		10	0,42	0,32	0,02	0,1	2,1	0,24
Uusikaupunki	1.6.2017	1	0,09	0,07	<0,02	<0,1	1,2	0,14
		10	0,08	0,06	<0,02	<0,1	1,2	0,14
Kotka	16.8.2016	1	0,08	0,06	<0,02	<0,09	0,66	0,07
		10	0,07	0,05	<0,02	<0,09	0,70	0,07

\*) Raumalta otettiin rinnakkaiset vesinäytteet 1 m syvyydestä. Rinnakkaisten väliset erot olivat pieniä (Ni ja Pb 6 %, muilla metalleilla 0–11 %), kadmiumia havaittiin vain toisesta rinnakkaisnäytteestä.

\*) In Rauma, replicate samples were taken from the depth of 1 m. Differences between the replicates were low (with Ni and Pb 6 %, with other metals 0–11 %). Cd was detected only in one replicate.

On huomattava, että kesän 2017 näytteenottoaikaan Raumalla olivat käynnissä satama-alueen ruoppaukset, joiden aiheuttama pohjan pölyäminen näkyi selkeästi myös satelliittikuvissa (kuva 18). Ruoppaukset lienevät pääsyy myös alueelta mitattuihin, muita paikkoja suurempiin metallipitoisuuksiin. Analyysit tehtiin suodattamattomista näytteistä ja liukoiset pitoisuudet olisivat todennäköisesti olleet huomattavasti pienempiä.



**Kuva 18:** Satelliittikuva Rauman sataman edustalta 10.6.2017. Metallinäytteen ottopaikka (punainen piste) sijaitsi aivan sataman tuntumassa.

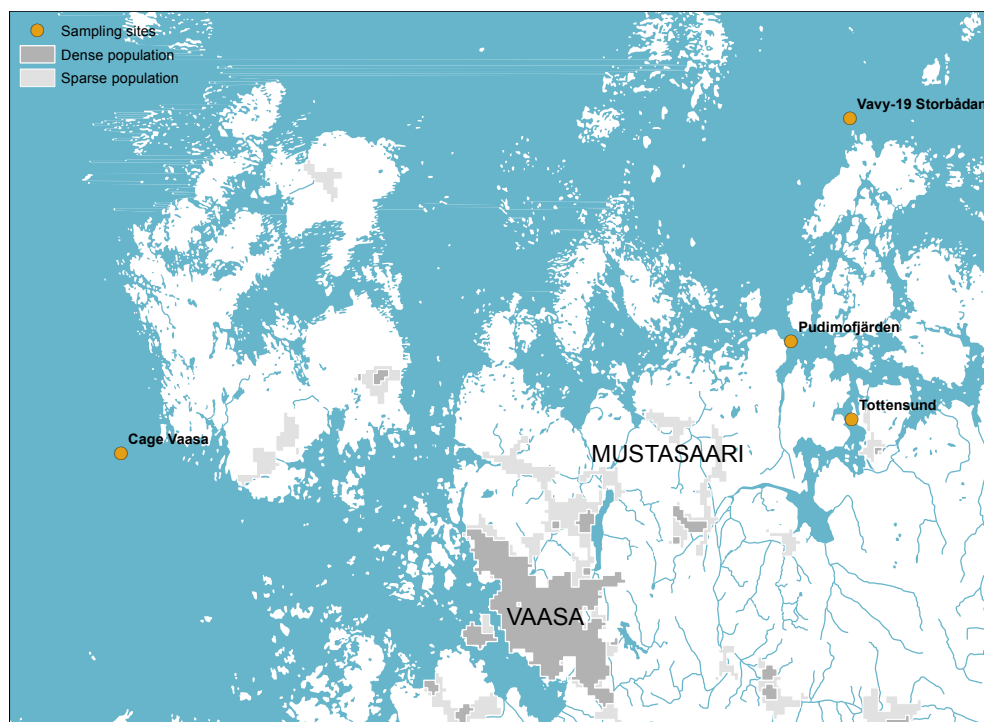
**Fig. 18:** Satellite image from Rauma on 10.6.2017. The metal samples were taken in the immediate proximity of the harbour (marked with a red dot). Copyrights: ESA Copernicus Sentinel Data, image processing SYKE.

### 3.5.2 Kyrönjoen edustan metallit

Happamiin sulfaattimaihin kuuluvien alueiden jokien mereen tuomat metallikuormat vaihtelevat ja saattavat ajoittain olla suuria. Tietoa metallien pitoisuuksista jokisuistoissa ja alueiden rannikkovesissä on hyvin vähän. Vuosina 2009–2015 tietoa kerättiin Maa- ja metsätalouden kuormituksen seuranta -hankkeessa (MaaMet) (Karjalainen ym. 2014).

UuPri-hankkeessa selvitettiin metallipitoisuuksien vuodenaikaisvaihtelua Kyrönjoen edustalla kolmena ajankohtana vuonna 2017. Vuoden 2017 näytteenotot yhdistettiin muuhun näytteenottoon, eikä erillisiä matkoja metallinäytteiden ottamiseksi tehty. Näytteet otettiin vain 1 m syvyydestä. Suodattamattomien vesinäytteiden metallipitoisuudet (8 metallia) analysoitiin SYKE:n laboratoriossa (menetelmä liitteessä 3.3).

Näytteenottopaikat ovat kuvassa 19. Näytepisteistä Tottesund ja Pudimofjärden ovat Kyrönjoen edustan vesimuodostumassa (FI3\_Ms\_011), ja Vavy-19 Storbådan siitä ulospäin seuraavassa Merenkurkun ulkosaariston Östra Gloppet-vesimuodostumassa (FI3\_Mu\_050). Edellisessä vesien luokittelussa Kyrönjoen edustan vesimuodostuma luokiteltiin asiantuntija-arviona kemialliselta tilaltaan hyvää huonommaksi suistosedimentin suuriin metallipitoisuuksiin ja todettuihin toksisuusvaikutuksiin (valobakteeri- ja surviaissääskitestit) perustuen. Mitattu nikkelin liukoinen pitoisuus vedessä ei ollut ylittänyt edellisessä luokittelussa käytettävää laatu normia. Östra Gloppet oli luokiteltu hyvään kemialliseen tilaan asiantuntija-arviona ilman mittaustietoja.



**Kuva 19.** Metallien näytteenottoaikat (sampling sites) Merenkurkussa (Tottesund, Pudimofjärden ja Vavy-19 Storbådan) 2017 ja Vaasan edustalla (Cage\_Vaasa; Aranda 2016). Kartassa tiheet (dense) taajama-alueet tumman harmaalla ja muut taajama-alueet (sparse) vaalean harmaalla. Taustakartta HELCOM ja SYKE

**Fig.19.** The metal sampling sites in the Kvarken Archipelago (Tottesund, Pudimofjärden ja Vavy-19 Storbådan) in 2017 and in out of Vaasa (Cage\_Vaasa, Aranda in 2016). Background map by HELCOM and SYKE.

Kyrönjoen edustan meriveden metallipitoisuudet on esitetty taulukossa 3. Pitoisuudet olivat vuonna 2017 huomattavasti pienempiä kuin aikaisemmin toteutetussa MaaMet-hankkeessa, eivätkä kolmen näyttekerran keskiarvot ylittäneet ympäristönlaatunormeja. Tottesundissa nikkelin kokonaispitoisuus oli kuitenkin kesäkuun näytteessä suurempi kuin liukoisen pitoisuuden ympäristönlaatunormi. Kaikkien metallien pitoisuudet laskivat rannikolta ulkomerelle päin. Vuosina 2009–2015 mitatut nikkelin kokonaispitoisuuksien vuosikeskiarvot ylittivät Tottesundissa liukoiselle pitoisuudelle annetun AA-EQS:n jokaisena mittausvuotena.

Happamien sulfaattimaiden metallikuormitus vaihtelee sääolojen mukaan. Suurimmat päästöt syntyvät, kun kuivaa kesää seuraa sateinen syksy. Tällöin nikkelin pitoisuudet myös vastaanottavassa rannikkovesimuodostumassa saattavat ylittää AA-EQS:n, ainakin jokisuun lähellä.

Lyijyn pitoisuus nousi kesäkuussa Vavy-19-Storbådanissa kymmenkertaisesti touko- ja kesäkuun näytteenottojen välillä, mutta oli silti vain murto-osa ympäristönlaatunormista. Syytä pitoisuuden nousulle ei tiedetä. On mahdollista, että näytteessä oli mukana tavanomaista enemmän kiintoainesta.

**Taulukko 3.** Suodattamattomien vesinäytteiden metallipitoisuudet Kyrönjoen edustalta, niiden vuosikeskiarvot (AA) ja riskisuhteet (RI = AA / EQS). Vertailun vuoksi myös vuosien 2009–2011 mittausvuosien vuosikeskiarvot (Karjalainen ym. 2014) ja suurin näiden vuosien suurin riskisuhde (Max RI 2009–2015) nykyistä EQS-arvoa käyttäen. Kaikki näytteet on otettu 1 m syvyydestä. Paikan syvyydet on annettu taulukossa.

**Table 3.** Metal concentrations in unfiltered water samples from the estuary of Kyrönjoki river the annual average concentration (AA) and risk index (RI = AA/EQS). The annual averages from years 2009–2015 (Karjalainen ym. 2014) and the maximum calculated RI of those years using the current AA-EQS value in the calculation. All samples are taken from 1 m depth. The site depth is given in the table (syvyys, m).

	syvyys (m)	2/ 2017	5/ 2017	6/ 2017	7/ 2017	AA 2017	RI 2017	AA 2009–2015*	Max RI 2009–2015
<b>Cd (µg/l)</b>									
Tottesund	2,1	0,03	-	0,04	0,03	0,03	<b>0,15</b>	0,06–0,13	<b>0,59</b>
Pudimofjärden	11,4	0,03	-	0,02	0,03	0,03	<b>0,12</b>	0,03–0,07	<b>0,77</b>
Vavy-19 Storbådan	26,5	-	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<b>&lt;0,10</b>	<0,02*	<b>0,09*</b>
<b>Pb (µg/l)</b>									
Tottesund	2,1	0,30	-	0,36	0,32	0,33	<b>0,25</b>	0,20–0,88	<b>0,66</b>
Pudimofjärden	11,4	0,08	-	0,08	0,51	0,22	<b>0,17</b>	0,08–1,42	<b>1,07</b>
Vavy-19 Storbådan	26,5	-	0,20	0,02	0,03	0,11	<b>0,08</b>	0,05–0,20*	<b>0,15*</b>
<b>Ni (µg/l)</b>									
Tottesund	2,1	4,2	-	9,7	7,1	7,0	<b>0,73</b>	15,2–24	<b>2,50</b>
Pudimofjärden	11,4	2,8	-	4,5	5,0	4,1	<b>0,43</b>	7,5–16,0	<b>1,67</b>
Vavy-19 Storbådan	26,5	-	1,9	1,5	1,6	1,7	<b>0,18</b>	1,4–2,0*	<b>0,21*</b>

\*) Vavy-19 Storbådan tulokset vuosilta 2013–2015

### 3.5.3 Nikkelionnettomuuden jälkiseuranta Kokemäenjoen edustalla

Kokemäenjoen nikkeliionnettomuus kesällä 2014 nosti nikkeliipitoisuuksia Kokemäenjoen suistoalueella ja merellä Pihlavanlahdessa ja sen ulkopuolella. Viideltä valitulta paikalta kartoitettiin metallipitoisuuksia 2017 (kuva 20). Paikat valittiin niiden paikkojen joukosta, millä Kokemäenjoen vesiensuojeluyhdisty (KVVY) kävi säännöllisesti ottamassa metallinäytteitä nikkeliionnettomuuden jälkeen vuonna 2014. Metallit analysoitiin suodattamattomista näytteistä KVVY:n laboratoriossa Tampereella. Metallit eivät kuulu alueen velvoitetarkkailuihin.

Tulosten yhteenveto on taulukoissa 4 ja 5. Vuonna 2014 nikkeliipitoisuuden vuosikeskiarvo ylitti nykyisen AA-EQS:n jokisuun läheisyydessä sijatsevassa näytesteessä (Pome 51 Sådösaar et). Vuonna 2017 nikkeliipitoisuus ylitti luonnontaustana pidetyn laskennallisen arvon sekä tällä että Pome 72 Iso-Väkk ja Pome 83 seuranta-pisteillä, mutta pitoisuudet eivät ylittäneet AA-EQS-arvoa.



**Kuva 20.** Valitut metallinäytteenottoaikat Porin edustalta.

**Fig. 20.** Selected metal screening sites in the estuary of river Kokemäenjoki and off-shore. There was a nickel accident in river Kokemäenjoki in summer 2014 and elevated Ni concentrations were observed in the receiving sea water. A new screening was carried out in selected sites in 2017. In 2016 samples were taken from research vessel Aranda in site Cage\_Pori.

**Taulukko 4.** Nikkelpitoisuudet (suodattamattomissa näytteissä) Porin edustan näytepaikoilla onnettomuuden jälkeen 2014 ja 2016–2017. Näytteiden lukumäärä (n) kuvaa kaikkia eri syvyyksistä otettuja näytteitä ja pitoisuuden vaihteluvälit ( $\mu\text{g/l}$ ) on annettu erikseen metrin syvyyteen ja muihin syvyyksiin. Lihavoidulla fontilla on merkitty AA-EQS -arvon ylitykset.

**Table 4.** Nickel concentrations (in unfiltered samples) in sea sites close to Pori after the accident in 2014 and in 2016–2017. (The site map is given in Fig. 20.) Number of samples (n) and concentration range ( $\mu\text{g/l}$ ). Results are given separated to the depth of 1 m and to other (aggregated) depths. Bold font refers to concentration higher than AA-EQS ( $8.6 \mu\text{g/l}$  + estimated natural background  $1.0 \mu\text{g/l}$ ).

Paikka	Heinä/ July 2014	Elo-syys/ Aug-Sep 2014	Loka/ Oct 2014	2016	2017
Pome 51 Sädösaar et	n=5	n=7	n=1		n=12
1 m	8,1– <b>50</b>	4,2–6,7	6,0		3,0–3,2
0,5 m–3 m	7,7– <b>14</b>	4,1–7,5	NA		2,3–5,4
Pome 72 Iso-Väkk lä	n=6	n = 10	n=2		n=4
1 m	<b>23–85</b>	2,9– <b>12</b>	4,1		1,4–2,2
4 m–4,5 m	2,3– <b>12</b>	1,6–4,9	1,1		2,3–5,3
Pome 83 Isot Plokit lä	n=11	n=15	n=3		n=4
1 m	5,7–7,3	1,2–6,4	2,2		1,1–1,2
1 m–16 m	0,9–4,8	1,1–2,5	0,8–1,0		0,7–1,2
Pome 210 Karhuluoto ed	n=5	n=8	n=2		n=6
1 m	3,8–8,3	0,7–1,8	0,9		1,0–1,2
5 m	1,6–3,5	0,7–2,0	0,9		0,8–1,0
Pome 276 Hylkiriutta lo	n=9	n=15	n=3		n=4
1 m	0,8–1,5	0,5–0,9	0,7		0,8–1,0
5 m–40,5 m	0,6–0,8	0,6–1,1	0,7–0,8		0,9
Cage Pori (Aranda)				n = 2	
1 m				1,1	
10 m				1,0	

**Taulukko 5.** Nikkelin, lyijyn ja kadmiumin pitoisuuksien vaihteluvälit valituilla Porin edustan näytepaikoilla 2017 suodattamattomissa vesinäytteissä.

**Table 5.** The concentrations of Ni, Pb and Cd in unfiltered samples at the selected sites (sites in Fig. 20) in 2017.

Site (sampling depth)	Ni ( $\mu\text{g/l}$ )	Pb ( $\mu\text{g/l}$ )	Cd ( $\mu\text{g/l}$ )
Pome 51 Sädösaar et (0,5 m – 3 m)	2,3–5,4	0,19–0,23	0,03–0,04
Pome 72 Iso-Väkk lä (1 m, 4 m)	1,4–5,3	<0,05–0,19	<0,01
Pome 83 Isot Plokit lä (1m, 16 m)	0,7–1,2	<0,05	<0,01
Pome 210 Karhuluoto ed (1 m, 5 m)	0,8–1,2	<0,05	<0,01
Pome 276 Hylkiriutta lo (1 m–40 m)	0,8–1,0	<0,05–0,08	<0,01
Cage Pori (2016, 1m & 10 m)	0,98–1,1	0,03	<0,02



### 3.5.4 Yhteenveto rannikkovesien metalleista

UuPri-hankkeen meriveden metallianalyysien avulla voitiin osoittaa, että kadmiumin, nikkelin ja lyijyn taustapitoisuudet rannikkovesissä ovat pieniä ja monin paikoin vastaavat laskennallista luonnon taustapitoisuutta. Mittaustulokset vahvistivat aiempaa oletusta. Tuloksia voidaan suoraan hyödyntää muun muassa kemiallisen tilan luokittelussa.

Aineiston kokoaminen havainnollisti kuitenkin myös sen, että metallipitoisuudet saattavat kuormitetuilla rannikkoalueilla ylittää EQS-arvot. Ympäristöhallinnon pintaveden laaturekisterin mukaan nikkelin pitoisuus on aiemmin ylittänyt nykyisen EQS:n Kyrönjoen edustalla kahdessa pisteessä ja Kokemäenjoen edustalla vuoden 2014 nikkeli päästönnettomuuden jälkeen. Kadmiumin pitoisuudet eivät vuosina 2013–2017 ylittäneet ympäristölaatumormia Suomen rannikkovesissä. Mittaustuloksia oli kuitenkin vähän ja pitoisuudet olivat lähellä EQS arvoa Kyrönjoen edustalla vuosina 2013 ja 2014.

Kokovesinäytteistä analysoidut lyijypitoisuudet ylittivät liukoiselle pitoisuudelle määritetyt EQS-arvot Kyrönjoen edustalla Tottesundissa vuonna 2013 ja Helsingissä osassa Kalasataman rakentamisen aikaisen tarkkailun näytteitä. On todennäköistä, että näissä tapauksissa näytteen suodattaminen olisi muuttanut havaittua pitoisuutta merkittävästi. Tietokantatarkastelussa löytyi useita mittaustuloksia, joita ei suurten määritysrajojen vuoksi voitu käyttää EQS-ylitysten arviointiin. Nämä näytteet liittyivät yksittäisiin velvoitetarkkailuihin, eivät ympäristöhallinnon seurantaan. Analyysimenetelmiin tuleekin kiinnittää erityistä huomiota uusia määrittymiä tilatessa.

## 3.6 PFAS-yhdisteet jokivesissä

**Emmi Vähä, Noora Perkola, Katri Siimes**

Per- ja polyfluorialkyyliyhdisteet (PFAS) ovat yhdisteitä, joissa hiileen sitoutuneet vetyatomit on korvattu osittain tai kokonaan fluorilla. Niitä on käytetty teollisuudessa moniin eri tarkoituksiin, kuten tekstiilien ja metallin pintakäsittelyyn sekä sammuusvaahdoissa (Mehtonen ym. 2016). PFAS-yhdisteistä perfluorioktaanisulfonihappo (PFOS) on VPD:n prioriteettiaine ja Tukholman yleissopimuksen rajoittama yhdiste, jonka käyttö on nykyisin voimakkaasti rajoitettua. Myös perfluorioktaanihapon (PFOA) käyttöä on rajoitettu EU:n REACH-asetuksessa (1907/2006) vuodesta 2020 alkaen, mutta muita PFAS-yhdisteitä saa yhä käyttää rajoituksetta.

UuPri-hankkeen jokivesikartoituksen avulla määritettiin arviot Suomen jokien PFOS-kuormasta kuormitusinventarioon (ks. luku 6). Vaikka PFOS-yhdisteiden EQS on määritetty kaloille, osa EU:n jäsenmaista mittaa yksinomaan niiden vesipitoisuuksia. Direktiivissä 2013/39/EU on PFOS:n haitattoman vesipitoisuuden vuosikeskiarvon arvioitu olevan sisävesille 0,65 ja merivedelle 0,13 ng/l.



Vesinäytteitä kerättiin hankkeessa 13 jokipaikalta, jotka on annettu tulosten yhteydessä. Näytteet otettiin lokakuun 2016 ja elokuun 2017 välillä. Kertanäytteitä ottivat Eurofins Scientificin, Ahma ympäristö Oy:n, SYKE:n ja Helsingin yliopiston näytteenottajat. Näytteet toimitettiin jäädytettynä kylmälaukuissa SYKEN laboratorioon, jossa ne pakastettiin odottamaan analyysijä. Puolet analyyseistä tehtiin keväällä 2017 ja loput syyskuussa 2017. Näytteistä analysoitiin 23 eri PFAS-yhdistettä (Taulukko 6). Analyysimenetelmä on kuvattu liitteessä 3.4.

**Taulukko 6.** Analysoidut PFAS-yhdisteet, niiden esiintyminen näytteissä (%), määrittärajat sekä korkeimmat havaitut pitoisuudet (ng/l).

**Table 6.** PFAS compounds analysed, their occurrence (% of all samples), limits of quantification LOQ (ng/l) and highest measured concentration (ng/l).

Yhdiste Substance	Lyhenne Abbr.	Havaittu (% kaikista näytteistä) Detected (% of all samples)	Määrittä- raja (ng/l) LOQ	Suurin pitoisuus (ng/l) Max concentration
Perfluorioktaanihappo	PFOA	96 %	0,1	5,40
Perfluoriheptaanihappo	PFHpA	91 %	0,1	2,65
Perfluoriheksaanihappo	PFHxA	84 %	0,1	5,66
<b>Perfluorioktaanisulfonihappo</b>	<b>PFOS</b>	<b>78 %</b>	<b>0,1</b>	<b>26,10</b>
Perfluorinonaanihappo	PFNA	76 %	0,1	22,90
Perfluoripentaanihappo	PFPeA	73 %	0,1	4,22
Perfluoributaanihappo	PFBA	65 %	0,5	5,30
Perfluoributaanisulfonihappo	PFBS	63 %	0,1	1,50
Perfluoriheksaanisulfonihappo	PFHxS	56 %	0,1	6,44
1H,1H,2H,2H-perfluorioktaanisulfonaatti	6:2 FTS	48 %	0,1	2,68
Perfluoridekaanihappo	PFDA	29 %	0,1	0,52
Perfluoriundekaanihappo	PFUnDA	16 %	0,1	1,87
Perfluoriheptaanisulfonihappo	PFHpS	11 %	0,1	0,40
Perfluorioktaanisulfonamidi	PFOSA	3 %	0,2	0,70
Perfluoriheksadekaanihappo	PFHxDA	2 %	0,25	0,43
1H,1H,2H,2H-perfluoridekaanisulfonaatti	8:2 FTS	2 %	0,1	0,13
Perfluoridodekaanihappo	PFDoDA	N.D.	0,2	N.D.
Perfluoritridekaanihappo	PFTTrDA	N.D.	0,25	N.D.
Perfluoritetradekaanihappo	PFTeDA	N.D.	0,25	N.D.
Perfluorioktadekaanihappo	PFODA	N.D.	0,50	N.D.
Perfluoridekaanisulfonihappo	PFDS	N.D.	0,2	N.D.
1H,1H,2H,2H-perfluoriheksaanisulfonaatti	4:2 FTS	N.D.	0,1	N.D.
N-etyyliperfluorioktaanisulfonamidi	N-EtPFOSA	N.D.	0,5	N.D.

PFOS:a havaittiin kaikilta näytteenottopaikoilta ainakin yhdestä näytteestä ja sen suurin pitoisuus oli Vantaanjoessa (26 ng/l). Arvioitu haitaton vuosikeskiarvo (0,65 ng/l) ylittyi Vantaan-, Porvoon- ja Kokemäenjoessa. Aurajoessa, Kyrönjoessa ja Oulujoessa pitoisuudet ovat lähellä arvioitua haitatonta pitoisuutta (Taulukko 7). Jokivesien pitoisuustulokset ovat saatavilla ympäristöhallinnon pintavesien laatu-järjestelmästä (VESLA).

Kaikilla näytepaikoilla havaittiin myös muita PFAS-yhdisteitä. Vantaanjoessa PFAS-summapitoisuudet olivat selvästi suurempia kuin muissa joissa (15–75 ng/l). Toiseksi suurimpia summapitoisuuksia havaittiin Porvoonjoesta (4,5–15 ng/l). Muissa joissa summapitoisuudet olivat suurimmillaankin alle 10 ng/l (Taulukko 7).

Ruotsissa Itämereen ja Kattegatiin laskevien jokien PFOS-pitoisuudeksi on mitattu 0,04–6,9 ng/l (keskiarvo 3,5 ng/l) ja 26 PFAS-yhdisteen pitoisuudeksi 1,0–0,60 ng/l (mediaani 4,0 ng/l) (Nguyen ym. 2017). Tämän lisäksi Ruotsissa on mitattu pintavesien PFAS-yhdisteiden mediaanipitoisuudeksi 4,1 ng/l (26 yhdistettä ja 285 näytettä) (Ahrens ym. 2016.)

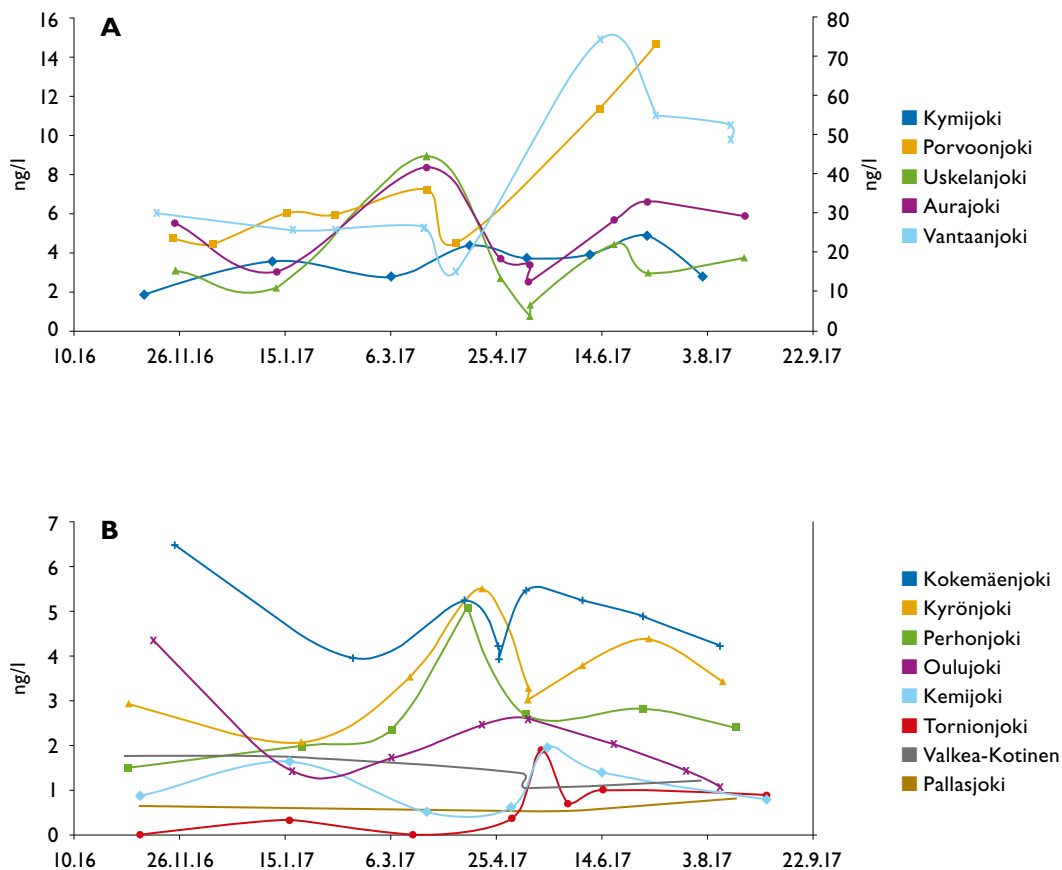
Yleisimmin havaitut aineet olivat PFOA (96 % näytteistä), perfluoriheptaanihappo (91 % näytteistä), perfluoriheksaanihappo (84 % näytteistä) ja PFOS (78 % näytteistä). Seitsemää yhdistettä ei havaittu lainkaan (Taulukko 6).

**Taulukko 7.** Näytteiden lukumäärä, PFOS pitoisuuden keskiarvo (ka), pienin (min) ja suurin (max) pitoisuus sekä PFAS-yhdisteiden keskimääräinen summapitoisuus (ng/l) jokivesissä.

**Table 7.** Number of samples and concentrations of PFOS (mean, minimum and maximum, ng/l) and the sum of PFAS (mean, ng/l) in river waters.

Joki River	näytteitä (kpl) N:o of samples	PFOS ka (ng/l) PFOS mean	PFOS pienin (ng/l) PFOS min	PFOS suurin (ng/l) PFOS max	PFAS summa ka (ng/l) PFAS sum mean
Kymijoki	8	0,25	0,10	0,43	3,49
Porvoonjoki	8	1,27	0,52	3,44	7,39
Vantaanjoki	10	10,58	3,32	26,10	41,00
Uskelanjoki	9	0,32	<0,10	0,62	3,40
Aurajoki	9	0,64	0,32	1,89	6,80
Kokemäenjoki	9	0,80	0,49	1,44	5,20
Kyrönjoki	9	0,61	<0,10	1,39	3,54
Perhonjoki	8	0,22	<0,10	0,34	2,96
Oulujoki	8	0,59	<0,10	2,80	2,12
Kemijoki	8	0,33	<0,10	0,72	1,09
Tornionjoki	9	0,21	<0,10	0,35	0,64
Pallasjoki	4	0,12	<0,10	0,12	0,63
Valkea-Kotinen	5	0,16	<0,10	0,19	1,41

Vantaan- ja Porvoonjoessa PFAS-pitoisuudet olivat suurimmillaan kesä- ja heinäkuussa, jolloin virtaamat olivat pieniä (kuva 21). Aura- ja Uskelanjoessa suurimmat pitoisuudet mitattiin maaliskuun näytteissä, jolloin myös virtaamat molemmissa joissa olivat suurimmillaan. Perhon-, Tornion- ja Kemijoessa suurimmat pitoisuudet mitattiin huhtikuun näytteistä. Kemi- ja Tornionjoessa virtaama oli suurin toukokuun lopussa ja pienimillään huhtikuun lopussa. Perhonjoessa virtaama oli suurimmillaan toukokuun alussa. Kokemäen- ja Oulujoessa suurin pitoisuus todettiin marraskuun näytteestä, Kymijoen heinäkuun näytteestä. Näissä kolmessa joessa virtaamassa ei näytteenottojaksolla ollut yksittäisiä suuria piikkejä, mutta virtaamat olivat alhaisia loka-marraskuussa 2016.



**Kuva 21.** Tutkittujen jokien PFAS-summapitoisuudet lokakuun 2016 ja syyskuun 2017 välillä. Kuvassa a) (ylhäällä) 5 eteläistä jokea. Huom! Vantaanjoen arvot esitetty oikeanpuolimmaisella Y-akselilla, muut joet vasemmalla akselilla. Kuvassa b) (alhaalla) 6 pohjoista jokea sekä taustapaikat Valkea-Kotinen ja Pallasjoki.

**Fig. 21.** Concentrations of sum PFASs a) (up) in 5 southern rivers and b) (lower) in 6 other rivers and in two background sites between October 2016 and September 2017. NB! River Vantaanjoki values are presented on the right Y-axis, all others on the left axis.

PFAS-yhdisteistä valtaosa tulee ilmalaskeuman mukana (Dreyer ym. 2010, Filipovic ym. 2013 ja 2015). Näin ollen suurten jokien, kuten Kemi- ja Tornionjoen PFAS-kuormasta suuri osa tulee valuma-alueelta laskeuman mukana tulleista PFAS-yhdisteistä. Valuma-alueelta huuhtoutuu PFAS-yhdisteitä jokiin erityisesti suuren sadannan ja lumen sulamisvesien mukana, mikä selittää mitatut suuret pitoisuudet/kuormitushuiput suuren virtaaman aikaan. PFAS-yhdisteitä päätyy myös jätevesienpuhdistamoille ja edelleen puhdistamoilta vesistöihin (Hamid & Li, 2016). Vantaan- ja Porvoonjokeen tulee virtaamaan suhteutettuna paljon vettä jätevedenpuhdistamoilta verrattuna muihin tässä tutkittuihin jokiin. Vantaan- ja Porvoonjoen suuret pitoisuudet alhaisen virtaaman aikaan johtuvat siten todennäköisesti jätevesien suhteellisen suuresta osuudesta. Lisäksi erityisesti pienissä joissa paikalliset kuormittajat kuten teollisuus tai saastuneet maa-alueet (mm. paloharjoitusalueet ja kaatopaikat) voivat olla merkittävä kuormitustekijä.

Lähes jokaisesta joesta otettiin yhdellä näytteenotokerralla myös rinnakkaisnäyte. Rinnakkaisnäytteiden väliset erot olivat pieniä. Jokivesikartoituksen yhteydessä otettiin myös yhteensä kuusi laadunvarmistukseen käytettävää kenttänollanäytettä, jotka ovat näytepaikalla pulloitetua laboratoriopuhdasta vettä ja niitä käsiteltiin kuten varsinaisia näytteitä. Näistä kolmessa ei havaittu lainkaan PFAS-yhdisteitä. PFOS:a havaittiin pieninä pitoisuuksina kahdesta nollanäytteestä, samoin kuin 1H,1H,2H,2H-perfluorioktaanisulfonaattia (6:2 FTS). Yksittäisistä nollanäytteistä havaittiin myös perfluoripentaani- ja perfluoributaanihappoa. PFAS-yhdisteiden näytteenotto, kuljetus ja analytiikka edellyttävätkin erityistä huolellisuutta kontaminaation välttämiseksi. Laadunvarmistusnäytteiden tarkastelu ei muuta tulosten tulkintaa.

## 3.7 Torjunta-aineiden kartoitus virtavesistä

### Katri Siimes, Emmi Vähä

Torjunta-aineilla estetään haitallisina pidettyjen eliöiden kasvua tai runsastumista. Uusista prioriteettiaineista (VNA 1308/2015, liite 1 C, aineet 34–44) yli puolet on entisiä tai nykyisiä torjunta-aineita. Uusista prioriteettiaineista kolmea saa edelleen käyttää kasvinsuojeluaineina Suomessa (sypermetriini, aklonifeeni ja bifenoksi). Lisäksi biosidikäytössä ovat, tai ovat vast'ikään olleet terbutryyni ja subytryyni. Dikofolia, kinoksifeeniä, diklorvossia ja heptaklooria on käytetty Suomessa aiemmin torjunta-aineina, mutta näiden käytöt ovat aineesta riippuen päättyneet 10–40 vuotta sitten. Myös vanhoista prioriteettiaineista (aineet 1–33) suuri osa on entisiä tai nykyisiä torjunta-aineita.

Aiemmin torjunta-ainepitoisuuksia on seurattu Maa- ja metsätalouden vaikutusten seuranta (MaaMet) -hankkeessa (esim. Karjalainen ym. 2014). MaaMet-hankkeen tarkoituksena on ollut selvittää erityisesti kasvinsuojeluainekäytössä olevien aineiden pitoisuuksia. Siksi näytteitä on otettu maatalousvaltaisilta alueilta ja näytteenotto on pääosin keskitetty kasvukaudelle, jolloin pitoisuuksien on tiedetty olevan suurimmillaan. EU:n tarkkailuainelistan (Watchlist, WL) kartoituksissa on selvitetty muutamien listalla olleiden torjunta-aineiden (mm. neonikotinoidit) pitoisuuksia seitsemällä jokipaikalla ja kahdella muulla paikalla noin kerran vuodessa (2015–2018). Tässä



**Kuva 22.** Jokivesinäytteenottoa (Kuva: Katri Siimes)  
**Fig. 22.** River water sampling (Photo: Katri Siimes)

jokikartoituksessa haluttiin saada yleiskuva prioriteettiainelistan torjunta-aineiden pitoisuuksista suomalaissa virtavesissä. Lisäksi selvitettiin muiden torjunta-aineiden esiintymistä samoissa näytteissä.

## Menetelmät

Virtavesinäytteet otettiin samoilta paikoilta (jokia ja puroja) ja samalla kertaa kuin PFAS-yhdisteiden näytteenotot (katso kappale 3.6) eli pääosin kasvukauden ulkopuolella. Lisäksi muutamalta maatalousvaltaiselta jokipaikalta (Aurajoki, Uskelanjoki ja Porvoonjoki) otettiin kesäaikaan lisänäytteitä. Yhteensä näytteenottokertoja oli 103. Lisäksi otettiin 11/13 näytepaikalta laadunvarmistusnäyte. Useimmilla paikoilla nämä laadunvarmistusnäytteet olivat kenttärinnakkaisia eli eri nostolla otettuja vesinäytteitä, joiden avulla selvitetään pitoisuuden vaihtelua minuuttiskaalalla, Porvoonjoesta otettiin lisäksi kenttänollanäyte eli kaadettiin koepaikalla näytepulloon puhdasta vettä ja käsiteltiin sitä samalla tavalla kuin muitakin näytteitä.

Vesinäytteistä analysoitiin Eurofinsin Lahden laboratoriossa 243 yhdistettä. Menetelmä on kuvattu liitteessä 3.9. Analysoituihin yhdisteisiin kuuluivat 11 uutta ja 23 vanhaa prioriteettiainetta tai -aineryhmän yhdistettä (VNA 2015, liite 1 C; 2013/2013/39/EU), viisi kansallisesti seurattavaksi valittua ainetta (VNA 1022/2006, liite 1 D) sekä kahdeksan EU:n tarkkailuainelistan ainetta. Aineiden lukumääriä tarkasteltaessa tulee muistaa, että asetuksessa aineina on myös aineryhmiä, jotka koostuvat useasta eri yhdisteestä.

## Havaitut aineet näytepaikoittain

Vesistä havaittiin yhteensä 35 eri yhdistettä määräysrajat ylittävinä pitoisuuksina; näistä valtaosa oli muita kuin vesipuitedirektiivin säätelyn piiriin kuuluvia aineita. Havaittujen yhdisteiden lukumäärät näytepaikoittain ovat taulukossa 8 ja ainekohtaista tietoa aineiden esiintymisfrekvensseistä ja suurimmista havaituista pitoisuuksista taulukossa 9.

Yleisimmin yksittäisistä näytteistä ei havaittu yhtään tai havaittiin vain yhtä yhdistettä määräysrajan ylittävänä pitoisuutena. Suurimmat määrät eri yhdisteitä koko seurantajakson aikana havaittiin Aurajoesta ja Uskelanjoesta, mistä otettiin kesäaikaan enemmän näytteitä kuin muualta. Valtaosa sieltä havaituista aineista oli maataloudessa edelleen käytettäviä kasvinsuojeluaineita, lähinnä rikkakasvien torjunta-aineita, mutta Uskelanjoesta havaittiin myös biosidejä. Eniten biosidejä havaittiin kuitenkin Vantaanjoesta. Vesipuitedirektiivin prioriteettiaineita havaittiin vain Vantaanjoesta ja Uskelanjoesta. Oulujoessa yhdenkään aineen pitoisuus ei ylittänyt määräysrajaa, tosin yhdessä näytteessä havaittiin merkkejä diklobeniilistä (<0,005 µg/l). Pallasjoellakaan aineiden pitoisuudet eivät ylittäneet määräysrajoja, mutta yhdessä näytteessä todettiin merkkejä N,N-dietyyli-m-toluamidista (DEET) (<0,005 µg/l). Vain määräysrajat ylittäneet havainnot ovat mukana taulukoissa 7 ja 8.

**Taulukko 8.** Määrittämissrajat ylittäneiden torjunta-aineiden lukumäärät näytepaikoittain ja aineryhmittäin. Sarakkeessa H/A on annettu havaittujen (yli määrittämissrajan) aineiden lukumäärä ryhmän analysoitujen aineiden suhteen.

**Table 8.** Number of quantified pesticide compounds in each sampling site and compound group. In column H/A the number of detected (>LOQ) compounds are given in proportion to the number of analysed compounds in the group.

Joki / River	Kymijoki	Porvoonjoki	Vantaanjoki	Uskelanjoki	Aurajoki	Kokemäenjoeki	Kyrönjoki	Perhonjoki	Oulujoki	Kemijoki	Tornionjoki	Pallasjoki	Valkea-Kotinen	H/A
Näyttemäärät / Number of samples														
N	8	10	8	12	10	8	8	7	8	8	8	4	4	
Q	1	2	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	
Määrittämissrajan ylittäneiden aineiden lukumäärät / Number of quantified compounds														
H/näyte	0-1	0-8	0-9	0-18	1-18	0-4	0-5	0-1	0	0-1	0-2	0	0-1	
H/paikka	1	11	14	24	22	6	5	2	0	2	2	0	1	35/243
Aineiden lukumäärät ryhmittäin / Number of quantified compounds per groups														
PS	-	-	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4/35
RBSP	-	2	1	2	2	1	1	-	-	-	-	-	-	2/5
WL	-	-	1	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	3/8
Muut / other	1	9	10	18	18	5	4	2	-	2	2	-	1	26/195
Aineiden lukumäärät jaoteltuna käytön mukaan / Number of compounds per usage groups														
Agricultural	-	9	9	20	21	4	4	-	-	-	-	-	-	
Biocidal	-	1	3	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
CI (DEET)	1	1	1	2	1	1	1	1	-	1	1	-	1	
Un (dinoterbi)						1		1		1	1			

N = Näyttekertojen määrä / Number of sampling times,

Q = Laadunvarmistusnäytteiden määrä / Number of quality assurance samples,

H/näyte = Havaittujen (yli mr) aineiden lukumäärän vaihteluväli yksittäisissä näytteissä /

The number of quantified (>LOQ) compounds in single samples given as a range,

H/paikka = Näytepaikalta havaittujen (yli mr) aineiden lukumäärä kartoituksen aikana /

The number of different compounds detected (>LOQ) in the site.

Aineryhmät / Compound groups: PS = VPD:n prioriteettiaine / Priority substance under WFD,

RBSP = kansallisesti seurattavaksi valittu aine / river basin specific pollutant,

WL = tarkkailuainelistan yhdiste / Watch list compound

Agricultural = Kasvinsuojeluaine / Plant protection chemical,

Biocidal = Biosidinen käyttö / Biocidal use (e.g. conservation compound in paints),

CI = Kuluttajakäytössä oleva hyönteiskarkoite tai -myrky / Insect repellent or toxic in products used by consumer,

Un = Tuntematon käyttö / Unknown use



Yleisimmin vesistä havaittu aine oli DEET (N,N-dietyyli-m-toluamidi), joka on tehoaineena hyönteiskarkoiteissa (esim. OFF). DEET:n havaittujen pitoisuuksien arviointia on tietolaatikossa muiden havaittujen aineiden esittelyn jälkeen). DEET:n kanssa samaan ryhmään (CI) luokiteltiin myös kuluttajien käyttämät hyönteismyrkyt kuten piperonylibutoksidi, jota käytetään hyönteismyrkyissä (esim. RAID). Sitä havaittiin vain yhdestä näytteestä (Taulukko 7).

Toiseksi yleisimmin vesistä havaittiin MCPA:ta, jota käytetään mm. viljapeltojen rikkakasvien torjuntaan. MCPA on valittu myös kansallisesti seurattavaksi aineeksi. Valtaosa muistakin havaituista aineista oli yleisesti käytössä olevia rikkakasvien torjunta-aineita. Niitä havaittiin vesinäytteistä maatalousvaltaisten alueiden jokivesistä, mutta havaitut pitoisuudet olivat pieniä arvioituihin haitattomiin pitoisuuksiin verrattuna (Kontiokari ja Matsoff 2011). Ainoa poikkeus pitoisuustasoissa oli triasulfuroni, jonka nykyinen määräysraja on noin 2/3 AA-EQS:stä ja siten havaitut pitoisuudet vähintään sitä luokkaa. Hitaasti hajoavaa simatsiinia, jonka kasvinsuojeluainekäyttö päättyi Suomessa vuonna 2004, oli yhdessä Uskelanjoen vesinäytteestä pieni pitoisuus. Atsoksistropiini oli ainoa vesistä havaittu kasvitautien torjunta-aine. Myös sen pitoisuudet olivat pieniä ehdotettuun ympäristönlautunormiin (Kontiokari ja Matsoff 2011) verrattuna.

Kasvinsuojeluaineena käytettävistä tuholaisten torjunta-aineista havaittiin Aura-joen ja Uskelanjoen vesinäytteistä tiametoksaamia ja klotianidiinia; neonikotinoideja, jotka ovat myös EU:n tarkkailuainelistalla (WL). EU on rajoittanut ja vuonna 2018 kieltänyt näiden käytön niiden pölyttäjille aiheuttaman vaaran takia. Suomessa näitä aineita sai käyttää kartoituksen aikaan mm. sokerijuurikkaan siementen peittauksessa. Tiametoksaami ja klotianidiini ovat erittäin hitaasti hajoavia yhdisteitä. Klotianiidia syntyy myös tiametoksaamin hajoamistuotteena. Kolmatta neonikotinoidia, imidaklopridia, havaittiin korkea pitoisuus yhdestä Vantaanjoen näytteestä. Rinnakkaisesta näytteestä sitä ei kuitenkaan havaittu. Määritysraja oli suurempi kuin aineelle ehdotettu ympäristönlautunormi (Loos ym. 2018). Imidaklopridia saa edelleen käyttää kasvinhuoneissa kirvojen, jauhiaisten ja ripsiäisten torjuntaan tomaatin, kurkun ja paprikan viljelyssä. Aiemmin sitä sisältäviä valmisteita on ollut Suomen markkinoilla useita ja niiden käyttötarkoitukset ovat edellä mainittua laajempia.

Biosidikäytössä olevia aineita (hyönteiskarkotteiden ja -myrkkujen lisäksi) havaittiin Porvoonjoen, Vantaanjoen ja Uskelanjoen vesinäytteistä. Havaituista aineista viisi oli alun perin kasvinsuojeluaineiksi kehitettyjä: diuroni, isopropturoni, propikonatsoli, tebukonatsoli ja terbutryyni. Suomessa niillä on nykyään vain biosidistä käyttöä esimerkiksi pintakäsittelyaineiden lisäaineina. Lisäksi Uskelanjoen yhdestä vesinäytteestä havaittiin 4-kloori-3-metyylifenolia, jolla on EU:ssa useita hyväksytyjä biosidisiä käyttötarkoituksia mm. desinfiointiaineena, ihmisten ja eläinten hygieniatarvikkeissa ja säilöntäaineena. Yhdenkään biosidin havaitut pitoisuudet eivät ylittäneet ympäristönlautunormeja tai arvioituja haitattomia pitoisuuksia.

### **Mahdollisesti haitallisena pitoisuutena esiintynyt aine: dinoterbi**

Neljästä suuresta joesta havaittiin dinoterbiä (Taulukko 9), joka on luokiteltu vaaralliseksi kemikaaliksi. Sitä ei ole aiemmin analysoitu Suomen pintavesistä. Sen päästölähteitä ja kulkureittejä jokivesiin ei tunneta. Jokivesissä havaitut dinoterbi-pitoisuudet (0,01 – 0,031 µg/l) saattavat olla merkityksellisiä herkimmille vesieliöille. Dinoterbin ekotoksisuustestien tuloksia löytyi kolmelle vesiympäristön eliölajille (Lewis ym. 2016): kirjolohelle (*Oncorhynchus mykiss*) akuutti LC50 oli 0,0034 mg/l, pohjaeläimille (lajia ei kerrottu) akuutti EC50 0,47 mg/l ja leville 74 mg/l. Kun käytettävissä on vain akuutteja toksisuustestejä, laskennallinen haitaton pitoisuus (predicted no effect concentration, PNEC) saadaan jakamalla pienin LC50 tai EC50-arvo tuhannella (Euroopan komissio 2011). Näin dinoterbin PNEC-arvoksi tulee 0,0034 µg/l. Määritysrajan (0,01 µg/l) ylittäneet pitoisuudet olivat 3–10 kertaa suurempia kuin PNEC, mutta luotettavan riskinarvioinnin pohjaksi tarvittaisiin lisää tietoa aineen vaikutuksista vesieliöille.

Dinoterbi on luokiteltu erittäin myrkylliseksi vesieliöille ja se voi aiheuttaa pitkäaikaisia haittavaikutuksia vesiympäristössä. Se on myrkyllinen myös nisäkkäille sekä nieltynä että ihokosketuksesta. Lisäksi se voi aiheuttaa sikiövaurioita. Dinoterbi on kehitetty 1960-luvulla rikkakasvien torjunta-aineeksi ja sitä on käytetty myös tuho-laisten torjunta-aineena mm. sukkulamatoja vastaan. Aikanaan sitä on käytetty mm. omenan, rypäleiden ja maissin kasvinsuojeluaineena Euroopassa. Suomen käytöstä ei ole tietoja. Ainetta ei saa enää käyttää EU:ssa kasvinsuojeluaineena eikä biosidinä. Yhtään dinoterbiä sisältävää valmistetta ei ole myöskään Suomen kemikaalituoterekisterissä, johon on koottu tietoa vuodesta 1983 lähtien. Dinoterbi kuuluu vaarallisten aineiden vientiä ja tuontia käsittelevän PIC-asetuksen (EU 649/2012) ainelistalle, joka velvoittaa vienti- ja ennakkosuostumus-menettelyyn ainetta maahantuotaessa.

**Taulukko 9.** Määritettyjen torjunta-aineiden havaitsemisen yleisyys (aineet esitetty yleisyysjärjestyksessä) ja suurimmat havaitut pitoisuudet. Lihavoidulla fontilla merkityt aineet, joiden pitoisuus suurempi kuin EQS tai vastaava vertailuarvo.

**Table 9.** The detection frequency of quantified pesticides (compounds given in the order of detection frequency) and the maximum observed concentrations. Bold font indicates compounds, which concentrations were high compared to EQS or similar reference value.

Ryhmä / group	Käyttö / use		Joki / river	Kymijoki	Porvoonjoki	Vantaanjoki	Uskelanjoki	Aurajoki	Kokemaenjoki	Kyrönjoki	Perhonjoki	Oulujoki	Kemijoki	Tornionjoki	Pallasjoki	Valkea-Kotinen	Tot.	LOQ µg/l määrittäysraja	max µg/l
	CI	DEET	N	8	10	8	12	10	8	8	7	8	8	8	4	4	103		
RBSP	AH	MCPA		2	7	7	3	5	4	3	2		3	5		1	41 %	0,005	0,052
	AH	Bentatsoni			5	2	8	9	1	5							29 %	0,01	0,75
	AH	Diklorproppi-P*			2	1	6	8	1	1							18 %	0,01	1,4
	AH	Mekoproppi-P*			2	1	6	6	1	2							17 %	0,01	0,15
	AH	Tritosulfuroni			1	3	1	7	1	3							16 %	0,01	0,073
	AH	Kvinmerakki			2	1	4	6									13 %	0,01	0,19
	AH	Propoksikarbatsoni					3	6									9 %	0,01	0,039
	AH	Fluoksipyryri			1	1	3	4									9 %	0,01	0,058
	AHM	Metamitroni-desamino					3	5									8 %	0,01	0,07
RBSP	AH	Metamitroni			2		3	3									8 %	0,01	0,091
	AH	Klopyralidi			2		2	3									7 %	0,05	0,63
	AF	Atsokistrobiini				1	2	3									6 %	0,005	0,011
	<b>Un</b>	<b>Dinoterbi</b>							<b>2</b>		<b>1</b>		<b>1</b>	<b>2</b>			<b>6 %</b>	<b>0,01</b>	<b>0,031</b>
WL	AI	klotianiidi					3	2									5 %	0,01	0,031
PS	B	Terbutryyni				4											4 %	0,005	0,015
WL	AI	Tiametoksaami					2	1									3 %	0,01	0,027
	AH	2,4-D					1	2									3 %	0,01	0,018
	AH	Pikloraami					2	1									3 %	0,02	0,049
	B	Propikonatsoli				2											2 %	0,01	0,015
	AHM	2,4-dikloorifenoli				1		1									2 %	0,005	0,006
	AH	Amidosulfuroni					2										2 %	0,01	0,018
	AH	Triasulfuroni						2									2 %	0,001	0,001
	AH	Etofumesaatti					1	1									2 %	0,005	0,015
	CI	Piperonylibutoksidi					1										1 %	0,005	0,011
	B?	Tebukonatsoli			1												1 %	0,01	0,014
PS	B	Diuroni				1											1 %	0,01	0,013
PS	B	Isoproturoni					1										1 %	0,01	0,041
	B	4-kloori-3-metyylifenoli					1										1 %	0,005	0,016
PS	AH2004	Simatsiini					1										1 %	0,01	0,019
	AH	Metatsakloori					1										1 %	0,01	0,087
	AH	Metributsiini						1									1 %	0,01	0,012
	AF	Boskalidi						1									1 %	0,01	0,01
WL	<b>AI</b>	<b>Imidaklopridi</b>				<b>1*</b>											<b>&lt;1 %</b>	<b>0,05</b>	<b>0,089</b>

PS, RBSP, WL ja CI: katso Taulukko 8.

AH = Rikkakasvien torjunta-aine / Agricultural herbicide, AHM = Edellisen hajoamisuoite tai epäpuhtaus / Metabolite of AH, AF = Kasvitautilien torjunta-aine / Agricultural fungicide, AI = Kasvinsuojeluaineena käytettävä tuholaisten torjunta-aine / Agricultural insecticide

\*määritetty diklorpropin ja diklorpoppi-P:n summaa sekä mekopropin ja mekopropi-P:n summaa; analysed the sum of dichlorprop and dichlorprop-P and the sum of mecoprop and mecoprop-P

Imidaklopridiä ei havaittu rinnakkaisesta näytteestä / Imidacloprid was not detected in the parallel sampel.

## Taustatietoa DEET:stä

N,N-dietyyli-m-toluamidin (DEET) pitoisuudet vaihtelivat määrittärajaa (0,005 µg/l) pienemmistä pitoisuuteen 0,052 µg/l. Kirjallisuuden perusteella DEET on ubikvitaarinen aine. Maailmalla DEET-pitoisuuksien mediaani pintavesissä on 0,046 µg/l ja pitoisuuksien 90. persentiili 0,4 µg/l (Weeks ym. 2012). Havaitut pitoisuudet ovat muuallakin pienempiä kuin kroonisten ekotoksisuustestien perusteella arvioidut haitattomat pitoisuudet (pienin NOEC 500 µg/l) (Weeks ym. 2012). PNEC arvoksi tulee tätä NOEC-arvoa ja AF-kerrointa 10 käyttäen 50 µg/l.

Suurimmat DEET-pitoisuudet on havaittu kaatopaikkojen suotovedestä ja jätevedestä, mutta sitä on havaittu myös pintavesistä (Aasiassa 98 % näytteistä, Amerikassa 63 % ja Euroopassa 60 %), sekä pohjavesistä ja juomavesistä (Merel ja Snyder 2016). Yleisesti DEETin uskotaan päätyvän pintavesiin jätevesistä lähinnä ihmisten peseytymisvesien ja vaatteiden pesuvesien mukana. Tätä arviota tukevat myös ruotsalaisten kartoitukset (Sweco 2011), joissa DEETiä ei havaittu taustapaikoilta. Myös tässä virtavesikartoituksessa DEET:iä havaittiin yleisimmin monikuormitteisista jokivesistä ja suurimmat pitoisuudet olivat Porvoonjoessa. Suomen kartoituksessa DEETiä havaittiin kuitenkin myös jokivesistä, jossa jätevesien vaikutukset on oletettu pieniksi: Valkea-Kotisen luusuasta ja Pallasjoella määrittärajaa pienempi pitoisuus.

Merel ja Snyder pohtivat, voisiko DEET-havaintojen yleisyys ollakin mittaustekninen virhe, joka johtuisi samantapaisen aineen aiheuttamasta häiriösignaalista. He perustelevat epäilyjään sillä, että eri analyysimenetelmillä saadut pitoisuudet eroavat toisistaan, ja että DEET:iä havaitaan säännöllisesti myös kenttänollanäytteistä, ja mikäli päästölähteenä olisi pääasiallisesti jätevesi, luonnonvesinäytteissä pitäisi näkyä vuodenaikaisvaihtelua. UuPri-hankkeen kartoituksessa DEET:iä ei havaittu laadunvarmistusnäytteissä, missä puhdasta vettä käsiteltiin kentällä kuten luonnovettä, vaikka samaan aikaan otetuissa jokivesinäytteissä sitä havaittiin (Porvoonjoki 10.7.2017). Kenttärinnakkaisia eli eri nostolla otettuja erillisiä luonnonvesinäytteitä otettiin 11. Näistä 6/11 tapauksessa DEET:n pitoisuudet olivat molemmissa näytteissä määrittärajaa pienemmät. Tornionjoen näytteistä toinen oli määrittärajaa pienempi (<0,005 µg/l) ja toinen lähellä määrittärajaa (0,006 µg/l). Lopuissa (4/11) kenttärinnakkaisissa molemmissa näytteissä oli kvantifioitavissa oleva pitoisuus. Kenttärinnakkaisten pitoisuudet poikkesivat rinnakkaisten keskiarvosta 0–18 % eli kenttärinnakkaisten välinen ero oli pienempi kuin laboratorioanalyysin mittausepävarmuus (24 %). Tulokset vaikuttavat näin katsottuna luotettavilta ja DEET-pitoisuuden vaihtelu uomassa minuuttiskaalalla pieneltä.

Singaporessa DEET:iä on havaittu sadevedestä lähes kaikista analysoiduista näytteistä (Zhang ym. 2018). Siellä lähialueiden DEET:n käyttömäärät ovat kuitenkin huomattavasti suuremmat kuin Suomessa. DEET:iä ei pidetä kaukokulkeutuvana yhdisteenä, sillä se hajoaa ilmassa nopeasti. Suomessa DEET:n vuotuiset myyntimäärät ovat noin 10 tonnia vuodessa. Ainetta on havaittu maatalousvaltaisten jokivesien ja pohjavesien näytteissä vuodesta 2014 lähtien, jolloin sen analysointi osana monijäämäanalyysijä aloitettiin. UuPri-hankkeen kartoitus osoittaa, että DEET esiintyy yleisesti suomalaisissa pintavesissä, mutta sen pitoisuudet eivät nykytiedon perusteella aiheuta ympäristöriskiä. Terveysvaikutuksia arvioitaessa on ihmisalvistus suurin suoraan DEET:iä sisältävää ruiskutetta käytettäessä.

## Yhteenveto torjunta-ainehavainnoista aineryhmittäin

### Prioriteettiaineet (PS)

Vesistä analysoitiin 34 prioriteettiaineisiin kuuluvaa ainetta/aineryhmää, mutta vain muutama havaittiin. Määritysraja oli liian suuri sypermetriinin ja diklorvossin kohdalla.

Biosidinä käytettävää terbutryyniä havaittiin Vantaanjoesta (4/8 näytteestä) ja sen pitoisuudet olivat  $<0,005$ – $0,0015$   $\mu\text{g}/\text{l}$  eli pienempiä kuin AA-EQS. Lisäksi yksittäisistä vesinäytteistä havaittiin muutamaa ”vanhaa” prioriteettiainetta, joilla on biosidikäyttöä: Vantaanjoesta diuronia ja Uskelanjoesta isoproturonia ja sekä rikkakasvien torjunnassa käytettyä simatsiiniä, jonka käyttö Suomessa päättyi 2004. Kaikki havaitut pitoisuudet olivat pieniä ympäristölaatuun verrattuna.

### Kansallisesti seurattavaksi valitut haitalliset aineet (RBSP)

Kansallisesti valituista haitallisista aineista analysoitiin dimetooattia, MCPA:ta, metamidronia, prokloratsia ja bronopolia. Kaikkien näiden kohdalla määritykset täyttivät asetuksen mittausepävarmuuden ja määritysrajan vaatimukset.

Viljojen rikkakasvien torjunnassa käytettävää MCPA:ta havaittiin yleisesti viljelyalueiden jokivesistä (6 paikkaa). Metamidronia, jota käytetään lähinnä sokerijuurikkaan viljelyssä, havaittiin kolmelta paikalta. Havaitut MCPA:n ja metamidronin pitoisuudet olivat ympäristölaatuun verrattuna pienempiä. Vesistä havaittiin myös moolimpien aineiden hajoamistuotteita.

### EU:n tarkkailulistan aineiden esiintyminen (WL)

Vesistä määritettiin vuonna 2015 annetulla tarkkailuainelistalla olleet torjunta-aineet eli metiokarbi, oksadiatsoni, triallaatti ja viisi neonikotinoidia. Neonikotinoidien määritysrajat eivät tässä monijäämäanalyysissä aivan täyttäneet uudemman, 2018 annetun, tarkkailuainelistan analytiikan vaatimuksia. Neljän aineen määritysrajat ( $0,01$   $\mu\text{g}/\text{l}$ ) olivat hyvin lähellä vaatimusta ( $0,0083$   $\mu\text{g}/\text{l}$ ), mutta imidaklopridin määritysraja oli korkeampi ( $0,05$   $\mu\text{g}/\text{l}$ ). Aineista havaittiin tiametoksaamia ja klotianidiinia sekä yhdestä näytteestä imidaklopridiä. Havaittu imidaklopridin pitoisuus ( $0,089$   $\mu\text{g}/\text{l}$ ) oli korkea suhteessa PNEC-arvoon, joka on sama kuin WL määritysrajavaatimus (Loos ym. 2018), mutta tulosten tulkintaa vaikeuttaa se, että rinnakkaisnäytteessä sitä ei havaittu.

### Muut vesistä havaitut torjunta-aineet

Hyönteiskarkoiteissa käytettävä DEET (N, N-dietyyli-3-metyylilbentsoamidi) oli kartoituksen yleisimmin havaittu aine. Suomesta havaitut pitoisuudet eivät nykytiedon mukaan aiheuta ympäristöriskiä.

Neljästä suuresta joesta havaittiin vesiympäristölle hyvin myrkyllistä dinoterbiä. Sen esiintymisen syiden selvittäminen vaatisi lisätutkimuksia. Dinoterbi on myrkyllistä myös nisäkkäille.

Useita kasvinsuojeluaineita ja biosidejä havaittiin Etelä-Suomen jokivesinäytteistä. Pitoisuudet olivat kuitenkin pieniä ehdotettuihin ympäristölaatuun verrattuna. Kaikki määritysrajan ylittäneet aineet löytyvät taulukosta 9.

### 3.8 Torjunta-ainepitoisuuksien vertailu passiivikeräimien ja vesinäyttein tehdyssä seurannassa maatalousvaltaisilla alueilla.

**Heidi Ahkola ja Katri Siimes**

Kasvinsuojeluainekäytössä olevien yhdisteiden pitoisuudet pintavesissä vaihtelevat merkittävästi. Suurimmat pitoisuudet ensimmäisten ruiskutusta seuranneiden sateiden jälkeen voivat olla yli tuhatkertaisia vuoden pienempiin pitoisuuksiin verrattuna. Latvavesissä pitoisuuden muutokset voivat olla suuria jopa minuuttien aikajänteellä. Vaihtelevasta pitoisuudesta on vaikeaa saada edustavaa keskimääräistä näytettä. Näitä ongelmia pyrittiin ratkaisemaan käyttämällä myös passiivikeräimiä seurannan apuna. Passiivikeräimillä voidaan määrittää ajan suhteen keskimääräistä pitoisuutta altistusaikana. Lisäksi niillä voidaan havaita huomattavasti pienempiä pitoisuuksia kuin vesinäytteistä. Tämä on tärkeää erityisesti sellaisille aineille, joiden pitoisuus vesinäytteissä jää määritysrajan alle. Uusista prioriteettiaineista tällaisia ovat diklorovossi, jota on aikanaan käytetty Suomessakin, sekä sypermetriini, jota käytetään kasvinsuojeluaineena edelleen.

Passiivikeräimet kalibroitiin torjunta-aineille UuPri-hankkeessa (liite 6.1). Keräinten altistukset ja altistettujen keräinten pitoisuusanalyysit tehtiin UuPri-hankkeen ja MaaMet-hankkeen yhteistyönä 2016–2017. Torjunta-aineseuranta jatkui valituilla paikoilla sekä vesinäyttein että passiivikeräinaltistuksin vuonna 2018 MaaMet-hankkeessa. Passiivikeräintuloksia on esitetty liitteessä 6.

Kasvinsuojeluaineiden pitoisuuksia Savijoessa (Aurajoen sivujoki) tutkittiin vesinäytteiden ja passiivikeräimien avulla kesällä 2016 ja 2017 kahdelta näytepaikalta: yläjuoksun mittapadolta ja Bränikkäläntien näytepaikalta. Tutkitut yhdisteet ja niiden määritysrajat on esitetty liitteessä 3.9. Passiivikeräimiä altistettiin kahden viikon jaksoissa toukokuusta syyskuuhun, yhteensä 19 kertaa molemmilla näytepaikoilla. Vesinäytteitä otettiin kesällä kahden viikon välein ja talvella noin kerran kuussa. Kesällä 2016 mittapadolta otettiin lisäksi kahden viikon kokoomavesinäytteitä automaattisella näytteenottimella, joka otti pienen vesimäärän noin tunnin välein pulloon, jota säilytettiin jääkaapissa. Automaattinäytteenottimen ja passiivikeräimien näytteillä selvitetään aikapainotteista keskiarvopitoisuutta. Näiden tulokset vastasivat useimpien pääosin liukoisena kulkeutuvien aineiden osalta hyvin toisiaan (Taulukko 10), mikä osaltaan osoittaa passiivikeräinten luotettavuutta. Koska keräimet huomioivat vain liukoisena esiintyvien aineiden pitoisuuden, hiukkasiin sitoutuneena kulkeutuvien aineiden määriä ei voi keräimillä arvioida.

**Taulukko 10.** Savijoen mittapadon torjunta-ainepitoisuudet passiivikeräimissä ja kokoomavesinäytteissä (ng/l). Mukana ovat sellaiset aineet, joita havaittiin kesällä 2016 vähintään kolmesta näytteestä ja joilla oli saatavilla passiivikeräimien kalibrointitulokset. Passiivikeräimien tulokset on muutettu pitoisuuksiksi vedessä (ng/l). LOQ on määrittäjäraja. Nd on merkitty niille näytteille, joista ainetta ei havaittu. Jos ainetta oli havaittu määrittäjärajaa pienempi pitoisuus käytettiin merkintänä <LOQ.

**Table 10.** Pesticide concentrations in Savijoki up-stream site determined (see Fig. 24) in composite water samples (automated time based sampling) and in passive samplers. Results are given for those calibrated compounds detected in at least three samples. The passive sampling results are converted to ng/l. LOQ is the detection limit. Nd means that compound was not detected; if it was detected but not quantified it was marked as <LOQ.

	21.6.– 5.7.2016	5.7.– 19.7.2016	19.7.– 2.8.2016	2.8.– 16.8.2016	16.8.– 30.8.2016	30.8.– 13.9.2016	LOQ (ng/l)
<b>4-kloori-2-metyylifenoli</b>							
passiivikeräin	1,4±0,1	43±3	20±14	8,6±5,7	2,5±1,3	2,2±0,3	0,41
kokoomavesinäyte	nd	91	27	7	<5	<5	5
<b>Bentatsoni</b>							
passiivikeräin	17±1	19±1	22±8	9,3±2,6	12±5	6,9±0,6	4
kokoomavesinäyte	50	39	19	12	31	14	10
<b>MCPA</b>							
passiivikeräin	77±3	5600±330	980±460	340±120	99±31	180±25	5,8
kokoomavesinäyte	81	650	440	320	190	140	10
<b>Mekoproppi+P</b>							
passiivikeräin	22±2	13±1	6,4±1,4	4,1±1,4	nd	nd	2,8
kokoomavesinäyte	34	24	nd	<10	nd	nd	10
<b>Dikloroproppi+P</b>							
passiivikeräin	17±2	7,4±0,4	2,9±0,7	2,1±0,7	nd	nd	1,4
kokoomavesinäyte	70	35	12	<10	nd	nd	10
<b>Klotianidiini</b>							
passiivikeräin	2,9±0,6	1,7±0	2,7±0,8	nd	1,7±0,8	1,8±0,8	1,5
kokoomavesinäyte	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10
<b>Tritisulfuroni</b>							
passiivikeräin	2,8±0,5	2,1±0,1	3±0,2	1±0,4	0,62±0,07	nd	0,4
kokoomavesinäyte	51	59	nd	22	11	<10	10
<b>DEET</b>							
passiivikeräin	2,5±0,1	4±0,4	1,8±1,4	2,2±0,7	2,5±1,4	0,91±0,11	0,25
kokoomavesinäyte	160	110	200	150	120	110	5
<b>Propikonatsoli</b>							
passiivikeräin	0,66±0,07	1,3±0,2	1,4±0,8	1,2±0,8	0,71±0,41	0,61±0,18	0,4
kokoomavesinäyte	<10	13	nd	<10	<10	<10	10
<b>Atsoksistrobiini</b>							
passiivikeräin	nd	1,9±0,4	1,4±1,1	0,82±0,69	0,63±0,1	0,44±0,08	0,2
kokoomavesinäyte	nd	19	nd	7	8	10	5
<b>Tebukonatsoli</b>							
passiivikeräin	nd	0,59±0,12	1,1±0,1	0,59±0,12	0,52±0,12	0,52±0,12	0,2
kokoomavesinäyte	nd	nd	nd	<10	nd	<10	10

Bränikkälän näytepaikalta havaittiin keräimien avulla 60 torjunta-ainetta, joista 54 pitoisuudet ylittivät määritysrajan ja kuutta ainetta todettiin sitä pienempinä pitoisuuksina (epoksikonatsoli, jodosulfuroni-metyyli, pyroksilaami, terbutryyni. Näistä kuudesta yhdisteestä ainoastaan terbutryyniä havaittiin vesinäytteestä. Kertavesinäytteissä havaittiin 45 kasvinsuojeluainetta, joista kuuden aineen pitoisuudet olivat määritysrajaa pienempiä (dimetooati, metributsiini-desamino ja -desaminodiketo, oksadiatsoni, pikloraami ja trifluraliini). Vesinäytteistä havaituista aineista ainoastaan oksadiatsonia ja pikloraamia ei havaittu keräimien avulla.

Kasvitautilien torjunnassa käytettävää atsoksisitrobiinia havaittiin kaikissa passiivikeräimissä Bränikkälän näytepaikalla, kun taas yläjuoksun mittapadon näytepaikalla sitä ei havaittu alkukesästä. Vesinäytteissä atsoksisitrobiinin pitoisuudet olivat määritysrajan läheisyydessä. Terbutryyniä havaittiin passiivikeräimillä Uskelanjoessa. Lisäksi sitä havaittiin kertaalleen Bränikkälän vesinäytteessä. DEETiä havaittiin Mittapadolla mitattavia pitoisuuksia keräimien avulla, kun taas samaan aikaan otetuissa vesinäytteissä tulos jäi määritysrajan tuntumaan tai alle. Tebukonatsolia jäi vesinäytteissä muutama otteeseen havaitsematta, vaikka sitä löytyi kaikista Bränikkälässä altistetuista keräinsatseista. Mittapadolla tebukonatsolia ei havaittu määritysrajan ylittäviä pitoisuuksia vesinäytteissä lainkaan, kun taas keräimissä sitä havaittiin lähes joka kerta. Triasulfuronin määritysrajan madaltumisen myötä sitä havaittiin keräimistä ja vesinäytteistä 2016 vuoden lopusta lähtien. Sitä ennen yhdistettä havaittiin keräimien avulla ainoastaan kerran Bränikkälässä, mutta ei lainkaan vesinäytteistä.



**Kuva 23:** Passiivikeräinten vaihtoa Aurajoella kesällä 2017. (Kuva: Katri Siimes)

**Fig. 23:** Retrieving and deploying passive samplers in river Aurajoki in summer 2017  
(Photo: Katri Siimes)



**Taulukko II.** Havaittujen aineiden lukumäärät vesinäytteissä ja passiivikeräimissä Savijoen näytepaikoilla.

**Table II.** The number of compounds detected in water samples and in passive samplers in two Savijoki sites. Savijoen mittapato locates in upstream (upper catchment area around 15 km<sup>2</sup>) and Brännikkälän tien silta somewhat downstream (upper catchment area around 85 km<sup>2</sup>, including the catchment of Savijoen mittapato).

	Savijoen mittapato	Brännikkälän tien silta
Vesinäytteet / water samples		
Kertavesinäytteet / grab samples	23 (>LOQ) + 6 (<LOQ) = 29	39 (>LOQ) + 6 (<LOQ) = 45
Kokoomavesinäytteet / composite samples	20 (>LOQ) + 9 (<LOQ) = 29	(ei näytteitä / no samples)
Passiivikeräimet / Passive samplers	31 (>LOQ) + 3 (<LOQ) = 34	54 (>LOQ) + 6 (<LOQ) = 61

Mittapadon näytepaikan kertavesinäytteistä havaittiin 23 yhdistettä määritysrajat ylittävinä pitoisuuksina. Lisäksi määritysrajaa pienempinä pitoisuuksina todettiin amidosulfuronia, klotianidiinia, metributsiini-desaminoa, permetriiniä (cis ja trans) sekä tebukonatsolia (taulukko 11). Mittapadon kesän 2016 kokoomanäytteistä todettiin myös 29 kasvinsuojeluainetta, ja alle määritysrajan jäivät edellä mainittujen lisäksi triadimefoni, dinoterbi ja alakloori. Metributsiini-desaminopitoisuus ylitti määritysrajan kokoomanäytteissä yhden kerran. Keräimien avulla havaittiin 34 yhdistettä, joista amidosulfuronin, pentaklooribentseenin ja tiametoksaamin pitoisuudet jäivät alle määritysrajan. Tebukonatsolia ja klotianiidia mitattiin useasta passiivikeräinaltisuksesta suurimmillaan 19 ng/keräin (3,6 ng/l) ja 7,8 ng/keräin (4,7 ng/l) pitoisuuksissa.

Torjunta-ainepitoisuudet pintavesissä vaihtelevat merkittävästi lyhyessäkin ajassa. Torjunta-aineiden seuranta vesistä perinteisen kertanäytteisiin perustuvan vesinäytteenoton avulla voi antaa jopa harhaanjohtavan kuvan vesistön todellisesta tilasta, sillä riittävän tiheää näytteenottoa ei yleensä ole mahdollista järjestää. Passiivikeräimien avulla voidaan määrittää torjunta-aineiden keskiarvoinen pitoisuus kahden viikon jaksolta, mikä antaa edustavamman kuvan läsnä olevista yhdisteistä. Rinnakkain altistetuista keräimistä määritetyt pitoisuudet eivät juuri eronneet toisistaan ja keräinmääritysten virherajan todettiin olevan korkeintaan samaa suuruusluokkaa vesinäyteanalytiikan kanssa. Yhdisteestä riippuen rinnakkaisten keräimien tulokset erosivat toisistaan 4–48 %, mediaanin ollessa 17 %. Keräimien avulla voidaan myös havaita yhdisteitä, joiden pitoisuus vesinäytteessä jää alle määritysrajan. Passiivikeräimien käyttö tarjoaa kustannustehokkaan menetelmän haitta-aineiden pitoisuuksien tutkimiseen muuttuvissa ympäristöolosuhteissa.

Liitteessä 6 passiivikeräimien ng/keräin pitoisuudet on laskettu ng/l pitoisuuksiksi kalibroinnissa määritettyjen kerääntymisnopeuksien avulla. Kaikille kasvinsuojeluaineille kerääntymisnopeutta ei ole määritetty.



**Kuva 24.** Savijoen mittapato (kuva: Jarkko Ylijoki)

**Fig. 24.** The upper sampling site in Savijoki (Photo: Jarkko Ylijoki)

## 4 Ainekohtaiset tarkastelut vesipuite-direktiivin prioriteettiaineille

Ville Junttila, Emmi Vähä, Matti Leppänen, Harri Kankaanpää, Katri Siimes ja Jaakko Mannio

EU:n jäsenmaiden tulee seurata 45 Euroopan yhteisössä valitun aineen tai aineryhmän pitoisuuksia vesiympäristössä. Seurattavat aineet on esitetty taulukossa 12, ja kustakin niistä annetaan alla lyhyt esittely. Aineet on esitelty kolmen alaotsikon alla: vesipolitiikan puitteiden uudet aineet (taulukossa 12 aineet 34–45); aineet, joiden ympäristölaatuvaatimukset ovat muuttuneet; muut prioriteettiaineet. Tässä raportissa on keskitytty vuosina 2010–2017 kerättyyn mittausaineistoon, joka on tallennettu ympäristöhallinnon VESLA- ja KERTY-tietojärjestelmiin. Ympäristölaatuvaatimusten ylityksistä on koottu tieto kappaleeseen 5 ja liitteeseen 9.

**Taulukko 12.** Prioriteettiaineiden esiintyminen ympäristössä 2010-luvulla tehtyjen mittausten perusteella. Mittausvuodet on esitetty alleviivatulle ensisijaiselle matriisille, jolle on määritetty ympäristölaatuvaatimus (EQS). Taulukossa annettu EQS on joko sisävesien AA-EQS (µg/l) tai biotan EQS (µg/kg tp). Määrittäjäraja (LOQ) on ilmoitettu vain suhteessa EQS:ään (tarkat arvot liitteessä 3). X=ainetta on havaittu säännöllisesti, x=ainetta on havaittu satunnaisesti, o=ainetta ei ole havaittu mittauksissa. Lihavoinnilla ja taustaväriillä on merkitty aineet, joiden pitoisuus on ylittänyt laatuvaatimuksen ainakin jossain vesimuodostumassa. Aineen järjestysnumero on ympyröity, jos aineen EQS on muuttunut.

**Table 12.** The occurrence of priority substances in Finland in 2010-2017. Sampling period is presented for the underlined primary matrix with a valid EQS in Finnish legislation. The given EQS value refers to inland AA-EQS (µg/l) or to biota EQS (µg/kg ww). The limit of quantification (LOQ) is compared to EQS value (exact values in appendix 3). X= detected frequently, x=detected occasionally, 0=not detected. Bold font and background colour are used to show substances which concentration exceeded EQS at least in a water body are bolded. The number is circled if the EQS has changed.

VPD n:o WFD No.	Aine/Substance	Kala/Fish	Merivesi/Sea	Sisävesi/Fresh water	Simpukka/Mussel	EQS	LOQ	Näytteiden lkm. 2010-luvulla No. of samples in 2010's	Mittausvuodet 2010-luvulla Sampling period in 2010's	Lisätieto Notice
1	alakloori			o		0,3	< EQS	100–1000	2010–2017	
2	antraseeni		X	x	x	0,1	< EQS	100–1000	2010–2017	
3	atratsiini			x		0,6	< EQS	100–1000	2010–2017	
4	Bentseeni		O	x		10	< EQS	100–1000	2010–2017	
5	<b>bromatut difenyylieetterit (PBDE)</b>	<b>X</b>		<b>o</b>		<b>0,0085</b>	< EQS	100–1000	2010–2016	EQS matriisiin muuttui 2015. The EQS matrix was changed in 2015.
6	<b>kadmium ja kadmium-yhdisteet</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>		<b>0,08 (+ tausta/background)</b>	< EQS	> 1000	2010–2018	EQS tässä vedenkovuusluokalle 2. Asetuksessa annettu tyypillinen taustapitoisuus 0,02 µg/l. Here EQS given to the water hardness class 2. The typical background concentration is 0,02 µg/l
6a	hiilitetra-kloridi		O	o		12	< EQS	100–1000	2010–2017	
7	C10-13-kloorialkaanit					0,4				Mitattu lähtevästä jätevedestä ja lietteestä, ei havaittu. Analyzed from effluent and sludge, not detected.
8	Klorofenifossi			o		0,1	< EQS	100–1000	2010–2017	
9	Klorpyrifossi			o		0,03	< EQS	100–1000	2010–2017	
9a	syklodieeni- torjunta-aineet			o		0,01	< EQS	100–1000	2010–2017	
9b	kokonais-DDT			x	x	0,025	< EQS	> 1000	2010–2017	
	p,p-DDT	X		x	x	0,01	< EQS	100–1000	2010–2017	

VPD n:o WFD No.	Aine/Substance	Kala/Fish	Merivesi/Sea	Sisävesi/Fresh water	Simpukka/Mussel	EQS	LOQ	Näytteiden lkm. 2010-luvulla No. of samples in 2010's	Mittausvuodet 2010-luvulla Sampling period in 2010's	Lisätieto Notice
10	1,2-dikloori-etaani		O	o		10	< EQS	100–1000	2012–2017	
11	dikloorimetaani		O	x		20	< EQS	100–1000	2010–2017	Havaittu paloharjoitusalueen valumavedessä 2016 ja 2017. Detected once in runoff waters of firefighting training site in 2016 and 2017.
12	DEHP			X		1,3	< EQS	100–1000	2012–2017	
13	diuroni			X		0,2	< EQS	100–1000	2010–2017	
14	endosulfaani			o		0,005	< EQS	100–1000	2010–2017	
15	fluoranteeni		x	X	X	30	< EQS	< 100	2016–2017	EQS matriisiin muuttui 2015. The EQS matrix was changed in 2015.
16	heksaklooribentseeni (HCB)	X		o		10	< EQS	100–1000	2010–2016	
17	heksaklooributadieeni (HCBd)	x		x		55	< EQS	100–1000	2010–2016	
18	heksakloorisykloheksaani (HCH)	X		o		0,02	< EQS	> 1000	2010–2016	
19	isoproturoni			x		0,3	< EQS	100–1000	2010–2017	
20	<b>lyijy ja lyijy-yhdisteet</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>		<b>Bioosaatava / bioavailable 1,2</b>	< EQS	> 1000	2010–2018	
21	elohopea ja elohopea-yhdisteet	X	x	X		20 (+ tausta/ background)	< EQS	> 1000	2010–2018	Asetuksessa annetut tyypilliset taustapitoisuudet ovat 180–230 µg/kg tp. The typical background values given in Finnish legislation are 180–230 µg/kg ww.
22	naftaleeni		x	X	X	2	< EQS	100–1000	2010–2017	
23	<b>nikkeli ja nikkeli-yhdisteet</b>	x	<b>X</b>	<b>X</b>		Bioosaatava/ bioavailable 4	< EQS	> 1000	2010–2017	
24	nonyylifenolit			X		0,3	< EQS	100–1000	2011–2015	
25	oktyylifenolit			x		0,1	< EQS	100–1000	2012–2013	
26	pentaklooribentseeni	x		o		0,007	< EQS	100–1000	2010–2017	
27	pentakloorifenoli			o		0,4	< EQS	< 100	2011–2016	Havaittu kaatopaikan suotovesiojasta. Detected in aditch receiving landfill leachate.
28	PAH-yhdisteet									EQS matriisiin muuttui 2015. The EQS matrix was changed in 2015.
	bentso(a)pyreeni		x	x	X	5	< EQS	> 100	2016–2017	Indikaattoriaine / Indicator for the other substances in the group
	bentso(b)fluoranteeni		x	x	X	-		> 100	2016–2017	
	bentso(k)fluoranteeni		x	x	X	-		> 100	2016–2017	
	bentso(g,h,i)peryleeni		x	x	X	-		> 100	2016–2017	
	indeno(1,2,3-cd)pyreeni		x	x	X	-		> 100	2016–2017	
29	simatsiini			x		1	< EQS	100–1000	2010–2017	
29a	tetrakloorieteeni			x		10	< EQS	100–1000	2010–2017	
29b	trikloorieteeni			x		10	< EQS	100–1000	2010–2017	
30	tributyylitinayhdisteet	X	X	x	x	0,0002	~ EQS	100–1000	2011–2017	LOQ vedessä on AA-EQS:n tasolla. LOQ in water is c.a. EQS.
31	triklooribentseenit			o		0,4	< EQS	< 100	2017	
32	trikloori-metaani (kloroformi)			o	x	2,5	< EQS	100–1000	2010–2017	
33	trifluraliini			o		0,03	< EQS	100–1000	2010–2017	
34	dikofoli		o	o		33	< EQS	100–1000	2013–2016	
35	<b>PFOS ja sen johdannaiset</b>	<b>X</b>		<b>X</b>		<b>9,1</b>	< EQS	100–1000	2011–2016	
36	kinoksifeeni			o		0,15	< EQS	100–1000	2011–2017	
37	PCDD/F ja dl-PCB	X	x	x		Sum TEQ 0,0065	< EQS	< 100	2011–2016	PCDD/Fs measured only in fresh waters, PCBs detected often in saline and fresh waters
38	aklonifeeni			x		0,12	< EQS	100–1000	2010–2017	
39	Bifenoksi			o		0,012	< EQS	100–1000	2011–2017	
40	sybutryyni			o		0,0025	< EQS	100–1000	2011–2017	
41	sypermetriini			o		8 10 <sup>-5</sup>	> EQS	100–1000	2014–2017	Määrittäysraja on suurempi kuin EQS. The LOQ is higher than EQS.
42	diklorovossi			o		6 10 <sup>-4</sup>	> EQS	100–1000	2010–2017	Määrittäysraja on suurempi kuin EQS ennen 2016. The LOQ is higher than EQS. Before 2016
43	HBCDD	X				167	< EQS	100–1000	2012–2016	
44	heptakloori ja heptaklooriepoksidi (HCE)		o	o		0,0067	> EQS	100–1000	2013–2016	Määrittäysraja on suurempi kuin EQS. The LOQ is higher than EQS in water.
45	terbutryyni			X		0,065	< EQS	100–1000	2010–2017	



## 4.1 Vesipolitiikan puitedirektiivin uudet aineet

### Dikofoli (CAS: 115-32-2)

Dikofoli on organoklooreihin kuuluva akarisidi, jota käytetään punkkien torjuntaan sitruunoiden ja puuvillan kasvatuksessa. Yhdiste muistuttaa rakenteeltaan DDT:tä, mikä on aiheuttanut huolta sen ympäristövaikutuksista. Dikofoli on mahdollisesti biokertyvä mutta ei biohajoava. Dikofoli on yksilöity vesiympäristölle vaaralliseksi aineeksi ja sitä on käytetty Suomessa tuholaisten torjuntaan 1960–1991. Sen myynti on loppunut 1990.

Dikofolin ympäristölaatuunormi on asetettu kalaan (33 µg/kg tp). Suomessa dikofolia on määritetty kalasta vuodesta 2013 lähtien. Näytteissä (n=108) ei yhdistettä ole havaittu yli määrittämissä (0,05 µg/kg) ylittävänä pitoisuuksina. Myöskään Ruotsissa (Sweco 2013) ja Saksassa (Fliedner ym. 2016) tehdyissä tutkimuksissa dikofolia ei ole havaittu kaloista. Dikofolia on ehdotettu lisättäväksi POP-yhdisteitä rajoittavaan Tukholman sopimukseen, mutta asian tarkastelu on vielä kesken.

Dikofolia on analysoitu Suomessa myös vedestä torjunta-ainekartoitusten yhteydessä. Vuodesta 2014 lähtien sen määrittämissä vedessä (0,001 µg/l) on ollut alhaisempi kuin sille ehdotettu AA-EQS -arvo (0,0013 µg/l; CircaB Dicofol EQS dossier 2011). Tällä määrittämissä dikofolia on analysoitu yli 200 vesinäytteestä eikä sitä ole havaittu yhdestäkään näytteestä.

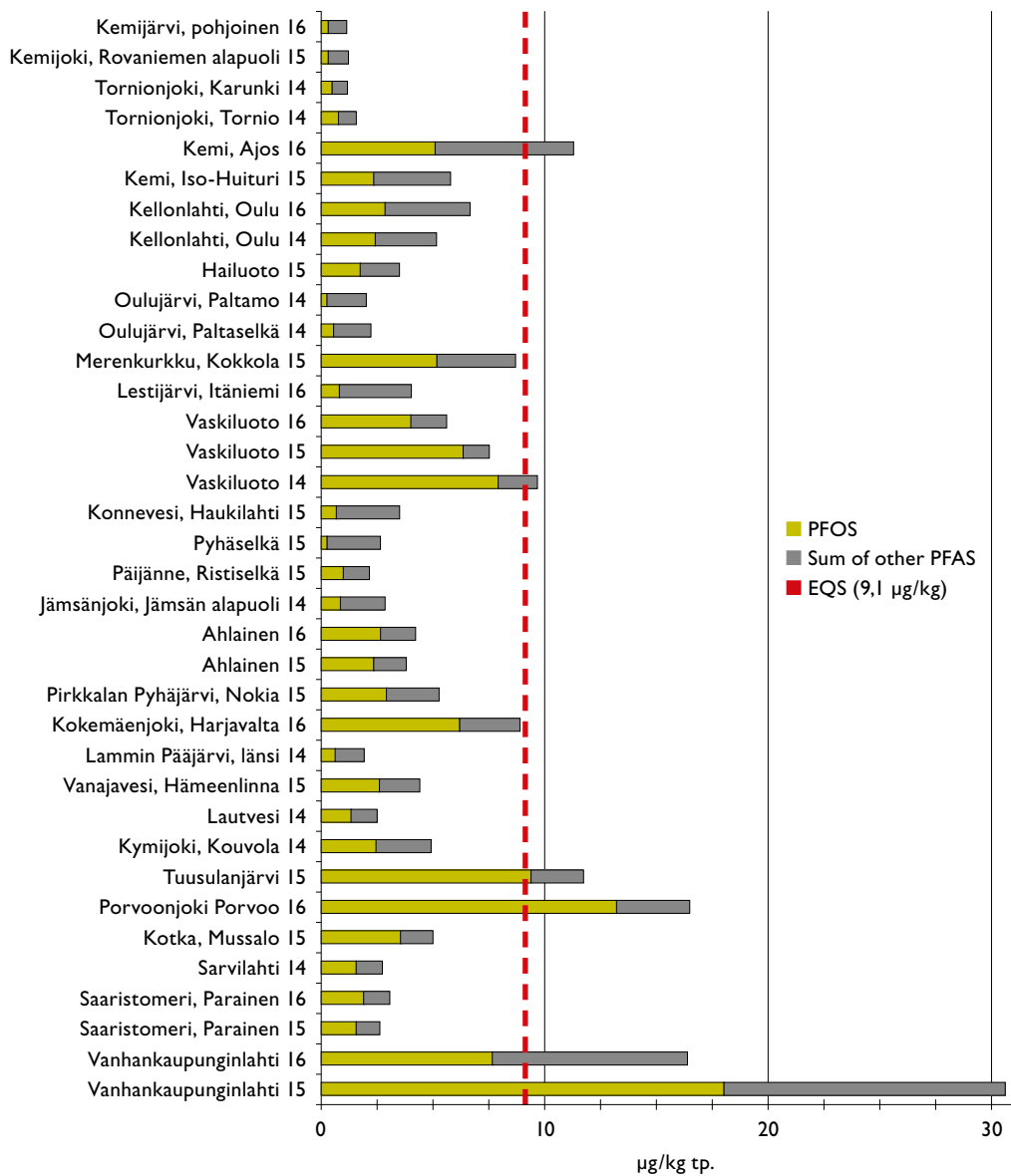
### Perfluorioktaanisulfonihappo CAS: 1763-23-1 ja sen johdannaiset

PFOS-yhdisteet (eli PFOS ja sen johdannaiset) ovat pinta-aktiivisia aineita, joita on käytetty vettä, likaa, öljyä ja rasvaa hylkivinä pinnoitteina mm. matoissa, nahkatuotteissa, tekstiileissä, papereissa sekä pakkauksissa. Niitä on käytetty myös sammutusvaahdoissa, torjunta-aineissa, metallien pintakäsittelyssä sekä kotitalouden ja teollisuuden puhdistusaineissa. PFOS:n on todettu olevan pysyvää, toksista ja biokertyvää. PFOS:n ympäristölaatuunormi on asetettu kalalle (9,1 µg/kg tp). PFOS:n ohella tässä raportissa käsitellään myös muiden per- ja polyfluorattujen yhdisteiden (PFAS) summapitoisuuksia, koska niiden kasvaviin pitoisuuksiin ympäristössä on syytä kiinnittää huomiota.

Vuoden 2016 UuPri-kartoituksessa ahventen PFOS-pitoisuus vaihteli välillä 0,33–13 µg/kg tp ja 23 PFAS-yhdisteen summapitoisuus välillä 1,2–16 µg/kg tp (kuva 25). PFOS:n ympäristölaatuunormi ylittyi vain Porvoonjoessa (kuva 26 ja 27). Suurimmat PFAS-summapitoisuudet mitattiin Porvoonjoen ja Vanhankaupunginlahden ahvenista (16,3 ja 16,0 µg/kg).

Vuosina 2011–2016 tehtyjen mittausten perusteella PFOS:n kalalle asetettu ympäristölaatuunormi ylittyy Suomessa Porvoonjoen ohella myös Vanhankaupunginlahden ja Tuusulanjärven ahvenissa (kuva 25). Suurin vuosina 2011–2016 ahvenesta mitattu paikkakohtainen keskiarvopitoisuus (14 µg/kg) on mitattu Vanhankaupunginlahdella. Sisävesissä pistekuormitteisten paikkojen pitoisuudet ovat suurempia kuin hajakuormitteisillä paikoilla (luku 5, kuva 38).

Avomeren silakoissa PFOS:n paikkakohtaiset keskiarvopitoisuudet ovat olleet 0,15–1,2 µg/kg tp ja siten selvästi alle ympäristölaatu normin. 22 PFAS-yhdisteen summapitoisuus silakan lihaksessa on ollut 0,22–2,4 µg/kg tp ja suurimmat pitoisuudet on todettu Selkämerellä. Kalanäyte-erien sisäinen hajonta on yleisesti ottaen ollut pientä.

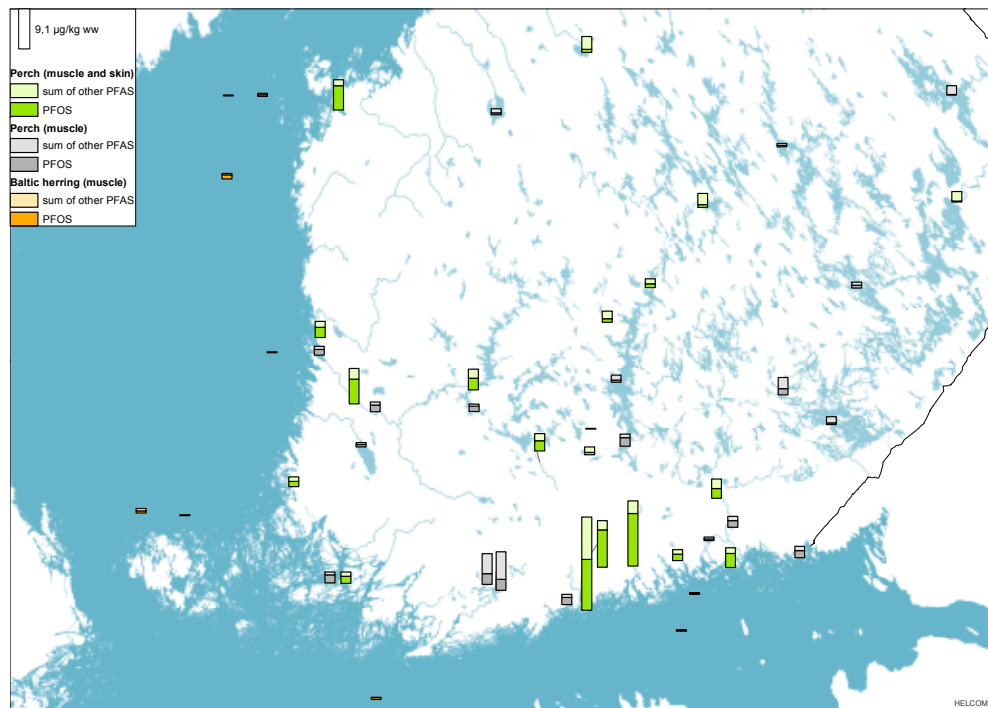
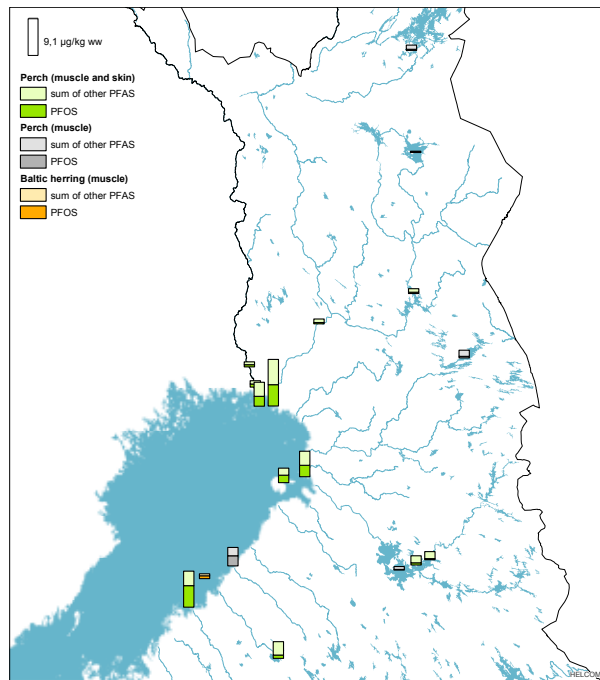


**Kuva 25:** PFOS:n (vihreällä) ja muiden PFAS-yhdisteiden (harmaa) summapitoisuus ahvenessa vuosina 2014–2016. Punainen viivaa kuvaa PFOS:n ympäristölaatu normia (9,1 µg/kg tp).

**Fig. 25.** Concentrations of PFOS and other PFASs (µg/kg ww) in perch muscle and skin composite samples during 2014–2016. The red line marks the EQSbiota of PFOS (9,1 µg/kg ww).

**Kuva 26.** Pohjois-Suomen ahventen (perch) ja silakoiden (Baltic herring) PFOS:n ja muiden PFAS-yhdisteiden keskiarvopitoisuus ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  tp) 2011–2016 aikana tehtyjen mittausten perusteella. Näytteet otettu lihaksesta (muscle) ja lihaksen ja nahkan yhdistelmänäytteestä (muscle and skin). Taustakartta: HELCOM ja SYKE.

**Fig. 26.** Mean concentrations ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww) of PFOS and other PFASs in perch and Baltic herring according to measurements done in 2011–2016 in northern Finland. Background map by HELCOM and SYKE.



**Kuva 27.** Etelä-Suomen ahventen (perch) ja silakoiden (Baltic herring) PFOS:n ja muiden PFAS-yhdisteiden keskiarvopitoisuus ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  tp) 2011–2016 aikana tehtyjen mittausten perusteella. Näytteet otettu lihaksesta (muscle) ja lihaksen ja nahkan yhdistelmänäytteestä (muscle and skin). Taustakartta: HELCOM ja SYKE.

**Fig. 27.** Mean concentrations ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww) of PFOS and other PFASs in perch and herring according to measurements done in 2011–2016 in southern Finland. Background map by HELCOM and SYKE.



Ruotsissa ahventen lihasten PFOS-pitoisuus on suurempi maan eteläosissa verrattuna pohjoiseen (Nyberg ym. 2015), ja sama maantieteellinen ero näkyy myös Suomessa. LAPCON-hankkeessa (Mannio ym. 2016) Pohjois-Suomen ahventen PFOS pitoisuus vaihteli välillä 0,12–0,45 µg/kg tp, ja UuPri-kartoituksessa ahventen PFOS-pitoisuus oli Oulun pohjoispuolella 0,31–5,1 µg/kg tp ja eteläpuolella 0,79–13 µg/kg tp.

Viron rannikolla 12 PFAS-yhdisteen keskipitoisuudeksi on mitattu ahvenissa 9,4 µg/kg tp ja silakoissa 5,3 µg/kg tp (Järv ym. 2017). Toistaiseksi ei tiedetä syytä siihen, miksi Virossa PFAS-pitoisuudet silakoissa ovat huomattavasti suurempia kuin Suomessa tai Ruotsissa. Suomen rannikon ahventen vastaavien PFAS-yhdisteiden pitoisuudet olivat välillä 3,1–16 µg/kg. Muualla Euroopassa kaloista mitattuja PFOS-pitoisuuksia on esitetty taulukossa 13.

**Taulukko 13.** Kaloista mitattuja PFOS-pitoisuuksia (µg/kg tp) eräissä Euroopan maissa. Perch = ahven, herring = silakka, bream = lahna, several species = useita lajeja, freshwater = sisävesi, sea = meri.

**Table 13.** Concentrations of PFOS (µg/kg ww.) in various fish species in Europe.

Maa Country	Laji Species	Sisävesi/ meri Freshwater/ sea	Min	Max	Keski- arvo Mean	Mediaani Median	Lähde Reference
Finland	perch	freshwater	0,23	14	2,7	0,80	KERTY 2011–2016
Finland	perch	sea	1,4	18	4,2	2,8	KERTY 2011–2016
Finland	herring	sea	0,09	1,6	0,49	0,35	KERTY 2011–2016
Sweden	perch	freshwater	<LOQ	15	-	1,8	Sweco 2013
Sweden	perch	freshwater	0,1	4	-	0,4	Faxneld ym. 2014
Sweden	perch	sea	1,2	30	-	1,7	Faxneld ym. 2014
Italy	perch	freshwater	5,4	17	10	-	Squadrone ym. 2015
Sweden	herring	sea	0,3	3	-	0,7	Faxneld ym. 2014
Germany	bream	freshwater	0,3	39	-	11	Fliedner ym. 2016
Czech Republic	several species	freshwater	0,6	61	15	10	Svihlikova ym. 2015
UK	several species	freshwater	2,0	150	50	43	Rose ym. 2015

## Kinoksifeeni (CAS: 124495-18-7)

Kinoksifeeni on kinoliineihin kuuluva homesienten torjuntaan käytettävä fungisidi. Toisinaan aineesta käytetään suomennosta ”kvinoksifeeni”, jolla se löytyy myös ympäristöhallinnon tietojärjestelmästä. Suomessa kinoksifeeniä ei ole käytetty kasvinsuojeluaineena, mutta sitä on ollut yhdessä tuotteessa ennen vuotta 2002. Kinoksifeenin ympäristölaatu normi on asetettu veteen (0,15 µg/l). Suomessa kinoksifeenin pitoisuudet ovat olleet 2010-luvulla otetuissa pintavesinäytteissä (n=473) alle määritysrajan 0,01 µg/l.

## Dioksiinit ja dioksiinien kaltaiset yhdisteet

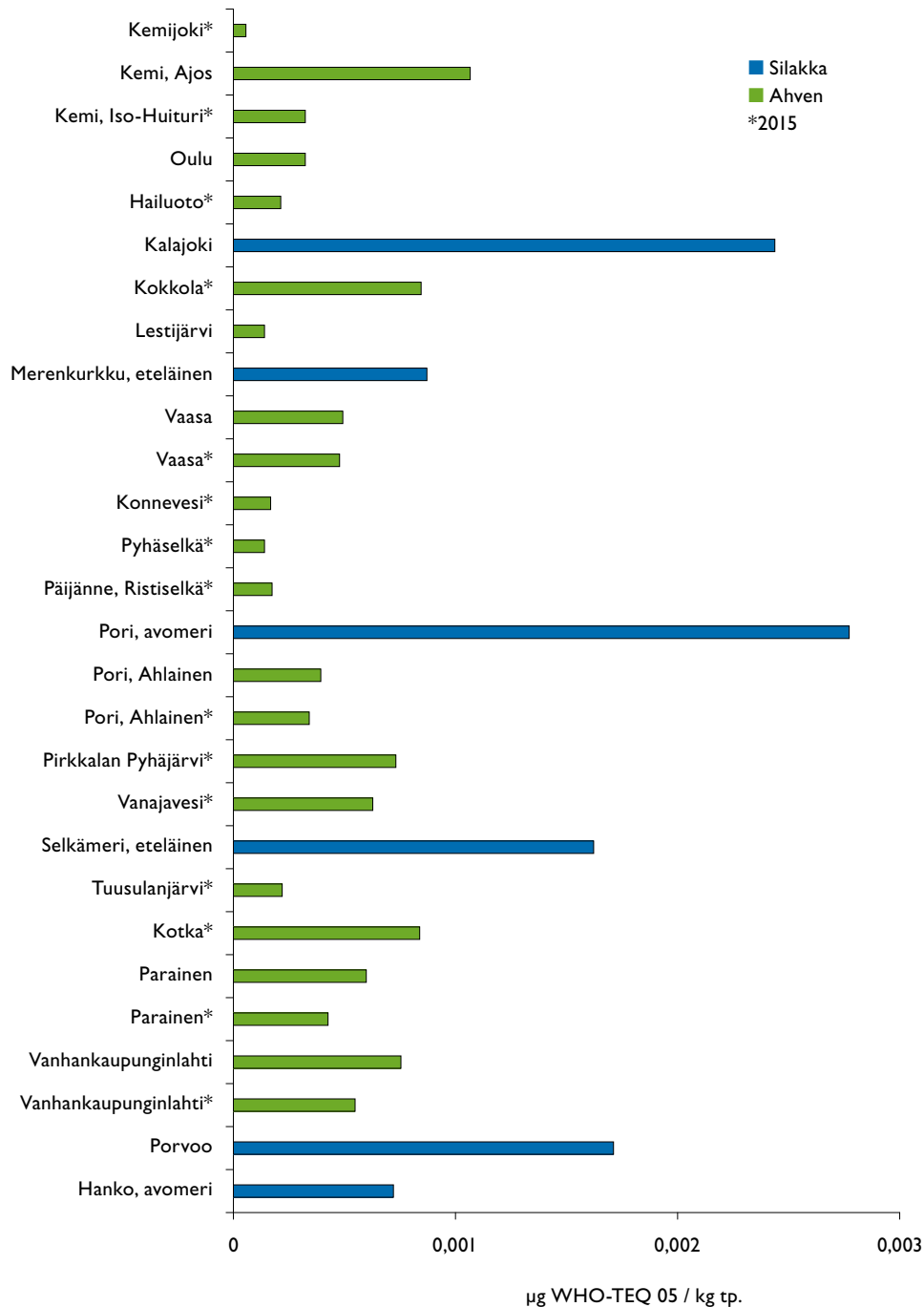
Dioksiinit, furaanit ja polyklooratut bifenyylit ovat organohalogeneeneihin kuuluvia yhdisteitä, jotka ovat peräisin pääasiassa ihmisperäisistä lähteistä. Dioksiineja ja furaaneja ei ole tuotettu tarkoituksellisesti, vaan niitä syntyy epäpuhtauksina palamis- ja kloorausprosesseissa. PCB-yhdisteitä on käytetty esimerkiksi muuntajissa, kondensaattoreissa ja maaleissa. Dioksiinin kaltaisiin, tasomaisiin PCB-kongeneereihin kuuluvat CB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 169 ja 189. Dioksiinien ja dioksiininkaltaisten yhdisteiden ympäristölaatu normi on asetettu kalaan (summapitoisuus 0,0065 µg WHO TEQ2005 /kg tp).

Dioksiinien ja dioksiinien kaltaisten yhdisteiden rasvahakuisuudesta johtuen pitoisuudet ovat keskimäärin suurempia silakassa kuin ahvenessa (kuva 28 ja 29). Ahvenen lihas-nahka – yhdistelmä näytteistä mitatut pitoisuudet ovat vastaavasti keskimäärin suurempia kuin pelkästä lihaksesta mitatut.

Vuosina 2011–2016 tehtyjen ahven- ja silakkamittausten perusteella PCDD/F+dl-PCB-yhdisteiden pitoisuudet eivät Suomessa ylitä ympäristölaatu normia. Suurin mitattu pitoisuus ahvenessa (0,0012 µg WHO-TEQ2005/kg tp) ja silakassa (0,0028 µg WHO-TEQ2005/kg tp) ovat alle puolet ympäristölaatu normista. Vuosien välinen vaihtelu johtuu osittain mittaustarkkuuden parantumisesta, kun alle määritysrajan olevat tulokset vähenevät (summapitoisuuksia laskettaessa alle määritysrajan olevat tulokset lasketaan nollina). Suurissa silakoissa, eli pituudeltaan yli 19 cm (n. 5-vuotiaat), dioksiinien ja dioksiininkaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuudet voivat edelleen ylittää elintarvikkeille asetetun enimmäispitoisuuden (joka on sama kuin ympäristölaatu normi). Itämerellä silakan PCDD/F+PCB-pitoisuuksien on havaittu pienentyneen (Airaksinen ym. 2014, Vuorinen ym. 2017).

Silakassa PCDD/F-yhdisteiden kokonaispitoisuudet ovat vaihdelleet välillä 1,3 ja 7,1 ng/kg tp. Hajonta pitoisuuksissa on ollut varsin pientä, lukuun ottamatta vuotta 2016 Selkämerellä, jolloin asemakohtainen hajonta näytteiden välisissä pitoisuuksissa oli 65 %.

Silakan osalta ICES:n seitsemän prioriteetti-CB -yhdisteen (CB28, -52, -101, -118, -138, -153 ja -180) pitoisuudet ovat vaihdelleet välillä 1,5–18,7 µg/kg tuorepainoa. Useilla pyyntialueilla silakoiden summa-PCB-pitoisuudessa esiintyy suurta hajontaa. Tasomaisten CB-yhdisteiden (CB77, -81, -126, -169) yhteispitoisuus (8,5–23,2 ng/kg tp) on huomattavasti pienempi kuin edellisessä yhdisteryhmässä.

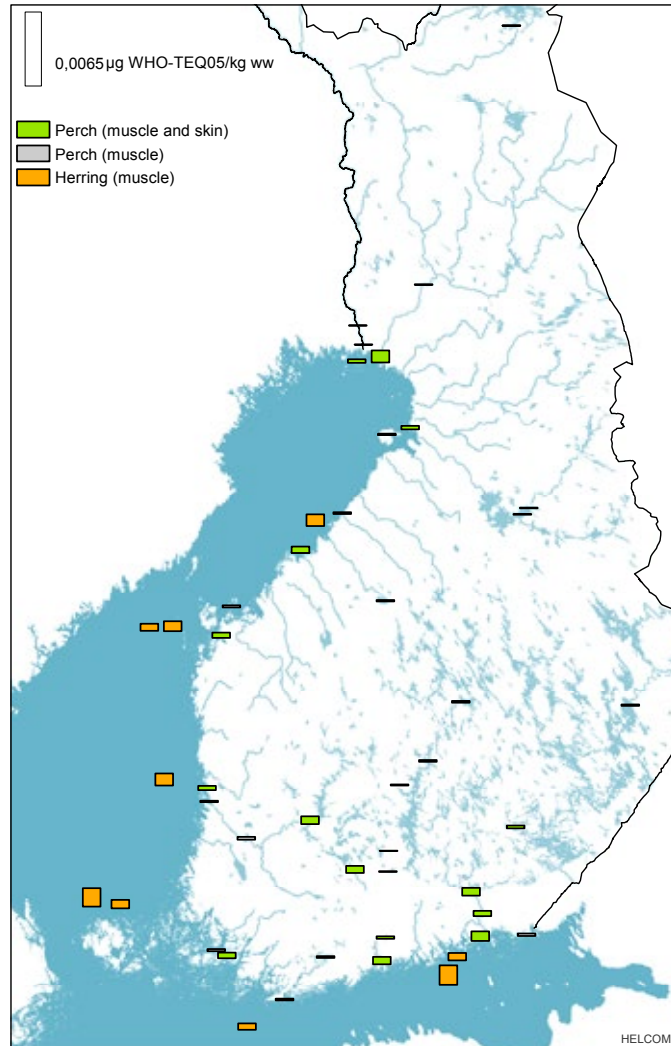


**Kuva 28.** Dioksiinien, furaanien ja dioksiinkaltaisten PCB-yhdisteiden pitoisuudet ( $\mu\text{g WHO-TEQ}_{2005}/\text{kg tp}$  alaraja) silakan lihaksessa ja ahvenen lihaksessa ja nahassa vuosina 2015–2016.

**Fig. 28.** Concentrations of PCDD/Fs and dl-PCBs ( $\mu\text{g WHO-TEQ}_{2005}/\text{kg ww}$  lower bound) in Baltic herring (silakka) muscle and perch (ahven) skin and muscle samples 2015–2016. Sampling sites have been organized from south to north (the southernmost at bottom).

**Kuva 29.** Dioksiinin ja dioksiinin kaltaisten yhdisteiden keskiarvopitoisuus ( $\mu\text{g WHO-TEQ}_{2005}/\text{kg tp alaraja}$ ) ahvenessa (perch) ja silakassa (herring) 2011–2016 tehtyjen mittausten perusteella. Näytteet otettu lihaksesta (muscle) ja lihaksen ja nahkan yhdistelmänäytteestä (muscle and skin). Taustakartta: HELCOM ja SYKE.

**Fig. 29.** Mean concentrations ( $\mu\text{g WHO-TEQ}_{2005}/\text{kg ww}$ ) of PCDD/Fs and dl-PCBs in perch and herring according to measurements done in 2011–2016. Background map by HELCOM and SYKE.



PCB-yhdisteiden osalta Ruotsissa on mitattu sisävesien ahventen lihaksen CB-118- ja CB-153-pitoisuuksiksi noin  $0,016\text{--}0,52 \mu\text{g}/\text{kg}$  ja  $0,6\text{--}3,65 \mu\text{g}/\text{kg}$  (Nyberg ym. 2015). UuPri-kartoituksessa ahventen CB-118-pitoisuus oli  $0,087\text{--}1,3 \mu\text{g}/\text{kg}$  ja CB-153-pitoisuus  $0,33\text{--}5,6 \mu\text{g}/\text{kg}$ .

Viron rannikolla ei-dioksiinkaltaisten PCB-yhdisteiden (CB 28, 52, 101, 138, 153, 180) summapitoisuudeksi ahvenissa on mitattu  $3,2 \mu\text{g}/\text{kg}$  (Järv ym. 2017). Samojen yhdisteiden keskipitoisuudeksi on Viron rannikon itäosasta pyydystetyissä silakoissa mitattu  $18 \mu\text{g}/\text{kg tp}$  ja länsiosassa  $9,1 \mu\text{g}/\text{kg tp}$  (Järv ym. 2017). Suomessa vastaavien yhdisteiden pitoisuudet rannikon ahvenessa ovat  $1,6\text{--}14 \mu\text{g}/\text{kg tp}$  ja avomeren silakassa  $1,1\text{--}13 \mu\text{g}/\text{kg tp}$ .

## Aklonifeeni (CAS: 74070-46-5)

Aklonifeeni on rikkakasvien torjuntaan käytettävä herbisidi, jota käytetään Suomessa mm. perunan, auringonkukkien ja porkkanoiden viljelyssä sekä havupuiden taimien kasvatuksessa. Hehtaariohtaiset käyttömäärät (>1 kg/ha) ovat melko suuria moneen muuhun herbisidiin verrattuna, mutta aklonifeenilla käsiteltävien peltojen osuus on useimmilla suomalaisilla valuma-alueilla pieni. Yhdiste hajoaa maassa melko hitaasti ja sitoutuu vahvasti maaperään, minkä takia se ei ole kovin helposti kulkeutuvaa. Aklonifeeni ei myöskään ole kovin vesiliukoinen. Se hajoaa nopeammin vedessä kuin maassa. Aklonifeeni on luokiteltu erittäin myrkylliseksi vesieliöille ja se voi aiheuttaa pitkäaikaisia haittavaikutuksia vesiympäristössä. Yhdisteen ympäristölaatuunormi (0,12 µg/l) on asetettu veteen.

Suomen vesistöistä aklonifeenia on havaittu kahdessa Lapväärtinjoen vesinäytteessä vuosina 2013 (0,01 µg/l) ja 2014 (0,007 µg/l). Muiden näytteiden (n=549) pitoisuudet ovat olleet 2010-luvulla alle määritysrajan, joka tosin oli aiemmin korkeampi (0,01 µg/l). Varsinais-Suomessa Savijoen valuma-alueella aklonifeeniä käytettiin vuonna 2016 noin 10 %:lla valuma-alueen pelloista, mutta pitoisuudet intensiivisesti seuratussa jokivedessä jäivät määritysrajaa alhaisemmiksi. Passiivikeräimistä aklonifeeniä havaittiin pieninä pitoisuuksina. Ympäristölaatuunormiylitykset vesimuodostumassa ovat nykytiedon perusteella Suomessa epätodennäköisiä.

Tanskassa ja Ruotsissa tehdyissä tutkimuksissa aklonifeeniä ei ole havaittu määritysrajan ylittävänä pitoisuuksina (Sweco 2013, Vorkamp ym. 2014). Muualla Euroopassa aklonifeenin pitoisuuksiksi pintavesissä on mitattu Romaniassa 1,3–8,4 ng/l (Iancu ym. 2016) ja Saksassa 4,9 µg/l (NORMAN-tietokanta).

## Bifenoksi (CAS: 42576-02-3)

Bifenoksia saa käyttää Suomessa rikkakasvien torjuntaan syys- ja kevätviljojen viljelyssä. Aine tuli markkinoille vuonna 2000, mutta vuoden 2012 jälkeen ei KETU-rekisterissä ole ollut sitä sisältäviä valmisteita. Bifenoksi on haihtuva yhdiste ja se hajoaa melko nopeasti maassa ja vedessä. Vedessä bifenoksi on erittäin myrkyllistä vesikasveille ja leville. Suomessa 2010-luvulla otetuissa pintavesinäytteissä (n=463) bifenoksin pitoisuudet ovat olleet alle määritysrajan (0,01 µg/l). Bifenoksin ympäristölaatuunormi on asetettu veteen (0,012 µg/l).

Tanskassa ja Ruotsissa tehdyissä tutkimuksissa ei ole havaittu bifenoksia määritysrajan ylittävänä pitoisuuksina (Vorkamp ym. 2014, Sweco 2013). Euroopan maista Romaniassa on havaittu jokivedessä bifenoksia 1,8 ng/l (Iancu ym. 2016)

## Sybutryyni (CAS: 28159-98-0)

Sybutryyniä (Irgarol®) on käytetty esim. maalien säilöntäaineena. Suomessa on ollut yhteensä 56 tuotetta markkinoilla, mutta kaikki ovat poistuneet vuoteen 2016 mennessä. Sybutryyniä ei ole käytetty Suomessa kasvinsuojelussa, mutta sitä on käytetty biosidinä. Ennen vuotta 2002 sitä on voitu käyttää esimerkiksi veneenpohjamaaleissa. Yhdiste on hydrofobinen ja sen oletetaan päätyvän vesistöissä sedimentteihin, joskin sitä on löydetty myös vesifaasista. EU:n komissio päätti vuoden 2016 alussa olla

hyväksymättä sybutryynin käyttöä biosidivalmisteissa (EU 2016/107). Sybutryynin ympäristönlaatu­normi on asetettu veteen (0,0025 µg/l). Sen pitoisuudet ovat 2010-luvulla otetuissa pintavesinäytteissä (n=463) olleet alle määritysrajan (0,002 µg/l).

Tanskassa (Vorkamp ym. 2014) ja Saksassa (Daehne ym. 2017) on tutkittu sybutryynin pitoisuuksia venesatamissa. Tanskassa sybutryynin suurin mitattu pitoisuus merivedessä oli 0,013 µg/l ja sisävesissä 0,00085 µg/l. Saksan sisävesien venesatamissa suurin havaittu pitoisuus oli 0,11 µg/l ja mediaanipitoisuus 0,006 µg/l. Ruotsissa tehdyssä prioriteettiaineiden esiintymistä koskevassa tutkimuksessa sybutryynin vuosikeskiarvon raja-arvo ylittyi kolmessa sisävesinäytteessä (n=65) (Sweco 2013). Sybutryynin suurin pitoisuus Ruotsin sisävesissä oli 0,0067 µg/l ja rannikolla kaikki tulokset olivat alle määritysrajan (0,0025 µg/l).

### Sypermetriini (CAS: 52315-07-8)

Sypermetriini on pyretroideihin kuuluva torjunta-aine, jota käytetään tuhohyönteisten torjuntaan lukuisilla eri viljelykasveilla (viljat, mansikka, rypsi, salaattit), minkä lisäksi sitä on käytetty myös puun­suoja-aineena ja hyttysverkkojen käsittelyssä. Sen käyttö on sallittu myös ryömivien hyönteisten torjuntaan sisätiloissa. Sypermetriiniä on käytetty Suomessa jo pitkään, mutta käyttömäärät ovat pieniä ja ainetta saa käyttää vain torjuntakynnyksen ylittyessä (ts. tietty määrä tuholaisia kasvustossa; rajat vaihtelevat kasveittain). Aineen käytön oletetaan vähenevän tulevaisuudessa, koska osa hyönteisistä on kehittynyt vastustuskykyisiksi pyretroideja vastaan (Jalli ym. 2016). Toisaalta EU:n asettamat rajoitukset neonikotinoideille voivat lisätä pyretroidien käyttöä. Sypermetriinin ympäristönlaatu­normi on asetettu veteen (AA-EQS 0,00008 µg/l, MAC-EQS 0,0006 µg/l).

Sypermetriiniä ei ole havaittu Suomessa 2010-luvulla otetuissa pintavesinäytteissä (n=193), joskin sen määritysraja vedestä (0,005 µg/l) on suuri verrattuna ympäristönlaatu­normiin eikä sypermetriinin ympäristöpitoisuuksien suuruudesta suhteessa normiin sen vuoksi ole varmaa tietoa. Sypermetriiniä ei ole havaittu myöskään passiivikeräimistä, jolloin altistusajan keskiarvopitoisuuden laskennallinen määritysraja on ollut MAC-EQS:n tasolla.

Tanskassa tehdyssä tutkimuksessa sypermetriiniä ei havaittu pintavedestä yli määritysrajan (0,00042 µg/l) ylittävän pitoisuutena (Vorkamp ym. 2014). Ruotsissa ainetta on havaittu rannikkovedestä yhdestä passiivikeräinnäytteestä (n=11) jopa 0,189 µg/l, mutta sisävesistä ei määritysrajan (0,00006–0,0015 µg/l) ylittäviä pitoisuuksia ole havaittu yhdessäkään passiivikeräinnäytteessä (n=60) (Sweco 2013).

### Diklorvossi (CAS: 62-73-7)

Diklorvossi on kloorattuihin organofosfaatteihin kuuluva torjunta-aine, jota on käytetty maailmalla laajasti hyönteisten torjuntaan sisätiloissa, varastoissa ja kasvihuoneissa sekä matolääkkeenä. Diklorvossin ympäristönlaatu­normi on asetettu veteen (0,0006 µg/l). Diklorvossin myyntimäärä Suomessa oli 1500 kg vuonna 1989 ja sitä käytettiin vielä 1990-luvulla. Sen kasvinsuojeluainekäyttö päättyi EU:ssa 1998 ja biosidikäyttö 2012. Sitä ei ole havaittu 2010–2017 otetuissa pintavesinäytteistä (n=551),

joskin ennen vuotta 2016 määrittäysraja on ollut liian suuri (0,001–0,02 µg/l) suhteessa ympäristönlaatunormiin. Vuonna 2016 aineen määrittäysraja laski 0,0005 µg/l:aan.

Ruotsissa diklorovossin suurimmaksi pitoisuudeksi sisävesissä on mitattu passiivikeräimellä 1,3 µg/l (mediaani < 0,025 µg/l) (Sweco 2013). Ruotsin rannikolla passiivikeräinnäytteiden (n=10) pitoisuudet jäivät alle määrittäysrajan (0,0030–0,0056 µg/l). Portugalissa on mitattu Mondego-joesta diklorovossin vuosikeskiarvopitoisuudeksi 0,023 µg/l (Cruzeiro ym. 2016) ja Douro-joen pintaveden pitoisuudeksi 0,016–0,87 µg/l (mediaani 0,025 µg/l, n=24) (Cruzeiro ym. 2017).

## Heksabromisyklododekaani

Heksabromisyklododekaania (HBCDD) on käytetty palonsuoja-aineena paisutetussa polystyreenissä (EPS) eli styroksissa sekä suulakepuristetussa polystyreenissä (XPS), joita käytetään pääasiassa rakennuksissa eristeinä. Jossain määrin HBCDD:a on käytetty myös elektroniikkatuotteissa ja tekstiileissä, kuten istuinten verhoiluissa. Myös pakkausmateriaaleina käytettävä EPS voi sisältää HBCDD:a. HBCDD tuotiin markkinoille 1960-luvun loppupuolella, minkä jälkeen sen kulutus kasvoi merkittävästi. HBCDD on ollut 2000-luvun alkupuolella kolmanneksi käytetyin bromattu palonsuoja-aine maailmassa. Kaupallinen HBCDD koostuu pääasiassa kolmesta diastereomeerista:  $\alpha$ -,  $\beta$ - ja  $\gamma$ -isomeereista (CAS 134237-50-6, 65731-84-2 ja 134237-52-8). Isomeerit eroavat ominaisuuksiltaan toisistaan, mikä vaikuttaa niiden käyttäytymiseen ja esiintymiseen ympäristössä.

HBCDD-päästöjä syntyy mm. eristelevyjen asennuksesta, jolloin yhdistettä pääsee sisäilmaan. HBCDD:n käytön yleisyyden ja sitä sisältävien tuotteiden pitkän elinkaaren takia päästöjen arvioidaan tulevaisuudessa kasvavan entisestään. HBCDD:n ympäristönlaatunormi on asetettu kalaan (167 µg/kg tp).

Vuoden 2016 UuPri-kartoituksessa HBCDD:n summapitoisuudet ahvenessa olivat 0,010–0,24 µg/kg tp. Aineen ympäristölaatunormi 167 µg/kg ei ylittynyt yhdessäkään näytteessä ja sen suurin pitoisuus mitattiin Ajoksen edustalta.

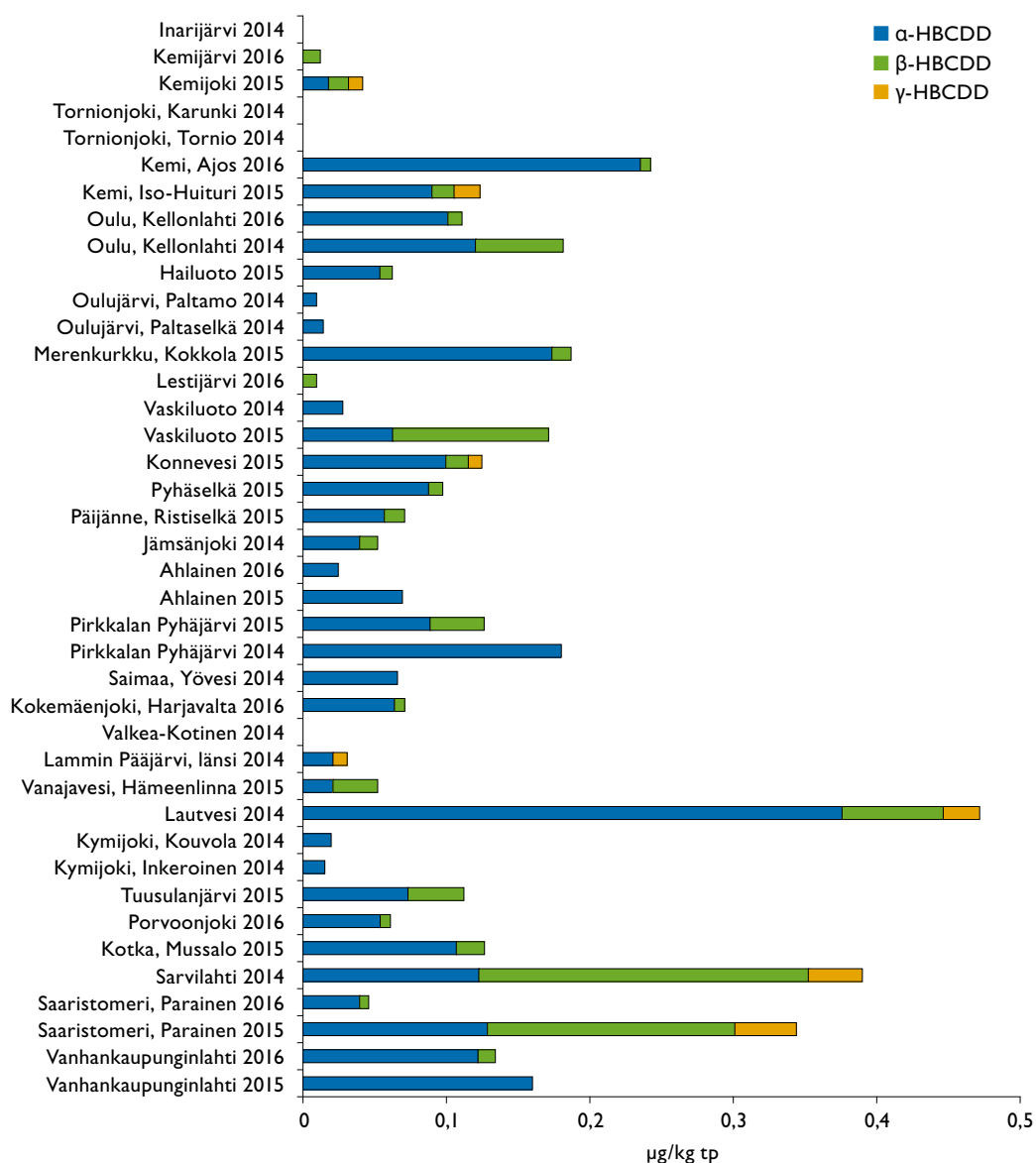
Vuosien 2012–2016 mittauksen perusteella HBCDD:n ympäristönlaatunormi ei ylity Suomessa ahvenessa eikä silakassa. Kaloista mitatut suurimmat pitoisuudet ahvenessa 0,47 µg/kg tp ja silakassa 0,64 µg/kg tp ovat alle sadasosan ympäristönlaatunormista.

HBCDD:n diastereomeereista  $\alpha$ -isomeeri esiintyi yleisimpänä ja suurimpina pitoisuuksina suurimmassa osassa vuosien 2012–2016 näytteistä (kuva 30).  $\gamma$ -isomeeri oli toiseksi yleisin.  $\alpha$ -isomeerin osuus isomeerikoostumuksesta oli suuri lähes kaikissa näytteissä riippumatta summapitoisuudesta, joskin muutamassa summapitoisuudeltaan pienimmässä näytteessä esiintyi ainoastaan  $\gamma$ -isomeeria.  $\gamma$ -isomeerin dominointia HBCDD-pitoisuudeltaan pienissä näytteissä on havaittu myös Isossa-Britanniassa tutkituissa kaloissa (Rüdel ym. 2017). Silakoissa  $\alpha$ -isomeerin osuus oli vieläkin suurempi kuin ahvenissa eikä  $\beta$ -isomeeria havaittu lainkaan.

Kaupallisessa HBCDD:ssa on yleensä eniten  $\gamma$ -isomeeria, joka on tavallisesti yleisin myös vedessä ja sedimenteissä. Kaloissa ja selkärangattomissa puolestaan  $\alpha$ -isomeeri on dominoiva. On esitetty, että  $\gamma$ -isomeeri metaboloituu nopeammin kuin muut isomeerit, mikä näkyy  $\alpha$ -isomeerin suurempana osuutena eliöiden kudoksissa (Covaci ym. 2006).

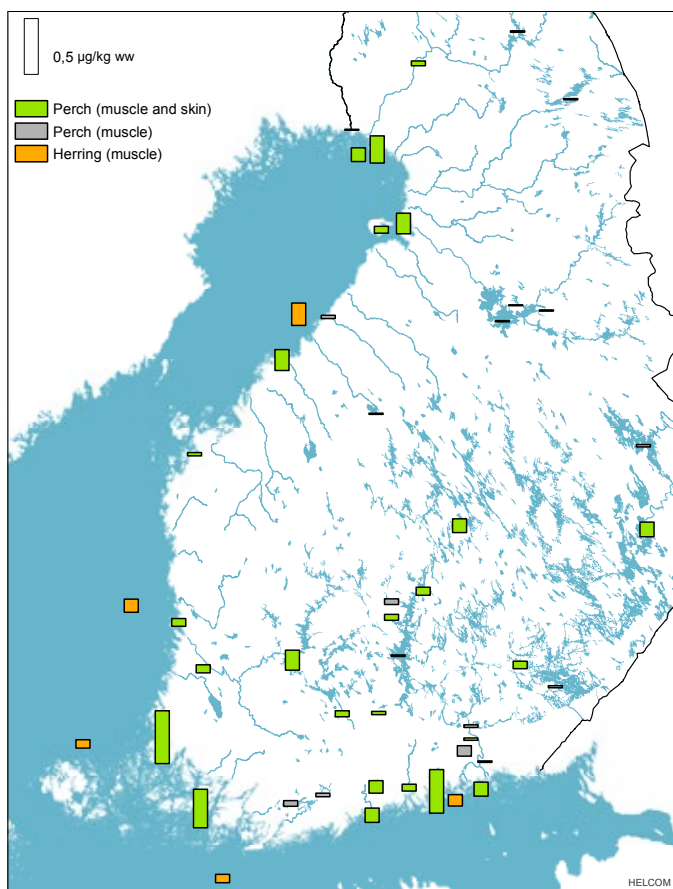


Suomen tapaan myös Ruotsissa HBCDD:n pitoisuudet ovat selvästi alle ympäristölaatumormin. Ruotsin sisävesien ahvenissa HBCDD-pitoisuudet ovat olleet suurimmalta osin alle määrittämissä rajan ja rajan ylittäneetkin pitoisuudet ovat olleet vain noin 0,005–4,3 µg/kg (Sweco 2013, Nyberg ym. 2015). Euroopassa mitattuja kalojen HBCDD-pitoisuuksia on esitetty taulukossa 14.



**Kuva 30.** HBCDD:n pitoisuudet ahvenen lihaksessa ja nahassa vuosina 2014–2016.

**Fig. 30.** Concentration (µg/kg ww) of HBCDD in perch muscle and skin tissue in 2014–2016.



**Kuva 31.** HBCDD:n keskiarvopitoisuus ahvenessa (perch) ja silakassa (herring) vuosien 2012–2016 mittauksen perusteella. Näytteet otettu lihaksesta (muscle) ja lihaksen ja nahkan yhdistelmästä (muscle and skin). Taustakartta: HELCOM ja SYKE.

**Fig. 31.** Mean concentrations of HBCDD in perch and Baltic herring according to measurements made in 2012–2016. Background map by HELCOM and SYKE.

**Taulukko 14.** Eri kalalajien HBCDD-pitoisuuksia ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  tp) Euroopassa. Perch = ahven, herring = silakka, several species = useita lajeja, bream = lahna, Baltic salmon = Itämeren lohi, freshwater = sisävesi, sea = meri, coastal = rannikko.

**Table 14.** Concentrations of HBCDD ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww) in fish species in Europe.

Maa Country	Laji Species	Sisävesi/ meri Freshwater/ sea	Min	Max	Keski- arvo Mean	Mediaani Median	Lähde Reference
Finland	perch	freshwater	<mr	0,18	0,06	0,05	KERTY 2012–2016
Finland	perch	sea (coastal)	0,02	0,47	0,15	0,13	KERTY 2012–2016
Finland	herring	sea	<mr	0,64	0,15	0,12	KERTY 2012–2016
Sweden	perch	freshwater	0,01	0,02	-	-	Nyberg ym. 2015
Sweden	perch	freshwater	<mr	4,3	-	0,39	Sweco 2013
Denmark	several species	freshwater/ sea	0,01	0,06	-	-	Vorkamp ym. 2014
Germany	bream	freshwater	0,17	46	-	-	Fliendner ym. 2016
Czech Republic	several species	freshwater	0,07	4,9	-	0,91	Svihlikova ym. 2015
Latvia	Baltic salmon	sea	0,39	3,8	1,6	-	Zacs ym. 2014

## Heptakloori ja heptaklooriepoksidi (CAS: 76-44-8/1024-57-3)

Heptaklooria on käytetty torjunta-aineena termiittejä ja muita tuhohyönteisiä vastaan sekä puunsuoja-aineena. Suomessa käyttö puunsuoja-aineena lopetettiin vuonna 1994 ja torjunta-aineena 1996. Heptakloori kuuluu erittäin hitaasti hajoaviin POP-yhdisteisiin. Heptaklooriepoksidia syntyy hapettumisreaktiossa heptakloorista eliöiden aineenvaihdunnassa. Heptakloorin ja -epoksidin ympäristönlautunormi on asetettu kalaan (0,0067 µg/kg tp).

Heptakloorin ja heptaklooriepoksidin määrittysrajat 0,05 µg/kg ovat suuria suhteessa ympäristönlautunormiin. Vuosien 2013–2016 silakkanäytteissä (n=65) ja ahvennäytteissä (n=108) ei ole havaittu heptaklooria tai heptaklooriepoksidia. Suomessa heptaklooria on määritetty myös kasvinsuojeluaesineurannan yhteydessä pintavesinäytteistä, mutta sitä ei ole havaittu vesistä (2010-luvulla n=551). Myös vesinäytteiden määrittysraja (0,005 µg/l), on ollut paljon suurempi kuin heptakloorille veteen ehdotettu ympäristönlautunormi (0,00003 µg/l).

Ruotsissa tehdyssä tutkimuksessa ahventen lihaksissa ei havaittu heptaklooria tai heptaklooriepoksidia, joskin tavoitemäärittysrajan saavuttamisessa esiintyi ongelmia (Sweco 2013). Saksassa Saar- ja Rein-jokien lahnoista on mitattu heptaklooria ja heptaklooriepoksidia 0,08–0,14 µg/kg tp pitoisuuksina (Fliedner ym. 2017).

## Terbutryyni (CAS: 886-50-0)

Suomessa terbutryyniä käytettiin perunan rikkakasvien torjuntaan vielä 2000-luvun alkupuolella, mutta käyttö tässä tarkoituksessa päättyi vuonna 2004. Sittemmin terbutryyniä on käytetty biosidina mm. pintakäsittelyaineiden säilöntäaineena. Terbutryyniä saa käyttää kolmessa eri biosidisessa tarkoituksessa (Suomessa oli 103 sitä sisältävää valmistetta myynnissä 9/2018) ja sen uusintarekisteröintiprosessi mm. pintakäsittelyaineiden säilöntäaineeksi on kesken. Terbutryynin ympäristönlautunormi on asetettu veteen (0,065 µg/l).

Terbutryyniä on mitattu pintavesistä vuodesta 2007 lähtien. Sen määrittysraja on ollut riittävän alhainen eli alle kolmannes ympäristönlautunormista jo vuonna 2007 (0,02 µg/l) ja sitä on laskettu edelleen nykyiseen (0,005 µg/l). Ympäristöhallinnon tietojärjestelmässä (VESLA) oli syksyllä 2017 yhteensä 827 analyysitulosta, joista reilussa 3 %:ssa terbutryynin pitoisuus ylitti määrittysrajan. Lisäksi noin prosentissa näytteistä terbutryyniä oli todettu määrittysrajaa alhaisempi pitoisuus (tätä tietoa ei ole voinut tallentaa järjestelmään vanhojen tulosten kohdalla).

UuPri-hankkeen jokikartoituksessa terbutryynin pitoisuudet Vantaanjoen alajuoksulla ylittivät määrittysrajan 4/8 näytteessä, suurin havaittu pitoisuus oli 0,015 µg/l ja laskennallinen vuosikeskiarvo 0,005 µg/l. Lisäksi pieniä terbutryynipitoisuuksia havaittiin Porvoonjoesta, Uskelanjoesta, Savijoesta ja Aurajoesta joko vesinäytteistä tai passiivikeräimistä.

Vuonna 2011, jolloin terbutryyni ei vielä ollut prioriteettiaine, sen pitoisuudet ylittivät nykyisen ympäristölaatunormin Vantaanjoen sivujoessa Luhtajoessa (max 0,34 µg/l, ka 0,12 µg/l). Tuolloin Vantaanjoen vesistön tutkinnallisessa seurannassa havaittiin terbutryyniä myös Tuusulanjoessa ja pääuoman eri kohdissa, mutta Vantaanjoen alajuoksulla terbutryynin pitoisuuden vuosikeskiarvo (0,012 µg/l) ei ylittänyt ympäristölaatunormia.

Muissa Pohjoismaissa terbutryynin pitoisuudet ovat olleet pienempiä kuin Vantaanjoessa. Tanskassa terbutryynin suurin mitattu pitoisuus sisävesissä oli 0,014 µg/l ja merivedessä 0,0022 µg/l (Vorkamp ym. 2014). Ruotsissa terbutryynin suurin mitattu pitoisuus oli sisävesien passiivikeräinnäytteistä (n=59) 0,0017 µg/l (mediaani 0,00008 µg/l) ja meriveden passiivikeräinnäytteistä (n=10) 0,0024 µg/l (mediaani <mr) (Sweco 2013). Etelä-Euroopassa on kuitenkin mitattu Suomea suurempia pitoisuuksia: Portugalissa Douro-joesta mitattiin terbutryynin pitoisuudeksi 0,0085–3,5 µg/l (mediaani 0,11 µg/l) (Cruzeiro ym. 2017) ja Italiassa suurin mitattu pitoisuus oli 18 µg/l (Meffe & de Bustamante 2014).

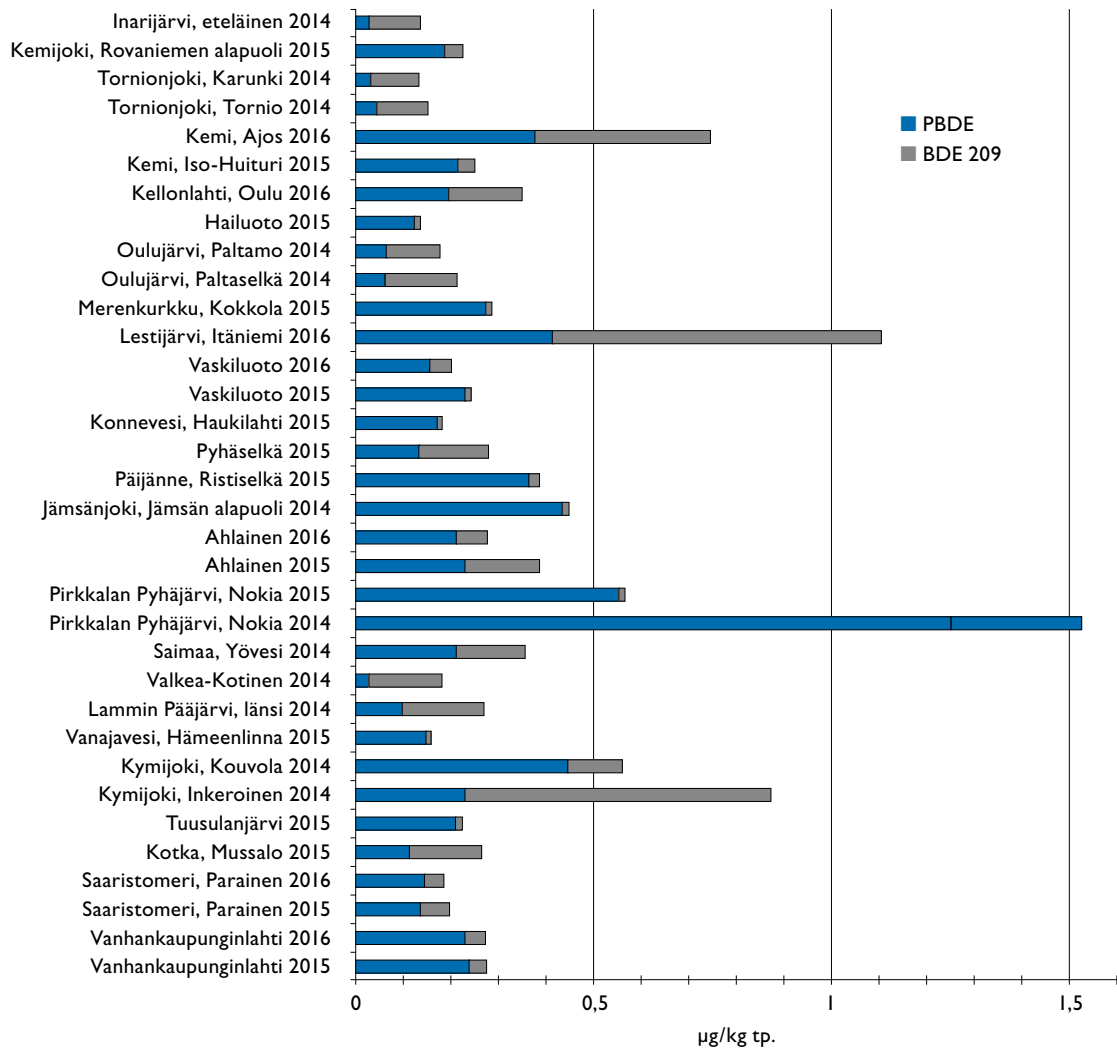
## 4.2 Aineet, joiden ympäristölaatunormit ovat muuttuneet

### Polybromatut difenyylietterit

Polybromattuja difenyyliettereitä (PBDE-yhdisteet) on käytetty palonestoaineina monenlaisissa tuotteissa. Erilaisia PBDE-kongeneereja on 209 kappaletta. Yhdisteiden rasvahakuisuudesta johtuen PBDE-pitoisuudet ovat yleensä suurempia rasvaisissa kaloissa kuten silakassa ja lohessa. PBDE-yhdisteille asetettu ympäristölaatunormi (0,0085 µg/kg tp) sisältää kongeneerit 28, 47, 99, 100, 153 ja 154. Näiden lisäksi deka-BDE (kongeneeri 209) on lisätty POP-aineita koskevaan Tukholman sopimukseen. Aikaisemmin PBDE-yhdisteiden ympäristölaatunormi oli asetettu pitoisuudelle pintavedessä. PBDE:tä ei ole havaittu pintavedestä kertaakaan.

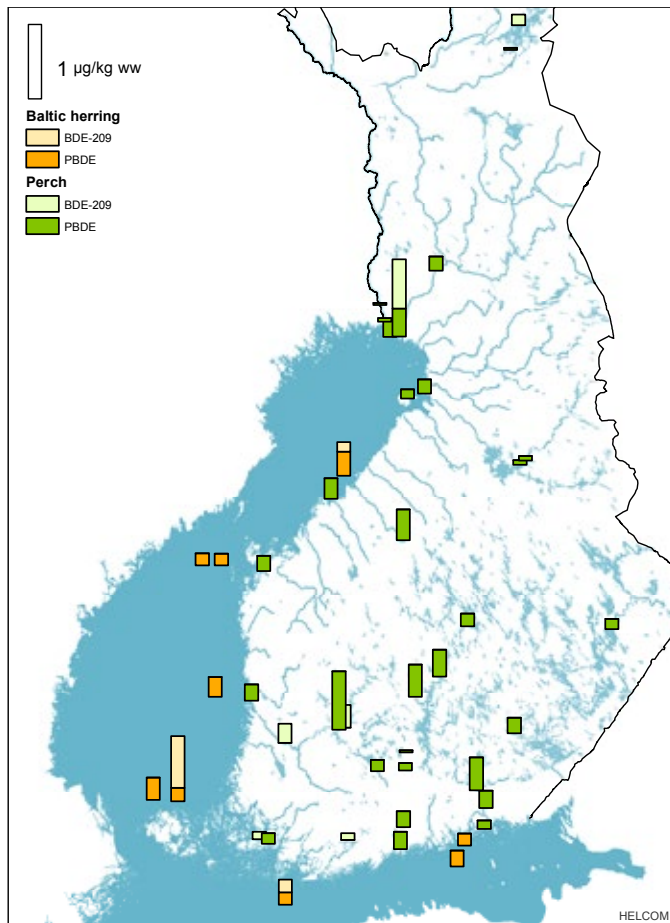
Vuosien 2010–2016 mittauksissa PBDE-yhdisteiden summapitoisuus ahvenessa vaihteli välillä 0,01–1,25 µg/kg (kuva 32). Suurin pitoisuus mitattiin Pirkkalan Pyhäjärvestä ja pienimmät Inarijärvestä ja Tornionjoesta (kuva 33). PBDE-yhdisteiden ympäristölaatunormi 0,0085 µg/kg ylittyi kaikilla näytepaikoilla kaikissa ahven- ja silakkanäytteissä (n=133).

Muutamilta havaintopaikoilta on mitattu PBDE-pitoisuuksia kolme kertaa (vanhimmat näytteet vuodelta 2009). Useimmissa näistä paikoista PBDE-pitoisuudet ovat pienentyneet. Pitoisuuksien lasku näkyy myös monilla niistä paikoista, joilta mitausaineistoa on vain kahdelta vuodelta (kuva 32). Aineen laskeva trendi on havaittu myös muissa suomalaisissa tutkimuksissa (Airaksinen ym. 2014).



**Kuva 32.** PBDE:n summapitoisuus ja BDE 209:n pitoisuus (µg/kg tp) ahvenessa vuosina 2014–2016. (Vuosi annettu paikan nimen jälkeen). PBDE:n summapitoisuus ylitti EQS:n (0,0085 µg/kg tp) kaikkialla. Tulokset on järjestetty etelästä pohjoiseen siten, että eteläisin näytepiste on alimpana.

**Fig. 32.** Concentrations of sum of PBDEs and BDE 209 in perch muscle and skin tissue (pooled samples) during 2014–2016. EQS (0,0085 µg/kg) is exceeded in all of the samples. Sampling sites are arranged from south to north and the southernmost site is at the bottom. The sampling years are given after the sampling site.



**Kuva 33.** PBDE:n ja BDE-209:n keskiarvopitoisuus ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  tp) ahvenessa (perch) ja silakassa (Baltic herring) 2011–2016 aikana tehtyjen mittausten perusteella. Valkoinen laatikko antaa skaalan. PBDE pitoisuus ylitti EQS-arvon ( $0,0085 \mu\text{g}/\text{kg}$  tp) kaikilla paikoilla. Taustakartta: HELCOM ja SYKE.

**Fig. 33.** Mean concentrations ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  ww) of PBDEs and BDE-209 in perch and Baltic herring according to measurements made in 2011–2016. The white box gives the scale. All PBDE measurements exceeded the biota EQS ( $0.0085 \mu\text{g}/\text{kg}$  ww). Background map by HELCOM and SYKE.

PBDE-yhdisteiden pitoisuuksien on havaittu ylittävän ympäristölaatu normin kaikkialla Euroopassa, vaikka niiden käyttöä on rajoitettu voimakkaasti (EEA 2018). Ruotsissa sisävesien ahvenissa jo yksin BDE-47:n pitoisuudet ( $1,3\text{--}34 \text{ ng}/\text{g}$  rasvassa) ylittävät normin tason. Nyberg ym. (2015) tutkimuksessa ahventen lihaksen rasvapitoisuus oli noin  $0,4 \%$  eli lihasta kohden pitoisuudet olivat noin  $0,0052\text{--}0,14 \mu\text{g}/\text{kg}$ . UuPri-kartoituksen BDE-47:n pitoisuudet olivat ahvenissa  $0,031\text{--}0,22 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Sekä Suomessa että Ruotsissa BDE-47:n pitoisuudet kalassa ovat suuremmat kuin muiden kongeneerien.

Ruotsissa PBDE-pitoisuudet olivat suurempia maan eteläosissa ja Tukholman lähellä (Nyberg ym. 2015). Suomessa PBDE-pitoisuudet ovat pienempiä hajakuorimittaisilla paikoilla verrattuna pistekuorimittaisiin, joista suuri osa sijoittuu Etelä-Suomeen. PBDE-pitoisuuksien maantieteellistä eroa on Suomessa aiemmin tutkittu LAPCON-hankkeessa (Mannio ym. 2016) ja tulokset ovat olleet samankaltaisia Nyberg ym. (2015) tulosten kanssa.

Viron rannikolla ahventen kahdeksan PBDE-yhdisteen (28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 ja 209) keskiarvopitoisuudeksi on mitattu  $0,12 \mu\text{g}/\text{kg}$  (Järv ym. 2017). Suomessa vastaavien yhdisteiden summapitoisuus rannikon ahvenissa oli vuonna 2016

0,15–0,73 µg/kg ja Helsingin edustalla Vanhankaupunginlahdella 0,24 µg/kg. Kuten Ruotsissa ja Suomessa myös Viron rannikolla kongeneerin BDE-47 pitoisuudet ovat suurimmat.

Ruotsissa Kattegatin merialueelta pyydystettyjen silakoiden ja kilohailien PBDE-summapitoisuudeksi (19 kongeneeria) on mitattu 0,71–2,04 µg/kg tp (keskiarvo 1,4 µg/kg tp, n=9) (Carlsson ym. 2011). Samansuuruisia tuloksia on saatu Vuorinen ym. (2017) tekemässä meta-analyysissä, jonka tulosten mukaan PBDE-pitoisuus on Suomenlahden silakassa 0,95–2,3 µg/kg tp ja ahvenessa 0,44–0,56 µg/kg tp. Viron länsirannikolla kahdeksan PBDE:n keskipitoisuudeksi silakassa on mitattu 0,37 µg/kg tp ja itärannikolla 0,63 µg/kg tp (Järv ym. 2017).

Muually Euroopassa on mitattu kaloista huomattavasti suurempia PBDE-pitoisuuksia. Saksassa tehdyssä tutkimuksessa lahnojen lihaksesta mitattiin 0,14–370 µg/kg tp PBDE-pitoisuuksia (Flidner ym. 2016). Eljarrat & Barceló (2018) tekemässä meta-analyysissä vertailtiin kalojen PBDE-pitoisuuksia (kuusi VPD-kongeneeria) Euroopassa, Aasiassa, Pohjois-Amerikassa ja Afrikassa vuosina 2012–2017 julkaistujen 31 tutkimuksen perusteella. Euroopan maista esimerkiksi Saksassa PBDE-pitoisuudet olivat <mr–46 µg/kg tp, Isossa-Britanniassa 2–44 µg/kg tp, Tšekissä 0,21–20 µg/kg tp ja Ranskassa 0,1–18 µg/kg tp. Muiden maanosien osalta pitoisuudet olivat Aasiassa (Kiina ja Etelä-Korea) 0,03–1700 µg/kg tp, Pohjois-Amerikassa 0,08–4800 µg/kg tp, Afrikassa <mr–6,6 µg/kg tp ja Etelämantereella (Kuningas Yrjön saari) 0,006–23 µg/kg tp.

## Lyijy ja nikkeli (CAS: 7439-92-1/7440-02-0)

Vuonna 2015 uusitussa asetuksessa (VNA 1022/2006) siirryttiin sisävesissä nikkelin ja lyijyn liukoisen pitoisuuden AA-EQS normista biosaatavan pitoisuuden normiin sisävesissä. Vaikka biosaatavalle osuudelle annetut ympäristölaatu normit ovat numeroarvoltaan pienempiä kuin aiemmat liukoiselle pitoisuudelle annetut, ei muutos suoraan tarkoita ympäristölaatu normin kiristymistä, sillä metallien biosaatava osuus on pienempi kuin liukoinen osuus. Muutos perustuu metallien käyttäytymisen parempaan ymmärtämiseen ja uusien helppojen laskennallisten mallien kehitystyöhön ja saatavuuteen. Mallien avulla voidaan biosaatavia pitoisuuksia arvioida vedenlaatu tietojen avulla. Rannikkovesissä lyijyn ja nikkelin ympäristölaatu normit ovat edelleen määritetty liukoisina pitoisuuksina, mutta AA-EQS-arvot ovat pienentyneet (ks. 3.5) eli rannikkovesissä laatu normit ovat kiristyneet.

Metallit ovat reaktiivisia alkuaineita, jotka osallistuvat hapetus- ja pelkistysreaktioihin sekä ligandien muodostamiseen. Näinollen ne voivat vedessä esiintyessään olla sitoutuneena erilaisiin epäorgaanisiin ja orgaanisiin yhdisteisiin tai partikkeleihin, mutta voivat myös esiintyä vapaina metalli-ioneina. Koska vain ionimuodot ovat pääsääntöisesti biosaatavia eli läpäisevät solukalvot, on käytettävien mallien laskettava tämän metallimuodon osuus kokonaismäärästä. Bioligandimallit ottavat huomioon metallien eri olomuotojen jakautumisen vedessä sekä myös sitoutumisen eliöön, eli bioligandiin. Olomuotojen jakautumisen ja toksisuustestiaineiston perusteella mallit arvioivat turvallisia pitoisuuksia. Tärkeimmät vedenlaatu tekijät, jotka vaikuttavat metallien olomuotoon vesissä ovat pH, liukoisen orgaanisen hiilen (DOC) sekä kationien (Ca, K, Na, Mg) määrä. Bioligandimallia käytetään tällä hetkellä apuna nikkelin riskinarvioimisessa. Lyijyn kohdalla on toistaiseksi suomalaisena

suosituksena yksinkertainen suoran yhtälö, joka huomioi vain DOC:n lyijyä sitovan vaikutuksen, mutta myös varsinainen bioligandimalli on käytettävissä. Näiden yksinkertaistettujen bioligandimallien avulla lasketaan metallien biosaatava osuus ja paikallinen liukoinen pitoisuus, joka vastaa ympäristölaatu normin biosaatavaa pitoisuutta. Jälkimmäinen luku kuvaa metallipitoisuutta, joka on kyseisissä vedenlaatuolosuhteissa turvallinen 95 %:lle lajeista.

Käytännön riskinarviointityössä olisi hyödyllistä arvioida paikallisten kuormituskohteiden luontainen herkkyys raskasmetalleille nopeasti ja helposti. Tässä projektissa on asian edistämiseksi laskettu Bio-Met v4.0 bioligandimallilla biosaatavat osuudet erilaisissa vedenlaatuolosuhteissa nikkeli- ja lyijyille sekä suoran yhtälömallin avulla lyijyille. Lisäksi on määritetty ympäristölaatu normia vastaavat tyypilliset liukoiset pitoisuudet vedessä. Lasketut arvot ovat liitteessä 2. Taulukon tarkoituksena on helpottaa riskinarviointityötä, etenkin kun kalsium- ja DOC-määritykset ovat suhteellisen harvinaisia suureita suomalaisissa vedenlaatu tiedostoissa. Yksinkertaisen taulukoinnin on mahdollistanut kalsium-ionien suhteellisen pieni

**Taulukko 15.** Veden väriluvun (mg Pt/l) ja kemiallisen hapenkulutuksen ( $COD_{Mn}$ , mg/l) suhde kokonaisorgaaniseen hiileen (TOC, mg/l) sekä kokonaisorgaanisen hiilen suhde liukoiseen orgaaniseen hiileen (DOC, mg/l).

**Table 15.** Regression equations used to estimate total organic carbon (TOC, mg/l) from chemical oxygen demand ( $COD_{Mn}$ , mg/l) and water colour (Väri, mg Pt/l). The first two equations are derived from lake data, the third from river data.

Equation	Reference	Used data
$TOC = 0,675 * COD_{Mn} + 1,94$	Kortelainen P 1993.	n=976, järviaineisto, $r^2=0,92$
$TOC = 0,0872 * Väri + 3,55$	Kortelainen P 1993.	n=976, järviaineisto, $r^2=0,86$
$DOC = 0,94 * TOC$	Mattson ym. 2005:	n=68, jokiaineisto

merkitys sekä lyijyn että nikkelin jakautumisessa, sekä julkaistut regressioyhtälöt kokonaisorgaanisen hiilen (TOC), värin ja kemiallisen hapenkulutuksen ( $COD_{Mn}$ ) suhteesta liukoiseen orgaaniseen hiileen (taulukko 15).

Biosaatavat osuudet on laskettu käyttäen mallin lähtötietoina DOC- ja pH- arvoja (Liite 2, taulukot 2.1–2.3), mutta liitteessä on esitetty DOC-arvoja vastaavat TOC,  $COD_{Mn}$  ja väriarvot taulukon 15 kaavoilla laskemalla. Vaikka ne ovat vain aineistoon perustuvia keskiarvolukuja, voidaan niiden avulla arvioida liukoisen hiilen osuutta ja sitä kautta päästä käsiksi nikkelin ja lyijyn riskinarviointiin erilaisissa vesimuodostumissa. Kemiallisen hapenkulutuksen aineisto taulukossa perustuu luonnontilaisiin vesiin, joten kuormituskohteissa, joissa jätevesipitoisuus on suuri, malli on epätarkempi. Myös bioligandimallit ovat kehitetty luonnonvesille ja niitä ei tulisi käyttää jätevesikohteissa. Lyijyn kohdalla DOC-jaottelussa on otettu huomioon Suomen järvien humusluokitus, koska suomalainen ympäristölaatu normi vaihtelee hieman humusluokkien mukaan. Mallien tuloksista käy selvästi ilmi, että kirkaat, vähähumuksiset vesistömuodostumat ovat herkimpiä metallikuormalle. Bio-Met-mallin mukaan nikkelin biosaatava osuus vaihtelee tyypillisissä suomalaisissa vesistöissä 10–40 %:n ja lyijyn 2–11 %:n välillä.



### **Metallikohtaiset huomiot**

Nikkeli. Nikkelimallissa kalsium ei vaikuta lopputuloksiin, joten sitä ei ole huomioitu taulukossa. Nikkelin Bio-Met mallia ei ole testattu pH 6,5:ttä alemmissa happamuuksissa, joten kaikki laskennalliset arvot tätä alemmissa pH-tilanteissa on laskettu pH-arvolla 6,5. Vesiensuojelun kannalta tällä ei kuitenkaan ole merkitystä, koska nikkelin kohdalla oletetaan, että lisääntyvä happamuus vähentää biokertymistä ja turvalliset pitoisuudet kasvavat pH:n laskiessa.

Lyijy. Lyijyn liukoisuuden ja DOC:n välinen suoran yhtälöön perustuva malli on selkeästi konservatiivinen (Liite 2, Taulukko 2.2) ja antaa pienempiä turvallisen liukoisen lyijyn paikkakohtaisia pitoisuuksia sekä suurempia biosaattavia osuuksia kuin Bio-Met -malli (Liite 2, Taulukko 2.3). Bio-Met -malli on periaatteessa tarkempi kuin suoran yhtälö, koska se huomioi DOC-arvon lisäksi pH:n ja kalsiumpitoisuuden. Jos lyijyn mitatut liukoiset vuosikeskiarvopitoisuudet ylittävät myös Bio-Met -mallin arviot, olisi syytä kerätä laajempi vedenlaatuaineisto ja käyttää spesifistä lyijyn bioligandimallia (Lead BLM Tool; [www.ila-lead.org](http://www.ila-lead.org)). Lyijyn Bio-Met -mallissa tyyppilliset suomalaiset kalsiumpitoisuudet (1–10 mg/l) eivät muuta laskettuja tuloksia, joten kaikki taulukon 2.1 (liite 2) laskennalliset arviot kattavat tämän vaihteluvälin. Poikkeuksellisen suurissa kalsiumpitoisuuksissa suositellaan sovellettavaksi Bio-Met -mallia erikseen tällaiselle aineistolle. Lyijyn Bio-Met -mallia ei ole testattu alle pH 6:ssa, joten kaikki laskennalliset arvot tätä alemmissa pH tilanteissa on laskettu arvolla 6. Tämä aiheuttaa epävarmuutta happamissa vesissä, koska sallittu turvallinen vuosikeskiarvo pienenee pH:n laskiessa. Konservatiivinen, ja erittäin todennäköisesti kohdetta suojeleva lyijypitoisuus saadaan suoran yhtälön mallista (Liite 2, Taulukko 2.3) tai käyttämällä suoraan liukoista pitoisuutta (100 % biosaattavuus) vesissä, joiden pH on alle 6.

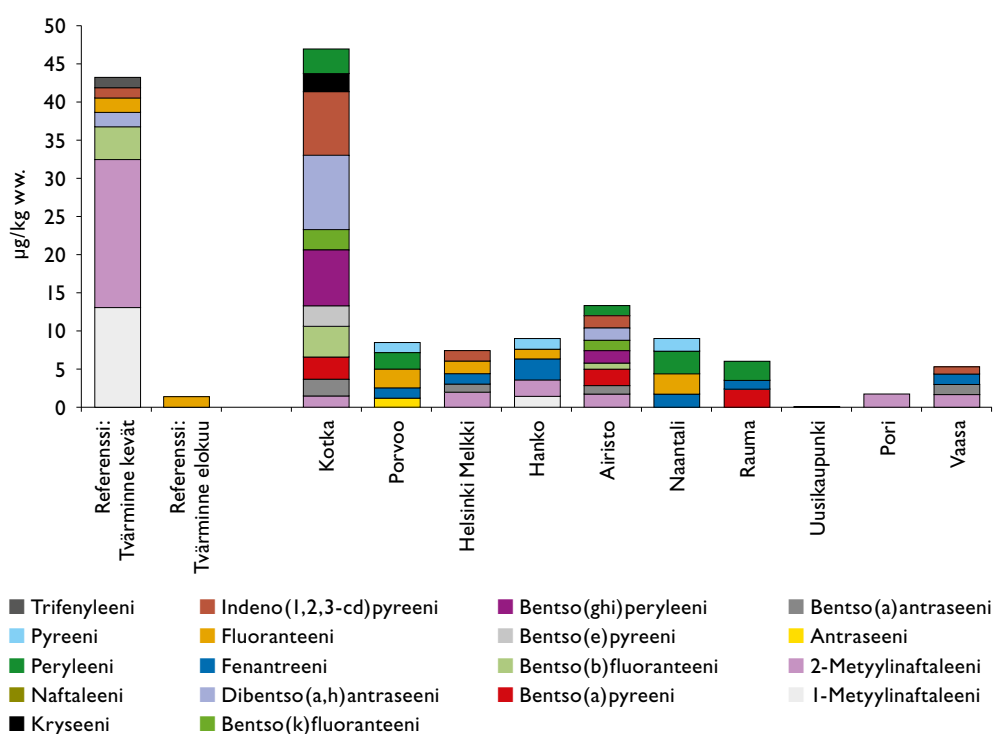
### **Polyaromaattiset hiilivedyt (VPD:n 5 PAH-yhdisteen ryhmä)**

Polyaromaattiset hiilivedyt eli PAH-yhdisteet ovat aineryhmä, joita syntyy etenkin orgaanisen aineksen poltossa. Viiden raskaan PAH-yhdisteen ympäristölaatuunormi muuttui pitoisuuksista vedessä indikaattoriaineen pitoisuuteen nilviäisissä. Bentso(a)pyreeni (BaP) (CAS: 50-32-8) on asetettu indikaattoriyhdisteeksi viidelle PAH-yhdisteelle: BaP, bentso(b)fluoranteeni (CAS: 205-99-2), bentso(g,h,i)peryleeni (CAS: 191-24-2), bentso(k)fluoranteeni (CAS: 207-08-9) ja indeno(1,2,3-cd)pyreeni (CAS: 193-39-5). Edellämainitut ovat 5–6 rengasta sisältäviä raskaita PAH-yhdisteitä, joista bentso(g,h,i)peryleeniä lukuun ottamatta kaikkien on todettu olevan karsinogeenisiä. BaP on näistä myrkyllisin sekä voimakkain karsinogeeni (Baars ym. 2001), mutta jo EQS-tausta-asiakirjassa todetaan, ettei BaP välttämättä ole paras indikaattori aineryhmälle. Ympäristölaatuunormi BaP:lle on 5 µg/kg tp nilviäisen pehmytkudoksessa. Esimerkkilajeiksi on Suomessa valittu pikkujärvisimpukka sisävesillä ja sinisimpukka rannikkovesillä (liite 1).

UuPri-projektin sisävesien simpukkakartoituksessa BaP:iä löydettiin vain Vanhankaupunginlahden simpukoista, vaikka useita muita PAH-yhdisteitä havaittiin kaikilta muilta näytepaikoilta. BaP:n indikoimia yhdisteitä havaittiin Aurajoen, Kymijoen, Porvoonjoen, Kokemäenjoen ja Vesijärven simpukoista, vaikka näiltä paikoilta BaP:ä ei havaittu (ks. kappale 3.2). Indeno(1,2,3-cd)pyreeniä havaittiin suurin

pitoisuus (7,7 µg/kg tp) Kymijoen Sunilassa. Tämä pitoisuus on jo kohtalaisen suuri verrattuna BaP:n ympäristölaatuunormiin.

Rannikkoalueille häkityissä sinisimpukoissa BaP:ä havaittiin kolmella alueella (Airisto, Rauma ja Kotka). Suurin, lähellä ympäristölaatuunormia oleva pitoisuus havaittiin Kotkassa (4,4 µg/kg tp). Sinisimpukoista BaP:ä havaittiin pääsääntöisesti samoilla alueilla kuin muitakin BaP:n indikoimia raskaita PAH-yhdisteitä (kuva 34). Tvärminnen keväällä sukeltetussa näytteessä havaittiin anomaalinen määrä 1- ja 2-metyyliinaftaleeneja, joka voi johtua paikallisesta öljyaltistumisesta. Syksyn näytteessä näitä yhdisteitä ei enää havaittu ja Tvärminnen simpukoiden PAH-pitoisuudet olivat syksyllä pieniä.



**Kuva 34.** PAH-yhdisteiden pitoisuudet (µg/kg tp) Suomen rannikolle häkityiden sinisimpukoiden pehmytkudoksessa 2016 ja 2017. Tulokset ovat kahden rinnakkaisen näytteen keskiarvo yhden näytteen koostuessa 30 simpukasta.

**Fig. 34.** Concentrations of PAHs (µg/kg fresh weight) in blue mussels (*M. trossulus*) in caged at stations along the coast of Finland in 2016 and 2017. Concentrations are mean values of two replicate samples at each site with one sample consisting of 30 individuals. The reference site, where samples were taken in May and in August 2017, is on the left (Tvärminne).

Isossa-Britanniassa tehdyssä selvityksessä todettiin BaP:n pitoisuuksien ylittävän laatu­normit paikoitellen sisä ja rannikkovesissä (UK Environment Agency 2015). Selvityksessä käytettiin indikaattorilajeina sisävesissä täplärapua (*Pacifastacus leniusculus*) ja rannikolla sinisimpukoita. Pitoisuudet vaihtelivat täpläravussa 0,3–6,9 ja sinisimpukassa 0,3–32,9 µg/kg:n välillä.

### Fluoranteeni (CAS: 206-44-0)

PAH-yhdisteisiin kuuluvan fluoranteenin ympäristönlaatu­normi oli ennen annettu pitoisuuden vuosikeskiarvona vedessä ja nyt pitoisuutena nilviäessä. Fluoranteenia mitattiin simpukoista vuosina 2016–2017 sekä sisävesissä että merialueilla (yhteensä 24 näytepaikkaa), ja kaikkien näytteiden pitoisuudet alittivat ympäristönlaatu­normin (30 µg/kg tp). Sisävesissä yhdistettä havaittiin kaikilla 13 näytepaikalla (1,1–10 µg/kg tp) ja merellä 4/11 paikalla (1,2–5,7 µg/kg tp).

### Antraseeni (CAS: 120-12-7)

Antraseeni on PAH-yhdisteisiin kuuluva aine, jota on käytetty puunsuoja-aineissa, hyönteismyrkyissä ja pinnoitteissa. Sitä muodostuu myös orgaanisen aineksen polttoprosesseissa. Antraseenin ympäristönlaatu­normi on asetettu veteen. Antraseenin sallittu enimmäispitoisuus (MAC-EQS) on nykyään 0,1 µg/l aikaisemman 0,4 µg/l sijaan. 2010-luvulla otetuissa vesinäytteissä (n=722) Suomen rannikolla antraseeniä on havaittu Helsingin Kalasataman edustalta 0,05 µg/l ja sisävesistä 0,002–0,72 µg/l pitoisuuksina. Kaikista näytteistä 97 %:ssa pitoisuudet ovat olleet alle 0,01 µg/l. Sisävesinäytteiden (n=21) suurimmat pitoisuudet (maksimi 0,72 µg/l) on mitattu jätteenkäsittelylaitoksen läheisestä purosta ja määräysrajan (0,001 µg/l) ylittäneet pitoisuudet muissa vesistöissä ovat olleet välillä 0,002–0,07 µg/l.

### Naftaleeni (CAS: 91-20-3)

Naftaleeni on PAH-yhdisteisiin kuuluva aine, jota on käytetty koiden torjuntaan vaatteiden säilytyksessä. Sitä muodostuu myös orgaanisen aineksen poltossa. Naftaleenin AA-EQS -arvoa on muutettu ja se on nykyään 2 µg/l sekä sisämaan pinta­vesissä että rannikkovesissä. Arvo oli aiemmin sisävesissä suurempi (2,4 µg/l) kuin rannikkovesissä (1,2 µg/l). Naftaleenille on asetettu myös MAC-EQS -arvo 130 µg/l molemmille matriiseille.

Naftaleenia on 2010-luvulla havaittu noin 20 %:ssa näytteistä (n=936) ja suurimmat pitoisuudet (maksimi 130 µg/l) on mitattu paloharjoitusaltaiden valumavesistä. Joissa, järvi­ssä ja merivedessä pitoisuudet ovat olleet 0,004–0,95 µg/l. Passiivikeräimillä ha­vaittiin rannikkovesissä suurimmillaan 0,012 µg/l naftaleenipitoisuus (kappale 3.3).

## 4.3 Muut prioriteettiaineet

### Bentseeni (CAS: 71-43-2)

Bentseeni on aromaattinen hiilivety, jota käytetään hyvin monipuolisesti raaka-aineena lääke-, muovi- ja kemianteollisuudessa. Sellaisenaan sitä on käytetty liuottimena. Bentseenin ympäristölaatu normi on asetettu veteen (AA-EQS: 10 µg/l sisämaan pintavedet ja 8 µg/l merivesi; MAC-EQS 50 µg/l). Bentseeniä on havaittu 2010-luvulla otetuissa vesinäytteissä (n=291) muutamia kertoja 0,25–2,2 µg/l:n pitoisuuksina. Suurin osa määritysrajan (0,1 µg/l) ylittävistä pitoisuuksista on analysoitu jätteenkäsittelylaitosten suotovesialtaista tai -ojista. Bentseenille asetetut ympäristölaatu normit eivät ole ylittyneet.

### Kadmium (CAS: 7440-43-9)

Kadmium on ympäristössä yleisesti esiintyvä raskasmetalli, jolle asetettu vuosikeskiarvon ympäristölaatu normi riippuu veden kovuusluokasta (0,08–0,35 µg/l sisämaan pintavesissä ja 0,45–1,5 µg/l merivedessä).

Kadmiumin pitoisuudet järvissä ovat pääsääntöisesti alle ympäristölaatu normien. Teollisuuden ja kaivostoiminnan kuormittamisissa joissa ja puroissa normin tasot voivat kuitenkin ylittyä. Myös happamien sulfaattimaiden alueilla maaperästä voi huuhtoutua suuria määriä kadmiumia, ja tämä näkyy erityisesti Pohjanmaan jokien alajuoksujen kadmiumpitoisuuksissa. Jokisuistojen ulkopuolella merivedessä laatu normien ylittyminen on epätodennäköistä.

### Hiilitetrakloridi (CAS: 56-23-5)

Hiilitetrakloridia on käytetty mm. vaahtosammuttimissa ja kylmälaitteissa. Se on yksi otsonikerrosta heikentävistä aineista. Hiilitetrakloridin ympäristölaatu normi on asetettu veteen (AA-EQS 12 µg/l).

Hiilitetrakloridia ei ole havaittu 2010-luvulla otetuissa pintavesinäytteissä (n=203) määritysrajan (0,1 µg/l) ylittävänä pitoisuutena.

### Lyhytketjuiset (C10–13) kloorialkaanit (CAS. 85535-84-8)

Lyhytketjuisia kloorialkaaneita (Short Chained Chlorinated Paraffins, SCCP) on käytetty mm. hihnakuljettimien palonestoaineissa sekä patojen tiivisteissä. Lyhytketjuisten kloorialkaanien käyttöä on rajoitettu EU:n POP-asetuksella (EU 2015/2030). Maahantuoduista kuluttajatuotteista löytyy silti yhä satunnaisesti SCCP-yhdisteitä. SCCP-yhdisteiden ympäristölaatu normi on asetettu veteen (AA-EQS 0,4 µg/l ja MAC-EQS 1,4 µg/l).

Lyhytketjuisia kloorialkaaneja ei ole 2010-luvulla mitattu vedestä tai eliöstöstä, sillä sopivaa menetelmää ei ole ollut. Niitä on kuitenkin mitattu puhdistetusta jätevedestä ja jätevesilietteestä (Mannio ym. 2011). Kummastakaan niitä ei kuitenkaan ole havaittu ja jätevedenpuhdistamojen kloorialkaanikuormitus on arvioitu pieneksi.

SCCP-yhdisteiden rajoitukset ovat vaikuttaneet niiden esiintyvyyteen ympäristössä. Ruotsissa jätevedenpuhdistamon läheisestä rannikkosedimentistä SCCP:n suurin mitattu pitoisuus oli 5,4 µg/kg tp (Yuan ym. 2017). Sedimenttikerrostumien ikämäärittäminen perusteella SCCP:n suurimmat pitoisuudet ajoittuivat 1990-luvun alkuun ja sen jälkeen pitoisuudet ovat laskeneet 71 %. Jätevedenpuhdistamolta tulevan kuormituksen katsottiin kuvaavan yhteiskunnan eri sektorien kuormitusta yleisellä tasolla. Yksittäisten teollisuudenalojen kuormitusta tarkasteltaessa SCCP-yhdisteiden pitoisuuksiksi mitattiin puunjalostusteollisuuden läheisyydessä 6,5–93 µg/kg tp (maksimipitoisuus 1990-luvulla) ja terästeollisuuden läheisyydessä 2,0–140 µg/kg tp (maksimipitoisuus 1940-luvulla). SCCP:n käyttöä on korvattu keskipitkillä MCCP-yhdisteillä, mikä näkyi sedimenttinäytteiden tuoreimmissa kerroksissa.

### **1-2-dikloorietaani (CAS: 107-06-2)**

1-2-dikloorietaania eli etyleenikloridia on käytetty liuottimena muovi- ja kemianteollisuudessa. Sen ympäristölaatuunormi on asetettu veteen (AA-EQS 10 µg/l). 1-2-dikloorietaania ei ole havaittu 2010-luvulla vesinäytteissä (n=203) määritysrajan (0,1 µg/l) ylittävänä pitoisuutena.

### **Dikloorimetaani (CAS: 75-09-2)**

Dikloorimetaani eli metyleenikloridi on liuottimena käytetty karsinogeenien aine. Sen ympäristölaatuunormi on asetettu veteen (AA-EQS 20 µg/l). 2010-luvulla otetuissa näytteissä (n=203) dikloorimetaania ei ole havaittu määritysrajan (0,1 µg/l) ylittävänä pitoisuutena jokivesissä, mutta ainetta on havaittu kahdesti paloharjoitusalueen läheisistä ojista.

### **Di(2-etyyliheksyyli)ftalaatti (CAS: 117-81-7)**

Di(2-etyyliheksyyli)ftalaattia (DEHP) on käytetty polymeerien valmistuksessa pehmentimenä. DEHP:n ympäristölaatuunormi on asetettu veteen (AA-EQS 1,3 µg/l). Yhdistettä on havaittu Suomen pintavesissä 2010-luvulla noin neljäsosassa näytteistä (n=207). Määritysrajan (0,1 µg/l) ylittäneet pitoisuudet ovat olleet välillä 0,28–4,1 µg/l. DEHP:lle asetettu AA-EQS (1,3 µg/l) ei ole ylittynyt 2010-luvulla.

### **Heksaklooribentseeni (CAS: 118-74-1)**

Heksaklooribentseeniä (HCB) on käytetty mm. peittäusaineena kasvitautien torjunnassa, fungisidina, puunsuoja-aineena sekä lähtöaineena erilaisten kemikaalien valmistuksessa. Lisäksi HCB:ä on käytetty paperin valmistuksessa sekä liuottimena maali- ja muovi-, kemian-, tekstiili- ja metalliteollisuuden aloilla. HCB:ä muodostuu myös kloori- ja suolahapon sekä muiden klooripitoisten teollisuuskemikaalien valmistuksen sivutuotteena sekä jätteenpolton yhteydessä. Suomessa HCB:n käyttö torjunta-aineena kiellettiin 1996, mutta käytännössä aineen käyttö on loppunut jo 1970-luvun lopulla.

HCB on Tukholman sopimuksen rajoittama aine. HCB:n ympäristölaatu­normi on asetettu kalaan (10 µg/kg) ja veteen (MAC-EQS 0,05 µg/l).

2010-luvulla tehdyissä mittauksissa (n=295) HCB-pitoisuudet ovat olleet ahvenessa 0,1–2,9 µg/kg tp ja silakassa 0,04–3,8 µg/kg tp. HCB:ä on havaittu 98 %:ssa kalanäytteistä. Eliöille asetettu ympäristölaatu­normi 10 µg/kg tp ei ole ylittynyt. Vesinäytteissä (n=557) HCB:n pitoisuudet ovat olleet alle määrittäysrajan (0,01 µg/l).

### Heksaklooributadieeni (CAS: 87-68-3)

Heksaklooributadieenia (HCBD) syntyy sivutuotteena kloorihiilivetyjen ja kumi­en valmistuksessa sekä jätteenpoltossa. Sitä on tuotettu myös tarkoituksellisesti 1980-luvun alkuun saakka. HCBD on Tukholman sopimuksen rajoittama aine. HCBD:n ympäris­­tölaatu­normi on asetettu kalaan (55 µg/kg).

2010-luvulla tehdyissä mittauksissa (n=115) HCBD:n pitoisuudet ahvenessa ovat olleet suurimmalta osin määrittäysrajan (0,01 µg/kg) alittavia. Määrittäysrajan ylittävät pitoisuu­det ovat olleet enintään 0,2 µg/kg tp. Silakoissa HCBD:a ei ole havaittu.

### Heksakloorisykloheksaani (CAS: 608-73-1)

Heksakloorisykloheksaania (HCH) on yleisesti käytetty liuottimena muovi- ja kemian­teollisuudessa, maalien valmistuksessa sekä tekstiili- ja metalliteollisuudessa. HCH:n viidestä stabiilista stereoisomeeristä kolme (α-, β-, γ-HCH) on lisätty POP-yhdisteitä koskevaan Tukholman sopimukseen vuonna 2009. HCH:n γ-isomeeria kutsutaan lindaaniksi ja sitä on aiemmin käytetty kasvinsuojeluaineena. HCH:n ympäristölaatu­normi on asetettu veteen (AA-EQS 0,02 µg/l sisämaan pintavesissä ja 0,002 µg/l merivedessä, MAC-EQS vastaavasti 0,04 ja 0,02 µg/l). HCH:a ei ole havaittu 2010-luvulla vesinäytteissä (n=1653) määrittäysrajan (0,005 µg/l) ylittävänä pitoisuutena. Kaloista HCH:ta havaitaan säännöllisesti.

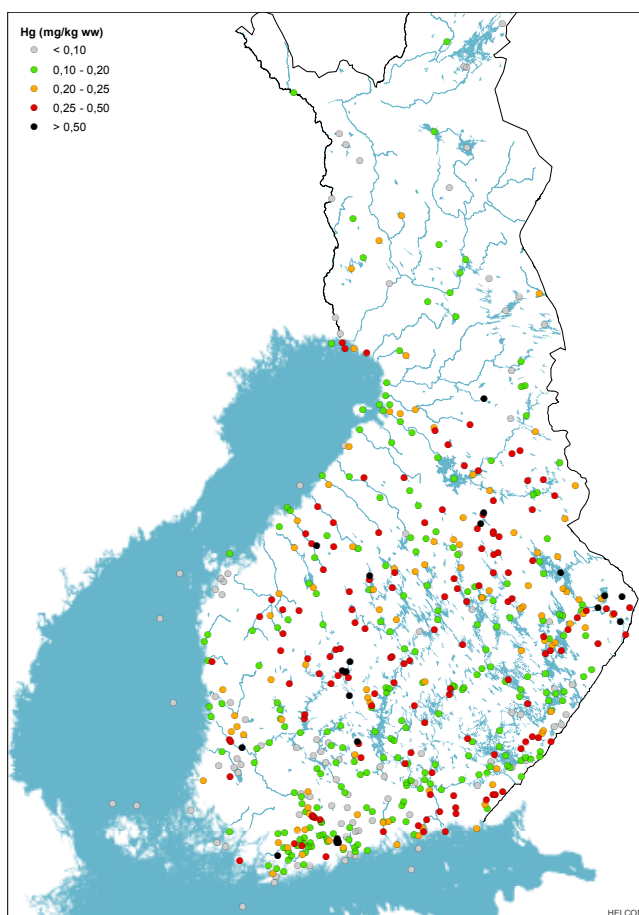
### Elohopea (CAS: 7439-97-6)

Elohopean arvioitiin ylittäneen ympäristölaatu­normin noin puolessa Suomen vesimuo­dostumisissa. Se dominoi toisen vesienhoitokauden kemiallisen tilan arvioita (vesienhoi­to­suunnitelmat ELY-keskuksittain), sillä muiden aineiden EQS ylitykset olivat harvinaisia. 2010-luvulla tehtyjen mittausten perusteella elohopean pitoisuus kalassa ylittää 0,20 mg/kg pitoisuuden noin 40 % havaintopaikoista (576 paikkaa) (Kuva 35). Osassa näistä paikoista aineen ympäristölaatu­normi ei ylity, koska normin taso vaihtelee 0,20–0,25 µg/kg tp, riippuen taustapitoisuudesta (VNA 1022/2006). Silakoiden elohopeapitoisuudet eivät ylitä ympäristölaatu­normia ja rannikonkin ahvenissa ne pääsääntöisesti alittavat normin tason. Pohjanlahdella silakan elohopeapitoisuus on muutamissa tapauksissa jäänyt määrittäysrajan alle. Määrittäysrajan ylittäneet havainnot sijoittuvat välille 0,03–0,05 mg/kg tp. Suomenlahdella pitoisuudet ovat olleet 0,02–0,05 mg/kg tp.

Vuoden 2016 UuPri-kartoituksessa elohopean keskiarvopitoisuus ahvenen lihaksessa vaihteli välillä 0,06–0,34 mg/kg tp. Yli 0,20 mg/kg keskiarvopitoisuuksia mitattiin Ajoksen edustalta, Porvoonjoesta ja Kokemäenjoesta.

**Kuva 35.** Elohopean keskiarvopitoisuus (mg/kg tp) ahvenen (sisävedet ja rannikko) ja silakan (avomeri) lihaksessa vuosien 2010–2017 mittausten perustella. Taustakartta: HELCOM ja SYKE.

**Fig. 35.** Concentration of mercury in perch (inland and coastal areas) and Baltic herring (open sea) muscle according to measurements done in 2010–2017. Background map: HELCOM and SYKE.



Ruotsissa sisävesien ahventen lihaksen elohopeapitoisuudeksi on mitattu 0,05–0,36 mg/kg tp ja kaikissa tutkituissa järviissä ylittyi kaloille Ruotsissa asetettu ympäristölaatu-normi 0,020 mg/kg tp (Nyberg ym. 2018). On huomattava, että tämä muualla Euroopassa käytetty normi ei huomioi taustapitoisuutta kuten Suomessa voimassa oleva normi.

### Nonyylifenolit (CAS: 84852-15-3) ja oktyylifenolit sekä niiden etoksylaatit

Nonyylifenoli (NP) ja sen etoksylaatit (NPE) ovat pinta-aktiivisia aineita, joiden käyttö Suomessa on EU:n käytön rajoituksista johtuen laskenut 2000-luvun alun yli 900 tonnista vuodessa noin 20 tonniin vuodessa. NP:n käyttömäärä on keskimäärin noin kymmenesosa NPE:n käyttömäärästä. NP:n ja NPE:n käyttö niiden pääkäyttökohteissa (mm. pesu- ja puhdistusaineissa, tekstiilin ja nahan prosessoinnissa sekä massan ja paperin valmistuksessa) kiellettiin vuonna 2005. Suurin käyttökohte on nykyisin maalien valmistus (KETU-rekisteri, Mehtonen ym. 2018a).

Oktyylifenolia on käytetty Suomessa hyvin vähäisissä määrin 2000-luvulla. Oktyylifenolietoksylaattien käyttö oli merkittävää vuosina 2001–2004 (n. 40 tn/a), minkä jälkeen käyttömäärä on jyrkästi pienentynyt (käyttö 1–4 tn/a 2010-luvulla). Oktyylifenolien käyttökohteet ovat olleet samoja kuin nonyyylifenoleilla ja pääkäyttökohteena

on ollut maalien valmistus (KETU-rekisteri). Molempien yhdisteryhmien ympäristölaatunormit on asetettu veteen (nonyylifenolin kokonaistoksisuuspitoisuus AA-EQS 0,3 µg/l ja MAC-EQS 2 µg/l; oktyylifenoleiden AA-EQS sisämaan pintavesissä 0,1 µg/l ja merivedessä 0,01 µg/l).

2010-luvulla otetuista pintavesinäytteistä nonyylifenolia (tekninen seos) havaittiin 35 %:ssa (mr=0,03 µg/l, n=183), nonyylifenolidietoksyalaattia 30 % (mr=0,001 µg/l, n=240) ja nonyylifenolimonoetoksyalaattia 6 %:ssa (mr=0,001 µg/l, n=233) analysoituja näytteitä.

2010-luvulla otetuissa vesinäytteissä oktyylifenolia (n=182, mr=0,03 µg/l) on havaittu vuosina 2011–2012 seitsemässä jokivesinäytteessä 0,032–0,57 µg/l pitoisuuksina, oktyylifenolietoksyalaattia (n=236, mr=0,001 µg/l) 13 %:ssa näytteistä 0,001–0,044 µg/l pitoisuuksina ja oktyylifenolimonoetyksilaattia (n=237, mr=0,01 µg/l) 13 %:ssa näytteistä 0,03–0,88 µg/l pitoisuuksina.

Nonyyli- ja oktyylifenolien pitoisuudet eivät ole ylittäneet ympäristölaatuormeja 2010-luvulla.

### **Pentaklooribentseeni (CAS: 608-93-5)**

Pentaklooribentseeniä (PeCB) on aiemmin käytetty mm. palonestoaineena, fungisidina sekä PCB-tuotteiden komponenttina. Lisäksi sitä syntyy tahattomasti mm. polttoprosesseissa. PeCB:n käyttö on kielletty kokonaan Tukholman sopimuksen nojalla. Aineen ympäristölaatuormi on asetettu veteen (0,007 µg/l sisämaan pintavesissä ja merivedessä 0,01 µg/l). PeCB:ä ei ole havaittu 2010-luvulla otetuissa vesinäytteissä (n=551) määrittämissä (0,005 µg/l) ylittävänä pitoisuuksina. Sitä on todettu määrittämissä pienempänä pitoisuutena passiivikeräimillä Savijoella.

### **Pentakloorifenoli (CAS: 87-86-5)**

Pentakloorifenoli (PCP) on kloorifenoliyhdiste, jota on käytetty torjunta- ja puunsuoja-aineena. PCP voi esiintyä joko sellaisenaan tai huomattavasti vesiliukoisempina natriumsuolana. Suomessa PCP:n käyttö kiellettiin vuonna 2000. PCP lisättiin Tukholman sopimukseen vuonna 2015. PCP:n ympäristölaatuormi on asetettu veteen (AA-EQS 0,4 µg/l ja MAC-EQS 1,04 µg/l). PCP:a ei ole havaittu 2010-luvulla otetuissa jokivesinäytteissä (n=7) määrittämissä (0,02 µg/l) ylittävänä pitoisuutena.

### **Tetrakloorieteeni (CAS: 127-18-4)**

Tetrakloorieteeniä eli tetrakloorietyleenä, on käytetty liuottimena, pesuaineena ja rasvanpoistajana. Tetrakloorieteeniä syntyy myös välituotteena monissa kemianteollisuuden prosesseissa. Tetrakloorieteenin ympäristölaatuormi on asetettu veteen (AA-EQS 10 µg/l). 2010-luvulla otetuissa vesinäytteissä (n=204, mr=0,1 µg/l) tetrakloorieteeniä on havaittu noin 5 %:ssa näytteistä 0,2–33 µg/l pitoisuuksina. Suurimmat pitoisuudet on mitattu Nurmijärvellä vuonna 2015 Koiransuolenojasta (33 µg/l) ja Lähdeojasta vuonna 2017 (13 µg/l). Hyvinkäällä 1970-luvulla kemiallisessa pesulassa tapahtuneen tulipalon seurauksena ympäristöön päätyi arviolta 1500–2000 kiloa tetrakloorieteeniä (Aamuposti



10.4.2013), ja pilaantuneesta maaperästä tihkuu edelleen yhdistettä alueen pohja- ja pintavesiin. Koiransuolenoja ja Lähdeoja laskevat Luhtajokeen, joka on Vantaanjoen sivujoki.

### **Trikloorieteeni (CAS: 79-01-6)**

Trikloorieteeniä eli trikloorietyleeniä, käytetään monilla teollisuuden aloilla liuottimena. Trikloorieteenin ympäristölaatu normi on asetettu veteen (AA-EQS 10 µg/l). 2010-luvulla otetuista näytteistä (n=203) noin 99 %:ssa trikloorieteenin pitoisuus on alittanut määrittäjärajaa (0,1 µg/l). Havaitut pitoisuudet ovat olleet välillä 0,2–0,6 µg/l.

### **Tributyyliinayhdisteet (CAS: 36643-28-4)**

Tributyyliinayhdisteitä (TBT) on käytetty alusten pohjamaaleissa estämään levien ja muiden merieliöiden kiinnittymistä ja kasvua alusten pohjassa. Lisäksi yhdistettä käytettiin paperiteollisuudessa limantorjunta-aineena ennen vuotta 2006. Suomessa TBT:n käyttöä rajoitettiin veneenpohjamaaleissa vuonna 1991, ja kaikki TBT:n biosidikäyttö Euroopan yhteisön alueella päättyi vuoteen 2008 mennessä. TBT kuuluu organotinayhdisteisiin (OT), joissa hiiliketjuun on sitoutunut tina-atomi.

TBT:n ympäristölaatu normi on asetettu veteen (AA-EQS 0,0002 µg/l, MAC-EQS 0,0015 µg/l). Ruotsalaiset ovat määrittäneet oman laatu norminsa myös sedimentille (1,6 µg/kg kp sedimentissä). Se ylittyy kaikilla tutkituilla Suomenlahden alueilla edelleen.

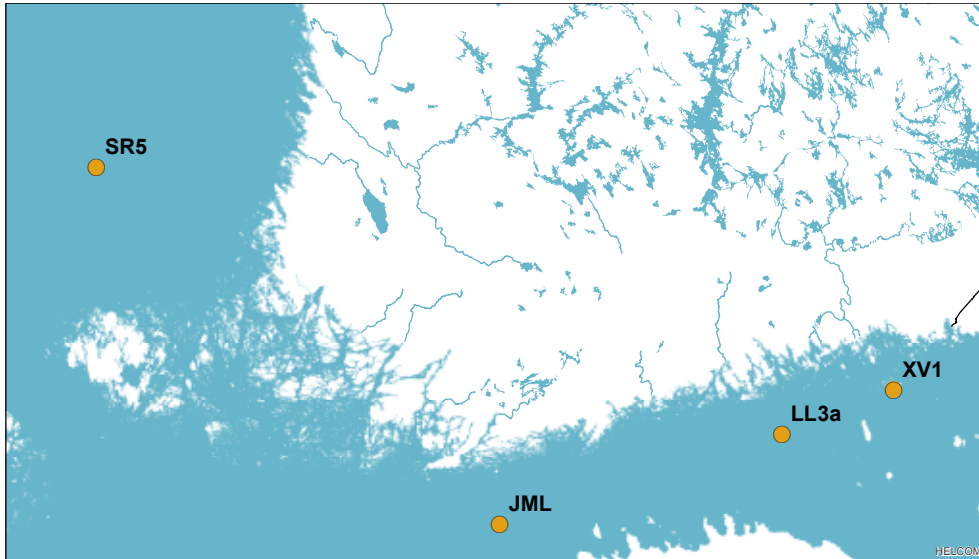
OT-yhdisteet ovat helposti havaittavissa Suomenlahden sedimenttikerrostumissa. Niitä kertyy tuoreisiin pintakerroksiin jatkuvasti suuria määriä etenkin itäisellä Suomalahdella. Pohjanlahdella OT-yhdisteitä havaitaan vain häviävän pieninä jäänteinä. Perämerellä Tornion ja Kemin edustan sedimenttien TBT-pitoisuuksiksi 0–25 cm syvyydessä on mitattu <math><mr-5 \mu\text{g}/\text{kg kp}</math> (Anderberg ym. 2013).

Itäisellä Suomalahdella OT-yhdisteiden kuormitus on edelleen selvästi suurempaa kuin läntisellä Suomalahdella. OT-kuormituslähteiden lisäksi tulokseen vaikuttaa myös alueella vallitseva varsin runsas sedimentaatio.

Läntisellä Suomalahdella (asema JML, kuva 36) vuonna 2015 yleisimpiä yhdisteitä liejusedimentin pintakerroksessa (vuodet 2013–2015) olivat TBT (7–56 µg/kg kp) ja sen muuntumistuotteet monobutyyliinayhdiste (MBT; 3–18 µg/kg kp) ja dibutyyliinayhdiste (DBT; <math><2,5-4 \mu\text{g}/\text{kg kp}</math>). Myös dioktyyliinayhdiste (DOT) havaittiin sedimentissä 3–6,2 µg/kg kp. Vuoden 2017 näytteenotossa OT-yhdisteiden kokonaispitoisuus läntisen Suomalahden (JML) pintasedimentissä oli 7,7 µg/kg kp.

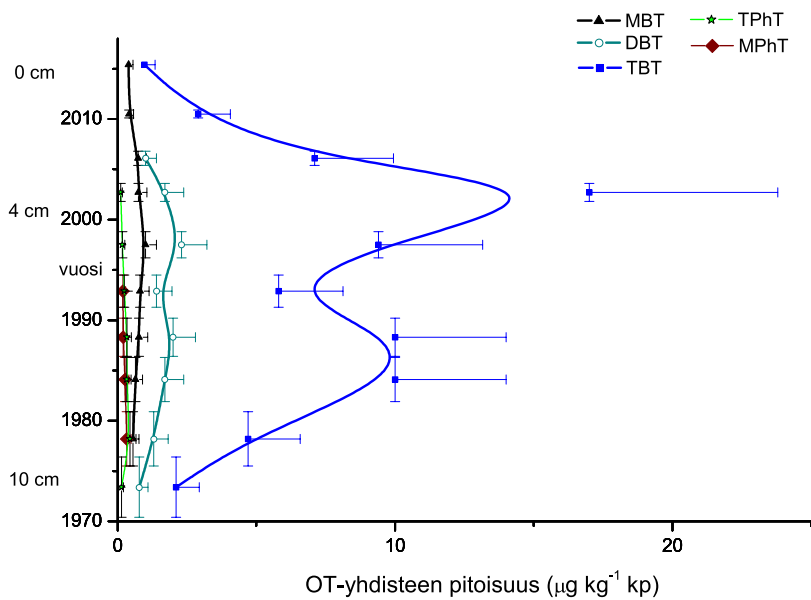
Itäisen Suomalahden kahdella liejupohjaisella asemalla (LL3a ja XV1) OT kokonaispitoisuus oli vuoden 2015 näytteenotossa 33 µg/kg kp (josta TBT 15 µg/kg kp) ja 91 µg/kg kp (josta TBT 56 µg/kg kp). Vuonna 2017 OT-yhteiskertymä samoilla kertymäpohjilla oli edelleen 35–49 µg/kg kp. Selkämerellä (liejupohjainen asema SR5) ei OT-yhdisteitä todettu pintakerrostumissa lainkaan vuosina 2015 ja 2017.

Sedimenttikerroksista nähdään, että pintakerrostumat ovat kuitenkin selvästi vähemmän kontaminoituneita OT-yhdisteillä kuin vuosien 1980 ja 2010 välillä syntyneet kerrostumat. Läntisen Suomalahden ajoitetussa pitkässä sedimenttinäytteessä kuormitushuippu (91 µg TBT /kg kp) esiintyi 3–4 cm:n syvyydellä eli noin vuosina 2002–2004 (kuva 37). Läntisellä Suomalahdella OT-kerrostuminen on alkanut vuosien 1970–1976 välillä ja sitä vanhemmissa kerrostumissa yhdisteitä ei ole havaittu. Selkämereltä (SR5)



**Kuva 36.** TBT-sedimenttiprofiilien näytepaikkojen sijainnit Itämerellä. Taustakartta HELCOM ja SYKE.

**Fig. 36.** Location of TBT sampling stations on the Finnish coast. Background map HELCOM and SYKE.



**Kuva 37.** Läntisellä Suomenlahdella (liejupohja-asema JML) todettu organotin yhdisteiden kerrostumishistoria vuoden 2015 näytteenotossa. Ajoitus on tehty  $^{137}\text{Cs}$ -menetelmällä. MBT = monobutyylitina; DBT = dibutyylitina; TBT = tributyylitina; TPhT = trifenyylitina; MPhT = monofenyylitina. Virherajat johtuvat OT-yhdisteiden analyttisestä menetelmästä.

**Fig. 37.** Organotins sedimentation history in western part of Gulf of Finland (station JML, see fig. 33). Samples were taken in 2015. Dating has been made with  $^{137}\text{Cs}$ . MBT=monobutyltin, DBT=dibutyltin, TBT=tributyltin, TPhT=triphenyltin, MPhT=monophenyltin. Errorbars represent the error in the analytical method.

vuonna 2015 otettu pitkä sedimenttiprofiilinäyte osoitti, että OT-yhdisteiden kerrostuminen on Selkämerellä ollut häviävän pientä kautta historian.

Vähemmän OT-yhdisteitä sisältävän uuden aineksen sedimentaatio tutkittujen kerrostumien päälle ja yhdisteiden asteittainen hajoaminen kerrostumissa johtaa ennen pitkää pohjaliejun puhdistumiseen. Itäisellä Suomenlahdella voi kuitenkin kestää vielä useita vuosia tai jopa muutamia vuosikymmeniä ennen kuin sedimentin laatu normi saavutetaan.

2010-luvulla oletetuilta riskipaikoilta otetuista vesinäytteistä (n=394) noin 35 %:ssa TBT:n pitoisuus on ollut yli määrittäysrajan (0,0002 µg/l). Sisävesien suurimpia pitoisuuksia on mitattu vuosina 2011–2013 Varkauden Huruslahdella (0,0003–0,0011 µg/l). Huruslahdella näytteiden vuosikeskiarvopitoisuus on ylittänyt AA-EQS:n tason vuosina 2011 (n=4) ja 2012 (n=7).

Huruslahden suuret pitoisuudet vedessä ovat seurausta alueen sedimenttien suurista TBT-pitoisuuksista. Sedimenteistä vuonna 2016 mitattu suurin pitoisuus oli 1700 µg/kg kp Varkauden lähistöltä, joskin pitoisuudet olivat laskeneet vuoden 2009 arvoista. Suuria pitoisuuksia on mitattu vielä Tahkonsalmen Natura-alueelta (n. 13 km Varkaudesta kaakkoon), mutta kauempana Haukivedellä pitoisuudet ovat olleet selvästi pienempiä (Savo-Karjalan ympäristötutkimus Oy 2016). On epätodennäköistä, että TBT:tä löytyisi sisävesien vesifaasista enää tulevaisuudessa.

Merivedestä otetuista näytteistä (n=343) noin 5 %:ssa TBT:n pitoisuus on ylittänyt MAC-EQS:n tason. Ylitykset on mitattu venesatamien tai telakoiden läheisyydestä. Määrittäysraja on parhaimmillaankin ollut vain ympäristölaatu normin tasolla, joten mitattua tietoa ympäristölaatu normin alittavista pitoisuuksista ei ole. Rannikolla simpukkahäkitysten yhteydessä kesällä 2017 altistetuista passiivikeräimissä pitoisuus jäi alle ympäristölaatu normin kaikilla viidellä tutkitulla paikalla. Passiivikeräintuloksista lasketut pitoisuudet vedessä vaihtelivat Hangon edustan 0,00023 ng/l Naantalin edustan yli 10-kertaiseen pitoisuuteen 0,0024 ng/l (katso kappale 3.3). Passiivikeräimillä saadaan kuitenkin mitattua vain TBT:n liukoinen osa, TBT:llä on suuri taipumus sitoutua kiintoaineeseen ja liukoisessa muodossa on vain pieni osa aineesta. Nykyinen ympäristölaatu normi on kokovesinäyttelle. Olisi mielekästä ottaa TBT:lle käyttöön sedimentin ympäristölaatu normi.

### **Triklooribentseenit (CAS: 12002-48-1)**

Triklooribentseeniä käytetään liuottimina ja ainesosina kemianteollisuudessa. Triklooribentseenin ympäristölaatu normi on asetettu veteen (0,4 µg/l). Triklooribentseeniä on mitattu 2010-luvulla vesistä vain 6 kertaa, ja näytteiden pitoisuudet ovat olleet alle määrittäysrajan (0,3 µg/l).

### **Trikloorimetaani (CAS: 67-66-3)**

Trikloorimetaania, eli kloroformia, käytetään liuottimena sekä raaka-aineena kemianteollisuudessa. Trikloorimetaanin ympäristölaatu normi on asetettu veteen (2,5 µg/l). 2010-luvulla otetuissa vesinäytteissä (n=204, mr=0,1 µg/l) trikloorimetaania on havaittu kahdesti 0,11 µg/l ja 1,1 µg/l pitoisuuksina.

## Torjunta-aineet

Prioriteettiainelistan aineista suuri osa on entisiä tai nykyisiä torjunta-aineita ("vanhoista prioriteettiaineista": #1, #3, #8, #9, #9a, #9b, #13, #14, #18, #19, #29 ja #33). Monet näistä aineista on ensin kehitetty kasvinsuojeluaineiksi ja sittemmin niitä on käytetty biosideinä. Kasvinsuojeluainekäytössä ei näistä "vanhoista prioriteettiaineista" ole Suomessa enää yksikään ja biosidikäytössä vain diuroni (#13) ja isoproturoni (#19), joita ei Suomessa ole koskaan käytetty rikkakasvien torjuntaan kuten muualla EU:ssa. Näitä käytetään nykyään esimerkiksi maaleissa säilöntäaineina. Alaklooria ja klorfenvinfossia ei ole käytetty Suomessa koskaan.

Eräät prioriteettiainelistan torjunta-aineet on havaittu vaarallisiksi ja niiden käyttö on erikseen kielletty. Näitä ovat esimerkiksi myrkylliset, pysyvät ja kertyvät yhdisteet (POP), joista osa on myös kaukokulkeutuvia. Maailmanlaajuisella Tukholman yleisopimuksella on kielletty tai voimakkaasti rajoitettu seuraavien prioriteettiainelistan torjunta-aineiden (POP-aineita) käyttöä: aldriini, dieldriini, endriini, DDT, heptakloori, heksakloorisykloheksaanin gammaisomeeri lindaani ja endosulfaani. Suomessa on kansallisesti (ja myöhemmin EU:ssa) rajoitettu ja kielletty monen myöhemmin Tukholman sopimukseen ainelistalle tulleen aineen käyttö: esim. endriini 1969 ja DDT 1976. Kansallisesti on kielletty myös atratsiinin käyttö 1991.

Nykyään kasvinsuojeluaineiden ja biosidien markkinoille pääsy vaatii Euroopan yhteisön alueella ennakkorekisteröinnin, jonka merkittävänä osana on ympäristöriskien arviointi. Vain erikseen hyväksytyt valmistajat saa käyttää ja niitäkin vain rekisteröityihin tarkoituksiin. Siksi aineiden poistuminen markkinoilta tapahtuu nykyään ensisijaisesti niin, että aineille ei haeta tai myönnetä uutta lupaa vanhan määräaikaisen luvan umpeutuessa. Esimerkiksi diuronin hakemus kahteen eri tyyppiseen biosidikäyttöön on nyt arvioitavana. Trifluraliinin käyttö rypsin ja rapsin rikkakasvien torjunnassa päättyi Suomessa 2008, simatsiinin käyttö esim. marjapensaiden rikkakasvien torjunnassa 2004, klorpyrifossia sai käyttää sisätiloissa vielä 2008 saakka.

Aineita, joita ei ole käytetty Suomessa vuosikymmeniä tai koskaan, havaitaan pintavesinäytteistä erittäin harvoin. Kertyviä aineita ja niiden hajomistuotteita voidaan kuitenkin havaita eliöstöstä vuosikymmeniä käytön jälkeen (esim. lindaania ja DDT:n hajomistuotteita havaitaan yleisesti kaloissa).

Taulukossa 16 on yhteenveto niiden aineiden käytöstä ja havainnoista, joiden laatu normit on asetettu veteen.

### Nykyisessä biosidikäytössä olevat aineet

Diuronia (CAS: 330-54-1) ja isoproturonia (CAS: 34123-59-6) on käytetty Suomessa 2010-luvulla biosideinä, esimerkiksi pintakäsittelyaineiden säilöntäaineina. Diuronia on käytetty myös liimoissa ja antifouling-valmisteissa. Diuronia ja isoproturonia (sekä usein samoissa näytteissä vielä myöskin biosidinä käytettyä terbutryyniä, joka on uusi prioriteettiaine) on havaittu jokivedestä eräissä tapauksissa melko suurina pitoisuuksina, esimerkiksi Vantaanjoen sivujoessa vuonna 2011. Vantaanjoessa diuronin vuosikeskiarvo oli vuonna 2011 lähellä AA-EQS:n tasoa (0,2 µg/l) ja samana vuonna Vantaanjoen sivujoessa havaittiin diuronin pitoisuuden ylittävän sekä vuosikeskiarvon että hetkellisen pitoisuuden (1,8 µg/l) ympäristölaatu normit. Vantaanjoen diuronin lähde onnistuttiin paikantamaan paikalliselle konepajalle, joka vaihtoi diuronia sisältäneen pintakäsittelyaineen toiseen. Tämän jälkeen diuronia on havaittu vain yksittäisissä näytteissä Vantaanjoessa, Sipoonjoessa ja Palojoessa. Isoproturonia

on 2010-luvulla (n=563, mr=0,01 µg/l) havaittu mm. vuonna 2011 Luhtamäenjoessa ja Luhtajoessa 0,02–0,03 µg/l pitoisuuksina, sekä satunnaisesti muualta. Isoproturonin ympäristölaatu normit (AA-EQS 0,3 µg/l, MAC-EQS 1,0 µg/l) eivät ole ylittyneet.

**Taulukko 16.** Tietoa torjunta-aineiden sallitusta käytöstä eri aikoina sekä aineiden havainnoista pintavesissä. Käyttötarkoitus: - = ei käyttöä, B = biosidi, H = herbisidi, I = insektisidi, F = fungisidi; suluissa annettu vuosi, jolloin sallittu kasvinsuojeluainekäyttö päättyi tai käyttö erikseen kielletty. Lihavoinnilla merkityt pintavedestä havaitut EQS-ylitykset.

**Table 16.** Information on the permitted usage history of selected pesticides and their detections in surface water. Use (käyttö): - = no permitted use, B = biocide, H = herbicide, I = insecticide, F = fungicide; the year of withdrawn from national register or the year of ban is given in brackets. EQS exceedings are given in bold font.

	Torjunta-aine Substance	Käyttö 1900–2000	Käyttö 2000–2010	Käyttö 2010–2018	Havainnot pintavesissä Detections in surface water 2010–2018	LOQ (µg/l)	AA- EQS (µg/l)
#1	Alakloori	-	-	-	-	0,01	0,3
#3	Atratsiini	H (1991)	-	-	Merkkejä / Tracers	0,005	0,6
#8	Klorfenvinfossi	-	-	-	-	0,01	0,1
#9	Klorpyrifossi	I	I (2008)	-	-	0,01	0,03
#9a	Syklodieeni- torjunta-aineet -aldriini -dieltriini -endriini -isodriini	B, I (1969– 1980)	-	-	-	0,0025 0,0025 0,0025 0,0025	∑ 0,01
#9b	Kokonais-DDT -2,4'-DDT -4,4'-DDD -4,4'-DDE -4,4'-DDT	I (1976)	-	-	Merkkejä yhdessä vesinäytteessä / Tracers in a water sample (havaittu kaloista / detected in fish)	0,001 0,001 0,001 0,001	0,025  0,01
#13	Diuroni	?	B	B	<b>2011 yhdessä vesis- tössä EQS-ylitys / EQS exceeding in a river in 2011;</b> Havaittu muualtakin / Detections in other sites	0,01	0,2
#14	Endosulfaani -alfa-endosulfaani -beta-endosulfaani	I (2001, 2005)	I	-	-	0,0025 0,025	0,005
#18	Heksakloori-syklo- heksaani (HCH)	I	B (2007)	-	- (Havaittu kaloista / Detected in fish)	0,004	
#19	Isoproturoni	-	B	B	Merkkejä / Tracers	0,01	0,3
#29	Simatsiini	H	H (2004)	-	-	0,01	I
#33	Trifluraliini	H	H (2008)	-	Merkkejä / Tracers	0,005	0,03

### **Aiemmin yleisesti käytetyt rikkakasvien torjunta-aineet**

Atratsiinia (CAS: 1912-24-9) ja simatsiiniä (CAS: 122-34-9) käytettiin 1980-luvulla yleisesti rikkakasvien torjuntaan viljelyksillä ja ainakin atratsiiniä myös tienvarsien ja ratojen kasvillisuuden tuhoamiseen. Atratsiinin käyttöä rajoitettiin jo 1980-luvulla ja sen käyttö oli pääosin päättynyt ennen kuin aine kiellettiin 1991. Samaan aineryhmään (triatysiinit) kuuluvan simatsiinin käyttöä rajoitettiin 1990-luvulla ja se loppui kokonaan vasta 2000-luvun alkupuolella. Atratsiinia on havaittu 2010-luvulla noin 3 %:ssa vesinäytteistä (n=580, mr=0,005 µg/l) 0,005–0,04 µg/l pitoisuuksina. Atratsiinille asetetut ympäristölaatu normit (AA-EQS 0,6 µg/l, MAC-EQS 2,0 µg/l) eivät ole 2010-luvulla ylittyneet. Simatsiinia on analysoitu samoista näytteistä ja havaittu kerran Loimijoessa vuonna 2012 ja kerran Uskelanjoesta 2017. Atratsiinin ja simatsiinin hajoamistuotteet ovat samoja ja niitä on havaittu satunnaisesti ympäristölaatu normiin verrattuna hyvin pieninä pitoisuuksina pintavesissä, mutta yleisesti pohjavesissä.

### **Kielletyt tuholaisten torjunta-aineet**

DDT:n, syklo dieenisten torjunta-aineiden ja endosulfaanin käyttö on kielletty kansainvälisin sopimuksin, ja Suomessa kansallisesti jo näitä ennen. Para-para-DDT:tä (p,p-DDT, CAS: 50-29-3) on 2010-luvulla (n=557, mr=0,001 µg/l) havaittu yhden kerran Savijoen mittapadon kokoomavesinäytteestä loppukesästä 2016. Samaan aikaan altistetusta passiivikeräimestä sitä ei havaittu. Suodattamaton kokoomavesinäytteen pitoisuus saattoi olla peräisin padon edustalle vuosikymmenten varrella kerääntyneestä pohjasedimentistä. Vaikka DDT:n ympäristölaatu normi on määritetty veteen, sitä havaitaan paljon useammin kalasta. Silakassa DDT:n ja sen metaboliittien summapitoisuudet ovat vaihdelleet 2010-luvulla 1,6–18 µg/kg tp p,p-DDE:tä on havaittu lähes kaikista silakoista (191/193) ja p,p-DDT:n pitoisuus määritysrajaa pienemmstä (0,07 µg/kg) aina 2,0 µg/kg asti. Pitoisuudet silakoissa vaihtelevat myös saman populaation sisällä. Pitoisuudet kaloissa ovat kuitenkin kertaluokkia pienempiä kuin pari vuosikymmentä sitten.

### **Aineet, joita ei ole havaittu 2010-luvun vesinäytteistä**

Prioriteettiainelistan vanhoista torjunta-aineista valtaosaa ei ole havaittu vesinäytteistä. Alaklooria (CAS: 15972-60-8) (n=551), klorfenvinfossia (CAS: 470-90-6) (n=554), klorpyrifossia (CAS: 2921-88-2) (n=551), syklo dieeni-torjunta-aineita (n=551), trifluraliinia (CAS:1582-09-8) (n=551) tai endosulfaania (CAS: 115-29-7) (n=551) ei ole havaittu 2010-luvulla otetuista vesinäytteistä. Näistä trifluraliini ja endosulfaani (hyvin rajattu käyttö) ovat olleet kasvinsuojeluainekäytössä Suomessa vielä 2000-luvulla. Syklo dieenisten torjunta-aineiden käyttökiellosta on kulunut kohta 50 vuotta. Alfa-endosulfaania havaittiin vuonna 2009 yksittäisistä näytteistä suurina pitoisuuksina Porvoonjoessa ja endriiniä Lepsämänjoessa.

## 5 Alustava tila-arvio

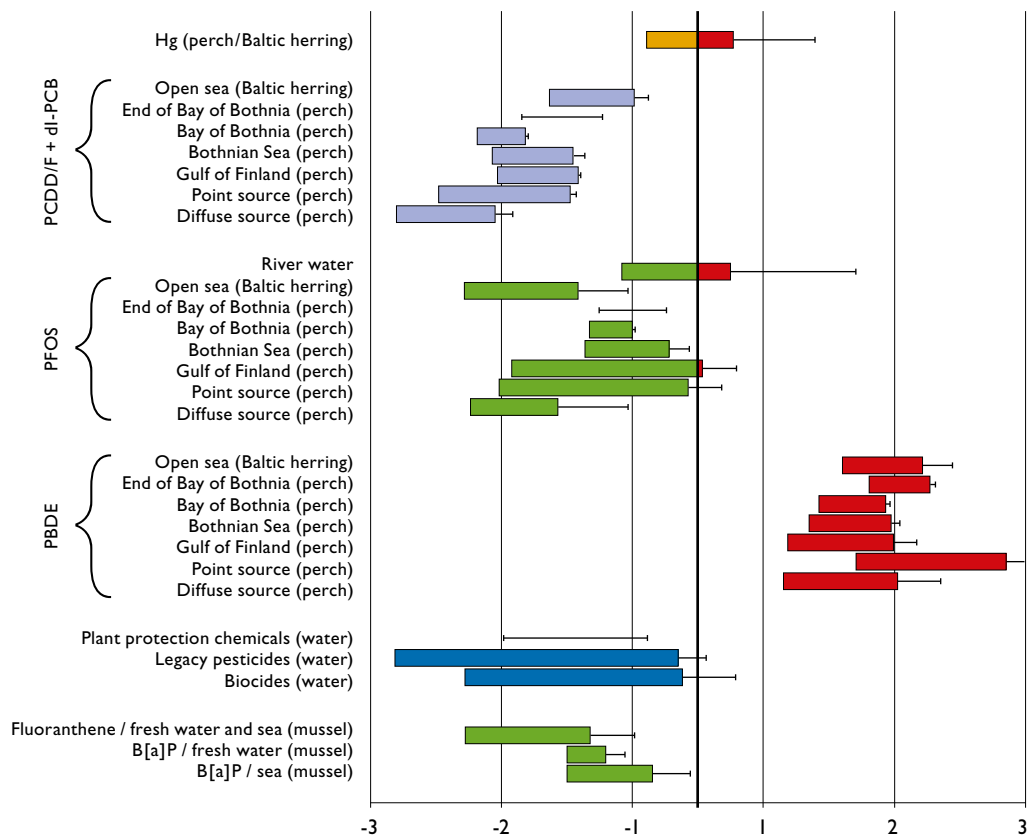
**Jaakko Mannio, Ville Junntila, Emmi Vähä, Katri Siimes**

Prioriteettiainekohtaiset pitoisuustiedot on käsitelty luvussa 4. Merkityksellisimpien aineiden tulokset ovat kuvassa 38, jossa havaitut pitoisuudet on suhteutettu aineiden ympäristölaatuunormeihin. Uusista prioriteettiaineista on Suomen vesiympäristössä havaittu PFOS:a, dioksiineja ja dioksiinin kaltaisia yhdisteitä, terbutryyiniä, HBCDD:a ja yksittäisistä näytteistä merkkejä aklonifeenistä. PFOS:n ympäristölaatuunormi on ylittynyt Vanhankaupuginlahden, Porvoonjoen ja Tuusulanjärven ahvenissa. Ula-pan silakoissa PFOS-pitoisuudet ovat olleet pieniä. Terbutryyinin pitoisuudet olivat 2010-luvun alussa koholla Vantaanjoen vesistössä, muualla pitoisuudet ovat olleet yksittäisiä näytteitä lukuun ottamatta määritysrajaa alhaisemmalla tasolla. Dioksiinien ja dioksiininkaltaisten yhdisteiden pitoisuudet silakassa ovat suurimmillaankin alle puolet ympäristölaatuunormin arvosta ja ahvenissa vielä pienempiä. HBCDD:a havaitaan yleisesti kalanäytteissä, mutta sen pitoisuudet ovat vain tuhannesosia ympäristölaatuunormista.

Muita uusista prioriteettiaineista ei ole 2010-luvulla havaittu määritysrajan ylittävänä pitoisuutena. Näistä aineista sypermetriiniä ja bifenoksia saa käyttää edelleen torjunta-aineina. Bifenoksia ei ole havaittu Suomessa eikä naapurimaissa. Sypermetriinin määritysraja vesinäytteestä on suuri verrattuna ympäristölaatuunormiin, mutta jatkossa aineen ympäristöpitoisuuksista pyritään saamaan tarkempaa tietoa passiivikeräinten avulla. Muiden aineiden (dikofoli, kinoksifeeni, subutryyini, diklorvossi ja heptakloori ja -epoksidi) käyttö on loppunut Suomessa eikä aineita ole havaittu 2010-luvulla. Diklorvossin sekä heptakloorin ja heptaklooriepoksidin kohdalla on huomattava, että niiden määritysrajat ovat huomattavasti ympäristölaatuunormia suurempia.

Vanhoista prioriteettiaineista elohopean pitoisuudet ylittävät ympäristölaatuunormin osalla tutkituista paikoista ja PBDE-yhdisteiden pitoisuudet kaikilla paikoilla (kuva 38). PBDE-yhdisteiden kohdalla on huomattava, että ympäristölaatuunormi (0,0085 µg/kg) on hyvin alhainen johtuen puutteellisesta tiedosta ja voimakkaasta varovaisuusperiaatteesta koskien eri kongeneerien haitallisuutta. Tributyyylitinan pitoisuus vedessä ylittää ympäristölaatuunormin mm. joidenkin satamien ja telakoiden edustoilla rannikolla. Aineen käyttö on kielletty EU:ssa 2008, mutta pitoisuudet sedimentissä laskevat hitaasti.

Muiden prioriteettiaineiden pitoisuudet eivät ylittäneet ympäristölaatuunormia. Naapurimaihin verrattuna aineiden pitoisuudet olivat suunnilleen samoilla tasoilla. POP-yhdisteiden ja elohopean käyttöä on rajoitettu Euroopassa voimakkaasti. Usean aineen kohdalla niiden päätyminen Suomen ja Pohjoismaiden ympäristöön on seurausta ilmaperäisestä kaukokulkeutumisesta, mikä osaltaan selittää samankaltaisia pitoisuustasoja.



**Kuva 38.** Haitta-aineiden riskisuhde (mitattu pitoisuus/ympäristölaatuunormi): 10 ja 90 prosenttipiste ja suurin havaittu pitoisuus, logaritminen asteikko. Vain pienin ja suurin havaittu pitoisuus on esitetty, jos määrittärajaa ylittäviä pitoisuustuloksia ei ole ollut riittävästi prosenttipisteiden laskentaan. Kasvinsuojeluaineet (plant protection chemicals): aklonifeeni, bifenoksi, kvinoksifeeni ja sypermetriini. Käytöstä poistetut pestisidit (legacy pesticides): alakloori, atratsiini, diklorvossi, endosulfaani, sybutryyni, klorfenvinfossi, klorpyrifossi, DDT, trifluraliini, PeCB, simatsiini ja syklodeenit. Biosidit (biocides): Diuroni, isoproturoni, terbutryyni. Alle määrittärajaa tulosten pitoisuudeksi on asetettu määrittärajaa, mikäli määrittärajaa on ollut laatuunormia pienempi. Alle määrittärajaa tulokset on jätetty huomioimatta, mikäli määrittärajaa on ollut ympäristölaatuunormia suurempi. Perch = ahven, herring = silakka, mussel = simpukka, river = joki, open sea = avomeri, End of Bay of Bothnia = Perämeren perukka, Bay of Bothnia = Perämeri, Bothnian Sea = Selkämeri, Gulf of Finland = Suomenlahti, point source = pistekuormitteiset paikat, diffuse source = hajakuormitteiset paikat

**Fig. 38.** Concentration of hazardous substances relative to EQS: 10 and 90 percentiles (wide bar) and maximum concentration on a logarithmic scale. Only minimum and maximum values are prestend if there were too few results for counting of percentiles. Legacy pesticides: alachlor, atrazine, dichlorvos, endosulfan, subytryn, chlorfenvinphos, chlorpyriphos, DDT, trifluralin, PeCB, simazine, sum-cyclodiens; Current use plant protection chemicals: achlonifen, bifenox, quinoxifen and cypermethrin; Legacy pesticides: alachlor, atrazine, diclorvos, endosulfan, sybutryyn, chlorfenvinfos, DDT, trifluralin, PeCB, simazine, aldrin, dieldrin, endrin & isodrin; Biocides: diuron, isoproturon, terbutryyn. Results under LOD have been counted as LOD if LOD is lower than EQS. Results under LOD have been ignored if the LOD is higher than EQS.



Kemiallisen tilan luokittelua varten jokaisen prioriteettiaineen pitoisuus on arvioitava jokaisessa vesimuodostumassa. Mittaustulosten pohjalta on muodostettu alustavat asiantuntija-arviolausekkeet (ks. Liite 9), jotka on tarkoitettu automaattisesti syöttämään luokittelussa käytettävään järjestelmään kaikille vesimuodostumille. Mikäli yksittäisestä vesimuodostumasta on tarkempaa tietoa, käytetään luokittelussa sitä. Alustavat asiantuntijalausunnat helpottavat luokittelijoiden työtä silloin, kun muuta tietoa ei ole. Alustava luokittelu on esitetty liitteessä 9. Vaikeimmin arvioitavissa ovat PFOS:n ja elohopean mahdolliset laatumien ylitykset, sillä näiden aineiden mitatut pitoisuudet ovat vaihdelleet normin molemmin puolin.

Toisella vesienhoitokaudella elohopean luokittelussa käytettiin vesimuodostuman tyyppiin ja sijaintiin perustuvaa mallia niille vesimuodostumille, joilta ei ollut mitaustietoa. Mallissa elohopean laatumien ja taustapitoisuuden ylitysriski arvioitiin pieneksi Oulujoen vesistön pohjoispuolella, mutta sen eteläpuolella ylitysriski arvioitiin vesimuodostuman tyyppiin perusteella. Kolmetoista vesimuodostumatyyppiä arvioitiin suuren ylitysriskin tyypeiksi. Nämä tyypit oli valittu vertaamalla tuolloin käytettävissä olevan aineiston tyyppikohtaisia elohopeapitoisuuksien keskiarvoja vertailuarvoon, joka oli 70 % ympäristölaatumien ja taustapitoisuuden summasta (katso Kangas 2018, liite 12). Uudet mittaukset eri puolilla maata osoittavat, että elohopean luokittelussa käytettävää mallia tulee kehittää. Uusien mittaustulosten huomioimisen lisäksi pitäisi jatkossa luokittelua tarkentaa tutkimalla ja tulkitsemalla kokonaisuutena yli 400 vesimuodostuman aineisto. Tämä voisi olla mahdollista esimerkiksi monimuuttuja-analyysillä, jossa yhdistetään tietoja kohteen valuma-alueesta (mm. maankäyttö), vesikemiasta, happamuushistoriasta, hydrografiasta ja laskeumasta ja verrataan näitä mitattuihin kalojen elohopeapitoisuuksiin.

## 6 Kuormitusinventaariorio

**Jukka Mehtonen, Maria Holmberg, Antti Räike, Katri Siimes,  
Emmi Vähä, Jussi Vuorenmaa, Katri Lautala**

Uusien vesiympäristölle vaarallisten ja haitallisten EU:n prioriteettiaineiden kuormitusinventaariorio pintavesiin tehtiin SYKEN ja ELY-keskusten yhteistyönä vuosina 2017–2018 (Mehtonen ym. 2018b). Kuormitusinventaariorio tukee vesien- ja merenhoidon suunnittelua sekä erityisesti toimenpideohjelmien laatimista ja niiden vaikuttavuuden arviointia. Inventaariorion avulla vesien- ja merenhoidon suunnitteluun osallistuvat tahot saavat yhtenäistä vesiympäristölle vaarallisten ja haitallisten aineiden kuormitukseen liittyvä tietopohjaa vesien- ja merenhoidon suunnittelun tarpeisiin.

Inventaariorio tehtiin 12 uudelle EU:n prioriteettiaineelle vesienhoitoaluetasolla paasiassa Manner-Suomen vesienhoitoalueille (Ahvenanmaan osalta arvioitiin vain laskeuma) perustuen vuosien 2010–2017 tietoihin. Inventaarioriossa käytettiin samaa systemaattista lähestymistapaa kuin vuonna 2013 valmistuneessa toisen vesienhoitokauden kuormitusinventaarioriossa (Mehtonen ym. 2013). Inventaarioriota aloitettaessa tunnistettiin aineita, joilla on vähäistä merkitystä vesienhoitoaluetasolla, jotta myohemmussa toteutuksessa voitiin keskittyä merkityksellisiin aineisiin. Inventaarioriossa koottiin tietoa mm. uusien prioriteettiaineiden käytöstä, käytön rajoituksista sekä esiintymisestä vesiympäristössä.

Inventaariorio sisältä seuraavat paastolahteet ja kulkeutumisreitit:

- Yhdyskunnat ja asutus
- Teollisuus ja yritystoiminta
- Maatalouden kasvinsuojeluaineiden huuhtoumat pintavesiin
- Laskeuma
- Jokien kautta mereen päätyvät ainevirtaamat
- Pilaantunut maaperä ja sedimentti

### 6.1 Potentiaalisesti riskejä aiheuttavat uudet EU:n prioriteettiaineet

Uusien EU:n prioriteettiaineiden kemialliselle tilalle aiheuttaman riskin arvioinnin perusteena on käytetty seuraavia kriteereitä (EU komissio 2012):

- aineen suurin mitattu pitoisuus on yli puolet ymparistonlaatumormista (AA-EQS tai, EQSbiota) useammassa kuin yhdessä vesimuodostumassa tai
- tarkkailu- ja seurantatulokset osoittavat nousevaa pitoisuustrendia eliöissä tai
- kuormitustarkkailutiedot tai huuhtoutumien arviointi osoittavat niin suuria ainepaastoja, että jompi kumpi em. kriteereistä voi täyttyä.

Lisäksi otetaan huomioon tiedot aineiden käyttökohteista ja -määristä (KETU-rekisteri) sekä käytön ja päästöjen rajoituksista ja kielloista Suomessa, tiedot aineiden kaukokulkeutumisesta sekä selvitykset, joiden perusteella tiedetään, mitä ainetta ei päästetä eikä huuhtoudu pintavesiin ja mitä ei esiinny vesiympäristössä Suomessa. Näiden tietojen perusteella uudet prioriteettiaineet jaettiin riskiltään ”merkityksellisiin” ja ”vähämerkityksellisiin”. PFOS, sypermetriini ja terbutryyni ovat merkityksellisiä ainakin yhdellä vesienhoitoalueella kun taas muut 9 ainetta ovat vähämerkityksellisiä kaikilla vesienhoitoalueilla. Mitatun ympäristötiedon perusteella (korkeat pitoisuudet) PFOS on merkityksellinen aine VHA1-5:lla ja terbutryyni VHA2:lla. Sypermetriiniä ei voitu arvioida vähämerkitykselliseksi VHA1-4:lla sen kasvinuojeluainekäytön sekä mittausanalytiikan puutteellisuudesta johtuen (mr korkeampi kuin ympäristölaatonormi vedessä), vaikka ainetta ei ole havaittu pintavesistä. Kaikki 12 ainetta arvioitiin vähämerkityksellisiksi VHA6:lla ja VHA7:lla (Taulukko 17).

**Taulukko 17.** Merkitykselliset (X) ja vähämerkitykselliset uudet EU:n prioriteettiaineet VHA1-7 pintavesissä

**Table 17.** New priority substances of significance (X) and insignificant (blanks) in Finnish RBDs

Aine Substance	VHA1 RBD1	VHA2 RBD2	VHA3 RBD3	VHA4 RBD4	VHA5 RBD5	VHA6 RBD6	VHA7 RBD7
Dikofoli							
PFOS	X	X	X	X	X		
Kinoksifeeni							
PCDD/Fs + dl-PCB							
Aklonifeeni							
Bifenoksi							
Sypermetriini	X	X	X	X			
Sybutryyni							
Diklorovossi							
HBCDD							
HC ja HCE							
Terbutryyni		X					

Vesienhoitoalueella vähämerkityksellisiksi tunnistettujen aineiden osalta EU-komission minimitietovaatimuksena jäsenmaille on tieto jokien kautta mereen päätyvistä ainevirtaamista. Inventaariossa on tämä vaatimus pääasiassa pystytty täyttämään. Kaikki koko Suomea koskeva tieto uusien EU-prioriteettiaineiden kuormituksesta pintavesiin on koottu taulukkoon 18. Vesienhoitoaluekohtaista kuormitustietoa on vähemmän, koska osa kuormitustiedosta on arvioitu vain koko Suomen tasolla.

**Taulukko 18.** PFOS-, sypermetriini-, terbutryyni-, HBCDD- ja dioksiinikuormitus pintavesiin Suomessa 2010-luvulla.

**Table 18.** PFOS, cypermethrin, terbutryn, HBCDD and dioxin load to surface waters in Finland in 2010–2017.

Päästölähde / kulkeumareitti Source	PFOS kg/a	sypermetriini kg/a	terbutryyni kg/a	HBCDD kg/a	dioksiinit g TEQ/a
Yhdyskunta-jv, yhteensä MWWTPs all	12–37	N.D	N.D	0,7	0,01–0,13
Teollisuus yhteensä Industry all	0	.*	-	38	≈0
Kasvinsuojeluaineiden huuhtouma pintavesiin Agriculture / Runoff of crop protection chemicals to surface waters	.*	1,25	.*	.*	.*
Laskeuma sisävesiin Deposition to inland waters	-	.*	.*	-	27
Laskeuma rannikkovesiin Deposition to coastal waters	-	.*	.*	-	26,3
Jokikuormitus rannikkovesiin Loading from the rivers to coastal waters	10	N.D	0,2–1,4	-	440–1100

N.D = kaikkien näytteiden pitoisuus alle määrittämissä / not detected

\* ei relevantti kulkeutumisreitti ko.aineelle / not a relevant emission source for this substance

## 6.2 Yhdyskunnat ja asutus

VAHTI- tai PRTR-rekisteristä ei löytynyt yhdyskuntajätevedenpuhdistamoiden kuormitustietoja uusien prioriteettiaineiden osalta vuosilta 2010–2016. Koko Suomen tasolla jätevedenpuhdistamoiden kuormitus pintavesiin 2010-luvun alussa oli noin 12–37 kg PFOS/a, 0,7 kg HBCDD/a ja 0,01–0,1 g WHO TEQ1998 dioksiinit vuodessa. Kokonaisuudessa jätevedenpuhdistamot Suomessa ovat melko huomattava PFOS-päästölähde pintavesiin. Sen sijaan niiden dioksiini- ja HBCDD-kuormitus olivat erittäin vähäisiä. Yhdyskuntajätevedenpuhdistamoiden puhdistetusta jätevedestä Suomessa on havaittu dioksiineja, HBCDD:a, terbutryyniä sekä PFOS:a, mutta ei aklonifeenia, bifenoksia, sybutryyniä eikä sypermetriiniä. (Mehtonen ym. 2012, Vieno 2014).

### 6.3 Teollisuus ja yritystoiminta

Tietoa uusien prioriteettiaineiden kuormituksesta teollisuudesta pintavesiin ei löytynyt VAHTI- tai PRTR-rekistereistä vuosilta 2010–2016. Teollisuuden suoria PFOS-päästöjä pintavesiin ei enää ole, sillä aineen käyttöä on voimaakkasti rajoitettu. Teollisuuden HBCDD-päästöt pintavesiin olivat vuonna 2010 n. 38 kg. HBCDD:n päästöistä valtaosa oli peräisin paisutetun polystyreenin (EPS) valmistuksesta. HBCDD:n käyttö on rajoitettu luvanvaraiseksi (REACH-asetuksen 1907/2006 liite XIV) ja kaikenlainen käyttö oli sallittu EU:ssa 21.8.2015 saakka. Sen jälkeen sitä on saanut käyttää vain EPS-eristeiden raaka-aineen valmistuksessa elokuuhun 2017 asti, mutta kotimainen teollisuus on siirtynyt korvaavaan palonsuoja-aineeseen jo vuonna 2016. Vuodesta 2017 lähtien teollisuuden HBCDD-päästöt pintavesiin ovat olleet noin 8 kg/a. Teollisuus ei kuormita dioksiinien osalta suoraan pintavesiä Suomessa. Sypermetriiniä ja sybutryyniä ei nykyisin käytetä teollisuudessa Suomessa. Sen sijaan terbutryyni on edelleen käytössä, mutta päästöjä ei tiedetä.

### 6.4 Maatalouden kasvinsuojeluaineet

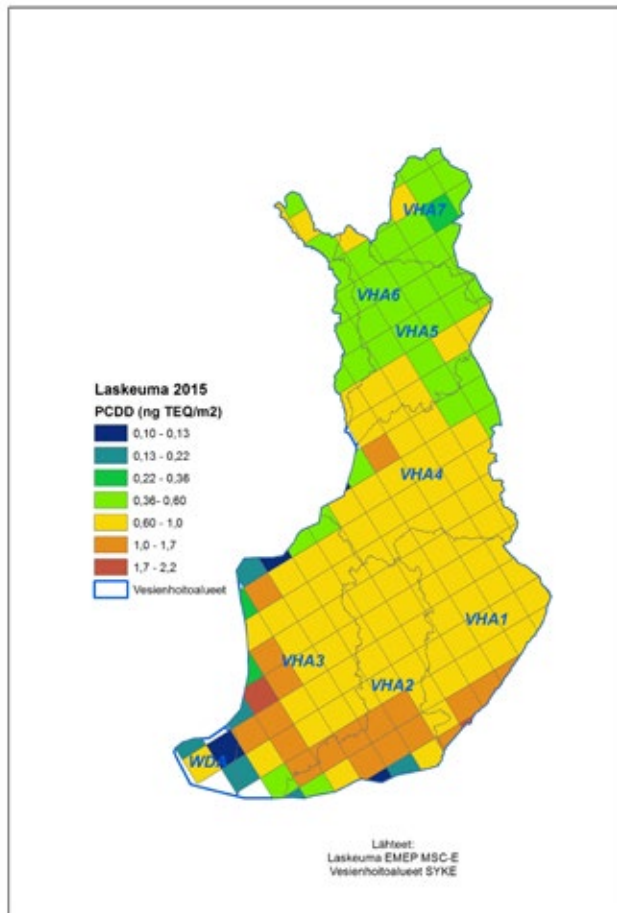
Kasvinsuojeluaineiden huuhtouma pintavesiin arvioitiin vain sypermetriinille, koska kahden muun Suomessa käytössä olevan EU:n uuden kasvinsuojeluaineen (aklornifeeni & bifenoksi) käyttömäärä-tiedot eivät ole julkista tietoa ja vain sypermetriini arvioitiin merkitykselliseksi aineeksi. Käyttömäärät vesienhoitoalueilla arvioitiin kasvinsuojeluaineiden riski-indikaattorilla (Siimes ym. 2018) ja vesiin arvioitiin päätyvän 0,5 % käyttömäärästä. Sypermetriinin arvioidut huuhtoumat pintavesiin 2010-luvun alkupuolella ovat olleet noin 1,3 kg/a Suomessa (VHA 1–4). Sypermetriinin käyttö ja siten myös huuhtoumat ovat korkeimmat Kokemäenjoen–Saaristomeren–Selkämeren vesienhoitoalueella (VHA3). Maatalouden kasvinsuojeluaineet (ml. sypermetriini) ovat vesienhoitoalueilla 5–7 vähämerkityksellisiä aineita, koska näillä alueilla intensiivisen maatalousalan osuus valuma-alueiden pinta-alasta on hyvin pieni.

### 6.5 Laskeuma

Uusista EU:n prioriteettiaineista dioksiinit, PFOS ja HBCDD kuuluvat kaukokulkeutuvia POP-yhdisteitä rajoittavaan kansainväliseen Tukholman yleissopimukseen. Näiden aineiden laskeuma arvioitiin vesienhoitoalueiden koko pinta-alalle, sisä- ja rannikkovesiin sekä maa-alueille. Laskeuma-arviot perustuvat mallinnetuihin tuloksiin vuoden 2015 kokonaislaskeumasta, johon luetaan mukaan sekä Suomen päästölähteistä että kaukokulkeumasta peräisin oleva laskeuma. Pysyvien orgaanisten yhdisteiden laskeumamalli (EMEP MSCE-POP, 2016) on YK:n Euroopan talouskomission kaukokulkeutumissopimuksen (UNECE CLRTAP, 2016) alaisen seurantaohjelman (EMEP, 2016) kehittämä.

Dioksiinilaskeuma on suurinta Etelä- ja Lounais-Suomessa ja pienintä Pohjois-Suomessa (kuva 39). Dioksiinien ilmaperäinen laskeuma Suomen sisä- ja rannikkovesiin on noin 27 ja 26 g I-TEQ/a. Suomen päästöistä peräisin oleva dioksiinien laskeuma Suomeen v. 2015 muodosti noin 14 % kokonaislaskeumasta. Laskeuma on huomattavin dioksiinien kulkeutumisreitti vesiympäristöön Suomessa.

Laskeuma on arvioitu Suomessa melko huomattavaksi kulkeutumisreitiksi pintavesiin PFOS:lle mutta pieneksi HBCDD:lle. PFOS:n ja HBCDD:n laskeumaa Suomessa ei ole kuitenkaan arvioitu kvantitatiivisesti. Niiden laskeumasta ei ole myöskään mittaustietoja. UuPri-hankkeen valuma-alueen latvavesistöjen pintaveden alhaiset PFOS-pitoisuudet (luku 3.6) indikoivat PFOS-laskeuman voivan olla usealla vesienhoitoalueella (VHA 1-5) pientä verrattuna muihin päästölähteisiin kuten PFOS:lla pilaantuneeseen maaperään ja yhdyskuntajätevedenpuhdistamoihin. Pohjoisessa sijaitsevilla ja erittäin harvaan asutuilla VHA6:lla ja VHA7:lla PFOS-laskeuma lienee hyvin pientä, mutta kuitenkin suurempi kulkeutumisreitti / päästölähde pintavesiin kuin esimerkiksi PFOS:lla pilaantunut maaperä ja yhdyskuntajätevedenpuhdistamot.



**Kuva 39.** Vuoden 2015 arvioitu dioksiinien laskeuma (ng I-TEQ m<sup>-2</sup>) EMEPin 50 x 50 km<sup>2</sup> hilassa.

**Fig. 39.** Deposition of dioxins (ng I-TEQ m<sup>-2</sup>) in 2016 in Finland based on EMEP data.

## 6.6 Merialueelle jokien kautta päätyvä ainevirtaama

Jokien ainevirtaama mereen laskettiin virtaamien ja pitoisuuksien kuukausittaisista keskiarvoista käyttäen aineistona vuosien 2010–2017 VESLA- ja virtaamadataa. Joen ainevirtaama laskettiin, jos näytteiden lukumäärä oli  $\geq 5$  kpl/a. Alle määritysrajojen olevien tulosten osalta on käytetty samaa menettelyä, jota käytetään HELCOM:in kuormitusinventaariorissa kaikkien Itämeren rantavaltioiden ainevirtaama-arvioissa (HELCOM PLC, HELCOM 2011).

Kaikista tutkituista Itämereen laskevista joista havaittiin PFOS:a ainevirtaaman ollessa yhteensä noin 10 kg/a (ks. kpl 3.6). Suurimmat ainevirtaamat havaittiin Kymijoen–Suomenlahden vesienhoitoalueella (VHA2) Vantaanjoessa (3,5 kg/a) sekä Kokemäenjoen–Saaristomeren–Selkämeren vesienhoitoalueella (VHA3) Kokemäenjoessa (2,6 kg/a).

Terbutryynia on löytynyt vain Vantaanjoesta, jossa ainevirtaamat ovat olleet 0,2–1,4 kg/a vuosina 2010–2017. Aklonifeenia on havaittu vain parista yksittäisestä Lapväärtinjoen näytteestä; bifenoksia, sybutryynia, sypermetriinia, diklorvossia, dikofolia, heptaklooria ja kinoksifeenia eikä dikofolia ole löytynyt jokivesistä Suomessa.

Ainevirtaamat kuvaavat vaihtelevasti kultakin vesienhoitoalueelta mereen päätyvää kokonais-ainevirtaamaa, koska tutkittujen jokien virtaaman osuus kaikista mereen laskevien jokien virtaamasta vesienhoitoalueella on ollut 37–100 %. Jokien ainevirtaamien pitkäaikainen seuranta on tärkeää, koska se indikoi hyvin mereen päätyvien ainevirtaamien ajallista muutosta. Jokivesinäytteiden seurannassa käytetyissä analyysimenetelmissä on pyritty noudattamaan vaarallisten ja haitallisten aineiden asetuksen (VNA 1022/2006) liitteen 3 vaatimuksia analyysimenetelmien suorituskyvylle ja analyysitulosten laadun osoittamiselle. Analyysimenetelmien määritysrajoja (enintään 30 % kyseisen aineen ympäristönlaatunormin arvosta) ja mittausepävarmuutta (enintään 50 % aineen ympäristönlaatunormin tasolla) koskevat vaatimukset täyttyivät 4 aineen osalta (kinoksifeeni, aklonifeeni, terbutryyni ja PFOS). Käytetyt bifenoksin, sybutryynin, sypermetriinin ja diklorvossin määritysmenetelmät olivat parhaimpia markkinoilla saatavilla olevia menetelmiä.

## 6.7 Pilaantunut maaperä ja sedimentti

Kattavia tietoja alueista, joiden maaperä on pilaantunut POP-yhdisteillä (mm. PCDD/F, PCB-yhdisteet, PFOS, HC), ei ole Suomesta. Kloorifenoleita (KY 5) sinistymisenestoaineena käyttäneiden sahojen maaperä on usein pilaantunut valmisteessa epäpuhtauksina esiintyneillä dioksiineilla ja furaaneilla. Sammutusvaahdoilla pilaantunut maaperä on suuri PFOS:n varasto, joka edelleen kuormittaa pintavesiä Suomessa. Tällä hetkellä ei pystytä arvioimaan pilaantuneilta maa-alueilta pintavesiin päätyviä vesiympäristölle vaarallisten aineiden kuten PFOS:n ja dioksiinien huuhtoumia.

POP-yhdisteitä on havaittu myös sedimenteissä. Usein kyse on PCB:stä tai dioksiineista ja furaaneista. Dioksiineja ja furaaneja esiintyy mm. sahojen edustalla tai puutuoteteollisuuden alapuolisissa vesistöissä (peräisin sellun kloorivalkaisusta). Pilaantuneista sedimenteistä aiheutuvista päästöistä ei ole tietoja lukuun ottamatta Kymijoen PCDD/F-päästöjä Itämereen.

Kymijoen sedimentit ovat pilaantuneet voimakkaasti puunsuoja-ainetehtaasta peräisin olevilla PCDD/F-yhdisteillä. Kymijoki on Suomenlahden ja koko Itämeren merkittävin yksittäinen dioksiini-lähde. Kymijoen pilaantuneista sedimenteistä on tehty useita kattavia riskinarvioiteja, vaikutus-tarkasteluja ym. selvityksiä. Vuonna 2012 Kaakkois-Suomen ELY päätti, että kunnostustoimiin ei toistaiseksi ryhdytä, mutta tekniikoiden kehittyessä asiaa voidaan tarkastella uudestaan. Kymijoen Suomenlahteen kuljettaman dioksiini- ja furaanikuorman arvioitiin olleen vuonna 2017 noin 0,44–1,1 kg WHO-TEQ. On todennäköistä, että Kymijoen aiheuttama dioksiini- ja furaanikuormituksessa ei viimeisen 5–10 vuoden aikana ole tapahtunut merkittävää muutosta. Sedimentin pintakerrokset ovat puhtaampia kuin syvemmällä olevat, mistä voi päätellä kuormituksen vähentyneen pitkällä aikavälillä. Mutta Kymijoen kautta Suomenlahteen päätyvän dioksiini- ja furaanikuormituksen suuruuden arviointiin liittyy merkittävää epävarmuutta.

## 6.8 Kuormitusinventaarion laadun parantamiseen liittyvät kehitysehdotukset

- Teollisuuden ja yhdyskuntajätevedenpuhdistamojen vesiympäristölle vaarallisten ja haitallisten aineiden päästöjen tarkkailuja on tehostettava ja laitospoista (vuosi)päästötietoa tulee saada lisää niiden aineiden osalta, joita päästetään pintavesiin. Päästöt tulee laskea valtakunnallisesti yhtenevillä periaatteilla ja tulokset tulee myös siirtää kansalliseen tietojärjestelmään (VAHTI / YLVA).
- PFOSin ja muiden samalla kemiallisella analyysillä mitattavien perfluorattujen yhdisteiden jokikartoitus tulee tehdä uudestaan viimeistään v. 2022/2023 eli neljännen vesienhoitokauden (v. 2022–2027) alussa.
- Vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita (kuten PFOS, Cd, Ni, Pb ja Hg) tulisi jatkossa seurata myös Vuoksesta Venäjän rajalta (näytteenottopiste Vastuupuomi).
- Kymijoen Itämereen aiheuttama dioksiini- ja furaanikuormitus tulee arvioida uudelleen, koska vuoden 2017 seurantatutkimuksen (Raunio & Itkonen 2017) tuloksiin liittyi merkittävää epävarmuutta. On mahdollista, että PCDD/F-kuormitus on aiemmin aliarvioitu jopa kertaluokalla. Jatkoselvityksen suunnittelussa tulee ottaa huomioon seurantatutkimuksessa esitetyt ehdotukset.
- Sypermetriinin analyttisiä mittausten menetelmiä tulee kehittää ja määrittäjäraja pienentää. Näin voidaan jatkossa arvioida luotettavammin sen päästöjä ja merkitystä pintavesissä.



# 7 Ehdotus seurantasuunnitelmaksi

## 7.1 Seurantaohjelman tausta ja tavoitteet

**Jaakko Mannio**

Haitallisten aineiden seurannan päätarkoitus on tuottaa mitattua tietoa vesien kemiallisen tilan ja haitallisten aineiden aiheuttamien riskien arvioinnille sekä riskinhallintatoimien suunnittelulle ja tehokkuuden toteutamiselle.

Haitallisten aineiden seurannan kehittäminen on pohjautunut ympäristöministeriön Haitallisten aineiden seurannan tehostamishankkeen (Ympäristöministeriö 2006) ja Kansallisen vaarallisia kemikaaleja koskevan ohjelman (2006) altistusseurannan linjauksiin ja sitä seuranneeseen kehitykseen EU-säädöksissä ja kansainvälisissä ja alueellisissa sopimuksissa. Kehittämisen päämääränä on tuottaa mahdollisimman integroidulla seurantaverkolla tietoa monille foorumeille, ja lähtökohtana on pidetty VPD:n mukaisia seurantavelvoitteita (Irpola ym. 2011).

Haitallisten aineiden suuresta lukumäärästä johtuen seuranta perustuu voimakkaasti riskiperustaiseen priorisointiin, kartoitusten käyttöön sekä ainekohtaisesti räätälöityihin näytematriiseihin (vesi, sedimentti, eliöstö). Seuranta pyritään suuntaamaan kuormituksen määrää ja lähdettä edustavasti kuvaaville alueille referenssialueita unohtamatta. Kalaseurantaa ja sen tuottamia mittaustuloksia on vesien- ja merenhoidon puitteissa harmonisoitu sekä kansallisesti että yhteistyössä Ruotsin kanssa.

Seurantatiedon hallintaa on tehostettu. Pinta- ja pohjavesien laaturekistereihin (VESLA, POVET) tallennetaan pitoisuustiedot mm. torjunta-aineita, ja aiemmin hajallaan ollut tieto sedimentteihin, eliöihin ja maaperän eri jakeisiin kertyneistä haitallisista aineista on koottu keskitetysti ympäristöhallinnon ylläpitämään Kertymärekisteriin (KERTY). Nämä järjestelmät ovat olleet tehokas väline tiedon kustannustehokkaaseen analysointiin ja kokoamiseen ympäristön tilanarvioiteja varten (vesien- ja merenhoidon tila-arviot, Korpinen ym. 2018, HELCOM 2018).

Haitallisten aineiden analytiikka ja mittauksia tekevien laitosten yhteistyö on kehittynyt hyvin. Uusien aineiden analysoinnista vastaavat SYKEN lisäksi myös muut laboratoriot (THL ja Eurofins). Yhteistyö laitosten (SYKE, THL, Luke, Ruokavirasto) kesken toimii hyvin ja useita kartoitushankkeita on toteutettu.

Uusien haitallisten aineiden kartoitusten ja päästölähteiden identifioiminen sekä uusien materiaalien käytöstä aiheutuvien paineiden seuranta on oleellista, jotta uusiin uhkiin osataan reagoida riittävän nopeasti. Uusien paineiden seurantatyötä tehdään mm. Itämeren suojelusopimuksen ja arktisen yhteistyön puitteissa. Tämä tehtävä lankeaa valtionhallinnolle, eikä sitä voida toteuttaa pelkästään yksittäisten tutkimushankkeiden varassa. Monista lähteistä laajalle levinneitä, pysyviä aineita ei voida myöskään sälyttää yksinomaan yhteistarkkailujen piiriin.

VPD:n, sen tytärdirektiivien sekä meristrategiadirektiivin kansallisten velvoitteiden täytäntöönpanon kannalta ympäristöhallinnon vastuulla olevia vaarallisten ja haitallisten aineiden vesiseurantoja on jatkuvasti kehitettävä ja osittain laajennettava nykyisestä sekä näytteenottoa paikkojen että seurattavien aineiden analyysimäärien osalta. Vastaavia kehittämistarpeita tulee myös monista kansainvälisistä sopimuksista. Seurattavien aineiden analyysien yksikkökustannukset ovat pääsääntöisesti

suuret, mutta tarvittava näytemäärä on minimaalinen verrattuna tavallisiin fyysikaalis-kemiallisiin mittauksiin (esim. ravinteet).

Jotta haitallisten aineiden seurannat saataisiin kustannustehokkailla toimilla velvoitteiden tasalle, tulisi tutkimuslaitosten ja ELY-keskusten aktiivisesti etsiä mahdollisuuksia seurantojen yhdistämiseen ja uudistamiseen, uusien aineiden kartoitusten hyödyntämiseen, yhteistyökumppaneiden löytämiseen ja resurssien kohdentamiseen. Tässä yhteydessä voidaan tarvita myös strateginen suunnitelma ympäristönäytepankin aineiston keräämiseen ja käyttöön.

Riskialueet ovat usein lähellä kuormittajia. Yhdyskuntien jätevedet johdetaan puhdistamoille, joiden alapuolisten vesistöjen seuraaminen ja tarkkailu on oleellista kokonaiskuvan kannalta. Velvoite/yhteistarkkailun osuus seurannan kokonaisuudessa tulisi olla tärkeämmässä asemassa ja velvoitetarkkailutietojen yhdistämistä viranomaisseurantaan on parannettava. Lupa- ja valvontaviranomaisten mahdollisuuksia kemikaalien parempaan huomioimiseen lupapäätöksissä on päivitettävä ja kehitettävä vanhoja lupia tarkistettaessa ja uusia myönnettäessä.

Suomen on aktiivisesti osallistuttava EU- ja Itämeriseurantojen kehittämiseen riskinarviointiin perustuen. Esimerkiksi kartoituksilla, sedimenttiselvityksillä ja integroidun pitoisuus-vaikutusseurannan pilottikokeilla voidaan tuottaa tarkennettua tietoa seurannan kustannustehokkaan suunnittelun ja toteutuksen pohjaksi.

## 7.2 Näkökohtia seurannan suuntaamisessa

### Jaakko Mannio

Pintavesien seurannan kannalta olennainen muutos on se, että eliöistä seurattavien aineiden määrä ja niille asetetut laatuvaatimukset ovat lisääntyneet. Sisävesien osalta seurannan tulisi olla vesienhoitoa koskevan lainsäädännön mukaisesti nykyistä enemmän ELY-vetoista. Merenhoidossa seurannan luonne voidaan tulkita enemmän tutkimukselliseksi, ja SYKEn ja muiden tutkimuslaitosten vastuu siten suuremmaksi. Merenhoidon seurannoille on olemassa käsikirja ja VN:n päätös (2014), ja näitä ei voida toteuttaa ilman pysyviä resursseja. Rannikkovesiä koskevat sekä vesienhoidon että merenhoidon velvoitteet, ja ne ovat vaarallisia aineita koskien ehkä kaikkein monikuormitteisimpia alueita.

VPD:tä tukevat EU:n tutkimusprojektit ovat tuottaneet uusia menetelmiä ja näkemyksiä seurannan suuntaamiseksi (mm. passiivikeräimet, vaikutuspohjaiset indikaattorit). Näitä ei kuitenkaan vielä ole viety direktiiviin, joten tässä raportissa tehtävässä ehdotuksessa ei pyritä antamaan pitemmän aikavälin suuntaviivoja. Tulevaisuudessa voisi olla mielekästä laajentaa joidenkin aineiden (esim. PFOS, TBT, PAH) seurantamatriiseja. Esimerkiksi PFOS:n on todettu ylittävän useammin laatuvaatimusta vedessä kuin kalassa samoilla tutkimusalueilla (saksalainen, julkaisematon tutkimus).

Tässä ehdotuksessa esitetään realistinen, vesien- ja merenhoidon velvoitteet täyttävä valtionhallinnon perusseurantaohjelma 2019–2021, jota toteutettaessa tulee ottaa huomioon myös tarve kehittää ja soveltaa mallinnusta haitallisiin ja vaarallisiin aineisiin sekä ajassa että paikassa. Koska vasta hiljattain aloitetut eliöseurannat eivät vielä ole voineet vastata VPD:n edellyttämään tietoon eli siihen onko muutosta tapahtunut (trendiseuranta), sisältää ehdotus pysyvien ja kertyvien aineiden osalta myös

sedimenttiprofiilien (retrospektiivisen) tutkimisen. Muutossuuntien tunnistamisen nopeuttamiseksi ehdotetaan myös eräille asemille vuotuista eliöseurantaa. Itämeren toinen kokonaisvaltainen tila-arviointi osoitti, että seurannan luotettavuuden lisäämiseksi tarvitaan aiempaa enemmän muuttujia ja havaintoja eräiltä rannikkoalueilta, kuten Saaristomereltä, Merenkurkusta ja Perämereltä (HELCOM 2018).

Julkishallinnon toteuttaman haitallisten aineiden seurannan rinnalla on kehitettävä myös velvoite/yhteistarkkailuja. Tätä tarkoitusta varten on päivitetty ns. Vaarallisten aineiden ohje (Karvonen ym. 2012, Kangas 2018). Kyseinen ohje sisältää velvoitetarkkailun ohella myös muiden seurantatyyppeiden (perusseuranta, pitkäaikaisseuranta) ja menetelmien kuvaukset (näytteenotto, preparointi, käsittely, tietojen tallentaminen ja tulosten raportointi).

UuPri-hankeen ehdotuksessa ei oteta vielä tarkemmin kantaa varautumisessa uusiin aineisiin (esim. lääkeaineet), mutta esitetään näkökulmia uusiin menetelmiin, kuten passiivikeräimet ja vaikutusindikaattorit. VPD:n eliöistä tapahtuvan kemiallisen seurannan ohjeissa (Euroopan komissio, 2014) esitetään ainakin kaksi arviointia parantavaa, mutta samalla myös kustannuksia lisäävää ehdotusta, eli 1) kalojen trofiatason määrittäminen isotooppien analysoinnilla ja 2) kahden eri trofiatason eliöiden (esim. petokala ja rauhankala) seuranta samoilta näytteenottoaikoilta. Nyt esitettävä seurantarunko sisältää trofiatason määrittämisen mutta ei toista kalalajia, joka kaksinkertaistaisi kustannukset. Ohjeessa pohditaan myös tuleeko pitoisuudet mitata eri kudoksista vai koko kalasta. Tämä perustuu siihen, että eri laatuunormeilla on erilainen herkin kohderyhmä ("end-point"); ihmisaltistuksen kannalta kalan lihas on täsmällisin altistuksen mittari, mutta kalaa syövien petojen kannalta (ns. "secondary poisoning") se on koko kala. Eri kudoksista mitattuja pitoisuuksia voidaan kohtuullisella luotettavuudella muuttaa toisikseen käyttäen korjauskertoimia. Eri alueiden ja eri lajien eroja voidaan puolestaan harmonisoida esimerkiksi korjaamalla kudoksen rasvapitoisuus yleisesti käytetyksi viideksi prosentiksi. Suomen seurannoissa on päädytty ratkaisuun, jossa kalojen preparointi tehdään elintarvikienormien mukaisesti (589/2014/EU ja 333/2007/EY), jotta tuloksia voidaan käyttää luotettavimmin myös ihmisaltistuksen arviointiin.

Vaikutusseurannan kehittämistä on tarpeen jatkaa sekä kaloissa että simpukoissa, jälkimmäisissä selvittäen etenkin tässä raportissa esitellyn häkitysmenetelmän käyttöä rannikkoalueella yhdistäen valittuja biomarkkereita haitta-aineiden pitoisuuksiin simpukoiden kudoksissa ja passiivikeräimissä. Menetelmä saattaa osoittautua kustannustehokkaaksi ratkaisuksi haitallisten aineiden seurantaan Suomen rannikkoalueilla. Yhdennetty kemiallis-biologinen seurantastrategia on myös linjassa meristrategiadirektiivin vaatimusten kanssa.

## 7.3 Seurantaehdotus sisä- ja rannikkovesille

**Jaakko Mannio, Ville Junntila, Markku Korhonen**

### Pintavesien haitallisten aineiden seuranta

Perusseurannalla selvitetään mm. luonnonolojen ja laaja-alaisen ihmistoiminnan aiheuttamia pitkäaikaisvaikutuksia vesimuodostumissa ja se sisältää myös osan hajakuormituksen viranomaisseurannasta. Perusseurannan suunnittelussa ja toteuttamisessa tulee kutakin ainetta tai aineryhmää tarkastella erikseen niiden kuormitus-, kulkeutumisen- ja pysyvyysominaisuuksien perusteella. Perusseurantaan valitaan myös ns. tausta-asemia eli kuormittamattomia paikkoja. Ominaisuuksiltaan ja kuormitukseltaan samankaltaisia pintavesiä voidaan tarkastella ryhminä, jolloin jokaisesta vesimuodostumasta ei tarvita erillistä aineistoa.

### Teollisuus- ja kuluttaja-aineet

Viranomaisten vastuulla olevaa perusseuranta vesifaasissa tehdään yhden kerran kuusivuotisen seurantaohjelmakauden aikana. EU:n prioriteettiaineiden perusseuranta kannattaa järjestää siten, että aineryhmä vaihtuu vuosittain mutta kustannukset pysyvät samalla vuositasolla.

Aineryhmiä, joita on havaittu päästöissä ja vesistöissä aiemmilla vesienhoitokausilla, ovat raskametallien (Cd, Ni, Pb) ohella erityisesti alkyylifenolit (NP/OP ja etoksylaetit), ftalaatit (DEHP, BBP, DBP) ja PFAS-yhdisteet.

Vuosittaista seuranta ehdotetaan tehtäväksi 12 jokipaikalla (taulukko 19, kuva 40) noin kerran kuussa muuhun vedenlaadun seurantaan kytkettynä. Nämä näytenäytteet ovat vakiintuneita näytenäytteitä, joilta otetaan näytteitä mm. mereen päätyvien ainevirtaamien (esim. ravinteet) selvittämiseksi.

**Taulukko 19.** Jokien näytteenottopisteet haitallisten aineiden seurannassa (SYKEN ehdotus: PFAS 2019, alkyylifenolit 2020, ftalaatit 2021)

**Table 19.** Suggested river sampling sites annual sampling of hazardous substances (PFAS during 2019, alkylphenols 2020, phthalates 2021)

ELY-keskus	Seurantapaikka
KAS	D1 Vuoksi / Vastuupuomi 061
KAS	D2 Kymijoki /Huruksela 033
UUD	D3 Porvoonjoki 11,5
UUD	D4 Vantaa 4,2
UUD	D5 Karjaanjoki (Mustionjoki 4,9)
VAR	D6 Paimionjoki
VAR	D7 Aurajoki / Aura 54
VAR	D8 Kokemäenjoki /Kojo35
EPO	D9 Kyrönjoki /Skatila
PPO	D10 Oulujoki 13000
LAP	D11 Kemijoki / Isohaara 14000
LAP	D12 Tornionjoki / Kukkola 14310

PAH-yhdisteitä (fluoranteeni ja bentso(a)pyreeni, BaP) mitattiin UuPri-hankkeessa simpukoista, joka on määritelty VPD:n mukaiseksi seurattavaksi nilviäisryhmäksi. Tulokset ovat olleet ristiriitaisia, sillä useita PAH-yhdisteitä löytyy, mutta laatu normin indikaattoriksi valittua BaP:ä ei.

Seuraavalla vesienhoitokaudella – johon voi vaikuttaa jo VPD:n uudistaminen – tulee seurantaan harkita mukaan uusia aineryhmiä (esim. lääkaineet) tai vanhoja, joista ei ole aiempaa luotettavaa tietoa (erityisesti klooriparafiinit SCCP/MCCP).

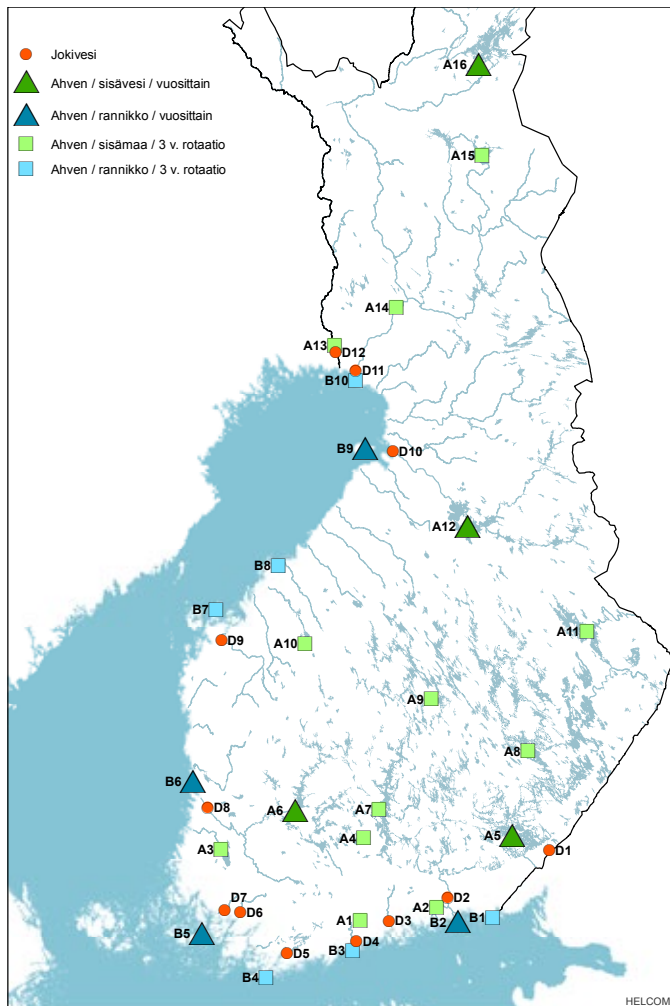
### Raskasmetallit

Raskasmetallien seuranta toteutetaan ELY-keskusten aiempien seurantaohjelmien mukaisesti mereen laskevissa joissa ja muissa ELY-keskusten määrittelemässä paikallisissa riskikohteissa (mm. kaivosalueet). Uutena elementtinä raportissa ehdotetaan määrääikaista seuranta rannikkovesistä. Tällä tarkennettaisiin tilannekuvaa, jossa tiedetään, että jokivesissä laatu normit (Cd, Ni) voivat ajoittain ylittyä, mutta SYKE on avomerellä mitannut huomattavasti laatu normeja pienempiä pitoisuuksia. Seuranta toteutettaisiin rannikon intensiivipaikoilla muun näytteenoton yhteydessä 4–6 kertaa vuodessa (taulukko 20). Tulosten perusteella jatkoseurannan tarvetta tarkasteltaisiin paikkakohtaisesti.

**Taulukko 20.** Rannikkoalueiden raskasmetalliseurannan suunnitelma 2019–2021.

**Table 20.** Plan for hazardous substances sampling sites, environment type (Ulkosaaristo = outer archipelago, sisäsaaristo = inner archipelago) and number of sampling times per year (Näytekerroja vuodessa) in coastal areas.

ELY-keskus	Paikan_ID	Seurantapaikan_nimi	Havaintopaikan_nimi	Ympäristö-tyyppi	Näytekerroja vuodessa	2019	2020	2021
EPO	269	LSU-II Vav-II V-4, Bergö	Vav-II V-4	Ulkosaaristo	4–6	X		
EPO	5151	Tottesund	Tottesund	Sisäsaaristo	4–6		X	
KAS	329	Suomenl Tammio 356	Suomenl Tammio 356	Sisäsaaristo	4–6	X		
KAS	339	Suomenl Vehkaluoto 355	Suomenl Vehkaluoto 355	Ulkosaaristo	4–6		X	
KAS	343	Suomenl Huovari Kyvy-8A	Suomenl Huovari Kyvy-8A	Ulkosaaristo	4–6			X
LAP	44	PERÄMERI LAV4	PERÄMERI LAV4	Ulkosaaristo	4–6	X		
POP	969	Hailuodon ed int.asema	Haukiputaan ed OUVY-7	Ulkosaaristo	4–6		X	
POP	1775	Ka-I Kalajoen edusta	Ka-I Kalajoen edusta	Sisäsaaristo	4–6			X
UUD	330	UUS-10A Länsi-Tonttu 114	UUS-10A Länsi-Tonttu 114	Ulkosaaristo	4–6	X		
UUD	341	UUS-4 Storfjärd 137	UUS-4 Storfjärd 137	Sisäsaaristo	4–6		X	
UUD	2560	UUS-15 Porvoo 55	UUS-15 Porvoo 55	Ulkosaaristo	4–6			X
VAR	286	Pala 120 Paimionlaht X/5	Pala 120 Paimionlaht X/5	Sisäsaaristo	4–6	X		
VAR	291	Korp 175 Nötö loun X/4	Korp 46 Hummelskär luot	Ulkosaaristo	3		X	
VAR	295	Nau 2361 Seili intens	Nau 2361 Seili intens	Sisäsaaristo	4–6			X
VAR	298	Turm 220 Rajakari	Turm 220 Rajakari	Sisäsaaristo	4–6	X		
VAR	316	Raum 395 Rounakari	Raum 395 Rounakari	Sisäsaaristo	4–6		X	
VAR	319	Pome 235 Säppi koill	Pome 235 Säppi koill	Ulkosaaristo	4–6			X



**Kuva 40.** Kala- ja vesinäytteiden seuranta-paikat 2019–2021. Taustakartta HELCOM ja SYKE.

**Fig. 40.** Sampling locations of fish (ahven) and water (jokivesi) for the screening of hazardous substances. Sisävesi = fresh water, rannikko = coastal, vuosittain = yearly, 3 v. rotaatio = every 3 years. Background map by HELCOM and SYKE.

### Vaarallisten aineiden seuranta kaloista

Eliöstöön kertyvien yhdisteiden pitoisuuksien pitkäaikaisten muutossuuntien arviointi toteutetaan käyttäen seurantalajina ahventa (sisävesillä 15–20 cm ja rannikolla 18–23 cm). Tällä hetkellä aineet/aineryhmät ovat: Hg, HCB, HCBD, PBDE, PFOS, PCDD/F ja dl-PCB (“dioksiinit”), HBCDD, dikofoli, HC ja HCE. Tämän lisäksi jatketaan vaikutusindikaattori LMS:n määrittämistä rannikolta kerätyistä ahvennäytteistä.

Useimmat yllämainituista kertyvistä aineista ovat vaarallisia prioriteettiaineita (myrkyllisiä, hitaasti hajoavia ja kertyviä), joiden päästöt pyritään lopettamaan kokonaan. Näistä useimpien käyttö on jo kielletty. On kuitenkin oleellista tarkkailla, etteivät aineiden pitoisuudet eliöissä nouse. Aineiden seuranta tulee toteuttaa siten, että saadaan luotettavaa tietoa pitkän aikavälin arviointia varten. Kaikista edellä mainituista aineista on jo tuloksia Suomesta (ks. luku 4), ja eräiden aineiden pitoisuudet jäävät niin huomattavasti alle ympäristölaatuunormin, ettei niiden jatkuvaa seuranta tarvitse järjestää.

**Taulukko 21.** Sisävesien kalaseurantojen suunnitelma 2019–2021.

**Table 21.** Plan for the sampling of fish from inland surface waters for the years 2019–2021.  
Paikka = site, VHA = RBD, Kunta = municipality, näytteenottoväli = rotation period (years), aloitusvuosi = starting year

Paikka	VHA	Kunta	Näytteenottoväli (v.)	Aloitusvuosi
A8 Haukivesi Majakkaselkä	1	Rantasalmi	3	2020
A11 Pielinen Suurselkä	1	Lieksa	3	2021
A5 Saimaa Mäntysaarenselkä	1	Taipalsaari	1	2019
A2 Kymijoen Tammijärvi	2	Pyhtää	3	2020
A1 Tuusulanjärvi	2	Tuusula	3	2021
A4 Valkea-Kotinen	2	Hämeenlinna	3	2019
A7 Päijänne Tehinselkä	2	Kuhmoinen	3	2019
A9 Konnevesi Haukilahti	2	Konnevesi	3	2019
A3 Säskylän Pyhäjärvi pohj	3	Eura	3	2020
A6 Pirkkalan Pyhäjärvi	3	Pirkkala	1	2019
A10 Lappajärvi I	3	Lappajärvi	3	2019
A12 Oulujärvi Ärjänselkä	4	Kuhmo	1	2019
A14 Kemijoki, Petäjäinen	5	Rovaniemi	3	2020
A13 Tornionjoki Karunki	6	Tornio	3	2021
A15 Lokka	5	Sodankylä	3	2021
A16 Inarjärvi Kivilahti	7	Inari	1	2019

**Taulukko 22.** Rannikkoalueiden kalaseurantojen suunnitelma 2019–2021.

**Table 22.** Plan for the sampling of coastal fish for the years 2019–2021.  
Paikka = site, Rannikkoalue = coastal area, Kunta = municipality, näytteenottoväli = rotation period (years), aloitusvuosi = starting year

Paikka	Rannikko-alue	Kunta	Näytteenottoväli (v.)	Aloitusvuosi
B1 Virolahti Suuri Lakasaari	A	Virolahti	3	2021
B2 Kotkan edusta, Ruotsinsalmi	A	Kotka	1	2019
B3 Pihlajasaari	A	Helsinki	3	2020
B4 Tvärminne	A	Hanko	3	2019
B5 Airisto Seili	B	Parainen	1	2019
B6 Ahlainen	C	Pori	1	2019
B7 Mikkelinlahti	D	Mustasaari	3	2019
B8 Kokkolan edusta	E	Kokkola	3	2020
B9 Hailuoto	E	Hailuoto	1	2019
B10 Kemin edusta Ajos Poh	E	Kemi	3	2021

Seuranta on toteutettava ohjeellisesti kolmen vuoden välein, ellei olosuhteiden muuttumisen, teknisen tietämyksen tai asiantuntija-arvion perusteella ole syytä poiketa tästä aikataulusta. Jotta muutossuunnista saadaan käyttökelpoista tietoa vuoteen 2027 mennessä, tulisi osasta seurantapaikkoja olla vuosittainen tieto (kuva 40, taulukot 21 ja 22). Tilastollisesti merkitsevää muutossuuntaa ei voida saada alle 10 havaintokerralla.

EU-tason teknisiä ohjeita seurannan järjestämisestä on julkaistu (esim. EC 2009, 2012, 2014). Tarkemmat ohjeet näytteenotosta, menetelmistä, tietojen tallentamisesta yms. on annettu Vaarallisten aineiden ohjeen luvuissa 13–16 (Kangas 2018). Rannikon 10 kalaseurantapaikkaa sisältyvät Meriseurannan käsikirjaan 2014.

### **Pitkäaikaisten muutossuuntien selvittäminen sedimenteistä**

Pitkäaikaisia muutossuuntia ajalta, jolloin vaarallisia ubi-PBT-aineita on rajoitettu ja kielletty tai kun VPD on ollut voimassa, voidaan selvittää ainoastaan sedimenttiprofiileja tutkimalla. Tällä menetelmällä voidaan nopeimmin selvittää aineiden viime vuosikymmenten kehityshistoria ja siten mahdollisesti vähentää niiden seurantaratarvetta jatkossa. Mikäli päällimmäisissä kerroksissa pitoisuus vähenee, niin ko. ainetta ei tarvitse seurata jatkossa sedimenteissä. Jos aineen pitoisuudessa ei havaita muutosta tai pitoisuus lisääntyy pintaa kohti, on seuranta jatkettava. Tällöin voidaan pintakerroksen näytteenotto (1–2 cm) uusia esim. kolmen vuoden jälkeen. Tämän tiheämpi seuranta suomalaisten järvien sedimentistä ei ole mielekästä pienen vuotuisen sedimentaation (0,1–1 cm/v) vuoksi. Vaihtoehtona näissä tapauksissa on siirtyä kalaston seurantaan (Verta ym. 2010).

Koska kalat ovat jatkossa pitkäaikaisseurannan kulmakivi, tulee taannehtivat sedimenttiselvitykset kohdentaa valituille, edellä mainitun kalaseurannan alueille (kuva 40). Kahdesta rinnakkaisesta sedimenttiprofiilista (sedimentin pinnasta 10–30 cm syvyyteen asti) analysoidaan 6–8 sedimenttiviipaletta (viipaleen paksuus 1–2 cm). Analysointia voidaan toteuttaa erillisenä projektina joko muutamalla paikalla vuodessa tai kerralla laajemmalla alueella. Erityisesti elohopean suhteen olisi tarve laajempaan viimeaikaisen kehityksen selvittämiseen, koska laatu normin ylityksiä kaloissa on edelleen hyvin runsaasti. Ajanjaksolla 2019–2021 on lisäksi tarvetta täydentää nykyistä tietoa kalojen elohopeapitoisuuksista, sekä alueellisesti aiemmin tutkimattomista järvi/jokityypeistä että paikallisesti kohteista, joissa elohopean laatu normi on ylittynyt selvästi. Tällainen seuranta olisi hyödyllisintä suunnitella paikallisen ELY-keskuksen ja alueen omista lähtökohdista suhteessa vesienhoitosuunnitelmaan.



## 7.4 Seurantaehdotus avomerelle

**Kari K. Lehtonen, Harri Kankaanpää**

SYKE vastaa toimialallaan MHS:n mukaisen seurantaohjelman toteuttamisesta kuten rannikkovesien ulkopuolisia merivesiä koskevan seurannan järjestämisestä yhteistyössä eräiden muiden laitosten kanssa. Seuranta tulee suuntautumaan valmisteilla olevan SYKEN meriseurannan tiekartan mukaisesti. Ekologisen ympäristöseurannan näkökulmasta avomeren silakan kudoksista seurattavien haitta-aineiden kirjo on syytä pitää laajana. MHS:n ohjelmassa olevat orgaaniset yhdisteet ja raskasmetallit ovat kaikki olennaisia arvioitaessa eri tekijöiden aiheuttamaa riskiä kaloja ravinnokseen käyttäville eliöille ja millaisia haitta-ainemääriä Itämeren ravintoverkossa kulkee (ts. massatase ja vektoriajattelu). Lisäksi on tarkasteltava sovittuja ympäristönormeja sekä yhdisteitä koskevia kieltoja ja kuormitusmuutoksia. Elohopean ja levätoksiinien (ml. maksatoksiinit) osalta luontainen kuormitus happamilta sulfaattimailta ja Itämeren syanobakteereista todennäköisesti jatkuu. Ilmastomuutos voi aiheuttaa muutoksia maalta tulevaan valumaan (Hg, Kymijoen varrella olevat PCDD/F-yhdisteet) sekä meriveden suolapitoisuuteen ja lämpötilaan (syanobakteerien lajisto, kasvukausi ja biomassa). Muutokset saattavat myös vaikuttaa aineiden biosaataavuuteen (esim. metallit).

Seurannassa voidaan harventaa pitkään ja selvästi ympäristönormit alittavien yhdisteiden näytteenottoväliä. Tosin jo nyt useimpia seurattavista aineista on analysoitu vain joka toinen vuosi. Harventaminen n. kolmen vuoden välein tehtäväksi voisi tulla heti kysymykseen esimerkiksi DDT:n (metaboliitteineen), PCB-yhdisteiden ja elohopean kohdalla. Elohopeapitoisuudet ovatkin jo useissa tapauksissa alittaneet määrittämissä rajan (0,02 mg/kg).

Perfluorattujen yhdisteiden osalta mittaussarja on hyvin lyhyt. Olemassa olevan pintasedimenttiaineiston perusteella on mahdollista, että PFAS-yhdisteiden kertymiseen eliöstöön on etenkin Selkämerellä syytä kiinnittää huomiota. PFAS- ja PCDD/F-yhdisteiden tilanteeseen liittyvän epävarmuuden takia on suositeltavaa seurata tätä yhdisteryhmää edelleen vuosittain; muutaman vuoden kuluttua voidaan näiden yhdisteiden osalta tehdä uusi ja luotettavampi arvio. PBDE-yhdisteiden kohdalla harventaminen nykyisestä ei ole perusteltua koska ympäristönormi on ylittynyt jatkuvasti ja on todennäköistä, että näin tulee käymään vielä vuosien ajan.

Koska maksatoksiineita on esiintynyt runsaasti kalojen maksanäytteissä koko seurantajakson ajan, on syytä jatkaa vuosittaista seurantaa. Vaikka maksatoksiinit ovat luontaisia yhdisteitä, on niiden seuranta varsin perusteltua paitsi elintarviketurvallisuuden kannalta myös arvioitaessa eliöihin kohdistuvia seosvaikutuksia.

Eliön yleistä terveydentilaa kuvaavan LMS-biomarkkerin mittaussarja on myös vielä hyvin lyhyt, ja ajallisten vertailujen tekeminen edellyttää vuosittaisen vasteseurannan jatkamista. LMS-vasteiden ja haitta-aineiden pitoisuuksien välistä yhteyttä ei toistaiseksi ole mahdollista tutkia silakka-aineistosta, ja jotta näin voitaisiin tehdä, on syytä luopua rotaatiosta ainakin muutaman perättäisen vuoden ajaksi ja mitata näytteistä täsmälleen samat yhdisteet (taulukko 23).

Haitta-aineanalyysit on tehty pääasiassa kalojen yhdistelmänäytteistä. Tämä vähentää analyyseista koituvia kuluja ja varmistaa riittävän biomassan saamisen analytiikkaan, joskin yhdisteleminen tekee vuosittaisen aineiston heterogeenisyyden (sisäisen hajonnan) laskemisen mahdottomaksi. Lisäksi yksittäisistä näytekaloista tehtyjen LMS-biomarkkeritulosten ja yhdistelmänäytteistä analysoitujen haitta-ainetulosten yhdistäminen on vaikeaa.

Muussa MHS:n piiriin kuuluvassa toiminnassa jatketaan pintasedimenttien kahden vuoden välein tehtävää seurantaan, sekä planktonin ja meriveden vuosittaista seurantaan. Merivedestä seurataan myös yksittäisten PAH-yhdisteiden pitoisuuksia. Orgaanisten tinayhdisteiden seuraaminen pintasedimenteistä on olennaista, koska niille on olemassa sedimentissä kynnsarvo, johon tuloksia voidaan verrata. Näiden yhdisteiden seurantaan jatketaan 2-3 vuoden välein kolmella Suomenlahden kertymäpohjalla, mutta Selkämerellä näytteenotto voi olla harvempaa. Uusia näytteitä Suomen lounaiselta EEZ-alueelta ja Perämereltä kerätään 2019–2021 ainakin kertaluontoisesti. Planktonia koskien uutena parametrina mukaan tulevat saksitoksiini-hermomyrkkryhmän yhdisteet: vuonna 2018 koeluontoisesti ja vuonna 2019 jatkuvatoimisena.

**Taulukko 23.** Ehdotus avomeren silakkaseurannaksi vuodesta 2018 alkaen.

**Table 23.** Suggestion for herring sampling in 6 stations starting from year 2018 (Vuositain = annual samples, raskasmetallit = heavy metals, maksatoksiini = hepatotoxins, 2-vuoden välein = every 2 years, 3-vuoden välein = samples every 3 years, muut yhdisteet = other compounds)

Vuodet	Näytteenottosuunnitelma 5 alueella
2018–2022	Vuosittain: PBDE, HBCDD, PFAS, PCDD\F +PCB, Hg, raskasmetallit, OT, maksatoksiinit, LMS
2023–	Vuosittain: PBDE, HBCDD, PFAS, Hg, maksatoksiinit ja LMS 2-vuoden välein: OT 3-vuoden välein: muut yhdisteet

## 8 Johtopäätökset

Haitallisten aineiden seurannan päätarkoitus on tuottaa mittauksiin perustuvaa tietoa vesien tilan ja riskinarviointiin sekä riskinhallintatoimien suunnitteluun ja niiden tehokkuuden arvioimiseen. Seurannan toteutukseen Suomea velvoittavat EU:n ympäristödirektiivit ja esimerkiksi Itämeren HELCOM-sopimukset. Vesien- ja merenhoitoa koskevien haitallisten ja vaarallisten aineiden suuresta lukumäärästä johtuen on seurannan pohjautettava riskiperusteiseen priorisointiin, kartoitusten käyttöön sekä ainekohtaisesti räätelöityihin näyte-matriiseihin (vesi, eliöstö, sedimentti). Aineiden priorisointi perustuu pieneen määrään mittauksia kohtuullisen kuormitetuksi oletetuilla alueilla ja saatujen tulosten vertailuun ympäristölaatuunormeihin.

Tämän hankkeen kokoamien tulosten (2010–2017) perusteella voidaan todeta, että useista prioriteettiainedirektiivin päivityksessä 2013 listalle nousseista aineista ei näytä olevan vesiympäristölle vaaraa Suomessa. Tällaisia ovat useat torjunta-aineet (dikofoli, bifenoksi, aklonifeeni, sybutryyni, kinoksifeeni) sekä palonestoaine HBCDD. Myöskään dioksiinit ja dioksiininkaltaiset PCB-yhdisteet eivät ylitä laatuunormeja tutkituilla alueilla. Sen sijaan ns. uusista aineista huolta aiheuttavat ainakin PFOS ja sen johdannaiset. Kartoitukset osoittavat myös, että jo kiellettyjen aineiden kaltaisia, niitä korvaavia uusia aineita (esim. muita PFAS-yhdisteitä) löytyy ympäristöstä. Sypermetriinin ja heptakloorin määritysrajat olivat suurempia kuin niiden hyvin pienet ympäristölaatuunormit, joten niistä ei saatu mitauksiin perustuvaa tietoa laatuunormin alituksesta tai ylityksestä. Heptakloorin käyttö on päättynyt 1990-luvulla, mutta sypermetriini on edelleen käytössä oleva kasvinsuojeluaine. Sen arvioitu huuhtouma on kuitenkin pieni ja mahdolliset haitat voivat koskea vain pieniä vesistöjä, joiden valuma-alueilla on intensiivistä viljelyä. Terbutryyniä on havaittu muutamasta vesistöstä alajuoksun näytepaikalta, mikä antaa viitteitä siitä, että jossain yläjuoksulla pitoisuus saattaa olla huomattavasti suurempi. Kartoituksessa ei kuitenkaan havaittu terbutryynin ympäristölaatuunormin ylityksiä.

Kuormitusinventaarioruokittiin ensimmäistä kertaa uusille prioriteettiaineille. Näistä PFOS on merkityksellisin, ja sille merkittävin päästölähde lienee pilaantuneet maa-alueet ja yhdyskuntajätevedenpuhdistamot, mutta esimerkiksi sammutusvaahtojen käytön vuoksi pilaantuneesta maaperästä ei kuitenkaan ole mittauksiin perustuvaa kuormitustietoa Suomesta. Kymijoki on Itämeren merkittävin yksittäinen dioksiinilähde. On todennäköistä, että Kymijoen aiheuttamassa dioksiini- ja furaanikuormituksessa ei viimeisen 5–10 vuoden aikana ole tapahtunut merkittävää muutosta. Kymijoen kautta Suomenlahteen päätyvän dioksiini- ja furaanikuormituksen suuruuden arviointiin liittyy kuitenkin merkittävää epävarmuutta. Olisi jatkossa tärkeää saada kansallista tietoa erityisesti teollisuuden ja yhdyskuntajätevedenpuhdistamojen vesiympäristölle vaarallisten ja haitallisten aineiden päästöistä pintavesiin. Lisäksi PFOS:n kuormitus tulee arvioida laajasti ja Kymijoen Itämereen aiheuttama dioksiini- ja furaanikuormitus tulee arvioida uudelleen.

Vaarallisten, eliöihin kertyvien prioriteettiaineiden seurannassa on valittu indikaattoreiksi sisä- ja rannikkovesissä ahven ja avomerellä silakka. Tila-arvioita varten hankkeessa on tarkasteltu myös ”vanhoja” aineita, joille on asetettu uusi ympäristölaatuunormi eliöistä mitattavaksi. Palonestoaineina käytettyjen PBDE-yhdisteiden pitoisuus kaloissa ylittää laatuunormin koko Suomessa. PAH-yhdisteiden pitoisuuksia mitattiin simpukoista, ja laatuunormin indikaattoriyhdistettä BaP:ä ei näytteissä juuri havaittu. ”Vanhoista” aineista tarkasteltiin myös elohopeaa, koska sen pitoisuudet kaloissa ovat estäneet hyvän kemiallisen tilan saavuttamisen n. 50 %:ssa sisävesiä.

Sisävesissä nikkelin ja lyijyn ympäristölaatu normien muutos liukoisesta osasta biosaatavaksi ei laajemmalti aiheuttane muutoksia vesien kemiallisen tilan karttaan, sillä biosaatava osuus on tyypillisesti pienempi kuin laatu normin numeerisen arvon muuttuminen. Happamien sulfaattimaiden alueilta tulevien jokien suistoissa näiden metallien tiukentuneet laatu normit (edelleen liukoisia pitoisuuksia) saattavat tosin ylittyä aiempaa useammin.

Vesifaasissa vain ajoittain ja hyvin vaihtelevina tai määritysrajan alittavina pitoisuuksina tai sen tuntumassa esiintyvien aineiden seurannassa olisi mielekästä käyttää passiivikeräimiä, joko vesinäytteiden sijasta tai niiden rinnalla. Keräimien avulla saadaan edustava ja kustannustehokas kuva aineen keskimääräisestä liukoisesta pitoisuudesta huomattavasti vesinäytteitä pienemmällä näytemäärällä, ja keräinten altistusajat voivat olla viikkoja tai jopa kuukausia. Pienempien pitoisuuksien havaitseminen on erityisen tärkeää niiden aineiden kohdalla, joiden analyysimenetelmät vesinäytteistä eivät riitä ympäristölaatu normin tasolle (esim. sypermetriini). Passiivikeräimien käyttö onkin yleistynyt ja viitteitä löytyy liitteen 1 lopusta.

Rannikkovesissä PAH-yhdisteiden ja TBT:n pitoisuudet passiivikeräimissä vaihtelivat samansuuntaisesti kuin sinisimpukoista määritetyt pitoisuudet. Tulokset edellyttävät jatkoselvitystä ja passiivikeräinmenetelmän kehittämistä eliöihin kertyvien pitoisuuksien arvioimiseksi. Passiivikeräinten käyttö eliöstä mitattavien aineiden sijasta helpotaisi seurantojen toteuttamista silloin, kun eliöiden saatavuus tai vertailukelpoisuus on merkittävä tekijä. Keräinten käyttö on myös eettisesti kestävämpi vaihtoehto koe-eläimiin verrattuna. TBT:n nykyinen ympäristölaatu normi on määritetty kokovesinäytteiden pitoisuudelle. Olisi mielekästä ottaa käyttöön sedimentin ympäristölaatu normi Ruotsin mallin mukaan.

Hankkeen perusteella on tehty haitallisten ja vaarallisten aineiden seuranta ehdotus, joka koostuu 10 mereen laskevan joen vesien seurannasta sekä 15 sisävesien ja 10 rannikon kalaseurannan kohteesta. Tämä lisäksi SYKE toteuttaa meriseuranta erillisen ohjelman puitteissa. Seurannan luotettavuuden lisäämiseksi tarvitaan aiempaa enemmän muuttujia ja havaintoja tietyiltä rannikkoalueilta.

Toimenpiteiden tehokkuuden arviointiin tarvitaan pitkän aikavälin, jopa 10–20 vuoden seurantatuloksia, mutta tällaisia ei kyseessä oleville aineille ole vielä saatavissa. Käytännössä ainoa mahdollinen arviointitapa aiemmin kielletyille aineille on kerrostuneen sedimenttipatsaan takautuva analysointi, luontevimmin kalaseurantojen katamilta alueilta.

Haitallisten ja vaarallisten aineiden laajan kirjon yhdessä aiheuttamien biologisten vaikutusten seurantaan tarvitaan uusia, standardoituja/harmonisoituja menetelmiä. Tässä selvityksessä on tarkasteltu solutason biomarkkerien soveltuvuutta seurantaan rinnakkain aineiden kudospitoisuuksien kanssa. Tulokset osoittavat, että merieliöt altistuvat aineille eri tavoin eri alueilla ja kudoksista mitattujen haitta-aineiden pitoisuuksilla on usein yhteys biologisiin vasteisiin. Ilman vaikutuspohjaista seurantaohjelmaa on vaikea todentaa ekosysteemissä kemikaalialtistuksen vuoksi ilmeneviä häiriöitä subletaalilla tasolla ja etenkin eri aineiden ympäristölaatu normien alle jäävien pitoisuuksien mahdollisia yhteisvaikutuksia eliöihin.

Uusia yhdisteitä, ympäristölaatu normeja ja niiden määrittelyperiaatteita tarkastellaan säännöllisesti sekä EU-tasolla että kansallisesti. Tässä prosessissa huomioidaan esimerkiksi uusia ekotoksikologisia tutkimuksia ja seurantamenetelmiä, joita on kuvattu tässä raportissa. Tämä raportti luo pohjaa uusien vesiympäristön tila-arvioiden valmistelulle Suomessa.

## LÄHTEET

- Aamuposti 10.4.2013. Pesulan myrkkypäästö kiertää pohjavedessä ja tuomioistuimissa. <https://www.aamuposti.fi/artikkeli/110996-pesulan-myrkkypaasto-kiertaa-pohjavedessa-ja-tuomioistuimissa>
- Ahkola, H., Juntunen, J., Laitinen, M., Krogerus, K., Huttula, T., Herve, S. & Witick, A. 2015. Effect of the orientation and fluid flow on the accumulation of organotin compounds to Chemcatcher passive samplers. *Environmental Science-Processes & Impacts* 17: 813-824.
- Ahrens L., Hedlund J., Dürig W., Tröger R. & Wiberg K. 2016: Screening of PFASs in groundwater and surface water. Rapport 2016:2, Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö, ISBN 978-91-576-9386-0.
- Airaksinen R, Hallikainen A, Rantakokko P, Ruokojärvi P, Vuorinen P, Mannio J, Kiviranta H 2015. Levels and congener profiles of PBDEs in edible Baltic, freshwater, and farmed fish in Finland. *Environmental Science & Technology* 49 (6) 3851-3859.
- Airaksinen, R., Hallikainen, A., Rantakokko, P., Ruokojärvi, P., Vuorinen, P.J., Parmanne, R., Verta, M., Mannio, J. & Kiviranta, H. 2014. Time trends and congener profiles of PCDD/Fs, PCBs, and PBDEs in Baltic herring off the coast of Finland during 1978-2009. *Chemosphere* 114: 165-171.
- Anderberg, E., Danielsson S., Vasileiou, M. & Bignert A. 2013. Evaluation of the contaminant status in sediment and fish in the Bothnian Bay. Rapport nr 8:2013, Swedish Museum of Natural History, Stockholm Sweden.
- Baars A.J., Theelen R.M.C., Janssen P.J.C.M., Hesse J.M., van Apeldoorn M.E., Meijerink M.C.M., Verdam L. & Zeilmaker M.J. 2001. Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM report 711701 025. RIVM, Bilthoven. March 2001 <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701025.pdf>.
- Carlsson, P., Herzke, D., Wedborg, M. & Gabrielsen, G.W. 2011. Environmental pollutants in the Swedish marine ecosystem, with special emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDE). *Chemosphere* 82: 1286-1292.
- Castrén, J., Korhonen, R., Kuokkanen, A., Lallukka, S., Lehtinen, E. & Urho, A. 2016. Jätevedenpuhdistus pääkaupunkiseudulla 2015 - Viikinmäen ja Suomenojan puhdistamot. HSY:n julkaisuja 4/2016. 69 s.
- Castrén, J., Kuokkanen, A., Lallukka, S., Lehtinen, E. & Blomberg, K. 2017. Jätevedenpuhdistus pääkaupunkiseudulla 2016 - Viikinmäen ja Suomenojan puhdistamot. HSY:n julkaisuja 1/2017. 72 s.
- Covaci, A., Gerecke, A., Law, R., Voorspoels, S., Kohler, M., Heeb, N., Leslie, H., Allchin, C. & de Boer, J. 2006. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review. *Environmental Science & Technology* 40: 3679-3688.
- Cruzeiro, C., Rocha, E., Pardal, M.A. & Rocha, M.J. 2016. Environmental assessment of pesticides in the Mondego River Estuary (Portugal). *Marine Pollution Bulletin* 103: 240-246.
- Daehne, D., Fuerle, C., Thomsen, A., Watermann, B. & Feibicke, M. 2017. Antifouling Biocides in German Marinas: Exposure Assessment and Calculation of National Consumption and Emission. *Integrated Environmental Assessment and Management* 13: 892-905.
- Davies, I.M. & Vethaak, A.D. 2012. Integrated marine environmental monitoring of chemicals and their effects. ICES Cooperative Research Report No. 315, 277 pp.
- Dreyer, A., Volker, M., Weinberg, I., Ebinghaus, R. 2010. Wet deposition of poly- and perfluorinated compounds in Northern Germany. *Environmental Pollution* 158:1221-1227.
- EEA (European Environment Agency) 2018. European waters - Assessment of status and pressures 2018. EEA report No 7/2018. European Environment Agency. 85 pp. ISBN 978-92-9213-947-6. Doi: 10.2800/303664. <https://www.eea.europa.eu/publications/state-of-water> (päivitetty 3.7.2018, Luettu 3.10.2018)
- EFSA European Food Safety Authority 2008. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (Question N° EFSA-Q-2007-136), Adopted on 9 June 2008, *The EFSA Journal* (2008) 724, 1-114.

- Eljarrat E. & Barceló D. 2018: How do measured PBDE and HCBd levels in river fish compare to the European Environmental Quality Standards? *Environmental Research* 160:203-211 <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.09.011>
- EMEP, 2016. European Monitoring and Evaluation Programme. <http://www.emep.int/> Päivitetty 2016, Luettu 14.12.2017.
- EMEP MSC-E, 2017. Country specific report for Finland. <http://www.msceast.org/index.php/finland> Päivitetty 2017. Luettu 14.12.2017.
- EMEP MSCE-POP, 2016. Multicompartment POP transport model (MSCE-POP). <http://www.msceast.org/index.php/j-stuff/msce-pop>. Päivitetty 2016, Luettu 14.12.2017.
- Euroopan komissio 2009. Guidance Document No.19. Guidance on Surface Water Chemical Monitoring under the Water Framework Directive. Technical report 2009 - 025.
- Euroopan komissio 2011. Guidance Document No.27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. Technical report 2011 - 055.
- Euroopan komissio 2012. Guidance Document No. 28 Technical Guidance on the Preparation of an Inventory of Emissions, Discharges and Losses of Priority and Priority Hazardous Substances. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report 2012-058.
- Euroopan komissio 2014. Common implementation strategy for the water framework directive (2000/60EC). Guidance document No 32 on biota monitoring (the implementation of EQS biota) under the water framework directive, technical Report 2014-083.
- Euroopan komissio. 2017. Commission notice of 10.10.2017. Guidance on monitoring and surveying of impacts of pesticide use on human health and the environment under Article 7(3) of Directive 2009/128/EC establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides (referred to as the Sustainable Use Directive). [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_sup\\_monitoring-guidance\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_sup_monitoring-guidance_en.pdf) (luettu 7.8.2018).
- Euroopan komission asetus 1259/2011, annettu toisena päivänä joulukuuta 2011, asetuksen (EY) N:o 1881/2006 muuttamisesta elintarvikkeissa olevien dioksiinien, dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden ja muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden enimmäismäärien osalta. Euroopan unionin virallinen lehti 18(L 320).
- Faxneld S., Danielsson, S. & Nyberg E. 2014. Distribution of PFAS in liver and muscle of herring, perch, cod, eelpout, arctic char, and pike from limnic and marine environments in Sweden. 9:2014. Swedish Museum of Natural History, Stockholm Sweden.
- Feo, M.L., Ginebreda, A., Eljarrat, E. & Barcelo, D. 2010. Presence of pyrethroid pesticides in water and sediments of Ebro River Delta. *Journal of Hydrology* 393: 156-162.
- Filipovic M., Berger, U. & McLachlan M.S. 2013. Mass Balance of Perfluoroalkyl Acids in the Baltic Sea. *Environmental Science and Technology* 47:4088-4095.
- Filipovic, M., Laudon, H., McLachlan, M.S & Berger, U. 2015. Mass Balance of Perfluorinated Alkyl Acids in a Pristine Boreal Catchment. *Environmental Science and Technology* 49:12127-12135.
- Fliedner, A., Lohmann, N., Ruedel, H., Teubner, D., Wellnitz, J. & Koschorreck, J. 2016. Current levels and trends of selected EU Water Framework Directive priority substances in freshwater fish from the German environmental specimen bank. *Environmental Pollution* 216: 866-876.
- Hamid, H. & Li, L.Y. 2016. Role of wastewater treatment plant (WWTP) in environmental cycling of poly- and perfluoroalkyl (PFAS) compounds. *Ecocycles*. 2. DOI:10.19040/ecocycles.v2i2.62.
- HELCOM. 2011. The Fifth Baltic Sea Pollution Load Compilation (PLC-5). Baltic Sea Environment Proceedings. No. 128.
- HELCOM 2018. State of the Baltic Sea – Second HELCOM holistic assessment 2011-2016. Baltic Sea Environment Proceedings No. 155.

- Herve, S. & Heinonen, P. 1992a. The effect of biological waste water treatment in pulp and paper industry on the dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran concentrations of incubated mussels in receiving waters. Dioxin '92. 12th International Symposium on Dioxins and Related Compounds. (Helsinki), Finnish Institute of Occupational Health. P.349-350. Organohalogen Compounds Vol.8. ISBN 951-801-932-0.
- Iancu, V.I., Galaon, T., Petre, J., Cruceru, L., Pascu, L.F. & Lehr, C.B. 2016. New Priority Substances, Biocides and Pesticides, in the Aquatic Environment of Romania. *Revista De Chimie* 67: 1484-1488.
- Irpola E., Karvonen A., Mannio J. ja Sainio P. 2011. Sektorikohtaiset asiantuntijankemykset ympäristön tilan seurannasta; Haitalliset aineet. Teoksessa: Ympäristön tilan seurannan strategia 2020, Ympäristöministeriön raportteja 23/2011.
- Jalli H., Junnila S., Ketola J., & Rahkonen 2016: Resistenssi-Kasvintuhoojien torjunta-ainekestävyys. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 17/2016.
- Järv, L., Kiviranta, H., Koponen, J., Rantakokko, P., Ruokojärvi, P., Radin, M., Raid, T., Roots, O. & Simm, M. 2017. Persistent organic pollutants in selected fishes of the Gulf of Finland. *Journal of Marine Systems* 171: 129-133.
- Kangas, A. (toim.) 2018. Vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita koskevan lainsäädännön soveltaminen. Ympäristöministeriön raportteja 19/2018.
- Karjalainen, A. K., Siimes, K., Leppänen M.T. ja Mannio, J. (toim.) 2014. Maa- ja metsätalouden kuormittamien pintavesien haitta-aineseuranta Suomessa. Seurannan tulokset 2007–2012. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 38/2014.
- Karvonen, A., Taina, T., Gustafsson, J., Mannio, J., Mehtonen, J., Nystén, T., Ruoppa, M., Sainio, P., Siimes, K., Silvo, K., Tuominen, S., Verta, M., Vuori, K.-M. & Äystö, L. 2012. Vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annettujen säädösten soveltaminen – Kuvaus hyvistä menettelytavoista. Ympäristöministeriön raportteja 15/2012.
- Konttiokari, V. ja Matsoff, L. 2011. Proposal of Environmental Quality Standards for Plant Protection Products. *The Finnish Environment* 7/2011.
- Korpinen, S., Laamanen, M., Suomela, J., Paavilainen, P., Lahtinen, T. ja Ekeboom, J. (toim.) 2018. Suomen meriympäristön tila 2018. SYKE:n Julkaisuja 4. Suomen ympäristökeskus SYKE. 248 s.
- Kortelainen P. 1993. Content of Total Organic Carbon in Finnish Lakes and Its Relationship to Catchment Characteristics. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 50: 1477-1483.
- Lehtonen, K.K., d'Errico, G., Korpinen, S., Regoli, F., Ahkola, H., Kinnunen, T. & Lastumäki, A. Mussel caging and the weight of evidence approach in the assessment of chemical contamination in coastal waters of Finland (Baltic Sea). *Frontiers in Marine Sciences* (arvioitavana).
- Lehtonen, K. K., Schiedek, D., Köhler, A., Lang, T., Vuorinen, P.J., Förlin, L., Baršiene, J., Pempkowiak, J., & Gercken, J. 2006. The BEEP project in the Baltic Sea: overview of results and outline for a regional biological effects monitoring strategy. *Marine Pollution Bulletin* 53: 523-537.
- Lehtonen, K.K., Sundelin, B., Lang, T., & Strand, J. 2014. Development of tools for integrated monitoring of hazardous substances and ecosystem health assessment in the Baltic Sea. *Ambio* 43: 69-81.
- Lehtonen, K.K., Turja, R., Budzinski, H., Devier, M.-H. (2016) An integrated chemical-biological study using caged mussels (*Mytilus trossulus*) along a pollution gradient in the Archipelago Sea (SW Finland, Baltic Sea) *Marine Environmental Research* 119: 207-221.
- Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. ja Green, A. 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064. <http://dx.doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>.
- Loos, R., Marinov, D., Sanseverino, I., Napierska, D. ja Lettieri, T. 2018. Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directive and recommendations for the 2nd Watch List. EUR 29173 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, JRC111198. ISBN 978-92-79-81839-4. doi:10.2760/614367.

- Lopes-Lima, M., Sousa, R., Geist, J., Aldridge, D.C., Araujo, R., Bergengren, J., Bernal, Y., Bódis, E., Lyubov, B., Van Damme, D., Douda, K., Froufe, E., Georgiev, D., Gumpinger, C., Karataeyev, A., Kebapci, Ü., Killeen, I., Lajtner, J., Larsen, B.M., Lauceri, R., Legakis, A., Lois, S., Lundberg, S., Moorkens, E., Motte, G., Nagel, K., Ondina, P., Outeiro, A., Paunovic, M., Prié, V., von Proschwitz, T., Riccardi, N., Rudzite, M., Rudzitis, M., Scheder, C., Seddon, M., Sereflisan, H., Simic, V., Sokolova, S., Stoeckl, K., Taskinen, J., Teixeira, A., Thielen, F., Trichkova, T., Varandas, S., Vicentini, H., Zajac, K., Zajac, T. & Zogaris, S. VUOSI Conservation status of freshwater mussels in Europe: state of the art and future challenges. *Biological Reviews* 92:572-607.
- Mannio, J., Rantakokko, P., Kyllönen, K., Anttila, P., Kauppi, S., Ruokojärvi, P., Hakola, H., Kiviranta, H., Korhonen M., Salo, S., Seppälä, T. & Viluksela, M. 2016. Kaukokulkeutuvat ympäristömyrkyt Suomen pohjoisilla alueilla – LAPCON. Valtioneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja 33/2016.
- Mattson T., Kortelainen, P., Räike, A. 2005. Export of DOM from Boreal Catchments: Impacts of Land Use Cover and Climate. *Biogeochemistry* 76: 373-394.
- Meffe, R. & de Bustamante, I. 2014. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Science of the Total Environment* 481: 280-295.
- Mehtonen J., Verta, M., Munne P., 2012. Summary report Finland - Identification of sources and estimation of inputs/impacts on the Baltic Sea. COHIBA Work Package 4. 409 s. [http://www.cohiba-project.net/publications/en\\_GB/publications/\\_files/87107384988993099/default/FI%20WP4%20National%20report%20FINAL.pdf](http://www.cohiba-project.net/publications/en_GB/publications/_files/87107384988993099/default/FI%20WP4%20National%20report%20FINAL.pdf)
- Mehtonen, J., Räike, A., Siimes, K. & Holmberg, M. + ELYläisiä. 2013. Vesipuidedirektiivin mukainen vesiympäristölle vaarallisten ja haitallisten aineiden (ns. vanhat EU-prioriteettiaineet + kansalliset haitalliset aineet) kuormitusinventaario; seitsemän vesienhoitoaluekohtaista (VHA1-7) inventaarioraporttia & kansallinen yhteenvetoraportti + inventaariota täydentävä tukimateriaali; [http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesiensuojelu/Vesienhoidon\\_suunnittelu\\_ja\\_yhteistyö/Suunnitteluopas/Vesipuidedirektiivin\\_mukainen\\_vesiymparisto\(29371\)](http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesiensuojelu/Vesienhoidon_suunnittelu_ja_yhteistyö/Suunnitteluopas/Vesipuidedirektiivin_mukainen_vesiymparisto(29371))
- Mehtonen, J., Perkola, N., Reinikainen, J., Seppälä, T. & Suikkanen, J. 2016. Perfluoratut yhdisteet ympäristössä – tietopaketti. Ympäristöministeriön rahoittama PERFAKTA –hanke. [http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus\\_ja\\_tuotanto/Kemikaalien\\_ymparistoriskit/Ymparistoon\\_paatyvat\\_haitalliset\\_aineet/Perfluoratut\\_yhdisteet](http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus_ja_tuotanto/Kemikaalien_ymparistoriskit/Ymparistoon_paatyvat_haitalliset_aineet/Perfluoratut_yhdisteet)
- Mehtonen, J., Vähä, E., Räike, A. & Äystö, L. 2018a. Luvitetun toiminnan päästöt ja kemikaalien käyttö - indikaattori. Merenhoitotyöhön liittyvä haitallisten aineiden kuormitusindikaattori: <http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B6B4E52C6-9C72-479E-96BC-E36883185757%7D/133883.81.2018.10.s>
- Mehtonen, J., Holmberg, M., Räike, A., Siimes, K., Vähä, E., Vuorenmaa, J. & Lautala, K. + ELYläisiä. 2018b. Vesipuidedirektiivin mukainen vesiympäristölle vaarallisten ja haitallisten aineiden (12 uutta EU-prioriteettiaineetta) kuormitusinventaario; seitsemän vesienhoitoaluekohtaista (VHA1-7) inventaarioraporttia & kansallinen yhteenvetoraportti. [https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesiensuojelu/Vesienhoidon\\_suunnittelu\\_ja\\_yhteistyö/Suunnitteluopas/Vesiymparistolle\\_vaarallisten\\_ja\\_haitall\(48680\)](https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesiensuojelu/Vesienhoidon_suunnittelu_ja_yhteistyö/Suunnitteluopas/Vesiymparistolle_vaarallisten_ja_haitall(48680))
- Merel S. & Snyder, S.A. 2016. Critical assessment of the ubiquitous occurrence and fate of the insect repellent N,N-diethyl-m-toluamide in water. *Environment International* 96: 98-117
- Nguyen, M.A., Wiberg, K., Ribeli, E., Josefsson, S., Futter, M., Gustavsson, J. & Ahrens, L. 2017. Spatial distribution and source tracing of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water in Northern Europe. *Environmental Pollution* 220: 1438-1446.
- NORMAN EMPODAT database. <http://www.norman-network.net/empodat/>. Tiedot haettu 2.1.2017.
- NORMAN. Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances. <http://www.norman-network.net/?q=node/24>
- Nyberg E., Faxneld S., Danielsson S., Bignert B., Eriksson U., Egeback A-E., Holm K., Sundbom M., Benskin J. & Haglund P. 2015. The National Swedish Contaminant Monitoring Programme for Freshwater Biota, 14:2015. Swedish Museum of Natural History, Stockholm Sweden.



- PAH-yhdisteiden tausta-asiakirja, PAH-5-6-rings EQS dossier 2011 CIRCABC [https://circabc.europa.eu/faces/jsp/extension/wai/navigation/container.jsp?FormPrincipal:\\_idcl=FormPrincipal:\\_id1&FormPrincipal\\_SUBMIT=1&id=2266abad-7e2f-4380-83b8-623c5526d3f6&javax.faces.ViewState=VxTtv%2FLH39YOdftAQ6bMDoZvR%2FGz2fzyLZjTO1El4gzFI29P%2BNwo1UbxSszGfoNI%2BdA6QCZggwTPmj4OpyO%2FYmVhQtQV0QWM2anKaDmzNYchkV4eYvyIc9qC0%2FT-C0ehNZw9XNBIOmEbw0M7Y%2FslgljNun9Q%3D](https://circabc.europa.eu/faces/jsp/extension/wai/navigation/container.jsp?FormPrincipal:_idcl=FormPrincipal:_id1&FormPrincipal_SUBMIT=1&id=2266abad-7e2f-4380-83b8-623c5526d3f6&javax.faces.ViewState=VxTtv%2FLH39YOdftAQ6bMDoZvR%2FGz2fzyLZjTO1El4gzFI29P%2BNwo1UbxSszGfoNI%2BdA6QCZggwTPmj4OpyO%2FYmVhQtQV0QWM2anKaDmzNYchkV4eYvyIc9qC0%2FT-C0ehNZw9XNBIOmEbw0M7Y%2FslgljNun9Q%3D)
- Raunio, J. & Itonen, A. 2017. Kymijoen PCDD/F- ja elohopeakulkeuman arviointi. Kymijoen vesi ja ympäristö ry:n tutkimusraportti no 386/2018. 15 s. + liitteet.
- Rose M., Fernandes A., Mortimer D. & Baskaran C. 2015. Contamination of fish in UK fresh water systems: Risk assessment for human consumption. *Chemosphere* 122: 183-189.
- Rüdel, H., Mueller, J., Nowak, J., Ricking, M., Klein, R. & Kotthoff, M. 2017. Hexabromocyclododecane diastereomers in fish and suspended particulate matter from selected European waters-trend monitoring and environmental quality standard compliance. *Environmental Science and Pollution Research* 24: 18048-18062.
- Savo-Karjalan ympäristötutkimus Oy 2017. Varkauden Huruslahden ja Haukiveden TBT-tarkkailu – Erillisselvitys 2016.
- Siimes, K., Vähä, E. ja Joukola, M. 2018. Kasvinsuojeluaineiden valuma-aluekohtainen kuormitusindikaattori. Suomen Maataloustieteellisen Seuran Tiedote –sarja. Vol 35, sivut 1-8. <https://journal.fi/sms/article/view/73243>
- Smedes, F. 2007. Chapter 19 Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. *Comprehensive Analytical Chemistry* 48: 407-448.
- Smedes, F., Geertsma, R.W., Zande, T.v.d., Booij, K. 2009. Polymer-water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: Application of cosolvent models for validation. *Environmental Science and Technology* 43:7047-7054.
- Squadrone S., Ciccotelli V., Prearo M., Favaro L., Scanzio T., Fogliani C. & Abete M.C. 2015. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA): emerging contaminants of increasing concern in fish from Lake Varese, Italy. *Environmental Monitoring and Assessment* 187:438
- Svihlikova V., Lankova D., Poustka J., Tomaniova M., Hajslova J. & Pulkrabova J. 2015. Perfluoroalkyl substances (PFASs) and other halogenated compounds in fish from the upper Labe River basin. *Chemosphere* 129:170-178
- SWECO 2011. Screening of N,N-diethyl-m-toluamid (DEET). SWECO Environment Screening Report. 29 s. Malmö 2011-07-06. Saatavissa: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:711728/FULLTEXT01.pdf>
- SWECO 2013. Occurrence of additional WFD priority substances in Sweden. 47 s. Malmö 2014-02-10. Saatavissa: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:746224/FULLTEXT01.pdf>
- Tukes 2018. Kasvinsuojeluaineiden kestävä käytön toimintaohjelma II, 2018–2022. Dn-ro 3406/00.03.02/2018. Turvallisuus- ja kemikaalivirasto. <https://tukes.fi/documents/5470659/6372801/Kasvinsuojeluaineiden+kest%C3%A4v%C3%A4n+k%C3%A4yt%C3%B6n+toimintaohjelma+II/77219118-9fb2-482d-85de-a44ed022b1c6/Kasvinsuojeluaineiden+kest%C3%A4v%C3%A4n+k%C3%A4yt%C3%B6n+toimintaohjelma+II.pdf> (katsottu 7.8.2018).
- Tukholman sopimuksen kansallinen täytäntöönpanosuunnitelma, luonnos 2018
- Turja, R. 2015. Biological effects of contaminants in mussels (*Mytilus trossulus*) transplanted in northern Baltic Sea coastal areas. Väitöskirja, Helsingin yliopisto, bio- ja ympäristötieteellinen tiedekunta, ympäristötieteiden laitos. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-51-0819-7>
- Turja, R., Höher, N., Snoeijs, P., Baršienė, J., Butrimavičienė, L., Devier, M.-H., Budzinski, H., Kuznetsova, T., Kholodkevich, S., Lehtonen, K.K. 2014. A multibiomarker approach for the assessment of pollution impacts in two areas in the Swedish Baltic Sea coast using caged mussels

- Turja, R., Soirinsuo, A., Budzinski, H., Devier, M.H., Lehtonen, K.K. 2013. Biomarker responses and accumulation of hazardous substances in mussels (*Mytilus trossulus*) transplanted along a pollution gradient close to an oil terminal in the Gulf of Finland (Baltic Sea). *Comparative Biochemistry and Physiology C* 157: 80–92
- Töneman N., Hallgren P. & Bjarke M. 2014. Occurrence of additional WFD priority substances in Sweden. Sweco Environment Screening Report.
- UK Environment Agency 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); background data and predicted future emissions. 32 s. Environment Agency, Horizon house, Deanery Road, Bristol BS1 5AH.
- Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun asetuksen muuttamisesta. Suomen säädöskokoelma 1308/2015.
- Verta, M., Kauppila, T., Londesborough, S., Mannio, J., Porvari, P., Rask, M., Vuori, K-M., Vuorinen, P.J. 2010. Metallien taustapitoisuudet ja haitallisten aineiden seuranta Suomen pintavesissä: Ehdotus laatunormidirektiivin toimenpanosta. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 12/2010.
- Vieno, N. 2014. Haitalliset aineet jätevedenpuhdistamoilla –hankkeen loppuraportti. Vesilaitosyhdistyksen monistesarja nro 34.
- Vorkamp, K., Bossi, R., Bester, K., Bollmann, U.E. & Boutrup, S. 2014. New priority substances of the European Water Framework Directive: Biocides, pesticides and brominated flame retardants in the aquatic environment of Denmark. *Science of the Total Environment* 470: 459-468.
- Vuorinen, P.J., Roots, O. & Keinanen, M. 2017. Review of organohalogen toxicants in fish from the Gulf of Finland. *Journal of Marine Systems* 171: 141-150.
- Weeks, J.A., Guiney, P.D., Nikiforov, A.I. 2012. Assessment of the Environmental Fate and Ecotoxicity of N,N-Diethyl-m-Toluamide (DEET). *Integrated Environmental Assessment and Management* 8:120-134.
- Yin, G., Athanassiadis, L., Bergman, A., Zhou, Y., Qiu, Y. & Asplund, L. 2017. A refined method for analysis of 4,4'-dicofol and 4,4'-dichlorobenzophenone. *Environmental Science and Pollution Research* 24: 13307-13314.
- Ympäristöministeriö 2006. Kansallinen vaarallisia kemikaaleja koskeva ohjelma. Suomen ympäristö 49/2006. Ympäristöministeriö, Helsinki.
- Yuan, B., Brüchert V., Sobek, A. & de Wit, C.A. 2017. Temporal trends of C8–C36 chlorinated paraffins in Swedish coastal sediment cores over the past 80 years. *Environmental Science & Technology* 51: 14199–14208.
- Zacs, D., Rjabova, J. & Bartkevics, V. 2014. New perspectives on diastereoselective determination of hexabromocyclododecane traces in fish by ultra high performance liquid chromatography–high resolution orbitrap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 13390:30–39
- Zhang, H., Watts, S., Philix, M.C., Snyder, S., Ong, C.N. 2018. Occurrence and distribution of pesticides in precipitation as revealed by targeted screening through GC-MS/MS. *Chemosphere* 211:210–217.

## LIITELUETTELO

<b>Liite 1: Matriisit</b> .....	130
Liite 1.1 Kalat.....	130
Liite 1.2 Simpukat .....	133
Liite 1.3 Vesinäytteet .....	134
Liite 1.4 ja passiivikeräimet.....	135
<b>Liite 2: Biosaatavat metallit</b> .....	138
<b>Liite 3: Kemian analyysimentelmät</b> .....	141
Liite 3.1 PCB ja organoklooripestisidit kaloista.....	142
Liite 3.2 PAH-yhdisteet simpukoista .....	144
Liite 3.3 Metallit kaloista ja vedestä .....	146
Liite 3.4 Perfluoratut yhdisteet kaloista ja vedestä.....	147
Liite 3.5 Dioksiinit, furaanit ja PCB-yhdisteet ja PBDE:t kaloista .....	149
Liite 3.6 Elohopea kaloista .....	150
Liite 3.7 Organotinat kaloista, simpukoista ja passiivikeräimistä .....	151
Liite 3.8 HBCDD kaloista.....	152
Liite 3.9 Torjunta-aineet vedestä ja passiivikeräimistä.....	153
<b>Liite 4: Biomarkkerimenetelmät</b> .....	158
Liite 4.1 Lysosomikalvon stabiilisuus kaloissa .....	158
Liite 4.2 Biomarkkerimittaukset sinisimpukoissa .....	160
<b>Liite 5: Passiivikeräimet organotina- ja PAH-yhdisteiden seurannassa</b> .....	164
Liite 5.1 Organotina jakaantumiskertoimen määrittäminen silkonikeräimelle.....	164
Liite 5.2 Silikonikeräimet PAH- ja organotinaseurannassa .....	165
<b>Liite 6: Passiivikeräimet (Chemcatcher) vesien torjunta-ainetutkimuksessa</b> ....	166
Liite 6.1 Chemcatcher keräimien kalibrointi torjunta-aineille .....	166
Liite 6.2 Chemcatcher –keräimet ja tutkitut kasvinsuojeluaineet .....	169
Liite 6.3 Passiivikeräimistä ja vesinäytteistä mitattujen.....	175
torjunta-ainepitoisuuksien vertailu	
<b>Liite 7: Näytepaikat</b> .....	187
<b>Liite 8: Tulostaulukot</b> .....	201
<b>Liite 9: Luokittelutaulukko</b> .....	204
<b>Liite 10: Seleenin ahvenessa</b> .....	210

## LIST OF APPENDICES

- Appendix 1. Matrices
- Appendix 2. Bioavailable metals
- Appendix 3. Chemical analytical methods
- Appendix 4. Biomarkers
- Appendix 5. Monitoring of organotins and PAHs with passivesamplers
- Appendix 6. Monitoring of pesticides with passive samplers
- Appendix 7. Sampling stations
- Appendix 8. Result tables
- Appendix 9. Classification of chemical status of waterbodies
- Appendix 10. Selenium in perch

### List of pictures in appendices

- Picture 1.1. Preparation of biomarker samples from perch.
- Picture 1.2. Mercury samples from perch.
- Picture 1.3. Searching for mussels in lake Pyhäjärvi, Pirkkala.
- Picture 1.4. Mussel cage.
- Picture 1.5. Kinetic and equilibrium passive sampling.
- Picture 5.1. Partition coefficient as a function of methanol volume percentage for TBT, TPhT and DBT.
- Picture 5.2. Silicone samplers in mussel cage before incubation.

### List of tables in appendices

- Table 1.1. The sampling sites and analytes of perch in UuPri-project.
- Table 1.2. The size of perch and the number of fish per sample for the POP analysis.
- Table 1.3. The amount, size and age of the perch for Hg sampling in 2016.
- Table 2.1. The calculated bioavailable fraction of nickel and its dissolved concentration corresponding the bioavailable AA-EQS.
- Table 2.2. The calculated bioavailable fraction of lead and its dissolved concentration corresponding to the bioavailable AA-EQS.
- Table 2.3. The calculated bioavailable fraction of lead and its dissolved concentration corresponding to the bioavailable AA-EQS.
- Table 3.1. The analytical methods of priority substances presented in this report.
- Table 3.2. The chlorinated hydrocarbons analysed in biota samples, quantification limits and uncertainty.

Table 3.3. The analysed PAH compounds in biota, quantification limits and uncertainty.

Table 3.4. The quantification limits and extended uncertainties of cadmium, nickel and lead in water samples.

Table 3.5. The quantification limits and extended uncertainties of analysed trace elements in fish samples.

Table 3.6. The uncertainty of measured PFAS compounds in water and fish samples.

Table 3.7. The quantification limits and extended uncertainty of the analytical method for PCDD/Fs, PCBs and PBDEs.

Table 3.8. The uncertainty of the analytical method of organotins for biota samples.

Table 3.9. Pesticides analysed from water samples, the limit of quantification and uncertainty.

Table 5.1. Determination of sampler-water partition coefficient with two methods.

Table 6.1. Sampling rates of pesticides to Chemcatcher passive sampler and the concentration in water corresponding to the sampler quantification limit.

Table 6.2. Pesticides studied in water samples and in Chemcatcher passive samplers.

Table 6.3. Pesticides detected in water and in passive samplers in the upstream site of Savijoki in 2016.

Table 6.4. Pesticide concentrations in water samples in Savijoki up stream site.

Table 6.5. Concentrations of calibrated pesticides determined with passive samplers in Savijoki up-stream site in 2016 and 2017.

Table 6.6. Pesticide concentrations in water samples taken in Savijoki down-stream site.

Table 6.7. Pesticide concentrations determined with passive sampling in Savijoki down-stream site.

Table 6.8. Pesticide concentrations determined with passive samplers in Aurajoki, Uskelanjoki and Loimijoki.

Table 9.1. The sentences used in the assessment of EQS exceeding in the second classification period.

Table 9.2. Summary of compound specific assessments of chemicals in the II classification period and preliminary assessment of the change for the III classification period.

Table 9.3. Preliminary assessed EQS exceeding of the new priority substances.

Table 10.1. Selenium and mercury concentrations in perch.

Table 10.2. Concentrations of basic elements in perch liver.

## Liite 1. Matriisit

### Appendix 1. Matrices

UuPri-hankkeessa otettiin näytteitä kaloista, simpukoista sekä vedestä, ja näiden lisäksi käytettiin passiivikeräimiä. Menetelmät on kuvattu alla.

#### Liite I.1 Kalat

**Emmi Vähä, Ville Junttila, Jaakko Mannio, Anu Lastumäki**

Vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita koskevan lainsäädännön soveltamisohjeen (Kangas 2018) mukaisesti haitallisten aineiden seurannassa käytettävät lajit ovat ahven (*Perca fluviatilis*) rannikolta (pituus 18–23 cm) ja sisävesiltä (pituus 15–20 cm) ja silakka (*Clupea harengus membras*, pituus yli 15 cm) avomereltä. Silakkaa kalastetaan troolaamalla ja ahven kalastetaan esim. ongella tai katiskalla. Näytteenotto tulisi tapahtua lisääntymisajan ulkopuolella ja mieluiten aina samaan vuodenaikaan. Haitallisten aineiden pitoisuuksia tutkittaessa näytteet otetaan useimmiten lihaksesta, mutta myös kalan maksaa voidaan käyttää analyyseihin. Biomarkkerianalyytit tehdään hyväkuntoisista, elävistä naaraskaloista (ks. Liite 4). Kalanäytteistä voidaan tehdä kokoomanäytteitä, joissa lihaksen mukana on nahka ilman suomuja ja nahan alainen rasvakudos. Pitoisuusmäärityksissä kalojen ei tarvitse olla eläviä ja näytteet voidaan säilöä tavalliseen pakastimeen. Näytteiden käsittelyssä ja kuljetuksessa on pidettävä huolta kylmäketjun säilymisestä sekä kontaminaation välttämisestä. Näytekalojen iän määrittäminen on suositeltavaa tulosten tarkastelun helpottamiseksi.



**Kuva I.1:** Biomarkkerinäytteiden preparointia ahvenesta.  
Copyright: Ilkka Lastumäki

**Picture I.1:** Preparation of biomarker samples from perch.

**Kuva I.2:** Elohopeanäytteet ahvenesta. Copyright: Katri Salonen

**Picture I.2:** Mercury samples from perch.



Elohopea määritetään yksittäisten kalojen lihaksista (10 yksilöä/paikka) ja muut aineet kokoomanäytteistä (noin 30 yksilöä/paikka). Kokoomanäytteiden kalojen määrä saattaa rajoittaa sitä, kuinka moneen analyysiin kalamassa riittää. Mikäli joltakin paikalta kalaa ei saada pyydystettyä riittävästi kaikkien aineiden analyysija varten, pitää analyysit priorisoida niin, että saadaan tietoa ensisijaisesti niistä aineista joiden pitoisuuksien voidaan olettaa olevan lähellä EQS-arvoa. Pyydystettyjen kalojen määrä voi vaikuttaa myös siihen, montako rinnakkaisnäytettä paikalta voidaan analysoida. Rinnakkaisten suositusmäärä on kolme kappaletta. Vuoden 2016 ahventen näytteenottoaikat, analyysit ja kalojen koko, ikä ja lukumäärät on kuvattu taulukoissa 1.1 ja 1.2.

**Taulukko 1.1.** UuPri-hankkeessa ahvenesta mitatut aineet ja aineryhmät paikoittain.

**Table 1.1.** The sampling sites and analytes of perch in UuPri-project

Paikka	Dikofoli	PCDD/F dl-PCB	HBCDD	HC/ HCE	PFOS	PBDE	Hg	Se	Se ja metallit maksasta
Ahlainen		X	X		X	X	X	X	x
Kemi, Ajos		X	X		X	X	X	X	
Kemijärvi, pohjoinen			X		X			X	
Kokemäenjoki, Harjavalta	X		X	X	X		X	X	x
Lestijärvi, Itäniemi		X	X		X	X	X	X	
Oulu, Kellonlahti		X	X		X	X	X	X	
Porvoonjoki Porvoo	X		X	X	X		X	X	
Saaristomeri, Parainen		X	X		X	X	X	X	
Vanhankaupunginlahti		X	X		X	X	X	X	
Vaskiluoto		X			X	X		X	X

**Taulukko 1.2.** POP-aineiden kartoituksessa pyydystettyjen ahventen koot ja lukumäärät.

**Table 1.2.** The size of the perch and the number of fish per sample for the POP-analysis.  
Paikka = Site, Kookoanäytteen tunnus = Subsample ID, Pituus = Length,  
Naaraiden lkm = number of female, koiraiden lkm = number of male

Paikka	Kookoanäytteen tunnus	Pituus (cm)	Naaraiden lkm	Koiraiden lkm
Pori	A	21,7 ± 1,1	5	6
	B	21,4 ± 1,3	5	6
Oulu	A	21,6 ± 1,5	9	4
	B	21,7 ± 1,7	9	-
Kemijärvi	A	16,9 ± 1,9	12	-
	B	16,4 ± 2,3	9	4
Kemi	A	25,8 ± 1,1	12	8
	B	26,5 ± 1,7	11	6
Kokemäenjoki	A	17,6 ± 1,4	9	5
	B	17,7 ± 1,4	9	6
Lestijärvi	A	17,9 ± 1,5	12	6
	B	17,8 ± 1,5	12	6
Parainen	A	19,2 ± 0,9	9	5
	B	19,3 ± 0,8	10	5
Porvoonjoki	A	16,7 ± 1,4	15	5
	B	16,3 ± 2	12	-
Vanhankaupunginlahti	A	18,7 ± 2,9	12	2
Vaskiluoto	A	20,0 ± 1,8	7	2

**Taulukko 1.3.** Elohopean kartoituksessa vuonna 2016 pyydystettyjen ahventen lukumäärät, iät ja koot paikoittain.

**Table 1.3.** The amount, size and age of the perch for Hg sampling in 2016.

Paikka	Naaraiden lkm	Koiraiden lkm	Ikä (vuotta)	Pituus (cm)
Ahlainen	5	5	2–6	19,5 ± 1,2
Kemi, Ajos	9	1	6–8	23,7 ± 0,9
Kemijärvi Isokylä	10	-	4–8	17,8 ± 2,4
Kokemäenjoki, Harjavalta	5	5	3–8	16,9 ± 1,2
Lestijärvi Itäniemi	10	-	4–7	19,6 ± 1,0
Oulu, Kellonlahti	6	4	3–7	19,1 ± 1,1
Porvoonjoki Porvoo	4	3	5–10	16,7 ± 0,9
Saaristomeri, Parainen	10	-	4–7	19,9 ± 0,9



## Liite I.2 Simpukat

**Anu Lastumäki, Emmi Vähä, Panu Oulasvirta**

PAH-yhdisteiden ympäristölaatu­normi on asetettu pitoisuutena nilviäisten pehmytkudoksessa. Simpukat kerätään sukeltamalla. Ensisijaiseksi lajiksi on Suomessa valittu sisävesissä pikkujärvisimpukka (*Anodonta anatina*) ja merellä sinisimpukka (*Mytilus trossulus*). Molemmat lajit ovat Suomessa runsaita ja niillä on laaja levinneisyys. Haasteena on kuitenkin lajintunnistus sisävesillä, sillä aina harjaantunutkaan sukeltaja ei pysty erottamaan sisävesien simpukkalajeja toisistaan.

Simpukoita voidaan häkittää paikoilla, joista pitoisuuksia halutaan selvittää. Sinisimpukoiden häkitys on maailmalla yleisesti käytetty menetelmä meriympäristön tilan seurannassa, ja sen on todettu soveltuvan myös Itämeren olosuhteisiin. Häkittävät simpukat kerätään sukeltamalla riittävän puhtaalta referenssialueelta. Heti keräämisen jälkeen niistä preparoidaan ns. alkutilannenäytteet luonnonpopulaation pitoisuuksien selvittämiseksi. Pitoisuusmäärittä­ksiä varten eläimestä otetaan koko pehmytkudos, joita yhdistettiin n. 30–40 yksilöä/näytepurkki. Biomarkkerinäytteitä varten leikataan erikseen haluttu kohdekudos, tavallisesti ruuansulatusrauhanen tai kidukset. Referenssipaikalta kerätään häkityksen loputtua vielä toinen simpuk­näyte, joista preparoidaan ns. lopputilannenäytteet, joiden avulla saadaan selville mahdollinen vuodenaikaisvaihtelu luonnonpopulaatiossa.

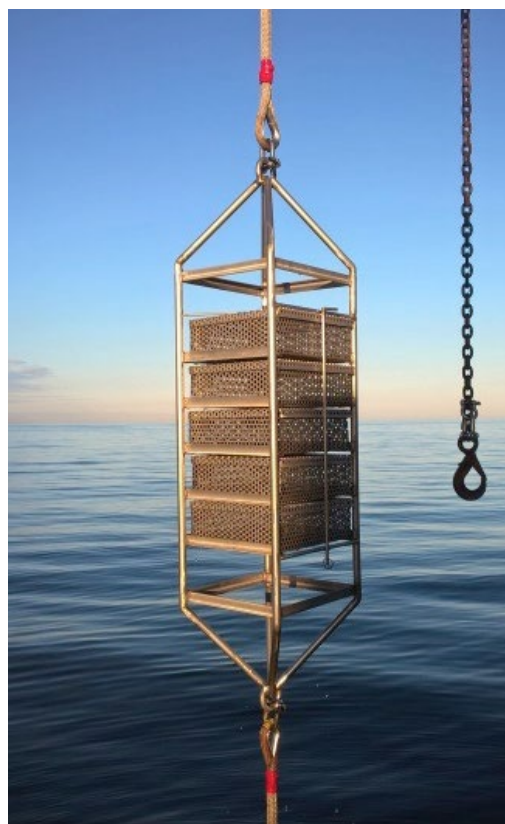


**Kuva I.3:** Simpukoiden etsintää Pyhäjärvellä Pirkkalassa syksyllä 2016. Copyright: Alleco Oy

**Picture I.3:** Searching for mussels in lake Pyhäjärvi, Pirkkala.



Simpukoita pidetään näytepaikalta kerätyssä, ilmastetussa vedessä kylmähuoneessa häkkien laskemiseen saakka. Simpukat asetetaan häkkilaitikoihin vasta juuri ennen häkkien laskemista. Merellä häkit ankkuroidaan pohjaan 350 kg:n painoilla, ja häkki asetetaan n. 8 metrin syvyyteen. Häkin yläpuolelle asennetaan nostepoiju, jonka avulla häkki pysyy vedessä pystyasennossa. Pinnalle asennetaan lisäksi ODAS -poiju, jossa on tutkaheijastin sekä vilkkuva merkkivalo. Altistuksen jälkeen häkit nostetaan ylös, ja simpukoista preparoidaan näytteet välittömästi.



**Kuva I.4:** Simpukkahäkki. Copyright: Emmi Vähä

**Picture I.4:** Mussel cage

## Liite I.3 Vesinäytteet

### Katri Siimes

Vesinäytteitä suositellaan otettavan vähintään 12 kertaa vuodessa vuosikeskiarvojen laskemiseksi. Näytteet otetaan joista joen keskeltä keskivirtaamasta 1 metrin syvyydestä, mikäli joki on tarpeeksi syvä. Järvissä ja meressä näyte otetaan kahdesta syvyydestä: metri pinnasta ja metri pohjasta. Näytteenotossa on käytettävä puhdasta näytteenotinta, esimerkiksi Limnos-noudinta. Kontaminaatiota näytteenoton ja kuljetuksen aikana on vältettävä ja näytteenotossa noudatettava tarkasti laboratoriolta saatavaa ohjeistusta. Laadunvarmistusnäytteitä suositellaan otettavaksi vähintään 10 % kokonaisnäytemäärästä. Näitä ovat kenttärinnakkaiset eli eri nostolla (esim. minuutin välein) otetut erilliset näytteet, joiden avulla voidaan selvittää pitoisuuden vaihtelua tutkittavassa vesimuodostumassa, ja kenttänollanäytteet, joiden avulla voidaan havaita kontaminaatiot näytteenoton tai käsittelyn aikana. Kenttänollanäytteet ovat puhdasta vettä (esim. tislattua tai Milli-Q vettä), joka pullojetaan näytepulloon näytteenotto paikalla. Jos mahdollista, veden voi kaataa näytteenottimen läpi pulloitusvaiheessa. Vesinäytteet on kuljetettava laboratorioon välittömästi ja näytteet säilytetään pimeässä ja viileässä (+4 °C) analysointiin asti. Joidenkin yhdisteiden kohdalla näytteet voidaan pakastaa ennen analyysijä. (Kangas 2018).

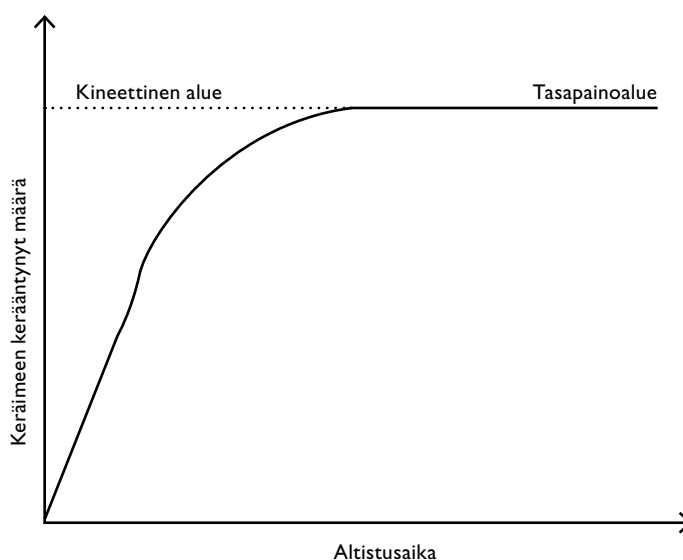
## Liite I.4 Passiivikeräimet

**Heidi Ahkola**

Passiivikeräimien avulla voidaan tutkia yhdisteen keskiarvopitoisuutta vedessä tietyllä aikavälillä. Keräimet keräävät yhdisteen liuenneena olevaa osiota kun taas kertavesinäyte sisältää myös partikkeleihin sitoutuneen haitta-aineosion. Liennut kemikaaliosio voi tunkeutua soluseinämien läpi ja on eliöille haitallisempi kuin partikkeleihin sitoutunut osio. Näin ollen eri näytteenottotekniikoilla määritetyt pitoisuudet eivät vastaa toisiaan.

Keräimiä on kahta eri tyyppiä: kineettisiä keräimiä ja tasapainokeräimiä (kuva 1). Kineettisiä keräimiä altistetaan vesistössä niin, että ne eivät saavuta tuona aikana tasapainoa ja yhdisteen ng/l pitoisuus altistusaikana määritetään kerääntymisnopeuden perusteella (Chemcatcher-keräin). Tasapainokeräimiä sen sijaan altistetaan siihen asti kunnes yhdisteen pitoisuus vesi- ja keräinmateriaalin välillä on tasapainossa. Tällöin yhdisteen keskiarvopitoisuuden ng/L laskemiseen käytetään keräin-vesi-jakaantumiskerrointa  $K_{keräin,vesi}$  (silikonikeräin).

Kineettisiä keräimiä altistetaan yleensä päivistä viikkoihin. Keräintyyppille ja yhdisteelle ominainen kerääntymisnopeus määritetään laboratoriokokeella ja siihen vaikuttaa mm. veden virtausnopeus ja lämpötila. Kerääntymisnopeutta ei tarvitse aina uudestaan määrittää vaan saatua arvoa voidaan käyttää pitoisuuden laskemisessa mikäli keräintyyppi ja yhdiste pysyvät samana. Tasapainokeräimiä voidaan altistaa jopa kuukausien ajan. Vedessä ollut haitta-aineen keskiarvopitoisuus laskeaan yhdisteen ja keräimen jakaantumiskertoimen avulla. Jakaantumiskerroin on myös ominainen keräinmateriaalille ja yhdisteelle.



**Kuva I.5.** Passiivikeräimen toiminta-alueet

**Picture I.5.** Kinetic and equilibrium passive sampling

Passiivikeräimien avulla voidaan havaita vesinäytteessä alle määritysrajan jäävien haitta-aineiden pitoisuuksia. Kertavesinäytteessä tutkittavan yhdisteen pitoisuuden jääminen alle toteamisrajan ei välttämättä tarkoita sitä, että yhdistettä ei olisi läsnä. Myös voimakkaasti vaihtelevien pitoisuuksien toteaminen, mikä kertavesinäytteessä riippuu paljolti näytteenoton ajoituksesta, on keräimien avulla mahdollista. Keräimiä käytettäessä yhdisteen läsnäolo voidaan siis todeta kertänäytteenottoa luotettavammin.

Keräimet kunnostetaan laboratoriossa käsittelemällä ne eri liuottimilla. Ennen ja jälkeen altistuksen keräimet säilytetään viileässä (+4 °C). Yhdellä näytepaikalla altistetaan 1–3 rinnakkaista keräintä.

Passiivikeräimien avulla määritettävä haitta-aineen liukoinen osio on riskinarvioinnin kannalta olennaisempi kuin vesinäytteen kokonaispitoisuus. Useimmat VPDn prioriteettiaineiden ympäristölaatuonormit on kuitenkin annettu yhdisteen kokonaispitoisuudelle, mikä on jarruttanut passiivikeräinmenetelmän yleistymistä Euroopassa. Sen sijaan USAn ympäristöhallinto ja Oslo-Pariisi yleissopimus OSPAR ovat vapaampia mukauttamaan seurantamenetelmiään. Aquatic Global Passive Sampling Aqua-GAPS verkosto tarjoaa passiivikeräimiä altistukseen eri puolilla maailmaa tavoitteena luoda globaali verkosto haitta-aineiden seurantaan avomerellä, rannikko- ja sisävesissä sekä jätevedenpuhdistamoilla (Lohmann ym. 2017).

Myös Euroopassa passiivikeräinten käyttö saattaa lisääntyä, sillä direktiivissä 2013/39/EU rohkaistaan passiivikeräinmenetelmien kehittämistä. Jo nyt passiivikeräimiä on käytetty eri puolilla Eurooppaa useissa seurannoissa mm. PAH ja PCB-yhdisteille, lääkeaineille, torjunta-aineille ja BDE:lle (Vallejo ym. 2013, Fernández ym. 2014, Zhang ym. 2016, Criquet ym. 2017). Tsekissä keräimiä on käytetty kansallisessa haitta-aineseurannassa vuodesta 2002 lähtien 43 näytepaikalla niin, että joka toinen vuosi keräimiä on altistettu 21 näytepaikalla ja joka toinen vuosi 22 näytepaikalla. Seurannassa käytetään kaupallisia SPMD ja POCIS keräimiä ja niillä tutkitaan mm. torjunta-aineita, lääkeaineita, PAH- ja PCB-yhdisteitä sekä dioksiineja ja furaaneja.

Passiivikeräimien avulla määritetyn haitta-aineen liukoisen osion avulla voidaan arvioida myös eliöpitoisuuksia (Booij ym. 2016). Esimerkiksi POCIS-keräin imittoi haitta-aineen kerääntymistä vesieliöön sillä erotuksella, että yhdisteet eivät esim. metaboloitu keräimessä (Alvarez ym. 2005).

Liitteessä 5 on selostettu passiivikeräimien käyttöä organotina- ja PAH-yhdisteiden seurannassa. Liitteessä 6 on kuvattu passiivikeräinten käyttöä torjunta-aineseurannassa.

**Viitteet**

Alvarez DA, Stackelberg PE, Petty JD, Huckins JN, Furlong ET, Zaugg SD, Meyer MT. 2005. Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere* 61:610-622.

Booij K, Robinson CD, Burgess RM, Mayer P, Roberts CA, Ahrens L, Allan IJ, Brant J, Jones L, Kraus UR, Larsen MM, Lepom P, Petersen J, Profrock D, Roose P, Schafer S, Smedes F, Tixier C, Vorkamp K, Whitehouse P. 2016. Passive Sampling in Regulatory Chemical Monitoring of Nonpolar Organic Compounds in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* 50:3-17.

Criquet J, Dumoulin D, Howsam M, Mondamert L, Goossens JF, Prygiel J, Billon G. 2017. Comparison of POCIS passive samplers vs. composite water sampling: A case study. *Science of the Total Environment* 609:982-991.

EC 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy Text with EEA relevance. *Official Journal of the European Union* L226:1-17

Fernandez D, Vermeirssen ELM, Bandow N, Munoz K, Schafer RB. 2014. Calibration and field application of passive sampling for episodic exposure to polar organic pesticides in streams. *Environmental Pollution* 194:196-202.

Kangas, A. (toim.) 2018. Vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita koskevan lainsäädännön soveltaminen. Ympäristöministeriön raportteja 19/2018.

Lohmann R, Muir D, Zeng EY, Bao LJ, Allan IJ, Arinaitwe K, Booij K, Helrn P, Kaserzon S, Mueller JF, Shibata Y, Smedes F, Tsapakis M, Wong CS, You J. 2017. Aquatic Global Passive Sampling (AQUA-GAPS) Revisited: First Steps toward a Network of Networks for Monitoring Organic Contaminants in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology* 51:1060-1067.

Vallejo A, Prieto A, Moeder M, Usobiaga A, Zuloaga O, Etxebarria N, Paschke A. 2013. Calibration and field test of the Polar Organic Chemical Integrative Samplers for the determination of 15 endocrine disrupting compounds in wastewater and river water with special focus on performance reference compounds (PRC). *Water Research* 47:2851-2862.

Zhang ZL, Troldborg M, Yates K, Osprey M, Kerr C, Hallett PD, Baggaley N, Rhind SM, Dawson JJC, Hough RL. 2016. Evaluation of spot and passive sampling for monitoring, flux estimation and risk assessment of pesticides within the constraints of a typical regulatory monitoring scheme. *Science of the Total Environment* 569:1369-1379.

## Liite 2: Biosaatavat metallit

### Appendix 2. Bioavailable metals

**Matti Leppänen**

Nikkelin ja lyijyn ympäristölaatu­normit sisävesillä on asetettu biosaatavalle pitoisuudelle. Biosaatavuuden arvioinnissa käytetään malleja. Tässä hankkeessa on biosaatavat osuudet laskettu Bio-Met v4.0 bioligandimallilla erilaisissa vedenlaatuolosuhteissa nikkelille (taulukko 2.1) ja lyijylle (taulukko 2.2). Lisäksi lyijylle on käytetty myös yksinkertaista suoran yhtälömallia biosaatavuuden arvioinnissa (taulukko 2.3). Osa bioligandimallin parametreista on vedestä harvoin mitattavia tekijöitä (kalsium ja liukoinen orgaaninen hiili, DOC). Taulukoissa on annettu DOC-pitoisuutta vastaavia muita veden laatutekijöitä, jotka on laskettu raportin kappaleessa 4.2 annetuilla regressioyhtälöillä.

**Taulukko 2.1** Bioligandimallilla (Bio-Met v4.0) lasketut nikkelin biosaatavat osuudet ja biosaatavaa AA-EQS arvoa vastaavat liukoiset pitoisuudet erilaisissa pH:n ja liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) tilanteissa. DOC:sta on laskettu regressioyhtälöillä väri, biologinen hapenkulutus ( $COD_{Mn}$ ) ja orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC). Mallia ei ole testattu happamissa (pH < 6,5) vesissä.

**Table 2.1** The calculated (Bio-Met v4.0 model) bioavailable fraction of nickel and its dissolved concentration corresponding to the bioavailable AA-EQS in different pH and dissolved organic carbon (DOC) concentrations. Some other surface water parameters are calculated from DOC using regression equations given in the report (chapter 4.2): colour (väri), biological oxygen usage ( $COD_{Mn}$ ) and total organic carbon (TOC). The model is not tested in acid (pH < 6.5) surface waters.

Humusluokka	Vähähumuksiset / humus poor			Humuksiset / humic	Runsas humuksiset / humus rich					
väri mg Pt/L	-16,3	8,1	30	57	90	130	179	252	350	398
$COD_{Mn}$ mg/l	0,3	3,4	6,3	10	14	19	25	35	48	54
TOC mg/l	2,1	4,3	6,2	9	11	15	19	26	34	38
DOC mg/l	2	4	6	8	11	14	18	24	32	36
pH	Nikkelin biosaatava osuus (0–1) / The bioavailable fraction (0–1) of nickel									
pH < 6,5	≤0,34	≤0,28	≤0,25	≤0,21	≤0,17	≤0,17	≤0,14	≤0,11	≤0,08	≤0,08
7	0,41	0,32	0,26	0,21	0,17	0,17	0,13	0,10	0,07	0,07
7,5	0,59	0,40	0,32	0,24	0,18	0,18	0,13	0,10	0,07	0,07
8	0,87	0,53	0,39	0,29	0,21	0,21	0,15	0,11	0,08	0,08
8,5	1,00	0,94	0,68	0,48	0,35	0,35	0,24	0,17	0,12	0,12
	Nikkelin biosaatavaa AA-EQS-arvoa vastaava liukoinen pitoisuus (µg/l) / The dissolved Ni concentration (µg/l) corresponding to bioavailable AA-EQS.									
pH < 6,5	≤15	≤18	≤20	≤24	≤29	≤29	≤36	≤46	≤60	≤60
7	12	16	19	23	30	30	39	51	69	69
7,5	8,5	12	16	21	28	28	37	52	72	72
8	5,7	9,5	13	17	24	24	33	46	65	65
8,5	5,0	5,3	7,4	10	14	14	20	29	41	41

**Taulukko 2.2** Bioligandimallilla (Bio-Met v4.0) lasketut lyijyn biosaatavat osuudet ja biosaatavaa AA-EQS arvoa vastaavat liukoiset pitoisuudet erilaisissa pH:n ja liunneen orgaanisen hiilen (DOC) tilanteissa. DOC:sta on laskettu regressioyhtälöillä väri, biologinen hapenkulutus (COD<sub>Mn</sub>) ja orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC). Mallia ei ole testattu happamissa (pH < 6) vesissä.

**Table 2.2** The calculated (Bio-Met v4.0 model) bioavailable fraction of lead and its dissolved concentration corresponding to the bioavailable AA-EQS in different pH and dissolved organic carbon (DOC) concentrations. Some other surface water parameters are calculated from DOC using regression equations given in the report (chapter 4.2): colour (väri), biological oxygen usage (COD<sub>Mn</sub>) and total organic carbon (TOC). The model is not tested in acidic (pH <6) surface waters.

Humusluokka	Vähähumuksiset / humus poor			Humuksiset / humic	Runsas humuksiset / humus rich					
väri mg Pt/L	-16,3	8,1	30	57	90	130	179	252	350	398
COD <sub>Mn</sub> mg/l	0,3	3,4	6,3	10	14	19	25	35	48	54
TOC mg/l	2,1	4,3	6,2	9	11	15	19	26	34	38
DOC mg/l	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>5,8</b>	<b>8</b>	<b>11</b>	<b>14</b>	<b>18</b>	<b>24</b>	<b>32</b>	<b>36</b>
Ca mg/l	1-10	1-10	1-10	1-10	1-10	1-10	1-10	1-10	1-10	1-10
pH	Lyijyn biosaatava osuus (0-1) / The Pb bioavailable fraction (0-1)									
pH <6	≤0,22	≤0,11	≤0,08	≤0,06	≤0,04	≤0,04	≤0,03	≤0,02	≤0,01	≤0,01
6	0,22	0,11	0,08	0,06	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01
6,5	0,22	0,11	0,08	0,06	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01
7	0,22	0,11	0,08	0,06	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01
7,5	0,21	0,10	0,07	0,05	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01
8-8,5	0,18	0,09	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01
	Lyijyn biosaatavaa AA-EQS-arvoa vastaava liukoinen pitoisuus (µg/l) / The dissolved Pb concentration (µg/l) corresponding to bioavailable AA-EQS.									
pH <6	≤5,9	≤11,5	≤16,2	≤25	≤47	≤48	≤67	≤94	≤135	≤140
6	5,9	11	16	25	47	48	67	94	135	140
6,5	5,8	12	16	25	48	49	68	96	138	143
7	5,8	12	16	25	49	50	69	99	142	148
7,5	6,3	13	18	27	52	54	75	107	155	161
8-8,5	7,4	15	21	32	62	64	89	127	184	188

**Taulukko 2.3** Lineaarisella mallilla laskettu lyijyn biosaatava osuus ja biosaatavaa AA-EQS arvoa vastaava liukoinen pitoisuus tyypillisissä suomalaisissa vesissä.

**Table 2.3** The calculated (linear Pb-model) bioavailable fraction of lead and its dissolved concentration corresponding to the bioavailable AA-EQS in typical Finnish surface waters. Järvet = lakes, kangasmaiden joet = rivers in moorland areas, turvemaiden joet = rivers in peat soil areas.

Humusluokka	Vähähumuksiset / humus poor			Humuksiset / humic	Runsas humuksiset / humus rich					
väri mg Pt/L	-16,3	8,1	<b>30</b>	57	<b>90</b>	130	179	252	350	398
COD <sub>Mn</sub> mg/l	0,3	3,4	<b>6,3</b>	9,7	14	19	25	35	48	54
TOC mg/l	2,1	4,3	<b>6,2</b>	8,5	11	15	19	26	34	38
DOC mg/l	2	4	<b>5,8</b>	8	10,72	14	18	24	32	36
	Lyijyn biosaatava osuus (0–1) / The Pb bioavailable fraction (0–1)									
Järvet	0,52	0,27	0,18	0,14	0,14	0,11	0,09	0,06	0,05	0,04
Kangasmaiden joet	0,56	0,29	0,21	0,15	0,11	0,09	0,07			
Turvemaiden joet				0,17	0,13	0,10	0,08	0,06	0,04	0,04
	Lyijyn biosaatavaa AA-EQS-arvoa vastaava liukoinen pitoisuus (µg/l) / The dissolved Pb concentration (µg/l) corresponding to bioavailable AA-EQS.									
Järvet	2,5	4,9	7,1	9,8	14	18	22	30	39	44
Kangasmaiden joet	2,7	5,1	7,3	9,9	13	17	22			
Turvemaiden joet				10,1	13	17	22	29	39	44

## Liite 3: Kemia analyysimenetelmät

### Appendix 3. Chemical analytical methods

Hankkeessa käytetyt kemian analyysimenetelmät on kuvattu omissa alaotsikoissaan. Taulukkoon 3.1 on koottu tieto raportissa esitetyistä määrittämenetelmistä prioriteettiainejärjestyksessä (aineet 1–45, lukuun ottamatta aineita 4, 6a, 7, 10, 11, 12, 24, 25, 27, 29a, 29b, 31 ja 32, joista ei ole kansallista kartoitustietoa 2015–2018).

**Taulukko 3.1** Raportissa esitetyt prioriteettiaineiden analyysimenetelmät (aineryhmän lyhenne ja viittaus liitteeseen), määrittärajat (LOQ) ja mittausepävarmuudet (U) biota ja vesinäytteissä. Ympäristölaatuunormin matriisi on lihavoitu.

**Table 3.1** The analytical methods of priority substances presented in this report. Methods are referring to the appendix (liite) number, the limit of quantification (LOQ) and the uncertainty of the method (U) for biota and water samples. The matrix of EQS is in bold font.

	Prioriteettiaine / Priority substance	Biota menetelmä / method	LOQ (µg/kg)	U (±; %)	Vesimenetelmä / Water method	LOQ (µg/l)	U (±; %)
1	Alakloori	-			<b>ta (liite 3.9 &amp; 6)</b>	0,01	35
2	Antraseeni	PAH (liite 3.2)	2	30	<b>passiivik (liite 3.2 &amp; 5)</b>		
3	Atratsiini	-			ta (liite 3.9 & 6)	0,005	30
5	Bromatut difenyylietterit	<b>PBDE (liite 3.5)*</b>	0,0001–0,082*	20–35 #	-		
6	Kadmium ja kadmium-yhdisteet	metallit (liite 3.3)	0,01	21–33 #	<b>metallit (liite 3.3)</b>	0,003–0,02	20
8	Klorfenvinfossi	-			<b>ta (liite 3.9 &amp; 6)</b>	0,01	36
9	Klorpyrifossi	-			<b>ta (liite 3.9 &amp; 6)</b>	0,01	30
9a	Syklodieeniset torjunta-aineet: aldiini, dieldriini, endriini ja isodriini	-			<b>ta (liite 3.9 &amp; 6)</b>	0,0025 *	37–39 *
9b	Kokonais-DDT	OCP (liite 3.1) *	0,09–0,14 *	35–54 #	<b>ta (liite 3.9) *</b>	0,001 *	24–38 *
	p,p-DDT	OCP (liite 3.1)	0,14	35–54 #	<b>ta (liite 3.9 &amp; 6)</b>	0,001	24
13	Diuroni	-			<b>ta (liite 3.9 &amp; 6)</b>	0,01	30
14	Endosulfaani (alfa- ja beta-endosulfaani)	-			<b>ta (liite 3.9 &amp; 6) *</b>	0,0025 *	35–39 *
15	Fluoranteeni	<b>PAH (liite 3.2)</b>	2	30	passiivik (liite 3.2 & 5)		
16	Heksaklooribentseeni (HCB)	<b>OCP (liite 3.1)</b>	0,02	35–54 #	ta (liite 3.9)	0,01	35
17	Heksaklooributadieeni (HCBd)	<b>OCP (liite 3.1)</b>	0,02	35–54 #	ta (liite 3.9)	0,005	38
18	Heksakloorisykloheksaani (HCH)	OCP (liite 3.1)*	0,02–0,04*	35–54 #	<b>ta (liite 3.9 &amp; 6)</b>	2018: 0,001 *; 2016: 0,005 *	21
19	Isoproturoni	-			<b>ta (liite 3.9 &amp; 6)</b>	0,01	34
20	Lyijy ja lyijy-yhdisteet	metallit (liite 3.3)	0,01	50	<b>metallit (liite 3.3)</b>	0,003–0,05	10–20
21	Elohopea ja elohopea-yhdisteet	<b>Hg (liite 3.6)</b>	0,02	20	-		
22	Naftaleeni	PAH (liite 3.2)	2	30	<b>passiivik (liite 3.2 &amp; 5)</b>		
23	Nikkeli ja nikkeli-yhdisteet	metallit (liite 3.3)	0,2	-	<b>metallit (liite 3.3)</b>	0,02–0,10	10–20
26	Pentaklooribentseeni	-			<b>ta (liite 3.9 &amp; 6)</b>	0,005	35
28	PAH-yhdisteet	<b>PAH (liite 3.2)</b>			passiivik (liite 3.2 & 5)		
	bentso(a)pyreeni	PAH-indikaattoriaine	5	30	passiivik (liite 3.2 & 5)		
29	Simatsiini	-			<b>ta (liite 3.9 &amp; 6)</b>	0,01	16
30	Tributyylitinayhdisteet	OT (liite 3.7)	0,4	30–40 #	<b>passiivik (liite 3.7 &amp; 5)</b>		
33	Trifluraliini	-			<b>ta (liite 3.9 &amp; 6)</b>	0,005	33
34	Dikofoli	<b>OCP (liite 3.1)</b>	0,05	35–54 #	ta (liite 3.9 & 6)	0,001	37
35	PFOS ja sen johdannaiset	<b>PFAS (liite 3.4)</b>	(<0,15)	35	PFAS (liite 3.4)	0,0001	25
36	Kinoksifeeni	-			<b>ta (liite 3.9 &amp; 6)</b>	0,01	40



	Prioriteettiaine / Priority substance	Biota menetelmä / method	LOQ (µg/kg)	U (±; %)	Vesi / Water menetelmä / method	LOQ (µg/l)	U (±; %)
37	Dioksiinit ja dioksiinien kaltaiset yhd. (PCDD & PCDF & dl-PCB; sum TEQ)	PCDD & PCDF (liite 3.5); PCB (liite 3.1 & 3.5)	*	20–30 #	-		
38	Aklonifeeni	-			ta (liite 3.9 & 6)	0,01	34
39	Bifenoksi	-			ta (liite 3.9 & 6)	0,01	31
40	Sybutryyni	-			ta (liite 3.9 & 6)	0,002	26
41	Sypermtriini	-			ta (liite 3.9 & 6)	0,005	34
42	Diklorvossi	-			ta (liite 3.9 & 6)	0,0005	35
43	Heksabromisyklododekaani	HBCDD (liite 3.8)	0,03*	-	-		
44	Heptakloori ja heptaklooriepoksidi	OCP (liite 3.1) *	0,05*	35–54 #	ta (liite 3.9) *	0,005 *	35–38 *
45	Terbutryyni	-			ta (liite 3.9 & 6)	0,005	19

\* Summaparametrin osat analysoitu erikseen, arvo kuvaa yksittäistä ainetta. / Each compound of the sum parameter are analysed separately; the value refers to a single compound.

# U riippuu pitoisuudesta. / U depends on concentration.

Passiivik Analysoitu vedestä passiivikeräimillä / Water analysis carried out by passive samplers

## Liite 3.1 Polyklooratut bifenyylit (PCB) ja organoklooripestisidit (OCP kaloistaa)

**Jari Nuutinen (SYKE)**

SYKEN laboratorio, Kuninkaantammi/Helsinki

Homogenisoituja kalanäytteitä punnittiin n. 5–10 g. Näytteisiin lisättiin saantostandardi (PCB-189), asetoni-heksaaniseosta ja vedetöntä natriumsulfaattia. Näytteitä seisotettiin kaksi tuntia huoneenlämmössä välillä ravistellen, minkä jälkeen niitä uutettiin ultraäänivesihauteessa yhden tunnin ajan. Puolet uutteesta pipetoitiin punnittuun lasiputkeen ja lisättiin sisäiset standardit. Liuotin haihdutettiin typpellä ja putki kuivatettiin vakiopainoon eksikaattorissa. Punnitustuloksesta laskettiin näytteen rasvaprosentti. Kuivattuun näytteeseen lisättiin iso-oktaania ja rasva hajotettiin rikkihappokäsittelyllä. Näyteuute haihdutettiin lopputilavuuteen (0,5 ml). PCB- ja OCP-yhdisteiden pitoisuudet määritettiin kaasukromatografilla (GC-ECD Agilent 6890) kahdella erilaisella kolonnilla. Tulokset on laskettu tuorepainoa kohden.

Menetelmän määrittämisrajat ja mittausepävarmuudet ovat aineittain taulukossa 3.2.

**Talukko 3.2** Biotasta analysoidut klooratut hiilivedyt (OCP and PCB-yhdisteet), niiden LIMS-koodit, määrittäysrajat (LOQ) ja mittausepävarmuudet kahdelle pitoisuusalueelle: Un1 on mittausepävarmuus pitoisuuksille, jotka ovat pienempiä kuin 2 x LOQ ja Un2 on mittausepävarmuus sitä suuremmille pitoisuuksille.

**Table 3.2** The chlorinated hydrocarbons (OCP & PCB compounds) analysed in biota samples, their CAS-numbers, laboratory LIMS-codes, quantification limits (LOQ) and uncertainty in two concentration areas: Un1 is uncertainty in concentrations smaller than 2 x LOQ and Un2 is uncertainty for higher concentrations.

Yhdiste / compound	CAS		LIMS-code	LOQ (µg/kg)	Un1 (%)	Un2 (%)
<b>OCP:t</b>						
Heksaklooributadieeni	87-68-3	HCBD	HCBD+1073X	0,02	54	35
Pentaklooribentseeni	608-93-5	PEB	PECB+2275x	0,02	54	35
Heksaklooribentseeni	118-74-1	HCB	HCB+845X	0,03	54	35
alpha-Heksakloorisykloheksaani	319-84-6	AHCH	AHCH+846X	0,03	54	35
gamma-Heksakloorisykloheksaani	58-89-9	GHCH	LINDA+848X	0,04	54	35
beta-Heksakloorisykloheksaani	319-85-7	BHCH	BHCH+847X	0,04	54	35
delta-Heksakloorisykloheksaani	319-86-8	DHCH	DHCH+849X	0,04	54	35
oxy-Klordaani	27304-13-8	OCD	OCD+850X	0,02	54	35
Heptakloori	76-44-8	HPC	HPC+854X	0,05	54	35
Heptaklooriepoksidi	1024-57-3	HCEX	HCEX+2763X	0,05	54	35
gamma-Klordaani (trans-)	5103-74-2	GCD	GCD+852X	0,04	54	35
alpha-Klordaani (cis-)	5103-71-9	ACD	ACD+851X	0,04	54	35
trans-Nonakloori	39765-80-5	TNCL	TNCL+853X	0,07	54	35
Dikofoli	115-32-2	DIKO	DIKO+2764X	0,05	54	35
4,4'-DDE	72-55-9	PDDE	PDDE+855X	0,09	54	35
4,4'-DDD	72-54-8	PDDD	PDDD+856X	0,10	54	35
2,4'-DDT	789-02-6	ODDT	ODDT+858X	0,13	54	35
4,4'-DDT	50-29-3	PDDT	PDDT+857X	0,14	54	35
<b>PCB:t</b>						
2,4'-Diklooribifenyli	34883-43-7	PCB-8	PC8+859X	0,09	54	36
2,2',5'-Triaklooribifenyli	37680-65-2	PCB-18	PC18+860X	0,10	54	36
2,4',4'-Triaklooribifenyli	7012-37-5	PCB-28	PC28+861X	0,06	54	36
2,4',5'-Triaklooribifenyli	16606-02-3	PCB-31	PC31+862X	0,04	54	36
2,2',5,5'-Tetraaklooribifenyli	35693-99-3	PCB-52	PC52+863X	0,07	54	36
2,3',4,4'-Tetraaklooribifenyli	32598-10-0	PCB-66	PC66+864X	0,05	54	36
3,3',4,4'-Tetraaklooribifenyli	32598-13-3	PCB-77	PC77+865X	0,08	54	36
2,2',4,5,5'-Pentaklooribifenyli	37680-73-2	PCB-101	PC101+866X	0,08	54	36
2,3,3',4,4'-Pentaklooribifenyli	32598-14-4	PCB-105	PC105+867X	0,07	54	36
2,3,3',4',6'-Pentaklooribifenyli	74472-35-8	PCB-110	PC110+868X	0,08	54	36
2,3',4,4',5'-Pentaklooribifenyli	31508-00-6	PCB-118	PC118+869X	0,12	54	36
3,3',4,4',5'-Pentaklooribifenyli	57465-28-8	PCB-126	PC126+870X	0,04	54	36
2,2',3,3',4,4'-Heksaklooribifenyli	38380-07-3	PCB-128	PC128+871X	0,08	54	36
2,2',3,3',4,5'-Heksaklooribifenyli	55215-18-4	PCB-129	PC129+872X	0,04	54	36
2,2',3,4,4',5'-Heksaklooribifenyli	35065-28-2	PCB-138	PC138+873X	0,09	54	36
2,2',3,4',5',6'-Heksaklooribifenyli	38380-04-0	PCB-149	PC149+874X	0,08	54	36
2,2',4,4',5,5'-Heksaklooribifenyli	35065-27-1	PCB-153	PC153+875X	0,12	54	36
2,3,3',4,4',5'-Heksaklooribifenyli	38380-08-4	PCB-156	PC156+876X	0,04	54	36
2,3,3',4,4',5'-Heksaklooribifenyli	69782-90-7	PCB-157	PC15+2276X	0,01	54	36
2,3',4,4',5,5'-Heksaklooribifenyli	52663-72-6	PCB-167	PC16+2277X	0,01	54	36
3,3',4,4',5,5'-Heksaklooribifenyli	32774-16-6	PCB-169	PC169+878X	0,03	54	36
2,2',3,3',4,4',5'-Heksaklooribifenyli	35065-30-6	PCB-170	PC170+879X	0,04	54	36
2,2',3,4,4',5,5'-Heptaklooribifenyli	35065-29-3	PCB-180	PC180+880X	0,11	54	36
2,2',3,4',5,5',6'-Heptaklooribifenyli	52663-68-0	PCB-187	PC187+881X	0,08	54	36
2,2',3,3',4,4',5,5'-Oktaklooribifenyli	35694-08-7	PCB-194	PC19+1106X	0,04	54	36

## Liite 3.2 PAH yhdisteet simpukoista ja passiivikeräimistä

**Jari Nuutinen (SYKE)**

SYKEN laboratorio (Kuninkaantammi/Helsinki)

### Simpukat

Homogenisoituja simpukkanäytteitä punnittiin 5–10 g muovisiin kartioputkiin ja PAH-yhdisteet uutettiin QuEChERS-utolla (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe). Näytteisiin lisättiin sisäiset standardit ja saantostandardi sekä 5 ml vettä ja 10 ml etyyliasettaattia, ja niitä ravisteltiin 1 min. Ravistelun jälkeen näytteisiin lisättiin suolaseos (4 g magnesiumsulfaattia ja 2 g natriumkloridia) ja ravisteltiin 1 min. Näytteet sentrifugoitiin ja 5 ml liuosta siirrettiin uuteen koeputkeen, johon lisättiin 200 µl iso-oktaania. Etyyliasettaatti haihdutettiin ja näytteisiin lisättiin 1 ml heksaania. Heksaaniuute puhdistettiin natriumsulfaatti-silikapylvällä, josta PAH-yhdisteet eluoiitiin heksaani-dikloorimetaanilla (10 ml; 3:1 v/v). Uutteeseen lisättiin iso-oktaania ja haihdutettiin typen avulla lopputilavuuteen 0,5–1 ml.

PAH-yhdisteiden pitoisuudet määritettiin kaasukromatografi-massaspektrometrillä (GC-MS/MS: automaattinen näytteensyöttäjä TriPlus RSH, kaasukromatografi Trace 1310 GC Ultra ja massaspektrometri TSQ Quantum XLS ultra). Tulokset on laskettu tuorepainoa kohden ja lisäksi ilmoitetaan rasva-%.

Menetelmän määrittämissä ja mittausepävarmuudet ovat aineittain taulukossa 3.3.

### Passiivikeräimet

PAH-yhdisteet uutettiin ravistelijassa silikonilevystä metanolilla 24 tunnin ajan ja uutos haihdutettiin pienempään tilavuuteen. Uutteet puhdistettiin EPH patruunalla (Biotage). PAH-yhdisteet eluoiitiin patruunasta dikloorimetaanilla. Liuotin haihdutettiin pienempään tilavuuteen ja vaihdettiin sykloheksaaniin minkä jälkeen näyte-utteen analysoitiin kaasukromatografisesti (GC/MS).

**Taulukko 3.3** Biotasta analysoidut PAH-yhdisteet, niiden LIMS-koodit, määrittärajat (LOQ) ja mittausepävarmuudet (Un)

**Table 3.3** The analysed PAH compounds in biota, their CAS-numbers, codes in laboratory LIMS-system, limit of quantification (LOQ) and uncertainty (Un).

Yhdiste/compound	CAS	LIMS	LOQ (µg/kg)	Un (%)
Naftaleeni	91-20-3	NAFT+I492B	2 **	30
2-Metyyli-naftaleeni	91-57-6	2MNA+I614B	2	30
1-Metyyli-naftaleeni	90-12-0	1MNA+I613B	2	30
Asenaftyleeni	208-96-8	ANY+I480B	2	30
Asenaftteeni	83-32-9	ANP+I479B	2	30
Fluoreeni	86-73-7	FLUR+I489B	2	30
Fenantreeni	85-01-8	PHN+I487B	2	30
Antraseeni	120-12-7	ANTR+I478B	2	30
Fluoranteeni	206-44-0	FLUO+I488B	2	30
Pyreeni	129-00-0	PYR+I502B	5	30
Bentso[a]antraseeni	56-55-3	BAA+I481B	5	30
Trifenyleeni	217-59-4	TRF+I617B	5	40
Kryseeni	218-01-9	CHRY+I491B	5	40
Bentso[b]fluoranteeni	205-99-2	BBF+I483B	5	30
Bentso[k]fluoranteeni	207-08-9	BKF+I485B	5	30
Bentso[e]pyreeni	192-97-2	BEP+I618B	5	30
Bentso[a]pyreeni	50-32-8	BAP+I482B	5	30
Peryleeni	198-55-0	PER+I619B	5	30
Indeno[1,2,3-cd]pyreeni	193-39-5	IP+I490B	5	30
Dibentso[a,h]antraseeni	53-70-3	DBAH+I486B	5	30
Bentso[ghi]peryleeni	191-24-2	BGHI+I484B	5	30
Dibentsotiofeeni	132-65-0	DBTF+3575B	2	30
4-Metyylidibentsotiofeeni	7372-88-5	4MDB+3574B	2	30
3-Metyylifenantreeni	832-71-3	3MPH+3571B	2	30
1-Metyylidibentsotiofeeni	31317-07-4	1MDB+3573B	2	30
9-Metyylifenantreeni	883-20-5	9MPH+3572B	2	30

\*\* Naftaleenin yksikkö LIMSissä ja Kertyssä mg/kg

## Liite 3.3 Metallit kaloista ja vedestä

**Timo Sara-Aho (SYKE)**

SYKEN laboratorio (Kuninkaantammi/Helsinki)

### Alkuaineiden määrittäminen biologisista näytteistä

Näytettä punnittiin tarkasti n. 0,3 g (kuivattu) tai n. 1,0 g (tuore) lasisiin koeputkiin. Koeputkiin lisättiin 6 ml väkevää typpihappoa (ROMIL SpA). Näytteille tehtiin mikroaaltoavusteinen märkäpoltto lämpötilassa 240 °C. Ennen laimennusta lisättiin sisäinen standardi (Rh ja Ir). Näyte laimennettiin ionittomalla vedellä lopputilavuuteen 15 ml. Jokaisessa näytesarjassa oli mukana vähintään yksi nolla- ja yksi referenssinäyte. Alkuaineet mitattiin ICP-MS:llä törmäysmoodilla heliumilla, paitsi seleeni reaktiomoodissa vedyllä (8 % H<sub>2</sub> heliumissa).

### Alkuaineiden määrittäminen vesinäytteistä

Näytteet kestävästi näytteenoton yhteydessä väkevällä typpihapolla (ROMIL SpA, 150 µl per 30 ml näytettä). Näytteet sentrifugoitiin ennen mittausta. Makeat sisävedet mitataan laimentamatta, murtovedet laimennettiin 5x (2 ml/10 ml) ennen mittausta. Mitatattiin ICP-MS:llä törmäyskennolla helium törmäyskaasuna. Sisäinen standardi (Rh ja Ir) lisättiin on-line mittauksen yhteydessä.

Menetelmillä saatiin analysoitua seuraavat alkuaineet: arseeni (As), kadmium (Cd), koboltti (Co), kromi (Cr), kupari (Cu), mangaani (Mn), nikkeli (Ni), lyijy (Pb), seleeni (Se), vanadium (V) ja sinkki (Zn). Elohopea-analyysi on selostettu liitteessä 3.6.

Määrittämissä ja mittausepävarmuudet ovat taulukoissa 3.4 (vesinäytteistä analysoidut prioriteettialueiden metallit) ja 3.5 (kalasta analysoidut aineet). Vesinäytteiden mittausepävarmuudet ovat määrittämissä tasolla suurempia ja pienenevät pitoisuuden kasvaessa. Taulukossa on esitetty mittausepävarmuudet ympäristölaatuunormin tasolla.

**Taulukko 3.4** Kadmiumin (Cd), nikkelin (Ni) ja lyijyn (Pb) määrittämissä (LOQ) ja laajennetut mittausepävarmuudet (U) luonnonvesissä, kun pitoisuus on AA-EQS:n tasolla.

**Table 3.4** The quantification limits (LOQ) and extended uncertainties (U) of cadmium (Cd), nickel (Ni) and lead (Pb) in water samples at AA-EQS concentration level.

	Sisävesi / fresh water		Murtovesi / Brackish Baltic sea water	
	LOQ (µg/l)	U	LOQ (µg/l)	U
Cd	0,003	20 %	0,02	20 %
Ni	0,020	10 %	0,10	20 %
Pb	0,003	10 %	0,02	20 %

**Taulukko 3.5** Analysoitujen alkuaineiden määrittämissä (LOQ) ja mittausepävarmuudet (U) kalanäytteissä.

**Table 3.5** The quantification limits (LOQ; mg/kg ww) and extended uncertainties (U) of analysed trace elements in fish samples.

	AS	CD	CO	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
LOQ (mg/kg tp)	0,05	0,01	0,05	0,2	0,1	0,1	0,2	0,01	0,1	0,05	2
U (%)	27–33	21–31	30	<LOQ	15–17	8–11	<LOQ	50	25–33	43	25–27

## Liite 3.4 Per- ja polyfluorialkyyliyhdisteet

**Noora Perkola (SYKE)**

SYKEN laboratorio (Kuninkaantammi/Helsinki)

### Kala

Per- ja polyfluorialkyyliyhdisteet (PFAS) uutettiin homogenoiduista kalanäytteistä QuEChERS-uutolla. Menetelmä on akkreditoitu perfluorikarboksyyli- ja perfluorisulfonihapoille. Kalanäytettä punnittiin 5,0 g ja siihen lisättiin massaleimatut sisäiset standardit (PFCA 13C4, 13C6, 13C8-13C12, 13C14 ja 13C16, PFSA 18O-C6 ja 13C8, 13C8-PFOA, d5-N-Et-PFOA, 13C2-4:2FTS, 13C2-6:2FTS ja 13C2-8:2FTS) sekä uutoliutin (asetonitriili).

Näytteet uutettiin ravistelemalla, uute kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja puhdistettiin C18 materiaalilla. Uutteet haihdutettiin kuiviin sentrifugaalihakduttimella (Gevevac EZ-Envi) ja liuotettiin uudelleen 1,0 ml:aan metanoli-vesiseosta. Näytteet analysoitiin nestekromatografi-tandemmassaspektrometrilla (LC-MS/MS; Acquity UPLC ja Xevo TQ, valmistaja Waters).

### Vesi

PFAS-yhdisteet uutettiin vesinäytteistä kiinteäfaasiuutolla. Menetelmä on akkreditoitu perfluorikarboksyyli- ja perfluorisulfonihapoille. Näyteastioita pidettiin ultraäänihauteessa n. 10 min, minkä jälkeen ne ravisteltiin voimakkaasti ja niistä otettiin 100 ml osanäyte. Osanäytteeseen lisättiin massaleimatut sisäiset standardit (samat kuin kalanäytteissä) ja pH säädettiin n. 3:een muurahaishapolla, minkä jälkeen näytteet uutettiin kiinteäfaasiuutolla (Oasis WAX, Waters).

Uutteet haihdutettiin kuiviin sentrifugaalihakduttimella (Gevevac EZ-Envi) ja liuotettiin uudelleen 0,5 ml:aan metanoli-vesiseosta. Vesiäytteet analysoitiin samalla LC-MS/MS -laitteistolla kuin kalanäytteet.

### Laadunvarmistus

Jokaisessa näytesarjassa analysoitiin vähintään yksi nollanäyte ja kontrollinäyte. Nollanäytteiden pitoisuudet on vähennetty näytteistä, mikäli niissä on havaittu PFAS-yhdisteitä. Tulokset ovat saantokorjattuja. Mittausepävarmuudet ovat taulukossa 3.6 ja määritysrajat vedessä on annettu raportin kappaleessa 3.6.

**Taulukko 3.6** Vedestä ja biotasta analysoitujen PFAS-yhdisteiden mittausepävarmuudet (U)**Table 3.6** The uncertainty of measured PFAS compounds in water and fish samples

Yhdiste / compound		Vesi / water U (±%)	Kala / fish U (±%)	
Perfluorikarboksylihapot (PFCA)				
	Perfluoributaanihappo	PFBA	30	68
	Perfluoripentaanihappo	PFPeA	27	25
	Perfluoriheksaanihappo	PFHxA	23	24
	Perfluoriheptaanihappo	PFHpA	25	33
	Perfluorioktaanihappo	PFOA	25	24
	Perfluorinonaanihappo	PFNA	29	24
	Perfluoridekaanihappo	PFDA	24	36
	Perfluoriundekaanihappo	PFUdA	32	24
	Perfluoridodekaanihappo	PFD <sub>o</sub> A	38	24
	Perfluoritridekaanihappo	PFT <sub>r</sub> DA	27	25
	Perfluoritetradekaanihappo	PFT <sub>e</sub> DA	30	25
	Perfluoriheksadekaanihappo	PFH <sub>x</sub> DA	34	26
	Perfluorioktadekaanihappo	PFODA	41	31
Perfluorisulfonihapot (PFSA)				
	Perfluoributaanisulfonihappo	PFBS	29	23
	Perfluoriheksaanisulfonihappo	PFH <sub>x</sub> S	25	22
	Perfluoriheptaanisulfonihappo	PFHpS	22	29
	Perfluorioktaanisulfonihappo	PFOS	25	35
	Perfluoridekaanisulfonihappo	PFDS	39	27
Muut / Others				
	4:2-fluoritelomeerisulfonaatti	4:2 FTS	25	25*
	6:2-fluoritelomeerisulfonaatti	6:2 FTS	25	25*
	8:2-fluoritelomeerisulfonaatti	8:2 FTS	25	25*
	Perfluorioktaanisulfonamidi	PFOSA	25	25*
	N-etyyliperfluorioktaanisulfonamidi	Et-FOSA	40	35*

\*) Arvioitu, ei laskennallinen / estimated, semiquantitative

## Liite 3.5 Dioksiinit, furaanit ja PCB-yhdisteet sekä PBDE:t kaloista

### Päivi Ruokojärvi (THL)

THL:n laboratorio, Ympäristöterveysyksikkö (Kuopio)

Homogenoinnin jälkeen kuiva-aineprosentti määritettiin gravimetrisesti kylmäkuivaamalla näyte kylmäkuivaajassa (Modulyo). Määritettävät yhdisteet uutettiin kuivatusta näytteestä paineistetulla liuotinuutolla (ASE, Accelerated Solvent Extraction) Dionex ASE 300-laitteella tolueeni-etanoliiin (85/15% v/v). Liuotin haihdutettiin pois ja näytteen rasvaprosentti määritettiin gravimetrisesti. Näyte esipuhdistettiin rikkihapolla impregnoitulla silikageelipylväällä. Puhdistusta jatkettiin alumiinioksidi- ja aktiivihiihilypylvällä. Hiilipylvään ensimmäinen fraktio, joka konsentroidaan noin 0,5 ml:ksi sisältää PCB- ja PBDE-yhdisteet. Hiilipylvään kääntämisen jälkeen PCDD/PCDF yhdisteet sekä non-*orto*-PCB:t eluoidaan tolueenilla ja konsentroidaan noin 20 µl:ksi ruiskustandardin kanssa.

PCDD/PCDF-yhdisteiden kvantitoinnissa käytettiin sisäisinä standardeina <sup>13</sup>C-leimattuja PCDD/PCDF-standardeja (yhteensä 16 kappaletta). PCB-yhdisteiden sisäisinä standardeina käytettiin vastaavia <sup>13</sup>C-leimattuja PCB-standardeja (PCB 28, 52, 80, 101, 105, 114, 118, 123, 128, 138, 153, 156, 157, 167, 170, 180, 189, 194 ja 209). Non-*orto* (eli *co*-PCB)-yhdisteiden sisäisinä standardeina käytettiin <sup>13</sup>C-leimattuja PCB standardeja (PCB 77, 81, 126 ja 169). PBDE-yhdisteiden kvantitoinnissa käytettiin sisäisinä standardeina <sup>13</sup>C-leimattuja PBDE-standardeja (PBDE 28, 47, 77, 99, 100, 153, 154, 183 ja 209).

Yhdisteet analysoitiin kaasukromatografisesti HP6890/Autospec Ultima korkean resoluution massaspektrometreillä käyttäen SIR-tekniikkaa ja 10 000 resoluutiota. Näytesarjan alussa (ja kalibrointiliuoksen osalta myös lopussa) ajettiin tarvittavat kalibrointi- ja kontrolliliuokset. Erotuskolonnina käytettiin DB-5 MS-kolonnia (60 m, ID 0.25 mm, 0.25 µm). BDE183:lle ja BDE209:lle käytettiin ZB-5MS Plus- kolonnia (6 m, ID 0.18 mm, 0.18 µm).

Jokainen analyysisarja sisälsi näytteiden lisäksi reagenssinollan, jolla tarkistettiin mahdollinen reagenssien taustapitoisuus, sekä menetelmänollan, jolla tarkistettiin menetelmän taustapitoisuus. Lisäksi kalanäytesarjassa oli mukana kalakontrollinäyte. Kaikille kontrollinäytteille oli omat kontrollikorttinsa hälytys- ja toimintarajoi-neen. Menetelmän laajennetut mittausepävarmuudet on määritetty kontrollinäyt-teiden ja säännöllisesti kerättyjen pätevyyskoetulosten avulla eri pitoisuusalueille. FINAS on akkreditoinut menetelmän (testauslaboratorio T077, standardi SFS-EN ISO/IEC 17025).

Menetelmien määritysrajat ja mittausepävarmuudet ovat taulukossa 3.7.



**Taulukko 3.7** Menetelmän määrittämissärajat aineryhmien yksittäisille yhdisteille (LOQ) ja laajennetut mittausepävarmuudet summaparametreille (U) kalanäytteissä.

**Table 3.7** The quantification limits (LOQ) and extended uncertainty (U) of the analytical method. The LOQ is given for single compounds within the group ( $\mu\text{g}/\text{kg ww}$ ) and U for the sum concentration in different concentration areas.

	LOQ ( $\mu\text{g}/\text{kg tp}$ )	U
PCDD / PCDF	0,0000011 – 0,000021	Kun WHO-TEQ <1 ng/kg, U = $\pm$ 30%; $\geq$ 1 ng/kg, U = $\pm$ 20%;
PCB	0,0000015 – 0,0013	Kun PCB-yhdisteiden WHO-TEQ on <1 ng/kg, U = $\pm$ 25%; $\geq$ 1 ng/kg, U = $\pm$ 20%;  Kun PCB-indikaattoriyhdisteiden summapitoisuus on <30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , U = $\pm$ 50%; 30 – 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , U = $\pm$ 25%; $\geq$ 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , U = $\pm$ 20%
PBDE	0,0001 – 0,082	Kun PBDE summapitoisuus on <1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , U = $\pm$ 35% $\geq$ 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ , U = $\pm$ 20%

## Liite 3.6 Elohopea (Hg) kaloista

**Katri Salonen (SYKE)**

Syken laboratorio (Oulu)

Pakastetuista kaloista mitattiin pituus, paino ja perattu paino. Kalan kyljestä leikattiin nahan alta selkäpuolelta näytepalaa vaaleasta lihaksesta. Saadusta näytepalasta punnittiin tarkasti <0,2g näytettä ilman esikäsittelyjä näyteastiaan. Punnittu näyte analysoitiin HYDRA III Elohopea-analysaattorilla. Analysaattorin toimivuutta seurattiin Pike\_2015\_HOM kontrollijauheella. Tulos ilmoitettiin mg/kg tp. kohti.

Menetelmän määrittämissärajat (LOQ) oli 0,02 mg/kg tuorepainoa ja laajennettu mittausepävarmuus 20 %.

## Liite 3.7 Organotinat (OT) kalasta, simpukasta ja passiivikeräimistä

### Riikka Airaksinen (THL)

THL:n laboratorio, Ympäristöterveysyksikkö (Kuopio)

Orgaaniset tinayhdisteet uutettiin kylmäkuivatuista homogenisoiduista kudoksenäytteistä etikkahapon avulla eetteri-heksaaniin, jossa oli tropolonia kompleksoijana. Ennen uuttoa kudokset hajotettiin tetrametyyliammoniumhydroksidilla. Yhdisteistä muodostettiin etyylijohdannaiset natriumtetraaetyliboraatilla. Derivatisoidut uutteen pylväspuhdistettiin aktivoitulla alumiinioksidilla käyttäen eluenttina eetteri-heksaania. Silikonipassiivikeräimet käsiteltiin muuten samalla tavoin, mutta niitä ei käsitelty tetrametyyliammoniumhydroksidilla.

Määritetyt yhdisteet olivat monobutyylitina, dibutyylitina, tributyylitina, monofenyylitina, difenyylitina, trifenyylitina ja dioktyylitina. Kvantitoinnissa käytettiin kullekin yhdisteelle sen perdeuteroitua analogia sisäisenä standardina, joka lisättiin näytteisiin analyysin alussa, lukuun ottamatta dioktyylitinaa, jolle käytettiin perdeuteroitua difenyylitinaa.

Jokaisen näytesarjan mukana tehtiin kalibrointinäytteet, kaksi nollanäytettä sekä kaksi kontrollinäytettä, jotka käsiteltiin samoin kuin näytteetkin.

Yhdisteet määritettiin simpukoista ja luonnonvesissä altistetuista silikonikeräimistä kaasukromatografisesti (Hewlett Packard 6890) korkean erotuskyvun massaspektrometrilla (Autospec Ultima). Käytetty kolonni oli HP-1 kapillaarikolonni (J&W Scientific: 12 m, i.d. 0.20 mm, 0.33  $\mu$ m).

Silikonikeräimien kalibrointinäyteissä yhdisteet määritettiin kaasukromatografi-massaspektrometrilla (Agilent 7010) useiden reaktioiden seurannalla (MRM). Näissä käytetty kolonni oli DB-1MS kapillaarikolonni (J&W Scientific: 12 m, i.d. 0.20 mm, 0.33  $\mu$ m).

**Taulukko 3.8** Menetelmän mittausepävarmuus biotanäytteissä, kun pitoisuus on pienempi (Un1) tai suurempi (Un2) kuin 50  $\mu$ g/kg tp.

**Table 3.8** The uncertainty of the analytical method used for biota samples, when concentration is lower (Un1) or higher (Un2) than 50  $\mu$ g/kg ww.

Yhdiste/ Compound	Un1 (%)	Un2 (%)
MBT	50	40
DBT	30	25
TBT	40	30
MPhT	70	70
DPhT	Semikvantitatiivinen	
TPhT	30	20
DOT	Semikvantitatiivinen	

Menetelmän määrittämissrajat ovat yhdisteestä riippuen 0,1–1,1 ng kat/g kudoksen tuorepainoa kohti. Mittausepävarmuudet ovat taulukossa 3.8. Menetelmä on akkreditoitu.

### Liite 3.8 Heksabromisyklododekaani (HBCDD) kaloista

**Noora Perkola (SYKE)**

Syken laboratorio (Kuninkaantammi/Helsinki)

Homogenoitua kalanäytettä punnittiin 10–20 g, lisättiin sisäinen standardi (<sup>13</sup>C-leimatut α-, β- ja γ-HBCD) ja uutettiin heksaani-asetoniliuoksella. Liuotin haihdutettiin ja punnittiin uuttuneen rasvan määrä. Tämän jälkeen uutteen puhdistettiin väkevällä rikkihapolla sekä silikapylvällä, josta tutkittavat yhdisteet eluoitiin dietyylieetteri-iso-oktaaniseoksella. Liuotin vaihdettiin metanoliin ennen yhdisteiden analysointia nestekromatografi-tandemmassaspektrometrilla (LC-MS/MS; Acquity UPLC ja Xevo TQ, valmistaja Waters).

Jokaisessa näytesarjassa oli mukana nollanäyte. Tulokset ovat saantokorjattuja. Kunkin isomeerin mittausepävarmuus oli 30 %.

## Liite 3.9 Torjunta-aineet (ta) vedestä ja passiivikeräimistä

Anri Aallonen (Eurofins)

Eurofins Environment Testing Finland Oy (Lahti)

Vesinäytteisiin lisätään isotooppi leimatut sisäiset standardit ja vesinäytteestä määritetään torjunta-aineet käyttäen SPE-uuttoa. Määrittäminen suoritetaan kaasukromatografisesti käyttäen MS-detektoria ja MRM (GC-pestisidit) sekä nestekromatografisesti käyttäen UPLC/MS/MS:n MRM-tekniikkaa (LC-pestisidit). Tunnistus ja pitoisuuksien määrittäminen suoritetaan käyttäen sisäisen standardin korjausta ja vertaamalla näytettä esikäsiteltyihin ulkoisiin standardeihin. Viitteet: EF4038A: ISO 10695, ISO/TS 28581 ja EF4039: ISO 10695 mod., ISO/TS 28581 mod.

Vesinäytteiden määrittämissärajat ja mittausepävarmuudet ovat taulukossa 3.9.

Passiivikeräimet uutettiin ensin metanoli-, asetoni- ja dikloorimetaani -käsittelyillä ja sen jälkeen uuttoluusta käsiteltiin samoin kuin vesinäytteitä.

**Taulukko 3.9** Vesinäytteistä analysoitavat torjunta-aineet (lista päivitetty 2018, pieniä muutoksia 2016 tilanteeseen), niiden CAS-numerot, menetelmä, määrittämissäraja (LOQ) ja mittausepävarmuus (U).

**Table 3.9** Pesticides analysed from water samples (the list is updated in 2018, minor changes to 2016), their CAS-numbers, method in short, the limit of quantification (LOQ) and uncertainty (U).

Aine / Compound	CAS	Menetelmä / Method	LOQ (µg/l)	U (±; %)
2,4,5-T	93-76-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
2,4,-DP	3307-39-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	30
2,4'-DDD	53-19-0	SPE-GC-MS/MS	0,001	36
2,4'-DDE	3424-82-6	SPE-GC-MS/MS	0,001	36
2,4'-DDT	789-02-6	SPE-GC-MS/MS	0,001	24
2,4-D	94-75-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	29
2,4-dikloorifenoli	120-83-2	SPE-GC-MS/MS	0,005	22
4,4'-DDD	7254-8	SPE-GC-MS/MS	0,001	38
4,4'-DDE	72-55-9	SPE-GC-MS/MS	0,001	39
4,4'-DDM	101-76-8	SPE-GC-MS/MS	0,005	36
4,4'-DDMU	1022-22-6	SPE-GC-MS/MS	0,005	41
4,4'-DDT	50-29-3	SPE-GC-MS/MS	0,001	24
4-kloori-2-metyylifenoli	1570-64-5	SPE-GC-MS/MS	0,005	33
4-kloori-3-metyylifenoli	59-50-7	SPE-GC-MS/MS	0,005	35
Aklonifeeni	74070-46-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	34
Alakloori	15972-60-8	SPE-LC-MS/MS	0,01	35
Aldriini	309-00-2	SPE-GC-MS/MS	0,0025	37
alfa-endosulfaani	959-98-8	SPE-GC-MS/MS	0,0025	35
alfa-HCH	319-84-6	SPE-GC-MS/MS	0,001	20
Alletriini (-D)	584-79-2	SPE-GC-MS/MS	0,1	36
Amidosulfuroni	120923-37-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	37
Aminopyralidi	150114-71-9	SPE-LC-MS/MS	0,05	41
Antrakinoni	84-65-1	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Asetamipridi	135410-20-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	42
Atratsiini	1912-24-9	SPE-LC-MS/MS	0,005	30

Aine / Compound	CAS	Menetelmä / Method	LOQ (µg/l)	U (±; %)
Atsinfossi-metyyli	86-50-0	SPE-LC-MS/MS	0,01	34
Atsoksisitrobiini	131860-33-8	SPE-LC-MS/MS	0,005	35
BAM	2008-58-4	SPE-LC-MS/MS	0,01	32
Bentatsoni	25057-89-0	SPE-LC-MS/MS	0,01	17
beta-endosulfaani	33213-65-9	SPE-GC-MS/MS	0,0025	39
beta-HCH	319-85-7	SPE-GC-MS/MS	0,001	28
beta-Syflutriini	68359-37-5	SPE-GC-MS/MS	0,005	42
Bifenatsaatti	149877-41-8	SPE-GC-MS/MS	0,005	34
Bifenoksi	42576-02-3	SPE-GC-MS/MS	0,01	31
Bifentriini	82657-04-3	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Bitertanoli	55179-31-2	SPE-LC-MS/MS	0,1	40
Boskalidi	188425-85-6	SPE-LC-MS/MS	0,01	36
Bromasili	314-40-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	34
Bromoksinili	1689-84-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	41
Bronopoli	52-51-7	SPE-LC-MS/MS	0,2	40
Buprofetsiini	69327-76-0	SPE-LC-MS/MS	0,01	33
cis-Nonakloori	5103-73-1	SPE-GC-MS/MS	0,005	31
Dalaponi	75-99-0	SPE-LC-MS/MS	0,1	40
DEA	6190-65-4	SPE-LC-MS/MS	0,01	33
DEDIA	3397-62-4	SPE-LC-MS/MS	0,01	27
DEET	134-62-3	SPE-GC-MS/MS	0,005	24
delta-HCH	319-86-8	SPE-GC-MS/MS	0,001	28
Deltametriini	52918-63-5	SPE-GC-MS/MS	0,005	39
Desmedifaami	13684-56-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
DIA	1007-28-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	36
Dieldriini	60-57-1	SPE-GC-MS/MS	0,0025	39
Difenokonatsoli	119446-68-3	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Diflubentsuroni	35367-38-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	34
Diflufenikaani	83164-33-4	SPE-LC-MS/MS	0,01	24
Dikamba	1918-00-9	SPE-LC-MS/MS	0,02	41
Diklobeniili	1194-65-6	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Diklofluaniidi	1085-98-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	37
Diklorproppi-P + diklorproppi	15165-67-0	SPE-LC-MS/MS	0,01	20
Diklorvossi	62-73-7	SPE-LC-MS/MS	0,0005	35
Dikofoli	115-32-2	SPE-GC-MS/MS	0,001	37
Dimetoaatti	60-51-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
Dimetomorfi	110488-70-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
Dinoseb	88-85-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Dinoterbi	1420-07-1	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Diuron	330-54-1	SPE-LC-MS/MS	0,01	30
ekso-Heptakloriepoksidi	1024-57-3	SPE-GC-MS/MS	0,005	35
endo-Heptakloriepoksidi	1024-57-3	SPE-GC-MS/MS	0,005	38
Endosulfaanisulfaatti	1031-07-8	SPE-GC-MS/MS	0,005	29
Endriini	72-20-8	SPE-GC-MS/MS	0,0025	38
Endriinialdehydi	7421-93-4	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Endriiniketoni	53494-70-5	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Epokskonatsoli	106325-08-0	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Esfenvaleraatti	66230-04-4	SPE-GC-MS/MS	0,05	39
Etofumesaatti	26225-79-6	SPE-GC-MS/MS	0,005	27
Etofumesaatti-2-keto	26244-33-7	SPE-GC-MS/MS	0,01	27
Etyylyparationi	56-38-2	SPE-LC-MS/MS	0,01	38
Famoksadoni	131807-57-3	SPE-LC-MS/MS	0,01	31
Fenamidoni	161326-34-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
Fenheksamidi	126833-17-8	SPE-LC-MS/MS	0,01	34

Aine / Compound	CAS	Menetelmä / Method	LOQ (µg/l)	U (±; %)
Fenitrotioni	122-14-5	SPE-LC-MS/MS	0,02	38
Fenmedifaami	13684-63-4	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Fenoksaproppi-p-etyyli	71283-80-2	SPE-LC-MS/MS	0,01	30
Fenvaleraatti	51630-58-1	SPE-GC-MS/MS	0,05	37
Flamproppi-isopropyli	52756-22-6	SPE-LC-MS/MS	0,01	34
Flonikamidi	158062-67-0	SPE-LC-MS/MS	0,01	36
Florasulaami tai florasulami	145701-23-1	SPE-LC-MS/MS	0,01	33
Fluatsafoppi-P-butyli	79241-46-6	SPE-LC-MS/MS	0,01	20
Fluatsinami	79622-59-6	SPE-LC-MS/MS	0,01	27
Fludioksoniili	131341-86-1	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
Fluoksipyryri	69377-81-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	41
Flutolaniili	66332-96-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	35
Furatiokarbi	65907-30-4	SPE-LC-MS/MS	0,01	35
Heksaklooribentseeni	118-74-1	SPE-GC-MS/MS	0,01	35
Heksaklooributadieeni	87-68-3	SPE-GC-MS/MS	0,005	38
Heksakloori-syklo-heksaani (HCH)	608-73-1	SPE-GC-MS/MS	2018: 0,004	21
HCH, alfa-	319-84-6	SPE-LC-MS/MS	2016: 0,005 2018: 0,001	21
HCH, beta-	319-86-8	SPE-LC-MS/MS	2016: 0,005 2018: 0,001	21
HCH, delta-	319-86-8	SPE-LC-MS/MS	2016: 0,005 2018: 0,001	21
HCH, gamma- (lindaani)	58-89-9	SPE-GC-MS/MS	0,001	21
Heksatsinoni	51235-04-2	SPE-LC-MS/MS	0,01	35
Heksytiatsoksi	78587-05-0	SPE-LC-MS/MS	0,01	31
Heptakloori	76-44-8	SPE-GC-MS/MS	0,005	38
Hymeaksatsoli	10004-44-1	SPE-LC-MS/MS	0,1	40
Imatsamoksi	114311-32-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	36
Imidaklopridi	138261-41-3	SPE-LC-MS/MS	0,01	35
Iprodioni	36734-19-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	32
Isodriini	465-73-6	SPE-LC-MS/MS	0,0025	37
Isoksabeeni	82558-50-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	38
Isoproturoni	34123-59-6	SPE-LC-MS/MS	0,01	34
Jodosulfuroni-metyyli	144550-36-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	36
Kaptaani	133-06-2	SPE-GC-MS/MS	0,02	39
Karfentratsoni-etyyli	128639-02-1	SPE-LC-MS/MS	0,01	41
Kinoklamiini	2797-51-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	32
Kinometionaatti	2439-01-2	SPE-LC-MS/MS	0,01	37
Klopyralidi	1702-17-6	SPE-LC-MS/MS	0,05	41
Klordaani, cis-	5103-71-9	SPE-GC-MS/MS	0,005	33
Klordaani, oxy-	27304-13-8	SPE-GC-MS/MS	0,005	35
Klordaani, trans-	5103-74-2	SPE-GC-MS/MS	0,005	34
Klordekoni	143-50-0	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Klorfenisoni	80-33-1	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Klorfenvinfossi	470-90-6	SPE-LC-MS/MS	0,01	36
Kloridatsoni	1698-60-8	SPE-LC-MS/MS	0,01	35
Klormefossi	24934-91-6	SPE-GC-MS/MS	0,005	36
Kloroksiuroni	1982-47-4	SPE-LC-MS/MS	0,01	37
Kloropropylaatti	5836-10-2	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Klorotaloniili	1897-45-6	SPE-GC-MS/MS	0,005	33
Klorprofaami	101-21-3	SPE-LC-MS/MS	0,01	41
Klorpyrifossi	2921-88-2	SPE-LC-MS/MS	0,01	30
Klorsulfuroni	64902-72-3	SPE-LC-MS/MS	0,01	33
Klotianidiini	210880-92-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	35
Kresoksimmi-metyyli	143390-89-0	SPE-LC-MS/MS	0,01	32

Aine / Compound	CAS	Menetelmä / Method	LOQ (µg/l)	U (±; %)
Kvinmerakki	90717-03-6	SPE-LC-MS/MS	0,01	38
Kvinoxifeeni	124495-18-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Kvintotseeni	82-68-8	SPE-GC-MS/MS	0,005	32
Kvitsalofloppi-p-etyyli	100646-51-3	SPE-LC-MS/MS	0,01	30
lambda-Syhalotriini	91465-08-6	SPE-GC-MS/MS	0,01	41
Lenasiili	2164-08-1	SPE-LC-MS/MS	0,01	32
Linuroni	330-55-2	SPE-LC-MS/MS	0,01	33
Malationi	121-75-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	35
Mandipropamidi	374726-62-2	SPE-LC-MS/MS	0,01	30
MCPA (4-kloori-2-metyylifenoksetikkahappo)	94-74-6	SPE-LC-MS/MS	0,01	22
MCPB	94-81-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	34
Mekopropi-P + mekopropi	7085-19-0 + 16484-77-8	SPE-LC-MS/MS	0,01	21
Mepanipyriimi	110235-47-7	SPE-GC-MS/MS	0,005	36
Metabentsiatsoni	18691-97-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	35
Metalakssyyli-M	57837-19-1	SPE-LC-MS/MS	0,01	32
Metamitroni	41394-05-2	SPE-LC-MS/MS	0,01	38
Metamitroni-desamino	36993-94-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	34
Metatsaklori	67129-08-2	SPE-LC-MS/MS	0,01	36
Metiokarbi	2032-65-7	SPE-GC-MS/MS	0,002	40
Metkonatsoli	125116-23-6	SPE-LC-MS/MS	0,01	41
Metoksiuroni	19937-59-8	SPE-LC-MS/MS	0,01	30
Metolakloori-s	87392-12-9	SPE-GC-MS/MS	0,005	31
Metributsiini	21087-64-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	41
Metributsiini-desamino	35045-02-4	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Metributsiini-desaminodiketo	52236-30-3	SPE-LC-MS/MS	0,01	26
Metributsiini-diketo	56507-37-0	SPE-LC-MS/MS	0,05	42
Metsulfuroni-metyyli	74223-64-6	SPE-LC-MS/MS	0,01	19
Metyyliparationi	298-00-0	SPE-LC-MS/MS	0,02	40
Metyylitriklosaani	4640-01-1	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Mevinfossi	7786-34-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
Mirex	2385-85-5	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Napropamidi	15299-99-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Nikosulfuroni	111991-09-4	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Oksadiatsoni	19666-30-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Ometoaatti	1113-02-6	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Pakloputratsoli	76738-62-0	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
Pendimetaaliini	40487-42-1	SPE-LC-MS/MS	0,01	38
Penkonatsoli	66246-88-6	SPE-LC-MS/MS	0,01	28
Pentakloorianisoli	1825-21-4	SPE-GC-MS/MS	0,005	33
Pentaklooribentseeni	608-93-5	SPE-GC-MS/MS	0,005	35
permetriini	52645-53-1	SPE-GC-MS/MS	0,005	31
Permetriini, cis-	61949-76-6	SPE-GC-MS/MS	0,005	31
Permetriini, trans-	61949-77-7	SPE-GC-MS/MS	0,005	31
Pikloraami	1918-02-1	SPE-LC-MS/MS	0,02	36
Pikoksistrobiini	117428-22-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	42
Pinoksadeeni	243973-20-8	SPE-LC-MS/MS	0,01	37
Piperonylibutoksidi	51-03-6	SPE-GC-MS/MS	0,005	43
Pirimikarbi	23103-98-2	SPE-GC-MS/MS	0,005	26
Primsulfuroni-metyyli	86209-51-0	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
Prokloratsi	67747-09-5	SPE-GC-MS/MS	0,2	40
Prometryyni	7287-19-6	SPE-GC-MS/MS	0,005	14
Propaklori	1918-16-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	37
Propakvitsafoppi	111479-05-1	SPE-LC-MS/MS	0,01	27

Aine / Compound	CAS	Menetelmä / Method	LOQ (µg/l)	U (±; %)
Propatsiini	139-40-2	SPE-LC-MS/MS	0,01	28
Propikonatsoli	60207-90-1	SPE-LC-MS/MS	0,01	26
Propoksikarbatsoni	181274-15-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
Prosulfokarbi	52888-80-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	36
Pyraklostrobiini	175013-18-0	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
Pyretriini I	121-21-1	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Pyridaatti	55512-33-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
Pyrimetaniili	53112-28-0	SPE-GC-MS/MS	0,005	29
Pyroksulaami	422556-08-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	32
Rimsulfuroni	122931-48-0	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
Simatsiini	122-34-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	16
Spirodiklofeeni	148477-71-8	SPE-LC-MS/MS	0,01	41
Sulfosulfuroni	141776-32-1	SPE-LC-MS/MS	0,01	37
Sulfoteppi	3689-24-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	36
Syatsofamidi	120116-88-3	SPE-LC-MS/MS	0,01	37
Sybutryyni (Irgaroli)	28159-98-0	SPE-GC-MS/MS	0,002	28
Sykloksidiimi	101205-02-1	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Symoksaniili	57966-95-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	37
Sypermtriini	52315-07-8	SPE-GC-MS/MS	0,005	34
Syprodiini	121552-61-2	SPE-LC-MS/MS	0,005	35
Sypronatsoli	94361-06-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	41
Tau-fluvalinaatti	102851-06-9	SPE-GC-MS/MS	0,05	37
Tebukonatsoli	107534-96-3	SPE-LC-MS/MS	0,01	33
Teflubentsuroni	83121-18-0	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Teknatseeni	117-18-0	SPE-GC-MS/MS	0,005	35
Tepraloksidimmi	149979-41-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	32
Terbasiili	5902-51-2	SPE-LC-MS/MS	0,01	33
Terbutryyni	886-50-0	SPE-GC-MS/MS	0,005	19
Terbutylatsiini	5915-41-3	SPE-LC-MS/MS	0,005	33
Terbutylatsiini-desetyyli	30125-63-4	SPE-LC-MS/MS	0,01	20
Tetradifoni	116-29-0	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Tetrametriini	7696-12-0	SPE-GC-MS/MS	0,005	40
Tiaklopridi	111988-49-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	29
Tiametoksaami	153719-23-4	SPE-LC-MS/MS	0,01	28
Tifensulfuroni-metyyli	79277-27-3	SPE-LC-MS/MS	0,01	23
Tolklofossi-metyyli	57018-04-9	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
Tolyylifluanidi	731-27-1	SPE-LC-MS/MS	0,01	36
Tralkoksidiimi	87820-88-0	SPE-LC-MS/MS	0,01	33
trans-Nonakloori	39765-80-5	SPE-GC-MS/MS	0,005	31
Triadimefoni	43121-43-3	SPE-LC-MS/MS	0,01	37
Triadimenoli	55219-65-3	SPE-LC-MS/MS	0,01	33
Triallaatti	2303-17-5	SPE-LC-MS/MS	0,005	40
Triasulfuroni	82097-50-5	SPE-LC-MS/MS	0,001	26
Trifloksistrobiini	141517-21-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	24
Trifluraliini	1582-09-8	SPE-GC-MS/MS	0,005	33
Triflusulfuroni-metyyli	126535-15-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	32
Triklorfoni	52-68-6	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Triklosaani	3380-34-5	SPE-GC-MS/MS	0,005	35
Trineksapakki-etyyli	95266-40-3	SPE-LC-MS/MS	0,01	40
Tritikonatsoli	131983-72-7	SPE-LC-MS/MS	0,01	36
Tritosulfuroni	142469-14-5	SPE-LC-MS/MS	0,01	39
Vinklotsoliini	50471-44-8	SPE-GC-MS/MS	0,005	37
Zoksamidi (tsoksamidi)	156052-68-5	SPE-LC-MS/MS	0,02	41



## Liite 4: Biomarkkerimenetelmät

### Appendix 4. Biomarkers

**Kari K. Lehtonen ja Anu Lastumäki (SYKE)**

Biomarkkerit ovat eliöistä mitattavia molekyyli-, solu-, ja yksilötason biologisia vaikutuksia, joita voidaan käyttää ympäristön saastumisen varhaisina varoitussignaaleina ennen vaikutusten näkymistä populaatio- ja ekosysteemitasolla. Haitta-aineiden biologisia vaikutuksia ilmentävien menetelmien käyttöä meriseurannoissa ja tilanarvioinneissa on viime vuosikymmeninä kehitetty Euroopan merialueilla (Davies ja Vethaak 2012), mukaan lukien Itämeri (Lehtonen ym. 2006; 2014). Vaikka menetelmiä on testattu paljon niin laboratorioissa kuin kenttäkokeissakin, on niiden käyttöönotto Itämerellä toistaiseksi ollut vähäistä. Suomessa otettiin 2014 seurannassa käyttöön lysosomikalvon stabiilisuus -biomarkkeri (lysosomal membrane stability, LMS), jota on mitattu ahvenien (rannikko) ja silakoiden (avomeri) maksoista.

Seuraavassa kuvataan tässä hankkeessa käytettyjen biomarkkerimäärittelysten menetelmät. Kansallisessa seurannassa käytettävä LMS-menetelmä käsitellään yksityiskohtaisemmin kuin häkätetyistä sinisimpukoista mitatut biomarkkerit. Kattavammat menetelmäkuvaukset löytyvät annetuista kirjallisuusviitteistä.

#### Liite 4.1 Lysosomikalvon stabiilisuus kaloissa

LMS on yksi tärkeimmistä biomarkkereista, joilla pystytään arvioimaan eliön altistumista haitallisille aineille (Moore et al. 2004). Hyvin tiivistettynä kuvaten: LMS mitataan lysosomin (solunsisäinen organeli) värjäytymisen intensiteetin perusteella, jolla saadaan selville lysosomin kalvon stabiilisuus; mitä huonokuntoisempi yksilö, sitä nopeammin kalvo päästää annetun väriaineen lysosomin sisään.

#### Näytteenotto, näytteiden käsittely ja säilytys

##### *Avomeri (silakka)*

Silakoiden troolaus kannattaa ajoittaa yöaikaan. Tällöin parvet liikkuvat pinnassa ja kalat saadaan lyhyemmällä troolinvedolla, jolloin ne ovat parempikuntoisia. Lisäksi vältytään suuren paineenvaihtelun aiheuttamilta vaurioilta ja stressiltä: päivällä kalat ovat pääsääntöisesti paljon syvemmällä ja nopea paineen muutos voi aiheuttaa kaloille vaurioita. Silakat siirretään troolista mahdollisimman pian ilmastettuihin paljuihin, joissa on näytteenottopisteeltä kerättyä vettä. Veden lämpötilan tulee olla sama kuin troolaussyvyudessa. Kaloista valitaan leikattavaksi vain eläviä ja hyväkuntoisia yli 15 cm pitkiä naarasyksilöitä.

##### *Rannikko (ahven)*

Ahvenet tulee pyydystää menetelmällä joka vahingoittaa niitä mahdollisimman vähän, ja jonka avulla kalat saadaan käsiteltäväksi mahdollisimman nopeasti ja helposti. Soveltuvia menetelmiä rannikolla ovat mm. onkiminen ja katiskapyynti. Myös ahvenet tulee kalastuksen jälkeen säilyttää ilmastetuissa vesiastioissa leikkaamiseen

saakka. Kaloista valitaan leikattavaksi vain eläviä ja hyväkuntoisia 18–23 cm pitkiä naarasyksilöitä.

### **Kudosten preparoiminen**

Kaikki näytekalat on leikattava 12 tunnin sisällä kalastuksesta. Ennen leikkaamista kala tainnutetaan napauttamalla voimakkaasti niskaan. Välittömästi tämän jälkeen kalan vatsa avataan ja sukupuoli tarkistetaan sukurauhasista (gonadeista). Vain naarasyksilöt valitaan näytekaloina. Kalasta irrotetaan maksa varovaisesti sappirakkoa rikkomatta. Maksan keskiosasta leikataan lasilevyn päällä 5 mm x 5 mm x 5 mm palanen, joka asetetaan valmiiksi merkittyyn kryoputkeen ja jäädytetään välittömästi upottamalla putki nestemäiseen tyypeen. Tämän jälkeen näyte voidaan säilöä superpakastimessa (-80°C). Näytteitä tarvitaan vähintään 20 naarasyksilöstä jokaiselta näytteenottopisteeltä.

Maksanäytteiden lisäksi kaloista tarvitaan seuraavat taustaparametrit:

- pituus
- paino
- gonadien paino
- suolistettu paino
- otoliitti ja/tai operculum tarkkaa iänmäärittystä varten (silakoista voidaan käyttää myös Luken määrittämää ikä-pituus -avainta)

Biomarkkerinäytteenoton jälkeen kalasta otetaan tarvittavat muut näytteet sekä taustaparametrit. Tässä vaiheessa otetaan näytteet myös haitallisten aineiden pitoisuusmäärittäystä (metallit, orgaaniset yhdisteet) varten. Lihasnäytteeksi kalasta irrotetaan selkäfileet molemmilta puolilta. Fileistä poistetaan nahka ja näytteet säilötään pakastimessa -20°C:ssa (esim. lasisessa nestetuikepulloissa). Biomarkkerinäytteenotosta ylijäänyt maksan palanen voidaan säilöä esim. Eppendorf-putkeen (-20°C). Tarvittaessa otetaan pitoisuusmäärittäystä varten kokonaan erilliset yksilöt. Huom! Pitoisuusmäärittäystä varten kalojen ei tarvitse olla eläviä, joten nämä näytteet otetaan aina viimeisenä.

### **Histologisten leikkeiden valmistus**

LMS-analyysiin käytetään kalan maksasta leikattua näytettä. Näytteistä leikataan jääleikemikrotomilla 10 µm:n paksuisia histologisia leikkeitä, jotka asetetaan objektilaseille. Neljääntoista mikroskoopin objektilasiin on etukäteen merkitty näytteen nimi ja tuleva värjäyksen esikäsittelyaika (50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 2, ja 0 minuuttia). Kun kaikki leikkeet ovat valmiita, kaadetaan jokaiseen käytettävään Hellen-dahl-värjäysmaljaan 25 ml sitraattipuskuria (0,1 M sitraattipuskuri + 0.46% NaCl, pH 4.5), joka on lämmitetty vesihauteessa 37°C:een. Ensimmäinen valmis objektilasi laitetaan natriumsitraattipuskuriin ja sekuntikello käynnistetään laskemaan aikaa 50 minuutista alaspäin. Seuraavat valmiit objektilasit asetetaan värjäysmaljaan 5 minuutin välein 10 minuuttiin asti, jonka jälkeen frekvenssi vaihdetaan kahteen minuuttiin, järjestyksessä 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, ja 2 minuuttia. Kun 50 minuuttia on

kulunut, värjäysmalja tyhjenetään lavaariin. Viimeinen (0-minuuttia) objektilasi asetetaan puskuriliuokseen. Tämän jälkeen yhdistetään inkubaatioliuoksen osat (osa 1: 3,5 g Polypep + 50 ml 0,1 M sitraattipuskuria, jossa 0,46% NaCl, pH 4.5; osa 2: 20 mg naphthol-AS-BI N-Acetyl-β-D-glucosaminidia + 2,5 ml 2-metoksietanolia), ja inkubaatioliuos lisätään värjäysmaljaan. Värjäysmalja laitetaan uudelleen vesihautteeseen 20 minuutiksi. Inkubaation jälkeen objektilaseja huuhdellaan 37°C:lla fysiologisella suolaliuoksella 3 minuuttia, jonka jälkeen lisätään Fast Violet B –väriuos (0,05 g Fast Violet reagenssi + 50 ml 0.1M fosfaattipuskuri). Näytteiden annetaan värjäytyä 10 minuuttia, jonka jälkeen objektilaseja huuhdellaan huoneenlämpöisellä hanavedellä yhteensä 10 minuutin ajan. Lopuksi lasille lisätään vetokaapissa 4°C:een viilennetty formolifiksatiivi (kiinnitys). Kiinnityksen jälkeen lasit huuhdellaan vielä kertaalleen, annetaan kuivua ja lisätään peitinlasit.

Maksasolujen lysosomikalvoja destabilisoidaan lämpö- ja happokäsittelyllä eri aikoja. Mitä huonokuntoisempi yksilö on, sitä nopeammin kalvo alkaa menettää pidätyskykyään. Inkubaatioliuoksen sisältämä naphthol AS-BI -fosfaatti läpäisee lysosomin kalvon vain kalvon ollessa destabilisoitunut. Tätä seuraa lysosomin sisäinen hydrolyysi happaman fosfataasin katalysoimana. Lysosomin ulkopuolella tämä ei aiheuta solussa muutoksia. Fast Violet B ja Naphthol AS-BI N-asetyyli-β-glucosaminidi käyvät läpi elektrofiilisen aromaattisen substituution (electrophilic aromatic substitution), joka johtaa tummanvioleettiin väriin.

### Histologisten leikkeiden valokuvaus ja tulkinta

Valmiit värjätyt kudokset analysoidaan käänteismikroskoopilla 40 x suurennoksella. Leikkeestä etsitään kohta, jossa maksasolujen lysosomit ovat hyvin näkyvissä ja leike valokuvataan mikroskooppiin kiinnitetyllä kameralla. Jokaisesta altistusajasta otetaan kuva (14 kpl), jonka jälkeen arvioidaan missä ajassa lysosomien värjäytyminen on tapahtunut. Analyysin tulos on siis minuuttimäärä, jonka lysosomit ovat kestäneet lämpö- ja happokäsittelyä ennen kuin lysosomikalvo on destabilisoitunut ja alkanut päästämään väriainetta sisäänsä.

## Liite 4.2 Biomarkkerimittaukset sinisimpukoissa

### Näytteiden käsittely biomarkkerimittauksia varten

#### *Kuntoindeksi*

Simpukoista voidaan mitata pehmytkudoksen kuivapaino sekä kuoren maksimipituus, joiden suhteesta saadaan laskettua morfometrinen kuntoindeksi (condition index, CI). Se heijastaa erityisesti saatavilla olevan ravinnon määrää ympäristössä, mutta ilmaisee myös mahdollisia häiriöitä energiatasapainossa. Tässä tutkimuksessa kuntoindeksin laskemiseen käytettiin kaavaa  $DW / L^2 \times 100$ , jossa DW = pehmytsien kuivapaino (mg) ja L = kuoren pituus (mm).

*Biomarkkerit*

Yksittäisten simpukoiden ruuansulatusrauhanen leikattiin irti, punnittiin, homogenisoitiin 100 mM kaliumfosfaattipuskurissa (pH 7.4) ja sentrifugoitiin 10,000  $\times$ g 20 minuuttia 4°C:ssa. Lipidiperoksidaasimittauksiin (LPO) tarkoitetut osanäytteet otettiin kuitenkin talteen ennen sentrifugointia ja niihin lisättiin 4% butyylihydroksitolueenia (BHT) estämään peroksidaatiota. Supernatantit säilytettiin -80°C:ssa analysointiin asti.

Kaikki entsyymiaktiivisuudet mitattiin 96-paikkaisilla kuoppalevyillä (Greiner) käyttäen Infinite 200 (TECAN) kuoppalevylukijaa varustettuna Magellan-ohjelmistolla (TECAN). Entsyymien reaktionopeudet määritettiin suoran parhaan lineaarisuuden alueelta. Aktiivisuus suhteutettiin näytteen proteiinikonsentraatioon, joka mitattiin myös kuoppalevyllä käyttäen Bradfordin (1976) menetelmää BSA-standardilla.

**Menetelmien taustaa ja lyhyt kuvaus***Antioksidanttientsyymit ja oksidatiivinen stressi*

Happimolekyylin pelkistyessä muodostuu erittäin reaktiivisia hapen radikaaleja (engl. reactive oxygen species, ROS). Vapaita happiradikaaleja syntyy jatkuvasti solun normaalissa aineenvaihdunnassa, mutta niiden muodostuminen lisääntyy vierasainemetabolian myötä eliön altistuessa haitallisille aineille (Livingstone 1990, 2001). Solussa happiradikaalit aiheuttavat vaurioita DNA:ssa, proteiineissa sekä lipideissä. Näitä tuhoisia vaikutuksia vastaan solun puolustusjärjestelmään kuuluvat lukuisat antioksidantit. Epätasapaino antioksidanttien toiminnan sekä hapen radikaalien määrän välillä voi johtaa oksidatiiviseen stressiin, jolloin antioksidantit eivät kykene eliminoimaan tarpeeksi hapen radikaaleja. Tällöin solussa tapahtuu vaurioita, joita tässä tutkimuksessa tarkasteltiin mittaamalla lipidiperoksidaation määrää, lysosomikalvojen toimintaa sekä DNA-vaurioita. Kyseisiä vaurioita voi myös muodostua suoraan haitallisten aineiden vaikuttaessa solun toimintaan, esimerkiksi rasvaliukoisten molekyylien päästessä solukalvojen läpi tai solun varastoidessa haitallisia aineita itseensä.

*Antioksidanttipuolustus: katalaasientsyymien (CAT) aktiivisuus*

CAT-entsyymiaktiivisuus mitattiin entsyymien välittämänä vetyperoksidin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) hajoamisnopeutena ja analysoitiin 240 nm:n aaltopituudella (Claiborne 1985). Reaktioseos sisälsi 4.3  $\mu$ M vetyperoksidia kaliumfosfaattipuskurissa (100 mM, pH 7.0). CAT-aktiivisuus ilmaistaan yksiköllä  $\mu$ mol min<sup>-1</sup> mg proteiinia<sup>-1</sup>.

*Antioksidanttipuolustus: glutationireduktaasientsyymien (GR) aktiivisuus*

GR-entsyymiaktiivisuus mitattiin NADPH:n kulutuksena hapettuneen glutationin (GSSG) pelkistyreaktiossa (Carlberg ja Mannervik 1975). Reaktioseoksen koostumus oli 2 mM EDTA, 0.5 mM GSSG, ja 0.1 mM NADPH kaliumfosfaattipuskurissa (100 mM, pH 7.5).

*Oksidatiivinen stressi: lipidiperoksidaatio (LPO)*

LPO-tasot mitattiin tiobarbituurihapporeaktiivisten yhdisteiden (TBARS) muodostumisena (Ohkawa ym. 1979). Reaktioseoksen koostumus oli 0.24 M triklooriase-taattihappoa, 60 mM Tris-HCl -puskuria jossa 0.1 mM DTPA, ja 16 mM 2-tiobarbituurihappoa. Näytteen TBARS-pitoisuus määritettiin 535 nm:n aallopituudella ja suhteutettiin märkäpainoon (mg)

*Vierasaineineenvaihdunnan toinen vaihe (konjugaatio)/antioksidanttipuolustus: glutationi-S-transferaasin (GST) aktiivisuus*

GST-entyymiaktiivisuus mitattiin konjugoidun substraatin (klorodinitrobenseeni [CNDB]-glutationi [GSH]) muodostumisnopeutta 340 nm:n aallopituudella (Habig ym. 1974). CNDB:n ja GSH:n pitoisuudet olivat 1 mM ja kaliumfosfaattipuskuria (100 mM, pH 7.0) käytettiin reaktioliuoksena. GST-aktiivisuus ilmaistaan yksiköllä nmol min<sup>-1</sup> mg proteiinia<sup>-1</sup>.

*Hermomyrkyllisyys: asetyylikoliiniesteraasientsyymien (AChE) aktiivisuus*

Asetyylikoliini on tärkeä hermovälittäjäaine, joka toimii sekä keskus- että ääreis-hermoston synapseissa. AChE hajottaa postsynaptisessa kalvossa asetyylikoliinin, jolloin hermosolujen välinen signalointi säilyy normaalina (Bocquené ja Galgani 1998). Erityisesti organofosfaatti- ja karbamaattipestisidit inhiboivat asetyylikoliiniesteraasin aktiivisuutta spesifisesti, mutta myös monien muiden aineiden on todettu vaikuttavan siihen.

AChE-entsyymiaktiivisuus mitattiin tässä muista biomarkkereista poiketen kiduskudoksesta, jossa sen aktiivisuustaso on simpukoilla huomattavasti korkeampi kuin ruuansulatusrauhassessa (Bocquené ja Galgani 1998; Leiniö ja Lehtonen 2005). AChE-aktiivisuus mitattiin asetyylitiokoliinin hydrolysoitumisena ja entsyymiaktiivisuus ilmaistaan yksiköllä nmol ACTC min<sup>-1</sup> mg proteiinia<sup>-1</sup>, jossa yhden optisen tiheysyksikön muutos (1 ΔO.D.) vastaa 75 nmol ACTC:n hydrolysaatiota.

**Viitteet**

- Bocquené, G., Galgani, F., 1998. Biological effects of contaminants: cholinesterase inhibition by organophosphate and carbamate compounds. *ICES Tech. Mar. Sci.* 22, 12.
- Bradford, M., 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.* 72, 248–254
- Carlberg, I., Mannervik, B., 1975. Purification and characterization of flavoenzyme glutathione reductase from rat liver. *J. Biol. Chem.* 250, 5475–5480.
- Claiborne, A., 1985. Catalase activity. In: Greenwald, R.A. (Ed.), *Handbook of Methods for Oxygen Radical Research*. CRC Press, Boca Raton, pp. 283–284.
- Davies, I.M., Vethaak, A.D., 2012. Integrated marine environmental monitoring of chemicals and their effects. *ICES Cooperative Research Report* 315:1-277
- Habig, W.H., Pabst, M.J., Jakoby, W.B., 1974. Glutathione S-transferases — first enzymatic step in mercapturic acid formation. *J. Biol. Chem.* 249, 7130–7139.
- Lehtonen, K. K., Schiedek, D. Köhler, A., Lang, T., Vuorinen, P.J., Förlin, L., Baršienė, J., Pempkowiak, J., Gercken, J., 2006. The BEEP project in the Baltic Sea: overview of results and outline for a regional biological effects monitoring strategy. *Marine Pollution Bulletin* 53: 523-537
- Lehtonen, K.K., Sundelin, B., Lang, T., Strand, J., 2014. Development of tools for integrated monitoring of hazardous substances and ecosystem health assessment in the Baltic Sea. *Ambio* 43: 69-8
- Leiniö, S., Lehtonen, K.K., 2005. Seasonal variability in biomarkers in the bivalves *Mytilus edulis* and *Macoma balthica* from the northern Baltic Sea. *Comp. Biochem. Physiol. C* 140, 408–421.
- Livingstone, D.R., 2001. Contaminant-stimulated reactive oxygen species production and oxidative damage in aquatic organisms. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 656–666.
- Livingstone, D.R., Martinez, P.G., Michel, X., Narbonne, J.F., Ohara, S., Ribera, D., Winston, G.W., 1990. Oxyradical production as a pollution mediated mechanism of toxicity in the common mussel, *Mytilus edulis*-L, and other mollusks. *Funct. Ecol.* 4, 415–424.
- Moore, M.N., Lowe, D., Köhler, A., 2004. Biological effects of contaminants: measurement of lysosomal membrane stability. *Proceedings of the ICES Techniques in Marine Environmental Sciences*, 36. The International Council for the Explorations of the Sea, Copenhagen, p. 31.
- Ohkawa, H., Ohishi, N., Yagi, K., 1979. Assay for lipid peroxides in animal tissues by thiobarbituric acid reaction. *Anal. Biochem.* 95, 351–358.

## Liite 5: Passiivikeräimet organotina- ja PAH-yhdisteiden seurannassa

### Appendix 5. Monitoring of organotins and PAHs with passivesamplers

#### Liite 5.1 Organotinayhdisteiden jakaantumiskertoimen määrittäminen silikonikeräimelle

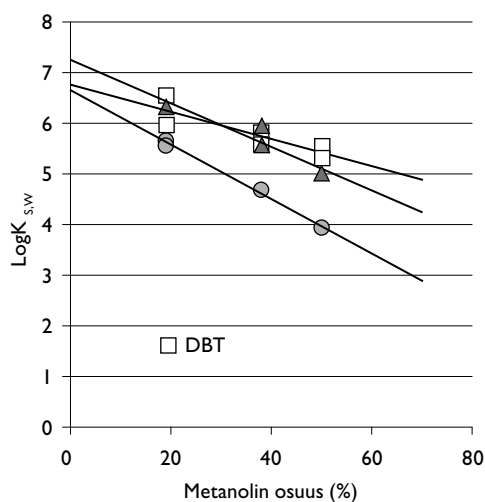
**Heidi Ahkola**

Passiivikeräimien avulla voidaan konsentroida kertavesinäytteissä alle määrittämissä rajoissa olevia pitoisuuksia mitattavalle tasolle. Silikonikeräin on ns. tasapainokeräin, jonka avulla voidaan määrittää tutkittavan yhdisteen aikakeskiarvoinen pitoisuus altistusajalta (ng/L) mikäli jakaantumiskerroin ( $K_{s,w}$ ) keräimen ja veden välillä tunnetaan. Organotinayhdisteiden ja silikonikeräimen jakaantumiskerrointa ei ole esitetty kirjallisuudessa, joten se määritettiin laboratoriotutkimuksella.

Koe toteutettiin 1L lasipulloissa, joissa ultrapuhtaaseen veteen oli lisätty 0 %, 19 %, 28 % ja 50 % metanolia kokonaistilavuuden ollessa 800 mL (Yates et al. 2007, Booij et al. 2017). Metanoli lisää yhdisteiden liukoisuutta ja laskee keräin-vesi jakaantumiskerrointa  $K_{s,w}$ . Kunkin pulloon lisättiin organotinastandardia niin, että kunkin yhdisteen pitoisuus oli 200 ng/L. Silikonikeräin lisättiin jokaiseen pulloon ja pulloja ravisteltiin pimeässä lämpötilasäädelyssä koehuoneessa (18 °C) kuuden päivän ajan. Jokaista metanoliosuutta kohti oli kaksi rinnakkaista näytettä. Altistuksen lopussa organotinayhdisteiden pitoisuus silikonissa ja ympäröivässä vedessä on saavuttanut tasapainon. Organotinayhdisteiden pitoisuus määritettiin keräimestä ja vesinäytteestä uuttamalla yhdisteet ensin orgaaniseen liuottimeen, etyloimalla natriumtetraetyyli-boraatilla ja mittaamalla GC-MS/MS-laitteistolla. Jakaantumiskerroin määritettiin silikonikeräimestä ja vesinäytteestä mitattujen pitoisuuksien suhteena (yhtälö 1), joiden logaritmita piirrettiin suora metanolipitoisuuden funktiona. Suoran leikkauspisteestä määritettiin jakaantumiskerroin metanoliosuudella 0 %. Tätä verrattiin laboratoriotutkimuksen pitoisuuksien perusteella laskettuun jakaantumiskertoimeen ja tulokset on esitetty taulukossa 5.1.

**Kuva 5.1.** TBT:n, TPhT:n ja DBT:n jakaantumiskerroin  $\text{Log}K_{s,w}$  metanoliosuuden funktiona

**Picture 5.1.** Partition coefficient  $\text{Log}K_{s,w}$  as a function of methanol volume percentage for TBT, TPhT and DBT.



### Taulukko 5.1. Keräin-vesi jakaantumiskertoimen $\log K_{s,w}$ määrittäminen kahdella menetelmällä

Table 5.1. Determination of sampler-water partition coefficient  $\log K_{s,w}$  with two methods

Yhdiste	Extrapoloitu $\log K_{s,w}$ (Fig.1)	Kokeellinen $\log K_{s,w}$ (0 % metanolia)
TBT	7.28	6.92
TPhT	6.68	6.12
DBT	6.78	6.62

Jakaantumiskertoimet ovat suhteellisen korkeita, mikä voi johtua organotinayhdisteiden adsorboitumisesta lasiastian seiniin, mikä pienentää vedessä liuenneena olevaa kemikaaliosiota. Tätä yhdisteosiota ei ole huomioitu laskuissa, sillä ne eivät ole liuenneessa muodossa eivätkä keräänty keräimeen. Niitä ei myöskään havaita vesinäytteissä. Keräimien avulla voidaan selvittää vain liennut organotinaosio, mikä on vesinäytteen avulla määritettyä kokonaispitoisuutta pienempi ja eliöille haitallisempi.

### Liite 5.2 Silikonikeräimet PAH- ja organotinaseurannassa

Silikonikeräimet kunnostettiin laboratoriossa ennen vesistöön laittoa. Silikonilevy (SSP-M823-010, Shielding Solutions Limited, UK), jonka paksuus oli 254  $\mu\text{m}$ , leikattiin 5,5 cm x 9 cm kokoiseksi paloiksi ja ravisteltiin yön yli kussakin liuottimessa (n-heksaani, asetoni ja metanoli). Levyt huuhdeltiin UHQ-vedellä ja kuivattiin lämpökaapissa (105 °C) kahden tunnin ajan ja säilytettiin yksittäin lasipurkeissa. Silikonikeräimet kiinnitettiin nippusiteillä simpukkahäkkeihin kahdeksan viikon altistuksen ajaksi (kuva 5.2).

Silikonipassiivikeräimien avulla määritetty organotinapitoisuus kahdeksan viikon altistusaikana vedessä vaihteli pitoisuuksien ollessa TBT: 0,3–2,8 pg/L ( $\ll$  AA-EQS 200 pg/L), TPhT: 0,3–1,4 pg/L ja DBT: 0,5–1,7 pg/L.



Kuva 5.2. Silikonikeräimet simpukkahäkissä ennen altistusta. Copyright: Emmi Vähä

Picture 5.2. Silicone samplers in mussel cage before incubation.

#### Viitteet:

Booij, K., Smedes, F., Allan, I. (2017) Guidelines for determining polymer-water and polymer-polymer partition coefficients of organic compounds, ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, 61:1-32.

Yates, K., Davies, I., Webster, L., Pollard, P., Lawton, L., Moffat, C. (2007) Passive sampling: partition coefficients for a silicone rubber reference phase, J. Environ. Monit., 9(10):1116–1121.



## Liite 6: Passiivikeräimet (Chemcatcher) torjunta-aineseurannassa

### Appendix 6. Monitoring of pesticides with passive samplers

#### Liite 6.1 Chemcatcher keräimien kalibrointi torjunta-aineille

**Heidi Ahkola**

Torjunta-aineiden kerääntymisnopeus passiivikeräimeen määritettiin laboratorion keulla, jolloin Savijoessa altistettujen keräimien ng/keräin –määrä voidaan muuntaa ng/L pitoisuudeksi mitä edelleen voidaan verrata torjunta-aineiden ympäristölaatuunormeihin.

Kasvinsuojeluaineiden kerääntymisnopeudet määritettiin laboratoriossa allaskokeella, jossa ultrapuhaaseen UHQ-veteen lisättiin tietty pitoisuus tutkittavia yhdisteitä (Ahkola ym. 2015). Kymmenen passiivikeräintä laitettiin altaaseen ja kaksi rinnakkaista keräintä otettiin pois 3, 6, 9, 12 ja 14 vuorokauden kuluttua. Altaan vesi korvattiin uudella kolmen päivän välein, jotta tutkittavien yhdisteiden pitoisuus keräimiä ympäröivässä vedessä pysyy kokeen aikana tasaisena. Kasvinsuojeluaineiden pitoisuutta seurattiin ottamalla kerta- ja väli- näytteitä aina poisheitettävästä (käytetystä) koevedestä sekä juuri valmistetusta vedestä. Keräimiin kerääntyneen kasvinsuojeluainemäärän ja vesinäytteistä mitattujen pitoisuuksien perusteella laskettiin yhdisteen kerääntymisnopeus keräimeen.

Kalibrointi toteutettiin menestyksekkäästi 67 kasvinsuojeluaineelle syksyllä 2016 (taulukko 6.1). Näiden aineiden pitoisuusmääritykset voitiin tehdä samassa analyysissä passiivikeräimistä (kaikki torjunta-aineet samasta keräimestä) ja vesinäytteistä. Glyfosaatti poikkeaa kemiallisilta ominaisuuksiltaan muista torjunta-aineista, mikä vuoksi sitä ei voi määrittää samasta näytteestä muiden kasvinsuojeluaineiden kanssa. Glyfosaatin tutkimiseen käytettiin erilaista passiivikeräintä (Chemcatcher SDB-XC faasi).

**Taulukko 6.1.** Torjunta-aineiden kerääntymisnopeudet Chemcatcher-keräimeen sekä 14 vrk altistetun keräimen määritysrajaa vastaavat pitoisuudet vedessä (LOQ\_sampler\_w14). Pitoisuus on laskettu jakamalla laboratorion antama keräimen määritysraja (ng/keräin) kerääntymisnopeudella (l/vrk) ja altistusajalla (vrk). Keräimen määritysraja puolestaan on laskettu laitteen herkkyydestä eikä siinä ole huomioitu keräimen pidätyskykyä eikä keräimen uuton tehokkuutta.

**Table 6.1.** Sampling rates of pesticides to Chemcatcher passive sampler and the concentration in water corresponding to the sampler quantification limit in 14 day sampler deployment (LOQ\_sampler\_w14). The concentration is obtained by dividing the quantification limit of sampler (ng/sampler) by sampling rate (l/day) and deployment time (days). The quantification limit of samplers determined on the basis of sensitivity of the analysis device.

Torjunta-aine / Pesticide	Kerääntymisnopeus (l/vrk) / Sampling rate (l/d)		LOQ_sampler_w14 (ng/l)	
2,4-D	0,691	±	0,035	0,26
2,4-dikloorifenoli • * ◇ °	0,772	±	0,032	0,046
2.4.5-T •	0,024	±	0,003	7,6
2.4'-DDE (EU) °	0,418	±	0,012	0,43
4.4'-DDD (EU, summa DDT) °	0,627	±	0,027	0,057
4.4'-DDE (EU, summa DDT) °	0,635	±	0,027	0,056
4.4'-DDT (EU) °	0,719	±	0,022	0,05
4-kloori-2-metyylifenoli • * ◇ °	0,44	±	0,02	0,41
Aklonifeeni (EU) •	1,103	±	0,052	0,16
Alakloori (EU) °	0,461	±	0,006	0,39
Amidosulfuroni *	0,532	±	0,019	0,34
Asetamipridi (WL)	0,275	±	0,019	0,65
Atratsiini (EU)	0,152	±	0,018	0,59
Atsoksisstrobiini • * ◇ °	0,43	±	0,021	0,21
BAM (2,6-diklooribentsamidi)	0,082	±	0,009	2,2
Bentatsoni • * ◇ °	0,044	±	0,004	4
Bifenoksi (EU)	1,611	±	0,201	0,22
Boskalidi • *	0,431	±	0,022	0,41
Bromoksinili • *	0,93	±	0,072	0,19
DEET (N,N-dietyyli-m-toluamidi) • * ◇ °	0,721	±	0,012	0,25
Diklorproppi + -P • * ◇ °	0,13	±	0,011	1,4
Diklorvossi	0,172	±	0,028	0,052
Dikofoli (EU)	2,51	±	0,286	0,14
Dimetoatti (RB) • *	0,317	±	0,023	0,56
Dinoterbi	1,1	±	0,11	0,16
Diuroni (EU)	0,675	±	0,02	0,26
Endriini (EU, summa *driinit)	0,941	±	0,023	0,095
Epoksikonatsoli •	0,592	±	0,025	0,3
Etofumesaatti • *	0,897	±	0,04	0,2
Fenheksamidi • *	0,754	±	0,026	0,24
Florasulami • *	0,363	±	0,015	0,49
Imidaklopridi (WL) •	0,095	±	0,007	9,4
Isoproturon (EU)	0,809	±	0,021	0,22
Kloroksiuroni	1,222	±	0,068	0,15
Klorprofaami	0,315	±	0,037	0,57
Klotianidiini (WL) • * ◇	0,118	±	0,011	1,5

Torjunta-aine / Pesticide	Kerääntymisnopeus (l/vrk) / Sampling rate (l/d)		LOQ_sampler_w14 (ng/l)	
Linuroni	0,7	±	0,013	0,26
MCPA (RB) • * ◇ °	0,031	±	0,003	5,8
MCPB	0,136	±	0,012	6,6
Mekoproppi + -P • * ◇ °	0,064	±	0,005	2,8
Metabentstiatroni	0,671	±	0,025	0,27
Metalaksyyli •	0,835	±	0,019	0,21
Metatsakloori •	0,728	±	0,013	0,25
Metiokarbi	1,486	±	0,096	0,12
Metoksiuroni	0,62	±	0,02	0,29
Metolakloori (-s)	1,076	±	0,088	0,17
Napropamidi •	0,729	±	0,024	0,24
Oksadiatsoni (WL)	1,662	±	0,088	0,11
Permetriini, cis-	0,588	±	0,024	0,3
Permetriini, trans-	0,614	±	0,036	0,29
Pikoksistropiini	0,396	±	0,013	0,45
Prometryyni	0,033	±	0,004	5,5
Propatsiini	0,169	±	0,022	1,1
Propikonatsoli • * ◇ °	0,492	±	0,061	0,36
Simatsiini (EU)	0,147	±	0,016	1,2
Syanatsiini	0,354	±	0,03	0,25
Sybutryyni (Irgaroli) (EU)	0,048	±	0,006	1,5
Sypermetriini (EU)	0,432	±	0,032	0,41
Syprokonatsoli • ◇	0,242	±	0,024	0,74
Tebukonatsoli • * ◇ °	0,373	±	0,038	0,24
Terbutryyni (EU) •	0,03	±	0,003	6
Terbutylatsiini	0,106	±	0,01	0,85
Tiaklopridi (WL) • *	0,533	±	0,028	0,33
Tiametoksaami •	0,183	±	0,009	0,98
Tralkoksidiimi	0,286	±	0,021	0,63
Triasulfuroni •	0,232	±	0,039	0,77
Tritosulfuroni • * ◇ °	0,429	±	0,021	0,42

EU = VPD:n prioriteettiaine; WFD priority substance

WL = Tarkkailulistan yhdiste; Watch list substance

RB = Kansallisesti seurattavaksi valittu vesiympäristölle haitallinen aine; River basin specific substance

• Yhdistettä havaittiin Brännikkälässä altistetuista keräimissä (ajalla 10.5.–13.9.2016); Detected in passive samplers deployed in Savijoki downstream site in 2016

\* Yhdistettä havaittiin Brännikkälästä otetuissa vesinäytteissä (ajalla 10.5.–13.9.2016); Detected in water samples in Savijoki downstream site in 2016

◇ Yhdistettä havaittiin Mittapadolla altistetuista keräimissä (ajalla 10.5.–13.9.2016); Detected in passive samplers deployed in Savijoki upstream site in 2016

° Yhdistettä havaittiin Mittapadolta otetuissa vesinäytteissä (ajalla 10.5.–13.9.2016); Detected in water samples in Savijoki upstream site in 2016

## Liite 6.2 Chemcatcher –keräimet ja tutkitut kasvinsuojeluaineet

Heidi Ahkola, Anri Aallonen

Keräimien vastaanottavana faasina oli Empore SDB-RPS (sulfonoitu styreeni-divinyylibentseeni käänteisfaasi, 47 mm, 3M Agilent Technologies, Finland Oy), joka käsiteltiin laboratorioissa metanolilla ja ultrapuhtaalla vedellä. Levy asetettiin passiivikeräimen polykarbonaattirunkoon ja keräin suljettiin kuljetuskannella, jotta faasi ei pääsisi kuivumaan säilytyksen ja näytepaikalle kuljetuksen aikana. Valmis keräin suljettiin minigrip-pussiin. Keräimiä säilytettiin jääkaapissa (+4 °C) ennen ja jälkeen altistuksen. Kahden viikon altistuksen jälkeen keräimet toimitettiin analysoivaan laboratorioon, jossa tutkittavat torjunta-aineet uutettiin vastaanottavasta faasista metanoli-, aseton- ja dikloorimetaani -käsittelyillä ja mitattiin neste- tai kaasukromatografisesti UPLC/MS/MS and GC/MS -laitteistoilla.

**Taulukko 6.2** Vesinäytteiden ja Chemcatcher-passiivikeräimien avulla tutkitut kasvinsuojeluaineet. U vesi = vesinäytteiden mittausepävarmuus; LOQ vesi = määrittäysraja vesinäytteissä; LOQ1 keräin = määrittäysraja keräimissä; LOQ2 keräin = keräimen määrittäysraja vastaava pitoisuus vedessä.

**Table 6.2** Pesticides studied in water samples and in Chemcatcher passive samplers. U vesi = the uncertainty of the method in water samples; LOQ vesi = limit of quantification in water; LOQ1 keräin = limit of quantification in passive sampler; Kalibrointi = Calibration (see table 6.1); LOQ2 keräin = concentration in water corresponding to the quantification limit of passive sampler.

Torjunta-aine / Pesticide	U vesi (%)	LOQ vesi (ng/l)	LOQ1 keräin (ng/keräin)	Kalibrointi (kts. Liite 6.1)	LOQ2 keräin (ng/l)	Muuta / notes
2,4,5-T		10	2,5	x	0,26	
2,4'-DDD		1	0,5			
2,4'-DDE		1	0,5	x	0,05	
2,4'-DDT		1	0,5			
2,4-D		10	2,5	x	7,6	
2,4-dikloorifenoli		5	2,5	x	0,43	
2,4-DP		10	2,5			
4,4'-DDD		1	0,5	x	0,06	
4,4'-DDE		1	0,5	x	0,06	
4,4'-DDM		5	2,5			
4,4'-DDMU		5	2,5			
4,4'-DDT		1	0,5	x	0,05	
4-kloori-2-metyylifenoli		5	2,5	x	0,41	
4-kloori-3-metyylifenoli		5	2,5			
a-endosulfaani		3	1,3			
a-HCH		5	2,5			
Aklonifeeni		10	2,5	x	0,16	
Akrinatriini		5				1.3.2017 >
Alakloori		10	2,5	x	0,39	
Aldriini		3	1,3			
Alletriini (-D)		100	50			
Amidosulfuroni		10	2,5	x	0,34	

Torjunta-aine / Pesticide	U vesi (%)	LOQ vesi (ng/l)	LOQ1 keräin (ng/keräin)	Kalibrointi (kts. Liite 6.1)	LOQ2 keräin (ng/l)	Muuta / notes
Aminopyralidi		50	12,5			
AMPA		100	Ei määritetty tällä keräintyyppillä /Not analysed with this type of passive sampler			
Antrakiniini		10				1.3.2017 >
Asetamipridi		10	2,5	x	0,65	
Atratsiini		5	1,3	x	0,59	
Atsoksisstrobiini		5	1,3	x	0,21	
BAM (2,6-diklooribentsamidi)		10	2,5	x	2,17	
b-endosulfaani		3	1,3			
Bentatsoni		10	2,5	x	4,05	
beta-Syflutriini		5	2,5			
b-HCH		5	2,5			
Bifenatsaatti		10	5			
Bifenoksi		10	5	x	0,22	
Bifentriini		5				1.3.2017 >
Bitertanoli		100	25			
Boskalidi		10	2,5	x	0,41	
Bromasiili		10	2,5			
Bromoksiniili		10	2,5	x	0,19	
Bronopoli		200-500	250			
Buprofetsiini		10	2,5			
cis-Klordaani		5	2,5			
Dalaponi		100	25			
DCOIT (4,5-dikloori-2-n- oktyyli-4-isotiatsoliini-3-oni)		5	1,3			
DEA (atratsiini, -desetyyli)		10	2,5			
DEDIA (atratsiini, -desetyyli- desisopropyli)		10	2,5			
DEET (N,N-dietyyli-m-toluamidi)		5	2,5	x	0,25	
delta-HCH		5	2,5			
Deltametriini		5	5			
DIA (atratsiini,- desisopropyli)		10	2,5			
Dieldriini		3	1,3			
Difenokonatsoli		10	2,5			
Diflubentsuroni		10	2,5			
Diflufenikaani		10	2,5			
Dikamba		20	5			
Diklobeniili		5	2,5			
Diklofluaniidi		10	2,5			
Diklorproppi + Diklorproppi-P		10	2,5	x	1,37	
Diklorvossi		1	0,1	x	0,05	
Dikofoli		1	5	x	0,14	
Dimetosaatti		10	2,5	x	0,56	
Dimetomorfi		10	2,5			
Dinoseb		10	2,5			
Dinoterbi		10	2,5	x	0,16	
Diuron		10	2,5	x	0,26	
ekso-Heptakloriepoksiidi		5	2,5			

Torjunta-aine / Pesticide	U vesi (%)	LOQ vesi (ng/l)	LOQ1 keräin (ng/keräin)	Kalibrointi (kts. Liite 6.1)	LOQ2 keräin (ng/l)	Muuta / notes
endo-Heptakloriepokside		5	2,5			
Endosulfaanisulfaatti		5	2,5			
Endriini		3	1,3	x	0,09	
Endriinialdehydi		5				1.3.2017 >
Endriiniketoni		5				1.3.2017 >
Epoksikonatsoli		5	2,5	x	0,3	
Esfenvaleraatti		50	25			
Etofumesaatti		5	2,5	x	0,2	
Etofumesaatti-2-keto		10	5			
Etylaani (etyyli-DDD, Pertaani)		5				1.3.2017 >
Etyyliparationi		20	5			
Famoksadoni		10	2,5			
Fenamidoni		10	2,5			
Fenheksamidi		10	2,5	x	0,24	
Fenitrotioni		20	5			
Fenoksaproppi-p-etyyli		10	2,5			
Fenotriini (cis- ja trans-)		20				1.3.2017 >
Fenvaleraatti		50	25			
Flamproppi-isopropyli		10	2,5			
Flonikamidi		10	2,5			
Florasulami		10	2,5	x	0,49	
Fluatsafoppi-P-butyli		10	2,5			
Fluatsinami		10	2,5			
Fludioksoniili		10	2,5			
Fluroksipyyri		10	2,5			
Flusytrinaatti		5				1.6.2017 >
Flutolaniili		10	2,5			
Furatiokarbi		10	2,5			
gamma-HCH (lindaani)		5	2,5			
Glyfosaatti		100	Ei määritetty tällä keräintyyppillä /Not analysed with this type of passive sampler			
Heksaklooribentseeni		10	2,5			
Heksaklooributadieeni		5	2,5			
Heksatsinoni		10	2,5			
Heksytiatsoksi		10	2,5			
Heptakloori		5	2,5			
Hiilifuraani		5	1,3			
Hymeksatsoli		100	25			
Imidaklopridi		50	12,5	x	9,4	
Iprodioni		10	2,5			
Isodriini		3	1,3			
Isoksabeeni		10	2,5			
Isoproturoni		10	2,5	x	0,22	
Jodosulfuroni-metyyli		10	2,5			
Kaptaani		20	10			
Karfentratsoni-etyyli		10	2,5			
Kinoklamiini		10	2,5			
Kinometionaatti		10	2,5			

Torjunta-aine / Pesticide	U vesi (%)	LOQ vesi (ng/l)	LOQ1 keräin (ng/keräin)	Kalibrointi (kts. Liite 6.1)	LOQ2 keräin (ng/l)	Muuta / notes
Klooribensidi		5				1.3.2017 >
Klopyralidi		50	12,5			
Klordekoni		5	2,5			
Klorfensoni		5	2,5			
Klorfenvinifossi		10	2,5			
Kloridatsoni		10	2,5			
Klormefossi		5	2,5			
Kloroksiuroni		10	2,5	x	0,15	
Kloroneb		5				1.3.2017 >
Kloropropylaatti		5	2,5			
Klorotaloniili		5	2,5			
Klorprofaami		10	2,5	x	0,57	
Klorpyrifossi		10	2,5			
Klorsulfuroni		10	2,5			
Klotianidiini		10	2,5	x	1,5	
Kresoksimmi-metyyli		10	2,5			
Kvinmerakki		10	2,5			
Kvinoksifeeni		10	2,5			
Kvintotseeni		5	2,5			
Kvitsalofoppi-etyyli		10	2,5			
lambda-Syhalotriini		10	5			
Lenasiili		10	2,5			
Linuroni		10	2,5	x	0,26	
Malationi		10	2,5			
Mandipropamidi		10	2,5			
MCPA		10	2,5	x	5,8	
MCPB		50	12,5	x	6,6	
Mekoproppi + Mekoproppi-P		10	2,5	x	2,8	
Mepanipyriimi		5	2,5			
Metabentstiatsoni		10	2,5	x	0,27	
Metalaksyyli		10	2,5	x	0,21	
Metamitroni		10	2,5			
Metamitroni-desamino		10	2,5			
Metatsakloori		10	2,5	x	0,25	
Metiokarbi		5	2,5	x	0,12	
Metkonatsoli		10	2,5			
Metoksikloori, 4,4'-, -olefiini		5				1.3.2017 >
Metoksikloori, -o,p		5				1.3.2017 >
Metoksikloori, -p,p		5	2,5			
Metoksiuroni		10	2,5	x	0,29	
Metolakloori (-s)		5	2,5	x	0,17	
Metributsiini		10	2,5			
Metributsiini-desamino		10	2,5			
Metributsiini-desaminodiketo		10	2,5			
Metributsiini-diketo		50	12,5			
Metsulfuroni-metyyli		10	2,5			
Metyyliatsinfossi		10	2,5			
Metyyliparationi		20	5			

Torjunta-aine / Pesticide	U vesi (%)	LOQ vesi (ng/l)	LOQ1 keräin (ng/keräin)	Kalibrointi (kts. Liite 6.1)	LOQ2 keräin (ng/l)	Muuta / notes
Metyylitriklosaani		5	2,5			
Mevinfossi		10	2,5			
Mirex		5	2,5			
Napropamidi		10	2,5	x	0,24	
Nikosulfuroni		10				30.3.2017 >
Nonakloori, cis-		5				1.3.2017 >
Nonakloori, trans-		5	2,5			
Oksadiatsoni		5	2,5	x	0,11	
Ometoaatti		10				30.3.2017 >
oxy-Kloridaani		5	2,5			
Pakloputratsoli		10	2,5			
Pendimetaaliini		10	2,5			
Penkonatsoli		10	2,5			
Pentakloorianisoli		5	2,5			
Pentaklooribentseeni		5	2,5			
Permetriini, cis-		5	2,5	x	0,3	
Permetriini, trans-		5	2,5	x	0,29	
Pikloraami		20	5			
Pikoksistropiini		10	2,5		0,45	
Pinoksadeeni		10	2,5			
Piperonylibutoksidi		5	2,5			
Pirimikarbi		5	2,5			
Primsulfuroni-metyyli		10	2,5			
Prokloratsi		200	100			
Prometryyni		5	2,5	x	5,49	
Pronamidi (propytsamiili)		5	1,3			
Propakloori		10	2,5			
Propakvitsafoppi		10	2,5			
Propatsiini		10	2,5	x	1,1	
Propikonatsoli		10	2,5	x	0,36	
Propoksikarbatsoni		10				1.3.2017 >
Prosulfokarbi		10	2,5			
Pyraklostrobiini		10	2,5			
Pyretriini I		10	2,5			
Pyridaatti		10	2,5			
Pyrimetaniili		5	2,5			
Pyroksilaami		10	2,5			
Rimsulfuroni		10	2,5			
Simatsiini		10	2,5	x	1,2	
Spirodiklofeeni		10	2,5			
Sulfosulfuroni		10	2,5			
Sulfoteppi		10	2,5			
Syanatsiini		5	1,3	x	0,25	
Syatsofamidi		10	2,5			
Sybutryyni (Irgaroli)		2	1	x	1,5	
Symoksaniili		10	2,5			
Sypermetriini		5	2,5	x	0,41	
Syprodiiniili		5	2,5			



Torjunta-aine / Pesticide	U vesi (%)	LOQ vesi (ng/l)	LOQ1 keräin (ng/keräin)	Kalibrointi (kts. Liite 6.1)	LOQ2 keräin (ng/l)	Muuta / notes
Syprokonatsoli		10	2,5	x	0,74	
Tau-fluvalinaatti		50	25			
Tebukonatsoli		10	1,3	x	0,24	
Teflubentsuroni		10	2,5			
Teflutriini		5				1.3.2017 >
Teknatseeni		5	2,5			
Tepraloksidimmi		10	2,5			
Terbasiili		10	2,5			
Terbutryyni		5	2,5	x	6	
Terbutylatsiini		5	1,3	x	0,85	
Terbutylatsiini, -desetyyli		10	2,5			
Tetradifoni		5	2,5			
Tetrametriini		5				1.3.2017 >
Thifensulfuroni-metyyli		10	2,5			
Tiaklopridi		10	2,5	x	0,33	
Tiametoksaami		10	2,5	x	0,98	
Tolklofossi-metyyli		10	2,5			
Tolyylifluanidi		10	2,5			
Tralkoksidiimi		10	2,5	x	0,63	
Transflutriini		5				1.3.2017 >
trans-Klordaani		5	2,5			
Triadimefoni		10	2,5			
Triadimenoli		10	2,5			
Triallaatti		5	1,3			
Triasulfuroni		1	2,5	x	0,77	
Trifloksistrobiini		10	2,5			
Trifluraliini		5	2,5			
Triflusulfuroni-metyyli		10	2,5			
Triklorfoloni		10	2,5			
Triklosaani		5	2,5			
Trineksapakki-etyyli		10	2,5			
Tritikonatsoli		10	2,5			
Tritosulfuroni		10	2,5	x	0,42	
Tsoksamidi		20	5			
Vinklotsoliini		5	2,5			

## Liite 6.3 Passiivikeräimistä ja vesinäytteistä mitattujen torjunta-ainepitoisuuksien vertailu

**Heidi Ahkola ja Katri Siimes**

Savijoen kahdella näytteenotto paikalla selvitettiin torjunta-aineiden pitoisuuksia vesinäytteiden ja passiivikeräimien avulla 2016 - 2018. Ylemmällä näytepisteellä (yläpuolinen ala noin 15 km<sup>2</sup>) oli mittapato ja siellä kerättiin automaattisella näytteenottimella myös kokoomavesinäytteitä vuonna 2016. Alemman näytepisteen (Brännikkäläntie) yläpuolinen valuma-alue oli noin 85 km<sup>2</sup>. Valuma-alueet ovat maatalousvaltaisia ja hydrologialtaan ääreviä. Vesinäytteiden ja passiivikeräimillä määritettyjen pitoisuuksien vertailua on raportin kappaleessa 3.8.

Mittapadolla vuonna 2016 havaitut yhdisteet ovat taulukossa 6.3. Torjunta-aineiden pitoisuudet mittapadon vesinäytteissä on annettu taulukossa 6.4. Yksittäisistä näytteistä (5/2016 – 3/2018; n = 27 kertavesinäytettä ja 13 kokoomavesinäytettä) havaittiin 0 – 17 eri yhdistettä. Määritysrajan ylittäneiden aineiden kokonaispitoisuuden mediaani oli 0,34 µg/l ja suurin pitoisuus 1,96 µg/l, joka havaittiin heinäkuun 2016 kokoomavesinäytteissä. Passiivikeräimien (9 jaksoa kesällä 2016 ja 10 kesällä 2017) avulla määritetyt torjunta-ainepitoisuudet vedessä ovat taulukossa 6.5. Yksittäisistä näytteistä havaittiin 3 – 12 eri yhdistettä. Kalibroituja aineiden kokonaispitoisuuksien mediaani oli 0,08 µg/l. Suurin pitoisuus havaittiin heinäkuussa 2016 samaan aikaan kuin vesinäytteiden suurin pitoisuus.

Brännikkäläntien yksittäisistä vesinäytteistä (5/2016 – 3/2018; n = 34) havaittiin 3 – 24 eri torjunta-ainetta ja määritysrajan ylittäneiden aineiden kokonaispitoisuus oli 0,07 – 3,2 µg/l. Vesinäytteiden tulokset ovat taulukossa 6.6. Passiivikeräimillä (18 altistusjaksoa) havaittiin yksittäisistä näytteistä 7 – 27 kalibroitua torjunta-ainetta ja määritysrajan ylittäneiden aineiden kokonaispitoisuus oli 0,003 – 2,1 µg/l. Passiivikeräimien avulla määritetyt pitoisuustulokset ovat taulukossa 6.7. Suurimmat pitoisuudet (sekä vesinäytteissä että passiivikeräimissä) havaittiin kesäkuun 2017 lopulla.

Kesä-heinäkuussa 2017 selvitettiin myös Aurajoen, Uskelanjoen ja Loimijoen torjunta-ainepitoisuuksia kahden kolme viikkoa kestäneiden passiivikeräin altistusten avulla. Kesäkuussa alkaneissa altistuksissa havaittiin Aurajoella 25 yhdistettä (17+8 määritysrajaa pienempänä pitoisuutena), Uskelanjoella 18 (13 + 5) ja Loimijoella 22 (21+1). Heinäkuisissa altistuksissa havaittuja yhdisteitä oli Aurajoella 24 (16+8), Uskelanjoella 14 (9+5) ja Loimijoella 19 (15+4). Yksittäisten aineiden pitoisuudet olivat melko pieniä ja torjunta-aineiden kokonaispitoisuudet (vain määritysrajan ylittäneet kalibroidut aineet mukana) olivat kesäkuussa (Aurajoella 0,14 µg/l, Uskelanjoella 0,04 µg/l ja Loimijoella 0,18 µg/l) ja heinäkuussa vielä tätä pienemmät. Samaan aikaan altistettujen keräimien tulokset erosivat rinnakkaisten keskiarvosta keskimäärin 20 % (mediaani 19 %, vaihteluväli 0 - 50 %). Pitoisuudet on annettu taulukossa 6.8.

**Taulukko 6.3** Savijoen yläjuoksun mittapadon näytesteessä havaitut torjunta-aineet vuonna 2016. N = näytteiden määrä (näytekerrojen), n>LOQ= näytteiden lukumäärä, joissa pitoisuus voitu kvantifioida, n<LOQ = näytteiden lukumäärä, joissa ainetta havaittu määrittämissä pienempi pitoisuus, - = yhdistettä ei ole kalibroitu keräimelle.

**Table 6.3** Pesticides detected in water and in passive samplers in the upstream site of Savijoki in summer 2016. N = number of sampling occasions, n>LOQ = number samples with quantified concentration, n<LOQ = number samples, where compound was detected but concentration was below the limit of quantification, - = sampler was not calibrated for this pesticide.

	Hetkellisen pitoisuuden vesinäyte / grab water sample				Kokoomavesinäyte / composite water sample				Passiivikeräin / passive sampler				
	N	n > LOQ	n < LOQ	Max (ng/l)	N	n > LOQ	n < LOQ	Max (ng/l)	N	n > LOQ	n < LOQ	Max (ng/sampler)	Max (ng/l)
2,4'-DDE	29	0	0	0	13	1	0	1	19	0	0	0	-
2,4-D	29	1	1	23	13	0	0	0	19	1	0	2,6	7,9
2,4-dikloorifenoli	29	2	1	7	13	1	2	15	19	5	2	8,6	1,5
4,4'-DDD	29	0	0	0	13	1	0	2	19	0	0	0	0
4,4'-DDE	29	0	0	0	13	1	0	1	19	0	0	0	0
4,4'-DDT	29	0	0	0	13	1	0	1	19	0	0	0	0
4-kloori-2-metyylifenoli	29	2	1	13	13	3	2	91	19	12	0	260	-
4-kloori-3-metyylifenoli	29	1	0	7	13	0	0	0	19	1	0	3	-
Alakloori	29	0	0	0	13	0	1	0	19	0	0	0	0
Amidosulfuroni	29	0	2	0	13	0	1	0	19	0	1	0	0
AMPA	29	23	1	210	13	11	0	190	Ei tutkittu /not studied				
Antrakiniini	19	1	0	37	0	0	0	0	19	4	1	15	-
Atsoksistrobiini	29	5	4	13	13	7	1	19	19	17	0	60	10
BAM	29	0	0	0	13	0	0	0	19	0	0	0	0
Bentatsoni	29	9	5	810	13	6	2	50	19	10	2	47	76
Boskalidi	29	0	0	0	13	0	0	0	19	0	0	0	0
Bromoksiini	29	0	0	0	13	0	0	0	19	1	0	2,5	0,19
DEET	29	13	5	77	13	13	0	210	19	17	1	41	4
Diklobeniili	29	0	0	0	13	0	0	0	19	1	0	27	-
Dikloropropi + P	29	7	1	230	13	6	1	360	19	8	0	65	36
Dinoterbi	29	0	0	0	13	0	2	0	19	0	0	0	0
Fluoksipyyri	29	4	0	330	13	0	0	0	19	3	0	39	-
Glyfosaatti	29	11	5	800	13	9	2	510	Ei tutkittu/not studied				
Klopyralidi	29	3	0	140	13	3	0	150	19	0	0	0	-
Klotianidiini	29	0	1	0	13	0	1	0	19	15	2	7,8	4,7
MCPA	29	10	5	250	13	13	0	650	19	15	1	2400	5600
MCPB	29	0	0	0	13	1	0	84	19	0	0	0	0
Mekopropi + P	29	6	3	99	13	4	3	160	19	7	1	37	41
Metamitroni	29	0	0	0	13	0	0	0	19	0	0	0	-

	Hetkellisen pitoisuuden vesinäyte / grab water sample				Kokoomavesinäyte / composite water sample				Passiivikeräin / passive sampler				
	29	0	0	0	13	0	0	0	19	0	0	0	-
Metamitroni-desamino	29	0	0	0	13	0	0	0	19	0	0	0	-
Metributsiini	29	4	2	130	13	5	2	110	19	12	0	88	-
Metributsiini-desamino	29	0	2	0	13	1	5	14	19	6	4	11	-
Metributsiini-desaminodiketo	29	1	0	10	13	0	5	0	19	1	2	3	-
Pentaklooribentseeni	29	0	0	0	13	0	0	0	19	0	1	0	-
Permetriini, cis-	29	0	1	0	13	0	1	0	19	0	0	0	-
Permetriini, trans-	29	0	1	0	13	0	1	0	19	0	0	0	-
Pikoksistropiini	29	5	1	260	13	0	0	0	19	6	1	360	65
Piperonylibutoksidi	29	0	0	0	13	0	0	0	19	1	0	5,5	-
Propikonatsoli	29	1	2	13	13	1	6	13	19	15	3	11	1,6
Pyroksilaami	29	0	0	0	13	0	0	0	19	1	0	3,9	-
Syprokonatsoli	29	0	0	0	13	0	0	0	19	2	2	5,9	1,7
Tebukonatsoli	29	0	2	0	13	0	3	0	19	12	5	19	3,6
Tiametoksaami	29	0	0	0	13	0	0	0	19	0	3	0	0
Triadimefoni	29	1	1	21	13	0	1	0	19	4	2	5,8	-
Triasulfuroni	29	2	0	4	13	0	0	0	19	6	3	2	0,62
Trifluraliini	29	2	4	9	13	0	0	0	19	12	3	24	-
Trineksapakki-etyyli	29	0	0	0	13	1	0	260	19	1	0	25	-
Tritosulfuroni	29	11	2	180	13	6	4	73	19	13	0	99	16

**Taulukko 6.4.** Savijoen mittapadon vesinäytteistä havaitut torjunta-aineet (ng/l). Automaattisella näytteenotimella kerätyt kokoomavesinäytteet on merkitty k1 - k13. Näytteen keräys alkoi heti edellisestä näytteenotosta ja kesti 14 vrk (näytteet k3 - k12) paitsi k13 oli kuukauden (8.11. – 8.12.2016) ja näytteiden k1 ja k2 kohdalla näytteenotinta vielä kalibroitiin, eikä se kerännyt vettä tasaisesti koko keräysjaksolta. Aineet, joita havaittu vain yhdestä näytteestä on merkitty riville Muut. Tyhjä solu = yhdistettä ei havaittu, - = yhdistettä ei mitattu, # = yhdistettä havaittiin alle määrittäjärajan olevia pitoisuus.

**Table 6.4.** Pesticide concentrations in water samples (ng/l) in Savijoki up-stream site. Letters k1 - k13 refer to composed samples taken with automated sampler (subsamples every two hours and storage at +4 °C). Each sampling period started at previous sampling and lasted two weeks (k3 - k12), except the k13 sampling period was 8th Nov - 8th Dec and the sampler was not well calibrated during the two first sampling periods (k1 and k2). Compounds detected only once are given in row Others. Empty cell = compound was not detected, # = compound was detected <LOQ concentrations.

Torjunta-aine / Pesticide	2016																				
	10.5.	24.5.	k1	7.6.	k2	21.6.	k3	5.7.	k4	k5	k6	16.8.	k7	k8	13.9.	k9	k10	k11	25.10.	k12	k13
2,4-D																					
2,4-dikloorifenoli				6	15	7	#			#											
4-kloori- 2-metyylifenoli									91	27	7	13	#	#	8					#	
Amidosulfuroni											#										
AMPA	110			70	50	60			140	120	90	210	90	80	70	70	150	80	70	110	190
Antrakinoni																					
Atsoksistrobiini									19		7	#	8	10	7	7	8	#	#		8
Bentatsoni							50	37	39	19	12	54	31	14	11	#					#
DEET			200		210	12	160	42	110	200	150	77	120	110	11	130	84	49	7	77	97
Diklorproppi+P			12	110	360	230	70	46	35	12	#	#								35	
Dinoterbi																#	#				
Flurokspyyri																					
Glyfosaatti	#				#	#			510	240	460	800	210	170	140	#	390	130	170	110	250
Klopyralidi					88	130	110	140	150												
Klotianidiini																					#
MCPA			23	58	530	210	81	70	650	440	320	250	190	140	110	32	130	31	35	97	21
Mekoproppi+P				53	160	99	34	21	24		#	#					19	#	#	#	
Metributsiini							31	130	110		19	53	29	#	#	#	10				
Metributsiini- desamino								#	14		#		#	#	#	#	#				
Metributsiini- desaminodiketo									#		#	10	#				#				#
Permetriini																#					
Pikoksistropiini																					
Propikonatsoli							#		13		#	13	#	#	#		#			#	
Tebukonatsoli											#	#		#	#		#				
Triadimefoni												21		#	#						
Triasulfuroni					73		51		59		22		11	#		#	16	#		#	
Trifluraliini								#													
Tritosulfuroni				15		82		74				36			#				#		
muut / others*					T-e				A						DDT						MCPB

Torjunta-aine / Pesticide	2017															2018				
	3.1.	2.2.	1.3.	30.3.	4.5.	1.6.	15.6.	29.6.	13.7.	27.7.	10.8.	24.8.	7.9.	21.9.	11.10.	18.12.	30.1.	26.2.	28.3.	
2,4-D							23	#												
2,4-dikloorifenoli							#													
4-kloori- 2-metyylifenoli																				
Amidosulfuroni		#					#													
AMPA	57		76	#	91		72	60	80	80	90	100		210	120	80	30	30	40	
Antrakinoni	#	#	37																	
Atsoksisstrobiini			13	#				#	7	6					8					
Bentatsoni							810	95	92	33	#			#	14	#	#	27	#	
DEET	28			#	#			20	27	16	17	6	23	#			#	5	#	
Diklorproppi+P							200	28	28	10										
Dinoterbi																				
Fluoksipyyri								12	270	330	63									
Glyfosaatti			180	#	#					130		160	#		280		30	40	50	
Klopyralidi										100										
Klotianidiini							#													
MCPA		#	#			#	130	100	200	64	#	#								
Mekoproppi+P							74	15	12	#										
Metributsiini							74	14	#											
Metributsiini- desamino																				
Metributsiini- desaminodiketo																				
Permetriini														#						
Pikoksistropiini								11	260	140	72	#	18							
Propikonatsoli			#																	
Tebukonatsoli																				
Triadimefoni																				
Triasulfuroni											4	2								
Trifluraliini		#									#	9	5	#						
Tritosulfuroni							21	27	16	10	76	180	44							
muut / others*									4-k											

\*) T-e = trineksipakki etyyli (260 ng/l); A= alakloori (#); DDT = 4,4'-DDT (1 ng/l), 4,4'-DDE (1 ng/l), 4,4'-DDD (2 ng/l), 2,4'-DDE (1 ng/l); MCPB (84 ng/l); 4-k = 4-kloori-3-metyylifenoli (7 ng/l)







**Taulukko 6.6.** Bränikkälän vesinäytteistä havaitut torjunta-aineet (ng/L). Aineet, joita havaittu vain yhdestä näytteestä on merkitty riville Muut. Tyhjä solu = ainetta ei havaittu, - = ei mitattu, # = havaittu määrittämissuorituksen pienempi pitoisuus.

**Table 6.6** Pesticide concentrations (ng/l) in water samples taken in the Savijoki down-stream site (at Bränikkäläntie). Compounds detected only once are given in the row Others. Empty cell: compound was not detected, -= compound was not analysed, #= compound was detected <LOQ concentrations.

Torjunta-aine / pesticide	2016														
	10.5.	24.5.	7.6.	21.6.	5.7.	19.7.	2.8.	16.8.	30.8.	13.9.	27.9.	11.10.	25.10.	8.11.	8.12.
2,4,5-T											26				
2,4-dikloorifenoli				10											
4-kloori-2-metyylifenoli						18	#								
Amidosulfuroni				16				#							
AMPA	100	50	60	100		140	100	330	110	160	60	60	50		110
Antrakinoni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Atsokisstrobiini					#	6		9	7	6		#		12	
Bentatsoni	23	17	18	250	20	680	55	45	21	21	13	11	11	15	
Boskalidi			99	93	#	#		#		#	#	#			
DEET	#		7	34	32	17	12	18	23	8	21	25	30	12	
Diklorproppi+P				350	11			27							
Etofumesaatti			7	37											
Florasulami				12											
Flurokspipyri										26					
Glyfosaatti	#			110		#		400	#	350	#	#			#
Iprodioni															
Klopyralidi				220	250	290		94				210		#	
Klotianidiini				20						#					
Kvinmerakki															
MCPA			14	420	130	980	11	150	15	12				18	#
Mekoproppi+P	#			160	#			13							
Metamitroni			17	190											
Metamitroni-desamino			39	180	#										
Metributsiini						27		#							
Metributsiini-desamino						#		#							
Metributsiini-desaminodiketo								#							#
Propikonatsoli				#	10	16		18	26	#		#		#	
Propoksikarbatsoni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tebukonatsoli					28	16		36	31	11		#		16	
Tiaklopridi			25	#											
Triflusulfuroni-metyyli			13	230											
Tritosulfuroni			36	170	110	47		27	33	38	#	#			
Muut / others *				F&E					D&B						Tr

Torjunta-aine / pesticide	2017																		2018		
	8.12.	3.1.	2.2.	1.3.	30.3.	4.5.	1.6.	15.6.	29.6.	13.7.	27.7.	11.8.	24.8.	7.9.	21.9.	11.10.	18.12.	30.1.	26.2.	28.3.	
2,4,5-T								30													
2,4-dikloorifenoli								7				#									
4-kloori-2-metyylifenoli									20	10	10										
Amidosulfuroni								#				#									
AMPA	110	110	94	120	55	56	64	89	80	100	100	140	150	90	100	140	90	40	30	50	
Antrakinoni	-	#	#	38																	
Atsokstrobiini				#	#			21	#	#	100	18	7	5	6	7					
Bentatsoni					16	#	#	950	780	82	59	400	79	160	120	50	19	#	13	14	
Boskalidi			#																		
DEET		26	22		13	44	21	#	12	6		29	34	16	8	#	#	7	#	#	
Diklorproppi+P								380	24			11									
Etofumesaatti								7													
Florasulami								#													
Fluroksipyyri								19	29			91									
Glyfosaatti	#		120	340	#						#		160	#		340	110	40	40	70	
Iprodioni								40				#									
Klopyralidi			99					130				96									
Klotianidiini								#								10					
Kvinmerakki								16				#									
MCPA	#			#			#	450	1900	48	21	21	40	12		#				#	
Mekopropi+P								150	17												
Metamitroni								#													
Metamitroni-desamino								#													
Metributsiini								65					#								
Metributsiini-desamino																					
Metributsiini-desaminodiketo	#																				
Propikonatsoli				#				#	#		160	28	10	14							
Propoksikarbatsoni	-								14		17	20				15					
Tebukonatsoli								36	#			12		#							
Tiaklopridi															13			#			
Triflusuulfuroni-metyyli													4	2							
Tritosulfuroni							#	57	320	36	14	40	1900	48		11					
Muut / others *	Tr							P				Px									

\*) F&E = fenheksamidi (48 ng/l), etofumesaatti-2-keto (41 ng/l); D&B = dalaponi (250 ng/l), bromoksinili (30 ng/l); Tr = trifluraliini (#); P = pikloraami (#); Px = pikoksitropiini (16 ng/l)



	3.1.–31.1.2017			28.2.–28.3.2017			6.4.–4.5.2017			4.5.–2.6.2017			15.6.–29.6.2017			13.7.–27.7.2017			27.7.–10.8.2017			24.8.–7.9.2017			7.9.–21.9.2017					
2,4-D																														
2,4-dikloorifenoli				0,14	±	0,11							2,2	±	0,2							0,23	±	0,21						
4-kloori-2-metyylifenoli				0,45	±	0,11				#			49	±	1	1,1	±	0,2	1,7			0,4			1,5	±	0,2	0,63	±	0,2
Aklonifeeni																														
Amidosulfuroni																														
Atsoksistrobiini	0,77	±	0,05	14	±	1	1,4	±	0,1	0,96	±	0,05	13	±	1	2,7	±	0,1	8	±	3,1	7,5	±	0,1	28	±	1			
BAM																														
Bentatsoni				2,1	±	1	#						320	±	2	50	±	2	240	±	20	94	±	2	81	±	2			
Boskalidi	0,37	±	0,1	0,55	±	0,1	#			#			1,3	±	0,2				0,81	±	0,2	0,41	±	0,21	#					
Bromoksiniiili																														
DEET	0,6	±	0,06	1,3	±	0,1	0,69	±	0,06	0,53		0,06	6,5	±	0,1	0,56	±	0,12	3,96	±	2,1	4,46	±	0,12	2,4	±	0,1			
Diklorproppi+P																														
Dimetooatti																														
Diuroni																														
Etofumesaatti																														
Fenheksamidi																														
Florasulami																														
Imidaklopridi																														
Klotianidiini				3	±	0,4	1,6	±	0,4	#			6	±	0,8				2,1	±	0,8	5,3	±	0,8	6	±	0,8			
MCPA				#									1600	±	3	11	±	3	19	±	2	10	±	3	7	±	2,9			
Mekoproppi+P																														
Metalaksyyli																														
Metatsakloori																														
Napropamidi				0,27	±	0,06																								
Pikoksistropiini	#			0,55	±	0,11							13	±	1				2,4	±	1,7	6,3	±	0,2	1,8	±	0,2			
Propikonatsoli	1,2	±	0,1	4,7	±	0,1	0,94	±		0,46	±	0,09	11	±	1	4,2	±	0,2				11	±	1	7	±	1			
Syprokonatsoli				1,1	±	0,2	0,44	±	0,18	0,43	±	0,18	#									#			#					
Tebukonatsoli	1,3	±	0,1	6,6	±	0,1	1,1	±	0,1	0,46	±	0,06	27	±	1	0,75	±	0,12	4,1	±	0,1	5,7	±	0,1	31	±	1			
Tiaklopridi																														
Tiametoksaami				0,72	±	0,24	#						2,1	±	0,5				1,1	±	0,5	#			1,4	±	0,5			
Triasulfuroni				0,072	±	0,019	#						0,18	±	0,04				0,15	±	0,1	0,62	±	0,04	0,4	±	0,04			
Tritosulfuroni				#									27	±	1	1,8	±	0,2	7,2	±	5,5	25	±	0	2,3	±	0,2			

**Taulukko 6.8.** Passiivikeräimien avulla määritetyt kasvinsuojeluaainepitoisuudet (ng/l) Aurajoen, Uskelanjoen ja Loimijoen näytepaikoilla, tyhjä solu= yhdistettä ei havaittu, #= yhdistettä havaittiin määritysrajaa pienempi pitoisuus.

**Table 6.8** Pesticide concentrations (ng/L) determined with passive samplers in three river sites: Aurajoki, Uskelanjoki and Loimijoki. Empty cell= compound was not detected; #= compound was detected <LOQ concentration.

Torjunta-aine / pesticide	Kalibroitu	Aurajoki			Aurajoki			Uskelanjoki			Uskelanjoki			Loimijoki			Loimijoki		
		15.6.–6.7.2017	6.7.–27.7.2017		15.6.–6.7.2017	6.7.–27.7.2017		15.6.–6.7.2017	6.7.–27.7.2017		16.6.–7.7.2017	7.7.–28.7.2017		16.6.–7.7.2017	7.7.–28.7.2017				
2,4-D	x													7,1 ± 2,6					
2,4-dikloorifenoli	x	0,67 ± 0,02	0,87 ± 0,06		0,39 ± 0,14						1,48 ± 0,32	0,43 ± 0,14							
4-kloori-2-metyylifenoli	x	3,5 ± 0,2	3,2 ± 0,1		1,2 ± 0,3	0,28 ± 0,01					5,3 ± 1,4	0,74 ± 0,11							
Amidosulfuroni	x	0,39 ± 0,04	0,62 ± 0,01	#	#						1,7 ± 0,5	0,25 ± 0,11							
Atsokstrobiini	x	0,43 ± 0,05	0,5 ± 0,04		0,35 ± 0,12	0,27 ± 0,02					0,48 ± 0,09	0,24 ± 0,07							
Bentatsoni	x	48 ± 4	42 ± 2		4,3 ± 1,7	3,1 ± 0,6					29 ± 12	3,9 ± 0,7							
Boskalidi	x	0,37 ± 0,01	0,28 ± 0,14																
DEET	x	0,18 ± 0,08	0,34 ± 0,08		0,31 ± 0,13	0,51 ± 0,01					0,47 ± 0,08	0,72 ± 0,2							
Dikloropropi + P	x	4,4 ± 0,5	5,1 ± 1		1,3 ± 0,4	1,1 ± 0,5					6,4 ± 1,8	1,7 ± 0,2							
Dimetoaatti	x										0,47 ± 0,11								
Florasulami	x	#	#								0,45 ± 0,16								
Iprodioni		#																	
Klotianidiini	x	4,2 ± 0,3	3,6 ± 0,2		3 ± 0,7	#					9,1 ± 2,6	1,5 ± 0,2							
Kvinmerakki												#							
MCPA	x	64 ± 2	60 ± 2		26 ± 9	8,1 ± 0,8					100 ± 40	16 ± 4							
Mekopropi + P	x	4,5 ± 0,2	5,3 ± 0,8	#	#						5,3 ± 0,9	#							
Metalaksyli	x	#	#		#						0,18 ± 0,04								
Metatsakloori	x	3,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1		0,25 ± 0,04	#					1,5 ± 0,3	0,65 ± 0,09							
Metkonatsoli												#							
Metributsiini-desamino		#																	
Metsulfuroni-metyyli			#																
Pikoksistropiini	x	#	#								0,35 ± 0,15	0,53 ± 0,03							
Propikonatsoli	x	0,38 ± 0,03	0,41 ± 0,05		0,89 ± 0,25	0,35 ± 0,12					0,63 ± 0,12	0,27 ± 0,12							
Propoksikarbatsoni		#										#							
Pyroksilaami		#	#																
Simatsiini	x				1 ± 0,4	#													
Sulfosulfuroni			#																
Tebukonatsoli	x	0,61 ± 0,04	0,4 ±		#						0,54 ± 0,14	0,41 ± 0,08							
Terbutryni	x				#				4,5 ± 0,2										
Thifensulfuroni-metyyli											#								
Tiaklopridi	x	0,25 ± 0,11	#																
Tiametoksaami	x	1,1 ± 0,3	1,3 ± 0		1,4 ± 0,4	#					4,4 ± 1,1	0,68 ± 0,33							
Triasulfuroni	x										0,23 ± 0,05								
Triflusuulfuroni-metyyli		#	#																
Tritosulfuroni	x	4 ± 0,2	5,4 ± 0,3		2,7 ± 0,7	1,3 ± 0,2					5,1 ± 1	1,6 ± 0,1							

# Liite 7: Näytepaikat

## Appendix 7. Sampling stations

Ville Juntila

Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Aakenusjärvi	Kittilä	5	LAP	7516763	394082	2306		
Ahilammi	Janakkala	3	HAM	6755158	371886	2416		
Ahlainen	Pori	3	VAR	6853401	211103	3021		
Ahveninen	Laukaa	2	KES	6923357	448589	2186		
Ahvenkoskenlahti	Pyhtää	2	KAS	6700668	472004	172		
Ahvenkoskenlahti, lahden suu	Pyhtää	2	KAS	6705384	470138	2464		
Ala-Irvinjärvi	Taivalkoski	4	POP	7272528	590439	2552		
Alajoki	Lappeenranta	1	KAS	6749477	568462	2827		
Alajärvi	Alajärvi	3	EPO	6990150	341542	1051		
Ala-Keitele	Äänekoski	2	KES	6958903	438914	2887		
Ala-Kitka	Kuusamo	4	POP	7350923	587933	2305		
Ala-Luosta	Rautavaara	1	POS	7015709	575245	2720		
Ala-Riveli	Heinola	2	HAM	6797564	456360	2793		
Ala-Siili, Pieksämäki	Pieksämäki	2	ESA	6906866	501608		15469	1411
Alusvesi	Joensuu	1	POK	6961385	658887	2014		
Alvajärvi	Pihtipudas	2	KES	7024174	425719	2888		
Antiainen	Lohja	2	UUD	6718237	337367	3136		
Arrajärvi	Iitti	2	KAS	6760074	450951	179		
Aurajoki, alaosa	Kaarina	3	VAR	6713453	245153		6219	131
Aurajoki, yläosa	Pöytyä	3	VAR	6747471	264492		68342	1666
Aurejärvi	Parkano	3	PIR	6880802	308733	2382		
Blomträsket	Kristiinankaupunki	3	EPO	6908073	214480	2303		
Bruksträsket	Inkoo	2	UUD	6659333	321669	3135		
Degersjön	Raasepori	2	UUD	6671236	311183	2483		
Dragsfjärden	Kemiönsaari	3	VAR	6666069	248198	2441		
Enijärvi	Kemijärvi	5	LAP	7414299	490909	2301		
Enonvesi	Enonkoski	1	ESA	6889590	598502	803		
Enäjärvi	Vihti	2	UUD	6691919	354111	2451		
Enäjärvi, Kahdonselkä	Lohja	3	UUD	6690603	321584	3100		
Eräjärvi	Orivesi	3	PIR	6830069	371038	2190		
Etelä-Saimaa, Haukiselkä	Lappeenranta	1	KAS	6781197	574223	1691		
Etelä-Saimaa, Vuoksensuu	Imatra	1	KAS	6790557	595882	1687		
Etujärvi	Askola	2	UUD	6712017	423165	2789		
Eurajoki	yh	3	VAR	6797970	226992	2471		
Eurajoki, Eurajoki	Eurajoki	3	VAR	6796653	216775		6371	121
Gennarbyviken Edesviken	Hanko	2	UUD	6649829	288637	2874		
Gennarbyviken Sandviken	Raasepori	2	UUD	6655589	293173	2875		
Granö	Sipoo	2	UUD	6677653	403587	2906		
Gäddragfjärden	Porvoo	2	UUD	6684358	439856	2465		
Haapajärven tekojärvi	Raahe	4	POP	7169276	381197	1346		
Hailuoto	Hailuoto	4	POP	7214633	397785	1322		
Hako-Palokki etelä, Pieksämäki	Pieksämäki	2	ESA	6904073	501781		69010	3564
Hako-Palokki pohjoinen, Pieksämäki	Pieksämäki	2	ESA	6904474	501607		68496	3564

Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Hanko, avomeri	-	-	-	6609238	251656	2129		
Hanko, Tvärminne	Hanko	2	UUD	6639428	290107	8		
Hattujärvi	Ilomantsi	1	POK	6987191	713238	2171		
Hauhonselkä	Hämeenlinna	3	HAM	6784734	365443	2298		
Haukivesi, Haapavesi	Savonlinna	1	ESA	6864868	588904	2489		
Haukivesi, Leislahti	Rantasalmi	1	ESA	6883151	571497	2488		
Haukivesi, Rantasalmi	Rantasalmi	1	ESA	6885939	574852	768		
Haukivesi, Varparannonselkä	Savonlinna	1	ESA	6873889	590033	2490		
Haukivesi, Vuoriselkä	Varkaus	1	POS	6901644	553413	2588		
Haukkajärvi	Kouvola	2	KAS	6752027	493693	2533		
Hauklampi	Espoo	2	UUD	6689069	367934	2947		
Hautaperä	Haapajärvi	4	POP	7065035	417576	1276		
Heinjärvi	Somero	2	VAR	6723014	330158	3138		
Heräjärvi	Kontiolahti	1	POK	6992886	646169	2776		
Hiidenvesi, Kiihkelyksenselkä	Vihti	2	UUD	6696359	345530	2433		
Hiidenvesi, Mustionselkä	Vihti	2	UUD	6697409	349891	2434		
Hiirenesi	Joensuu	1	POK	6970130	663912	2049		
Hiirenesi Joukiinen	Joensuu	1	POK	6966170	666361	2172		
Hiitolanjoki	Rautjärvi	1	KAS	6810498	626872	689		
Hirvijärvi	Seinäjoki	3	EPO	6970737	300655	1029		
Holma-Saarijärvi	Vihti	2	UUD	6687656	361510	3124		
Hopjärvi	Loviisa	2	UUD	6713226	450657	2435		
Hormajärvi	Lohja	2	UUD	6686861	334246	2461		
Huhmarjärvi	Vihti	2	UUD	6688161	355455	2903		
Humaljärvi	Lappeenranta	1	KAS	6758288	555973	2826		
Hunttijärvi	Mäntsälä	2	UUD	6735960	415059	3140		
Hyyrylahti	Keuruu	3	KES	6894967	375970	3074		
Hyyrylampi	Keuruu	3	KES	6897317	373079	3073		
Höytiäinen	Kontiolahti	1	POK	6964636	637648	2508		
Höytiäinen, Sikosenselkä	Kontiolahti	1	POK	6963224	640946	906		
Iijoki	Ii	4	POP	7247039	426840	2551		
Iijärvi	Ristijärvi	4	KAI	7152028	554129	2575		
Iisvesi, Syväniemi	Tervo	2	POS	6970033	489369	2349		
Ilajanjärvi	Ilomantsi	1	POK	6973151	722739	909		
Immalanjärvi	Imatra	1	KAS	6789091	601961	2798		
Inarijärvi, eteläinen	Inari	7	LAP	7631343	521001	2342		
Inarijärvi, Joensuuselkä	Inari	7	LAP	7630348	524222	2788		
Inarijärvi, pohjoinen	Inari	7	LAP	7660930	530388	1635		
Ingarskilaän, Degerby	Inkoo	2	UUD	6663650	342860		2909	1212
Inhottujärvi	Pori	3	VAR	6841563	242349	2473		
Inkoonjoki, Inkoo	Inkoo	2	UUD	6660320	332910		2921	2549
Iso ja Pieni Siikajärvi	Puolanka	4	KAI	7227708	545183	2745		
Iso Lamujärvi	Pyhäntä	4	POP	7097128	465497	2547		
Iso Majaslampi	Espoo	2	UUD	6689361	367111	2900		
Iso Riihijärvi	Kuhmo	4	KAI	7121362	656898	2196		
Iso Tipasjärvi	Sotkamo	4	KAI	7092122	604217	2573		
Iso-Ii	Iisalmi	1	POS	7055946	508333	2368		
Isojärvi	Mäntsälä	2	UUD	6714228	409497	1265		
Isojärvi, Haavisto	Kruunupyö	3	EPO	7063554	328491	2832		

Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Isojärvi, Kaijanselkä	Pomarkku	3	VAR	6856146	226549	376		
Iso-Kivijärvi	Keuruu	3	KES	6923110	370966	2187		
Iso-Roine	Hämeenlinna	3	HAM	6789117	368843	2812		
Isoruhmas	Kouvola	2	KAS	6772593	473893	2534		
Iso-Vatjusjärvi	Haapavesi	4	POP	7106707	419063	2848		
Jerisjärvi, Keimiöniemi	Muonio	6	LAP	7536611	377550	2181		
Jero	Lieksa	1	POK	6996529	641733	2773		
Jonkeri	Kuhmo	1	KAI	7082036	643869	2309		
Jormasjärvi	Sotkamo	4	KAI	7103025	556804	1449		
Joutsijärvi	Ulvila	3	VAR	6828166	245199	2463		
Juojärvi	Tuusniemi	1	POS	6961502	577164	2327		
Juoksjärvi	Jämsä	2	KES	6868841	412393	2350		
Juurusvesi, Aittosaari	Siilinjärvi	1	POS	6985953	542825	2384		
Juurusvesi, Kokko	Siilinjärvi	1	POS	6985847	543786	2333		
Juurusvesi, Kuuslahti	Siilinjärvi	1	POS	7000168	539488	2877		
Jäljänjärvi	Lohja	2	UUD	6720535	337127	3098		
Jämsänjoki	Jämsä	2	KES	6864406	403771	2891	2891	
Jämsänjoki, Jämsän alapuoli	Jämsä	2	KES	6857951	407122	2794		
Jänisselkä, Tikanselkä	Liperi	1	POK	6921473	639535	2914		
Jäsyes-Retujärvi	Joensuu	1	POK	6969864	670160	2013		
Jäsjärvi, Kotisalonselkä	Hartola	2	HAM	6827540	450346	2478		
Kaartusjärvi	Alajärvi	3	EPO	6997479	338183	2520		
Kaavinjärvi, Tulisaaari	Tuusniemi	1	POS	6980200	574560	2719		
Kairajärvi	Lohja	2	UUD	6703364	327780	3101		
Kajoonjärvi	Juuka	1	POK	6999444	599359	2170		
Kakserranjärvi, länsi	Turku	3	VAR	6700697	235762	271		
Kalajoki, Tynkä	Kalajoki	4	POP	7122762	356611	2119		
Kalajokisuun edusta	Kalajoki	4	POP	7134340	348838	2122		
Kalajärvi	Seinäjoki	3	EPO	6942136	301022	1008		
Kalimeenoja, Alahauta	Oulu	4	POP	7220530	430582	2866		
Kallavesi, Sotkanselkä	Kuopio	1	POS	6952432	537328	817		
Kangasjärvi, itäpuoli	Juva	1	ESA	6875634	520967	2495		
Kangasjärvi, länsipuoli	Mikkeli	1	ESA	6873295	519039	2496		
Kankarisvesi, Vihatinsalo	Jämsä	2	KES	6874204	402630	2886		
Kannusjärvi	Hamina	2	KAS	6729811	511135	2863		
Karankajärvi	Saarijärvi	2	KES	6955275	388492	1151		
Karhijärvi, Majanselkä	Pori	3	VAR	6836915	254822	374		
Karperöfjärden	Mustasaari	3	EPO	7015027	233840	2761		
Karvianjärvi, etelä	Karvia	3	VAR	6903091	271698	546		
Kattilajärvi	Espoo	2	UUD	6687352	368305	2300		
Katumajärvi, pohjoinen	Hämeenlinna	3	HAM	6764551	365951	2423		
Kaukjärvi, itä	Tammela	3	HAM	6746793	322800	2427		
Keitele, Pihkurinselkä	Viitasaari	2	KES	6998057	433895	2165		
Keitele, Suovanselkä	Viitasaari	2	KES	6987465	447596	1220		
Kellojärvi	Kuhmo	4	KAI	7127809	598448	2574		
Kellonlahti, Oulu	Oulu	4	POP	7220394	418075	1397		
Kelujärvi	Sodankylä	5	LAP	7484005	503308	2169		
Kemi, Ajos	Kemi	5	LAP	7288550	387685	2335		
Kemi, Iso-Huituri	Kemi	5	LAP	7288251	376425	3016		



Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Kemijoki, Keminmaa	Kemi	5	LAP	7298965	387685		39892	11
Kemijoki, Pirttikoski	Rovaniemi	5	LAP	7356569	503932	2103		
Kemijoki, Rautionsaari	Rovaniemi	5	LAP	7367603	430262	2822		
Kemijoki, Rovaniemen alapuoli	Rovaniemi	5	LAP	7367658	431795	3027		
Kemijärvi, pohjoinen	Kemijärvi	5	LAP	7396970	523011	1577		
Kemijärvi, Tossanselkä	Kemijärvi	5	LAP	7380191	516445	1563		
Keravanjoki, Kallioistenmaa	Hyvinkää	2	UUD	6721644	391715	2829		
Keravanjoki, Tikkurila	Vantaa	2	UUD	6685186	391591		69413	
Keravanjoki, Tikkurilankoski	Vantaa	2	UUD	6685230	391852	2941		
Keravanjärvi	Mäntsälä	2	UUD	6722281	395358	3139		
Keritty	Loppi	2	HAM	6730534	342133	2831		
Kermajärvi, Marinsaari	Heinävesi	1	ESA	6921349	590847	2781		
Keskijärvi	Joensuu	1	POK	6939571	669258	2673		
Keurusselkä, Hanhisaari	Keuruu	3	KES	6895989	377435	2555		
Keurusselkä, Tarhia	Keuruu	3	KES	6908162	382414	2554		
Keurusselkä, Tiirinselkä	Keuruu	3	KES	6888534	380708	2556		
Keyritty, Ahkiolahti	Rautavaara	1	POS	7040701	562195	2718		
Kiantajärvi, Hietaselkä	Suomussalmi	4	KAI	7207354	596968	2332		
Kiiminkijoki, Haaplahti	Oulu	4	POP	7230983	425630	2549		
Kiiminkijoki, Jämsänkoski	Oulu	4	POP	7213802	462079	2867		
Kilpijärvi	Mäntsälä	2	UUD	6730114	402636	2859		
Kiltuanjärvi	Sonkajärvi	1	POS	7075877	541208	2665		
Kirkkojoki, Siuntio	Siuntio	2	UUD	6674616	344848		963	888
Kirkkojärvi	Toholampi	3	EPO	7076577	362234	2023		
Kirkkojärvi, Ahrola	Hämeenkyrö	3	PIR	6837101	299469	451		
Kirkkojärvi, Sampasselkä	Salo	3	VAR	6681401	301492	2449		
Kirkkojärvi, Tuokkola	Hämeenkyrö	3	PIR	6838777	297880	466		
Kirmanjärvet	Iisalmi	1	POS	7038830	515521	2194		
Kirmusjärvi	Lohja	2	UUD	6693162	327033	3122		
Kiskonjoki, Pruukki	Salo	3	VAR	6672459	286441		6047	137
Kiteenjärvi	Kitee	1	POK	6889150	666630	2791		
Kiuruvesi, Ryönänlahti	Kiuruvesi	1	POS	7053614	484996	2377		
Kivarinjärvi	Puolanka	4	KAI	7196211	528440	2296		
Kivesjärvi	Paltamo	4	KAI	7145953	521372	2572		
Kivijärvi	Kajaani	1	KAI	7088893	545019	2370	31004	2118
Kivijärvi, Huhmarselkä	Kannonkoski	2	KES	6995589	410976	2553		
Kivijärvi, Kuivaselkä	Kivijärvi	2	KES	7006951	406130	2557		
Kivijärvi, Kuuksenenselkä	Lemi	2	KAS	6770079	539334	2189		
Kivijärvi, Lintuselkä	Kivijärvi	2	KES	6995270	406199	1158		
Kivijärvi, Tyytiänselkä	Kivijärvi	2	KES	7012308	406335	2889		
Kivijärvi, Vehmainselkä	Luumäki	2	KAS	6757054	537033	625		
Klobbfjärden	Loviisa	2	UUD	6695441	465985	2452		
Knåpfjärden	Närpiö	3	EPO	6931890	205225	2516		
Koitaajoki	Ilomantsi	1	POK	6972290	694304	2115		
Koitaajoki, Mekrijärvi	Ilomantsi	1	POK	6966420	703839	2116		
Koitere	Ilomantsi	1	POK	6988110	692109	2506		
Koitere, Vallitunselkä	Ilomantsi	1	POK	6984598	688307	913		
Koivujärvi	Kiuruvesi	2	POS	7041003	462893	2376		
Kokemäenjoki, Harjavalta	Harjavalta	3	VAR	6810542	237356	314		

Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Kokemäenjoki, Karhiniementie	Huittinen	3	VAR	6794212	267916		6482	123
Kokemäenjoki, Kiikka	Sastamala	3	PIR	6805268	274157	390		
Kokemäenjoki, Kokemäki	Kokemäki	3	VAR	6802813	251046	311		
Kokemäenjoki, Porin yläpuoli	Ulvila	3	VAR	6824346	226772		6450	120
Kokemäenjoki, Pämpinkoski	Nakkila	3	VAR	6812816	235606	2466		
Kokemäenjoki, Äetsä	Sastamala	3	PIR	6801249	269175	370		
Kolima	Pihtipudas	2	KES	7020427	436453	2312		
Kolima, Houninniemi	Viitasaari	2	KES	7016545	436745	1701		
Kolmisoppi	Kuopio	1	POS	6971294	530894	1448	34538	4629
Komujärvi	Pyhäjärvi	4	POP	7058347	456245	2192		
Konnevesi, Haukilahti	Konnevesi	2	KES	6942308	469575	3032		
Konnevesi, Pitkälahti	Konnevesi	2	KES	6943624	466754	2348		
Konnivesi, Jyrängönvirta	Heinola	2	HAM	6784072	449237	701		
Konnivesi, Syvälahti	Heinola	2	HAM	6784061	452489	2727		
Koppelojärvi	Valtimo	1	POK	7064244	581767	2168		
Korppinen	Lappeenranta	1	KAS	6746497	556447	2808		
Korttajärvi	Jyväskylä	2	KES	6912452	432088	2558		
Kortteinen	Siikalatva	4	POP	7116019	454846	1415		
Koskeljärvi	Eura	3	VAR	6767860	236425	2446		
Koskenkylänjoki	Loviisa	2	UUD	6707526	441902		227	826
Kotajärvi	Lemi	2	KAS	6771919	549230	2055		
Kotjonjärvi	Sonkajärvi	1	POS	7063498	556839	2497		
Kotka, Mussalo	Pyhtää	2	KAS	6699808	489421	595		
Kotojärvi	Iitti	2	KAS	6762762	456887	2804		
Kruunupyy	Kruunupyy	3	EPO	7071403	296594	2835		
Kruunuvuorenselkä	Helsinki	2	UUD	6671468	388625	87		
Kuhnamo, Koukkuniemi	Äänekoski	2	KES	6944719	431150	2559		
Kuivajoki, Sonnikoski	Ii	4	POP	7285999	442728	2548		
Kukkia, Uritunselkä	Pälkäne	3	PIR	6803554	373744	2704		
Kuljunlahti	Raahelä	4	POP	7169931	375584	2870		
Kullaanjoki, Leineperi	Ulvila	3	VAR	6821957	238390	2450		
Kulovesi, Alhanselkä	Hämeenkyrö	3	PIR	6828284	303063	431		
Kuohatti	Nurmes	1	POK	7057422	622480	2460		
Kuohijärvi	Hämeenlinna	3	HAM	6786051	387461	2480		
Kuolimo, Morruvuorenselkä	Mikkeli	1	ESA	6793090	526770	1917		
Kuorasjärvi	Alavus	3	EPO	6959006	307351	1015		
Kuorevesi, Vuohiselkä	Jämsä	3	KES	6866911	381661	503		
Kuortaneenjärvi	Kuortane	3	EPO	6969846	320583	2310		
Kustavi	Kustavi	3	VAR	6725958	189080	2325		
Kvarntäsket	Raasepori	2	UUD	6666650	299640		53781	
Kymijoen Tammijärvi	Pyhtää	2	KAS	6716075	475572	173		
Kymijoki, Huruksela	Kotka	2	KAS	6726627	487286		11564	742
Kymijoki, Inkeroinen	Kouvola	2	KAS	6725119	491550	2766		
Kymijoki, Kouvola	Kouvola	2	KAS	6746008	480022	622		
Kymijoki, Rauhanharju	Kouvola	2	KAS	6750672	478841	2754		
Kynsivesi	Laukaa	2	KES	6919738	461463	2042		
Kyrkfjärden	Inkoo	2	UUD	6658814	333454	2467		
Kyrkösjärvi, keskiosa	Seinäjoki	3	EPO	6963759	285419	1023		
Kyrönjoki	Mustasaari	3	EPO	7006195	241806		4381	94

Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Kyrönjoki, Kitinoja	Seinäjoki	3	EPO	6983265	287406	2098		
Kyrönjoki, Peurala	Ilmajoki	3	EPO	6962223	272535	2521		
Kyrösjärvi, Isoselkä	Ikaalinen	3	PIR	6857428	293887	490		
Kyrösjärvi, Sikurinlahti	Hämeenkyrö	3	PIR	6849466	297098	2918		
Kyyjärvi, Tervaselkä	Kyyjärvi	2	KES	6992542	381584	2560		
Kyyvesi, Asemanlahti	Mikkeli	2	ESA	6877179	509810	2668		
Kyyvesi, Kiviselkä	Mikkeli	2	ESA	6877979	507686	2352		
Kyyvesi, Kuvasselkä	Mikkeli	2	ESA	6874287	504731	2670		
Kyyvesi, Poroselkä	Mikkeli	2	ESA	6868082	503323	2671		
Källträsket, Lähdejärvi	Raasepori	2	UUD	6659396	319002	3083		
Köyliönjoki, Ristola	Säkylä	3	VAR	6789333	245164	2443		
Köyliönjärvi, Isoselkä	Säkylä	3	VAR	6782586	250003	2440		
Köyliönjärvi, Yttilännotta	Säkylä	3	VAR	6783437	249798		6417	217
Laakajärvi, Ahosaari	Kajaani	1	KAI	7085940	544147	2369		
Lammajärvi	Kuhmo	4	KAI	7109880	631784	2562		
Lammin Pääjärvi, itä	Hollola	3	HAM	6772520	402605	2183		
Lammin Pääjärvi, länsi	Hämeenlinna	3	HAM	6769960	395205	136		
Lapinjärvi	Lapinjärvi	2	UUD	6721680	454811	177		
Lappajärvi	Lappajärvi	3	EPO	7002623	332406	2311		
Lappfjärden	Kristiinankaupunki	3	EPO	6909391	209525	949		
Lappträsk	Siuntio	2	UUD	6671045	350303	3134		
Lapuanjoki, Vaasantien silta	Lapua	3	EPO	6990673	296123	2093		
Lautvesi	Uusikaupunki	3	VAR	6747694	196183	3013		
Lehesjärvi	Jyväskylä	2	KES	6913276	433581	2180		
Lehmäjoki	Isokyrö	3	EPO	6995045	263145		4501	2557
Lehtisaaret	Espoo	2	UUD	6665475	376543	2420		
Lentua, Kiviperänlahti	Kuhmo	4	KAI	7128422	617762	1919		
Leppävesi, Myllylahti	Jyväskylä	2	KES	6904856	448215	2890		
Lepsmäenjoki, Jokimaantie	Vantaa	2	UUD	6690492	376279		54645	890
Lepsmäenjoki, Takkulantie	Nurmijärvi	2	UUD	6696254	370233		63636	1165
Lestijoki	Kalajoki	3	POP	7108267	336835		26935	89
Lestijoki, Kuustonkoski	Kannus	3	EPO	7096643	343256	2833		
Lestijärvi, Itäniemi	Lestijärvi	3	EPO	7045338	392707	1256		
Lestijärvi, Niemelä	Lestijärvi	3	EPO	7047622	385678	1258		
Liesjärvi	Tammela	3	HAM	6730432	331502	2418		
Lievestuoreenjärvi	Laukaa	2	KES	6909396	455014	1199		
Liikapuro	Kurikka	3	EPO	6920772	297925	992		
Liperi, Riihilampi	Liperi	1	POK	6935297	625175	2676		
Lippajärvi	Espoo	2	UUD	6679196	374197	2944		
Lohajajärvi, Karjalohjanselkä	Lohja	2	UUD	6686764	326344	2323		
Lohjanjärvi, Aurlahti	Lohja	2	UUD	6682926	335965	1978		
Lohjanjärvi, Hällsnäsfjärden	Raasepori	2	UUD	6675396	328168	2503		
Lohjanjärvi, Isoselkä	Lohja	2	UUD	6682676	331651	114		
Lohjanjärvi, Karjalohjanselkä etelä	Lohja	2	UUD	6684498	324071	2504		
Loimijoki	Huittinen	3	VAR	6789165	268155		6534	124
Loimijoki, Jokisivu	Huittinen	3	VAR	6784659	266235	2447		
Loimijoki, Vieremäkoski	Forssa	3	HAM	6748298	314928	2484		
Loimijoki, Vieremäntie	Forssa	3	HAM	6748292	315027		2363	141
Loitimo, Kuljunniemi	Joensuu	1	POK	6929821	684326	2751		

Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Loituma	Ruokolahti	1	KAS	6823701	617854	2799		
Lokan tekojärvi	Sodankylä	5	LAP	7532823	524986	1586		
Loppijärvi, Kyyniönlahti	Loppi	3	HAM	6732237	360174	2907		
Loviisanlahti	Loviisa	2	UUD	6697612	460147	171		
Luhtajoki, Kirkkotie	Nurmijärvi	2	UUD	6697380	375641		748	891
Luhtajoki, Klaukkalantie	Nurmijärvi	2	UUD	6694157	377688		747	891
Luhtajoki, Shellinkoski	Nurmijärvi	2	UUD	6694174	377716	2943		
Luhtamäenjoki	Vantaa	2	UUD	6691601	379011		618	904
Lulujärvi	Laitila	3	VAR	6762961	204288	2429		
Luupuvesi	Kiuruvesi	1	POS	7065489	487122	2414		
Luvanjärvi	Hyrnsalmi	4	KAI	7164090	589042	2564		
Lyhyenjärvi	Silinjärvi	1	POS	6993046	525570	2417		
Längelmävesi, Saksalonselkä	Kangasala	3	PIR	6822996	354724	2314		
Löytynlampi	Sonkajärvi	1	POS	7065124	556581	2498		
Maalahdenjoki	Maalahti	3	EPO	6988957	226675	2762		
Maaninkajärvi	Kuopio	1	POS	7008080	508852	2378		
Mahlunjärvi, Mahlu	Saarijärvi	2	KES	6948489	400845	2561		
Majajärvi	Saarijärvi	2	KES	6970859	418487	2188		
Mallasvesi	Pälkäne	3	PIR	6798159	347088	388		
Marrasjärvi	Rovaniemi	5	LAP	7419987	417694	2307		
Marsjön	Inkoo	2	UUD	6660519	326208	3085		
Martinjärvi	Keuruu	3	KES	6923029	365250	2884		
Meiko	Kirkkonummi	2	UUD	6670804	353078	3084		
Mekrijärvi	Ilomantsi	1	POK	6965141	702152	905		
Melavesi, Simonlahti	Kuopio	1	POS	6981585	556434	2738		
Merenkurkku, eteläinen 1	Maalahti	-	EPO	7015000	175200	3049		
Merenkurkku, eteläinen 2	-	-	-	7015302	152223	2908		
Merenkurkku, Kalajoki	-	-	-	7122130	321549	2131		
Merenkurkku, Kokkola	Kokkola	3	EPO	7094667	306182	2334		
Merenkurkku, Mikkelsaaret	Mustasaari	3	EPO	7039288	235982	1979		
Merikarvianjoki, Lankoski	Merikarvia	3	VAR	6864899	218752	2468		
Miekojärvi	Ylitornio	6	LAP	7385759	384421	2455		
Muhosjoki, Hyrkäs	Muhos	4	POP	7185584	457918	3061		
Muojärvi, Länsipää	Kuusamo	4	POP	7317352	618869	2546		
Muonionjoki, Kaaressuvanto	Enontekiö	6	LAP	7599905	313868	2849		
Mustajoki Karviankyläntie	Karvia	3	VAR	6903691	273019		9800	
Mustajoki, Hautakorpi	Karvia	3	VAR	6902459	274125		51920	
Mustijoki, Helsingintie	Porvoo	2	UUD	6693400	420751		567	748
Mustionjoki	Raasepori	2	UUD	6672736	324483	2785		
Mustionjoki, Billnäs allen	Raasepori	2	UUD	6665895	313042		1069	749
Mutusjärvi, Mutusniemi	Inari	7	LAP	7661885	500384	1636		
Myllykanava	Kristiinankaupunki	3	EPO	6914447	215084		4081	84
Mäderviken, Bromarv	Raasepori	2	UUD	6659660	283042	2459		
Männistönpuhto, Pyhäjoki	Merijärvi	4	POP	7132520	381408	2543		
Mäntsälänjoki, Kalliomaa	Mäntsälä	2	UUD	6725231	409646	2860		
Märkjärvi, Niemelä	Iitti	2	KAS	6760178	461683	2535		
Määrjärvi	Salo	2	VAR	6681242	306979	2445		
Naarajoki	Pieksämäki	2	ESA	6903056	501948		15453	
Naarjärvi	Pieksämäki	2	ESA	6904139	500796		80821	

Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Naarajärvi, Kulisaari	Pieksämäki	2	ESA	6903695	503588		15455	1419
Naarajärvi, pohjoinen	Pieksämäki	2	ESA	6904282	502446		69009	
Naarjärvi	Salo	3	VAR	6687203	295716	2428		
Narvijärvi	Rauma	3	VAR	6780825	222586	2444		
Nauksenjärvi	Ruokolahti	1	KAS	6809736	596165	2825		
Nerkoonjärvi	Iisalmi	1	POS	7037169	513636	856		
Nerosjärvi, Haukkaselkä	Hämeenlinna	3	HAM	6794327	388617	2817		
Niemisjärvi	Kiuruvesi	1	POS	7057586	474633	2448		
Niettaanselkä, Nietalahti	Ilomantsi	1	POK	6940079	717755	2783		
Niinivesi	Rautalampi	2	POS	6958154	488961	2750		
Nilakanselkä	Pielavesi	2	POS	6999967	475974	2347		
Nimisjärvi	Vaala	4	POP	7155770	489231	2195		
Nuasjärvi, Jokiniemi	Sotkamo	4	KAI	7115068	552713	1464		
Nummenjoki	Lohja	2	UUD	6693309	336662		1340	895
Nummijärvi	Lohja	3	UUD	6686061	314707	950		
Nuorajärvi	Ilomantsi	1	POK	6956642	711233	2010		
Nuoramoisjärvi	Sysmä	2	HAM	6811113	435963	727		
Nälantöjärvi	Kiuruvesi	1	POS	7077154	473162	868		
Närpiönjoki, Backfors	Närpiö	3	EPO	6940597	209125	2523		
Näsijärvi, Koljonselkä	Tampere	3	PIR	6843555	327422	480		
Näsijärvi, Koljonselkä, etelä	Tampere	3	PIR	6838130	326897	474		
Oijjärvi	Ii	4	POP	7279628	450756	2545		
Oksjärvi	Tammela	3	HAM	6743896	333820	2426		
Olkkalanjoki	Vihti	2	UUD	6701228	351938		1277	1084
Onkivesi	Lapinlahti	1	POS	7021892	517667	1697		
Ontojärvi	Kuhmo	4	KAI	7113131	610255	1506		
Ontojärvi, Ärjänselkä	Kuhmo	4	KAI	7111043	605491	2331		
Orajärvi	Espoo	2	UUD	6688014	366707	2295		
Orivesi, Heponselkä	Liperi	1	POK	6938667	617999	894		
Orivesi, Heponselkä, etelä	Liperi	1	POK	6933642	619446	887		
Orivesi, Paasselkä	Savonlinna	1	ESA	6893174	620145	2328		
Orivesi, Savonselkä	Rääkkylä	1	POK	6917929	619897	881		
Orivesi, Telmonsella	Liperi	1	POK	6927299	628350	2500		
Orivesi, Ukonselkä	Liperi	1	POK	6920719	626390	2501		
Otalampi	Vihti	2	UUD	6698199	361967	2756		
Otermanjärvi	Vaala	4	POP	7171551	501633	1499		
Otojärvi	Lappeenranta	1	KAS	6739316	548174	2828		
Oulujoki, Oulu	Oulu	4	POP	7211872	427849		28208	947
Oulujoki, Pikkarala	Oulu	4	POP	7199764	443474	2973		
Oulujoki, Värttö	Oulu	4	POP	7210997	431035	2544		
Oulujärvi, Paltamo	Paltamo	4	KAI	7140278	538758	1486		
Oulujärvi, Paltaselkä	Kajaani	4	KAI	7135246	532234	1481		
Oulujärvi, Ärjänselkä	Kajaani	4	KAI	7130383	509003	2286		
Oulunselkä	Oulu	4	POP	7212851	422958	2178		
Paimionjoki, alaosa	Paimio	3	VAR	6710652	262349		6193	133
Paimionjoki, yläosa	Somero	3	VAR	6731257	297431		1636	130
Painio	Somero	3	VAR	6721882	320709	2431		
Pallasjoki	Kittilä	5	LAP	7548330	386735		63309	1598
Palojoki	Nurmijärvi	2	UUD	6699961	382791		774	2490

Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Palojoki, Tuomelantie	Lahti	2	HAM	6753456	439835		499	2393
Palojärvi, Takaselkä	Salla	5	LAP	7373110	551309	2820		
Palokki	Pieksämäki	2	ESA	6904805	501379		15462	3564
Pasmajärvi	Kolari	6	LAP	7446777	386421	2456		
Patanan tekojärvi	Veteli	3	EPO	7019321	350063	2032		
Pehkijärvi	Tammela	3	HAM	6748929	331461	2424		
Perhonjoki, Haapakoski	Kokkola	3	EPO	7078905	318597	2834		
Perhonjoki, jokisuu	Kokkola	3	EPO	7091708	309847	2125		
Perhonjoki, Kaustinen	Kaustinen	3	EPO	7051381	335975	2517		
Perhonjoki, Kokkola	Kokkola	3	EPO	7086294	314217		26740	92
Pernjärvi	Salo	3	VAR	6699792	302779	2442		
Pesiöjärvi	Suomussalmi	4	KAI	7203152	577734	2565		
Pesosjärvi	Kuusamo	4	POP	7355268	612628	2308		
Pielavesi, Hirvenselkä	Pielavesi	2	POS	7025299	473614	2313		
Pielinen, Kojonselkä	Juuka	1	POK	7029174	613026	932		
Pielinen, Kynsiniemi	Nurmes	1	POK	7040674	610932	934		
Pielinen, Piitteri	Juuka	1	POK	7014199	618007	2509		
Pielinen, Rahkeenvesi	Joensuu	1	POK	6977417	665137	911		
Pielinen, Rukavesi	Joensuu	1	POK	6982321	661211	2160		
Pielinen, Suurselkä	Lieksa	1	POK	7015914	638781	2322		
Pielisjoki, Ruotinsaari	Kontiolahti	1	POK	6953362	650567	2487		
Pielisjoki, Utra	Joensuu	1	POK	6946418	647805	2113		
Pieni, Lehmälampi	Vihti	2	UUD	6692337	367150	2948		
Pieni, Rautjärvi	Parikkala	1	KAS	6843576	645160	2525		
Pihlajavesi, Kukkeistenselkä	Puumala	1	ESA	6823406	564577	2491		
Pihlajavesi, Simunanselkä	Savonlinna	1	ESA	6855946	598637	795		
Pihlajavesi, Vaajalahti	Keuruu	3	KES	6913303	358220	1112		
Pihlajavesi, Vekaransalmi	Sulkava	1	ESA	6845269	579252	2492		
Pihlavanlahti	Pori	3	VAR	6840913	213326	249		
Pihlavesi	Savonlinna	1	ESA	6843241	590178	2493		
Piipsjärvi	Oulainen	4	POP	7131902	399653	1341		
Piispajärvi	Suomussalmi	4	KAI	7241592	590972	2563		
Piispajärvi, Itä	Suomussalmi	4	KAI	7243465	595340	2752		
Pikkalanjoki	Siuntio	2	UUD	6665531	349712		953	751
Pirkkalan Pyhäjärvi, Nokia	Pirkkala	3	PIR	6818554	315837	418		
Pirkkalan Pyhäjärvi, Pirkkala	Pirkkala	3	PIR	6821069	321867	421		
Pitkääjärvi	Espoo	2	UUD	6681107	374740	1268		
Pitkääjärvi, Kelkkala	Raasepori	2	UUD	6671489	294270	2316		
Pitkämö	Kurikka	3	EPO	6945867	263714	956		
Pitkä-Surnujärvi	Inari	7	LAP	7684150	567669	2255		
Pohjanpitäjänlahti, Raasepori	Raasepori	2	UUD	6666270	307414	2437		
Pohjois-Kallavesi	Kuopio	1	POS	6981084	524594	829		
Pori, avomeri etelä	Pori	-	VAR	6842468	181587	248		
Pori, avomeri pohjoinen	-	-	-	6858114	167595	2128		
Porovesi, lidensalmi	Iisalmi	1	POS	7046348	507792	859		
Porttipahta, keskiosa	Sodankylä	5	LAP	7551844	484833	1619		
Porvoonjoki Porvoo	Porvoo	2	UUD	6701208	423205	3082		
Porvoonjoki, Lahden alapuoli	Lahti	2	HAM	6757244	425161		455	832
Porvoonjoki, Orimattila	Orimattila	2	HAM	6740931	428909		437	832

Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Porvoonjoki, Porvoo	Porvoo	2	UUD	66974648	425391		392	
Porvoonjoki, Pykälistö	Porvoo	2	UUD	6701472	423402		397	750
Porvoonjoki, Tönnönkoski	Orimattila	2	HAM	6740664	428936	2482		
Purnujärvi	Rautjärvi	1	KAS	6791490	613199	2797		
Puruvesi	Pieksämäki	2	ESA	6927891	519602	2737		
Puruvesi, Hummonsella	Kitee	1	POK	6871542	642741	2507		
Puruvesi, Kaidansaari	Savonlinna	1	ESA	6860646	624031	2514		
Puruvesi, Mehtolanlahti	Kitee	1	POK	6859455	641236	2512		
Puruvesi, Pihlajaniemenselkä	Savonlinna	1	ESA	6874922	631270	2329		
Puruvesi, Pusunlahti	Savonlinna	1	ESA	6849660	626307		68772	
Puruvesi, Ristisalmi	Savonlinna	1	ESA	6848491	627588	2515		
Puruvesi, Savonlahdensuu	Savonlinna	1	ESA	6869554	621267	2513		
Puruvesi, Sorvaslahti	Savonlinna	1	ESA	6846613	627096	2511		
Puruvesi, Vehkasalo, Itäpuoli	Savonlinna	1	ESA	6868517	632714	2510		
Pusulanjärvi	Lohja	2	UUD	6706209	333846	2185		
Puujoki, Leppäkoski	Janakkala	3	HAM	6748708	376213	2421		
Puujoki, Turkhauta	Janakkala	3	HAM	6746181	380086	2422		
Puujärvi, Karjalohja	Lohja	2	UUD	6683877	318231	2777		
Puula, Partinsaari	Hirvensalmi	2	ESA	6844689	490367	2351		
Pyhäjärvi	Kouvola	2	KAS	6764042	473341	627		
Pyhäjärvi	Karkkila	2	UUD	6715230	345873	627		
Pyhäjärvi	Vesilahti	3	PIR	6803012	317503	627		
Pyhäjärvi	Eura	3	VAR	6779196	241514	627		
Pyhäjärvi, Hiekanpäänselkä	Kitee	1	POK	6880126	653147	2330		
Pyhäjärvi, Junttisella	Pyhäjärvi	4	POP	7063516	450238	1306		
Pyhäjärvi, Orimattila	Orimattila	2	HAM	6731873	445562	178		
Pyhäjärvi, Tervaselkä	Saarijärvi	2	KES	6956550	419995	1918		
Pyhäselkä	Joensuu	1	POK	6938929	642197	893		
Pyhäselkä, Roukalahti	Liperi	1	POK	6930159	632007	2915		
Päijänne, Asikkalanselkä	Asikkala	2	HAM	6790550	423261	186		
Päijänne, Kirkkoselkä	Jyväskylä	2	KES	6875716	426419	2598		
Päijänne, Kärkistensalmi	Jyväskylä	2	KES	6874710	430389	1174		
Päijänne, Mustaselkä	Jyväskylä	2	KES	6870158	427159	2599		
Päijänne, Ristiselkä	Toivakka	2	KES	6882074	436051	1718		
Päijänne, Tehinselkä	Kuhmoinen	2	KES	6822647	413051	1677		
Päijänne, Tiirinselkä	Jämsä	2	KES	6851723	408562	1083		
Päijänne, Tiirinselkä, Hirviänsa	Jämsä	2	KES	6854420	408544	2883		
Pälkänevesi, Kelppiänselkä	Pälkäne	3	PIR	6808636	356182	2861		
Pälkänevesi, Kukkolanselkä	Pälkäne	3	PIR	6806125	359705	2862		
Päsmäri	Sonkajärvi	1	POS	7069838	537357	2876		
Pääjärvi, Karstula	Karstula	2	KES	6971247	384693	1152		
Raanujärvi	Ylitornio	6	LAP	7398654	398669	3121		
Rautavesi, Akonselkä	Hartola	2	HAM	6836113	445522	2792		
Rautavesi, Vammala	Sastamala	3	PIR	6808443	284377	393		
Rautjärvi	Rautjärvi	1	KAS	6798458	613929	2796		
Rauvanjärvi	Kaavi	1	POS	6974306	592745	2753		
Rikkavesi, Luikonniemi	Kaavi	1	POS	6972400	589826	870		
Roine	Kangasala	3	PIR	6812551	341704	400		
Rotimo	Vieremä	1	POS	7092919	494491	2721		



Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Roukajärvi	Hyrnsalmi	4	KAI	7160508	579521	2297		
Ruostejärvi	Tammela	3	HAM	6735568	324106	2425		
Ruotsalainen, Hankosaari	Heinola	2	HAM	6791094	440609	715		
Ruotsinsalmi	Kotka	2	KAS	6700880	498554	597		
Ruovesi, Paloselkä	Mänttä-Vilppula	3	PIR	6880683	359033	517		
Rusutjärvi	Tuusula	2	UUD	6700759	388785	2304		
Räyrinki	Veteli	3	EPO	7033612	339289	1246		
Saarijärvi, Levälahti	Kaavi	1	POS	6984532	579523	2736		
Saaristomeri, Nauvo	Parainen	3	VAR	6687666	220514	1678		
Saaristomeri, Parainen	Parainen	3	VAR	6682112	231225	3017		
Saimaa, Haapavesi	Ruokolahti	1	KAS	6802205	590480	2528		
Saimaa, Honkalahti	Lappeenranta	1	KAS	6779330	579271	2391		
Saimaa, Maavesi, Piispalanselkä	Taipalsaari	1	KAS	6786153	553808	3054		
Saimaa, Mäntyselkä	Taipalsaari	1	KAS	6792673	571827	2387		
Saimaa, Petraselkä	Taipalsaari	1	KAS	6803997	564219	1689		
Saimaa, Pulpinselkä	Lappeenranta	1	KAS	6779063	577222	2390		
Saimaa, Riutanselkä	Taipalsaari	1	KAS	6779472	552786	653		
Saimaa, Tiurunieniemi	Lappeenranta	1	KAS	6787107	590690	2388		
Saimaa, Vehkasalonselkä	Lappeenranta	1	KAS	6777513	561159	643		
Saimaa, Yövesi	Mikkeli	1	ESA	6814244	525372	2851		
Saimaa, Yövesi, Salonselkä	Mikkeli	1	ESA	6810286	531570	2853		
Salkolanjärvi	Somero	3	VAR	6725750	328494	2472		
Salovesi	Lohja	2	UUD	6722358	332913	3099		
Sanginjoki, Lemmenpolku	Oulu	4	POP	7209467	443558	3063		
Sanginjärvi	Utajärvi	4	POP	7192603	484629	2193		
Sanijärvi	Kouvola	2	KAS	6744719	508576	2806		
Sarajärvi	Ruokolahti	1	KAS	6820186	615790	2795		
Sarvilahti	Loviisa	2	UUD	6697806	454417	3014		
Saukonpää	Lohja	2	UUD	6718988	336933	2432		
Savijoki, Bränikkäläntie	Lieto	3	VAR	6718379	255214		82514	
Savijoki, mittapato	Lieto	3	VAR	6725915	262916		6241	2147
Seinäjoki, Viitala	Seinäjoki	3	EPO	6948849	294148	2082		
Selkojärvi	Iitti	2	KAS	6756444	451409	2805		
Selkämeri, eteläinen 1	-	-	-	6734661	93520	3078		
Selkämeri, eteläinen 2	-	-	-	6732964	122917	2909		
Selkämeri, Pohjoinen	-	-	-	6959422	151332	938		
Seurasaarenselkä	Helsinki	2	UUD	6673130	382898	93		
Siikaisjärvi	Siikainen	3	VAR	6873726	227702	381		
Siikajoki, Revonlahti	Siikajoki	4	POP	7189942	394112	2542		
Siika-Kämä	Rovaniemi	5	LAP	7345038	477032	2454		
Simijärvi	Raasepori	2	UUD	6675814	307677	2782		
Simo	Simo	5	LAP	7282779	402796	2283		
Simojärvi, Soppanenselkä	Ranua	5	LAP	7327651	511558	2453		
Simpelejärvi, itäosa	Parikkala	1	KAS	6831328	639470	2823		
Simpelejärvi, Kirkkoselkä	Parikkala	1	KAS	6828909	630896	2526		
Sipoonjoki	Sipoo	2	UUD	6687156	405211		582	899
Skomakarfjärden, Ruotsi	-	-	-	7294881	359929	2336		
Sompanen	Kouvola	2	KAS	6759014	480010	2532		
Sonnenen	Heinola	2	HAM	6795877	469154	721		



Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Stenskärsfjärden	Maalahti	3	EPO	6995625	218755	975		
Storfjärden, Ekö-Hermansö	Hanko	2	UUD	6645871	292473	2439		
Sukevanjärvi, Kauppilanranta	Sonkajärvi	1	POS	7083123	520211	2678		
Sulkavanjärvi	Siilinjärvi	1	POS	6998535	534505	2878		
Sundominlahti	Vaasa	3	EPO	7004405	228920	978		
Suokumaanjärvi	Lappeenranta	1	KAS	6767997	590862	2803		
Suolajärvi	Kouvola	2	KAS	6772843	482055	2841		
Suolikas	Vihti	2	UUD	6690526	366121	2898		
Suomenlahti, Loviisa	-	-	-	6679925	465839	2132		
Suomenlahti, Porvoo	-	-	-	6655215	456971	3079		
Suontee, Hautoselkä	Joutsa	2	KES	6833182	473269	2885		
Suontee, Saposelkä	Joutsa	2	KES	6854580	461062	2164		
Suurijärvi	Miehikkälä	1	KAS	6728768	549802	2802		
Suuri-Pieksä, Pitkäniemi	Kuopio	1	POS	6993634	551915	2722		
Suuri-Ruokovesi, Maaninka	Kuopio	1	POS	6996685	512840	2374		
Suuri-Sarkanen	Lappeenranta	1	KAS	6745585	559152	2807		
Suur-Saimaa	Taipalsaari	1	KAS	6794137	557866	2320		
Suvasvesi, Kukkarinselkä	Kuopio	1	POS	6950695	561006	1914		
Synsiä	Kangasniemi	2	ESA	6882793	473725	2294		
Synsiö	Kangasniemi	2	ESA	6882133	470863	2494		
Symä	Joroinen	1	ESA	6892039	536857	2809		
Syvjärvä	Rautalampi	2	POS	6946502	484791	816	83706	
Syväri, Horsma	Kuopio	1	POS	7015345	557012	2373		
Säkylän Pyhäjärvi, keskiosa	Säkylä	3	VAR	6772726	246159	2430		
Sälevä, Venelahti	Lapinlahti	1	POS	7045230	542401	2734		
Särkjärvi	Lapinjärvi	2	UUD	6708370	465678	3086		
Sääksjärvi	Nurmijärvi	2	UUD	6710374	371938	2025		
Sääksjärvi, Kotkanniemi	Kokemäki	3	VAR	6818731	252929	2470		
Taasianjoki, Harsböle	Lapinjärvi	2	UUD	6711354	458715		207	
Taasianjoki, Lindkoskentie	Lapinjärvi	2	UUD	6722554	458710		214	
Taasianjoki, Pietarintie	Loviisa	2	UUD	6704864	462819		199	901
Tainionvirta, Tainionkoski	Symä	2	HAM	6813509	432196	2415		
Takajärvi	Askola	2	UUD	6712783	423071	2769		
Tallusjärvi	Tervo	2	POS	6986492	497631	2735		
Tammelan, Pyhäjärvi	Tammela	3	HAM	6743223	323347	2481		
Tammisaari	Raasepori	2	UUD	6652678	301847	2438		
Tarjanne, Tarjannevesi	Virrat	3	PIR	6892889	345382	542		
Tekojärvi	Ilomantsi	1	POK	6973171	684219	910		
Temmesjoki, pohjapato	Liminka	4	POP	7192441	422927		50430	946
Temmesjoki, Temmes	Tyrnävä	4	POP	7173700	433091	2869		
Tervalampi	Vihti	2	UUD	6689816	357278	2902		
Tiilikka	Rautavaara	1	POS	7059202	564043	864		
Tiiläänjärvi	Askola	2	UUD	6712511	429027	2299		
Tohmajärvi	Tohmajärvi	1	POK	6898346	676454	2749		
Toisvesi	Virrat	3	PIR	6911173	330685	2380		
Tornion edusta	Tornio	6	LAP	7296182	373043	2284		
Tornionjoki	Tornio	6	LAP	7319017	365623		39974	18
Tornionjoki, Karunki	Tornio	6	LAP	7326259	364680	2821		
Tornionjoki, Kolari	Kolari	6	LAP	7470897	360282	2830		

Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Tornionjoki, Tornio	Tornio	6	LAP	7306625	370439	2740		
Torsa, Rautionkylä	Ruokolahti	1	KAS	6814842	611622	2527		
Tuohmainen	Luumäki	2	KAS	6764332	518590	2801		
Tuusulanjoki	Vantaa	2	UUD	6690945	385208		808	2491
Tuusulanjärvi	Tuusula	2	UUD	6701994	392749	125		
Tykölänjärvi, oja, etelä	Valkeakoski	3	PIR	6794215	349958		80887	
Tykölänjärvi, oja, pohjoinen	Pälkäne	3	PIR	6795890	349379		80899	
Tyrjäjärvi	Taivalkoski	4	POP	7262045	579041	2293		
Tämäkohtu	Lohja	2	UUD	6717662	339224	2486		
Ukonselkä	Mänttä-Vilppula	3	PIR	6890740	367849	2731		
Uljuan tekojärvi	Siikalatva	4	POP	7131685	447936	2541		
Ullavanjärvi	Kokkola	3	EPO	7060699	354483	1267	26825	196
Unarinjärvi	Sodankylä	5	LAP	7450605	445217	1584		
Unnukka, Mäkränselkä	Leppävirta	1	POS	6921789	547999	2733		
Urajärvi, Pukkisaari	Iitti	2	KAS	6753193	468253	2702		
Uramo	Joensuu	1	POK	6948606	668685	2674		
Urja	Espoo	2	UUD	6687622	367489	2901		
Urpalanjoki, Kaitai	Miehikkälä	1	KAS	6733317	546562	2392		
Uskelanjoki, Salo	Salo	3	VAR	6701244	286870		6169	135
Utosjoki, Autio	Utajärvi	4	POP	7188277	485781	3062		
Valkea-Kotinen	Hämeenlinna	3	HAM	6791291	396046	147		
Valkea-Kotinen, laskupuro	Hämeenlinna	3	HAM	6790990	396236		1895	2193
Valkea-Kotinen, luusua	Hämeenlinna	3	HAM	6791103	396181		58869	
Valkjärvi	Myrskylä	2	UUD	6715765	434040	3149		
Valkjärvi, luoteispää	Siikainen	3	VAR	6857327	236897	378		
Valvatus	Joroinen	1	ESA	6898496	543198	779		
Vanajavesi, Hämeenlinna	Hämeenlinna	3	HAM	6769156	361676	1854		
Vanajavesi, Kärjenniemenselkä	Valkeakoski	3	PIR	6793281	337684	148		
Vanajavesi, Vanajanselkä	Hattula	3	HAM	6784718	352997	140		
Vanhankaupunginlahti	Helsinki	2	UUD	6675852	389261	99		
Vanjoki	Vihti	2	UUD	6700113	343738		1278	902
Vanjoki, Karkkila	Karkkila	2	UUD	6713535	347847	2904		
Vanjoki, puhdistamon alapuoli	Karkkila	2	UUD	6712147	347880	2905		
Vantaajoki, Rauhaniementie	Hyvinkää	2	UUD	6716314	384281		629	906
Vantaanjoki, Arolamminkoski	Riihimäki	2	HAM	6730188	379341	2942		
Vantaanjoki, Kotämäki	Vantaa	2	UUD	6692956	380831		620	904
Vantaanjoki, Königstedtinkoski	Vantaa	2	UUD	6691584	381233	2940		
Vantaanjoki, Myllykoski	Nurmijärvi	2	UUD	6705090	382132	2354		
Vantaanjoki, Nukarinkoski	Nurmijärvi	2	UUD	6711429	385529	2353		
Vantaanjoki, Pihlajisto	Helsinki	2	UUD	6679549	388431		605	752
Vantaanjoki, Pikukoski	Nurmijärvi	2	UUD	6705101	382124		67540	905
Vantaanjoki, Pirtiläntie	Riihimäki	2	HAM	6730176	379339		644	907
Vantaanjoki, Seutula	Vantaa	2	UUD	6691596	382203		619	904
Vantaanjoki, Tapola	Vantaa	2	UUD	6691345	380240		616	
Vantaanjoki, Tuomarinkylä	Helsinki	2	UUD	6681727	388032	116		
Vantaanjoki, Yli-Mattila	Nurmijärvi	2	UUD	6699441	381801		623	905
Varesjärvi	Salo	3	VAR	6702709	318469	2469		
Vaskiluoto	Vaasa	3	EPO	7008147	225684	3015		
Vaskivesi, Vaskiselkä	Virrat	3	PIR	6903727	328621	2383		

Näytepaikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	ELY	N (ETRSTM35)	E (ETRSTM35)	KERTY ID	VESLA ID	EU ID
Vehkajärvi	Hamina	2	KAS	6722579	511386	2536		
Venetjärvi	Halsua	3	EPO	7047981	362668	1257		
Vesijako, Keski	Padasjoki	3	HAM	6807711	392756	2810		
Vesijako, Pohjoinen	Padasjoki	3	HAM	6810456	391375	2811		
Vesijärvi Enonselkä	Hollola	2	HAM	6767929	424367	2319		
Vesijärvi, Kajaanselkä	Asikkala	2	HAM	6779677	419045	141		
Viekijärvi	Lieksa	1	POK	7035241	635056	3025		
Viinijärvi, Lapinsaari	Liperi	1	POK	6955889	624963	2771		
Viinijärvi, Murtoniemi	Polvijärvi	1	POK	6957795	617188	904		
Viinijärvi, Pohjoinen	Polvijärvi	1	POK	6963114	615703	2746		
Viitaanjärvi	Iisalmi	1	POS	7050565	515662	2499		
Vilikkalanjärvi	Orimattila	2	HAM	6737252	447591	2191		
Virojoki	Virolahti	2	KAS	6716701	538855		11310	854
Virolahti	Virolahti	2	KAS	6704670	536570	2231		
Vissaveden tekojärvi	Kaustinen	3	EPO	7049074	341753	1259		
Vuohijärvi, Kinansaari	Kouvola	2	KAS	6782440	486026	655		
Vuokkijärvi	Suomussalmi	4	KAI	7186828	607976	1520		
Vuokonjärvi	Juuka	1	POK	7030698	604589	2462		
Vuoksi, Tainionkoski	Imatra	1	KAS	6787073	595930	2393		
Vuonamonlahti, Keitele	Keitele	2	POS	7016711	461880	2375		
Vuontisjärvi	Muonio	6	LAP	7549268	369292	2326		
Vuorijärvi	Parkano	3	PIR	6885350	286496	2868		
Vuotjärvi, Petäjälähti	Kuopio	1	POS	7002362	573674	2381		
Yli-Kitka, Vasikkaselkä	Posio	4	LAP	7334843	571844	2321		
Ylisjärvi	Salo	3	VAR	6698071	294791	2184		
Ähtärinjärvi	Ähtäri	3	EPO	6952204	349739	2065		
Ähtävänjoki, Hjulfors	Pedersören kunta	3	EPO	7046672	314799	2518		
Ähtävänjoki, Kolpintie	Pietarsaari	3	EPO	7063712	292833		26620	2751
Äimäjärvi, Kalliomaa	Hämeenlinna	3	HAM	6777022	342545	2786		
Äimäjärvi, Rastinselkä	Hämeenlinna	3	HAM	6771777	346719	2787		
Älänne, Älänteenlahti	Rautavaara	1	POS	7037854	557254	2717		
Änikkä	Ruokolahti	1	KAS	6816802	604386	2824		
Änäntijärvi, Ristiselkä	Kuhmo	4	KAI	7149868	637479	2784		

## Liite 8: Tulostaulukot

### Appendix 8. Result tables

**Taulukko 8.1.** POP-aineiden keskiarvopitoisuus vuosina 2010–2016 analysoiduissa ahvenissa. Punaisella merkityt pitoisuudet ylittävät ja vihreällä merkityt alittavat aineen eliöstölle asetetun ympäristölaatunormin. Seurantapaikat on järjestetty vesienhoitoalueittain etelästä pohjoiseen.

**Table 8.1.** Mean concentrations of POPs in European perch sampled in 2010-2016. Concentrations marked red exceed and concentrations marked green are below the EQSbiota appointed for each substance. Sampling sites are arranged from south to north within river basin districts.

Paikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	Vuosi Year	PBDE (µg/kg)	PFOS (µg/kg)	PCDD/ F+dl-PCB (µgWHO- TEQ <sub>05</sub> /kg)	HBCDD (µg/kg)	HCB (µg/kg)	HCBD (µg/kg)
Suur-Saimaa	Taipalsaari	RBD1	2012	0,17	0,47	N.A.	0,02	0,04	<mr
Saimaa, Yövesi	Mikkeli	RBD1	2014	0,21	1,5	0,00025	0,066	0,1	<mr
Haukivesi, Rantasalmi	Rantasalmi	RBD1	2012	0,84	0,73	N.A.		0,05	<mr
Pyhäselkä	Joensuu	RBD1	2015	0,14	0,27	0,00013	0,1	0,1	0,05
Pohjois-Kallavesi	Kuopio	RBD1	2012	0,13	0,32	N.A.	<mr	0,05	<mr
Pielinen, Suurselkä	Lieksa	RBD1	2012	0,24	0,14	N.A.	0,021	0,04	<mr
Hanko, Tvärminne	Hanko	RBD2	2012	0,03	N.A.	0,00015	N.A.	0,05	<mr
Seurasaarenselkä	Helsinki	RBD2	2012	0,4	1,8	N.A.	N.A.	0,1	<mr
Vanhankaupunginlahti	Helsinki	RBD2	2015	0,24	14	0,00055	0,16	0,03	<mr
Vanhankaupunginlahti	Helsinki	RBD2	2016	0,23	7,7	0,00075	0,13	N.A.	N.A.
Lohjanjärvi, Isoleskä	Lohja	RBD2	2012	0,58	2,8	0,00013	0,031	0,04	<mr
Lohajärvi, Karjalohjanselkä	Lohja	RBD2	2012	0,44	2,7	N.A.	0,05	0,03	<mr
Sarvilahti	Loviisa	RBD2	2014	N.A.	1,2	N.A.	0,39	N.A.	N.A.
Kotka, Mussalo	Pyhtää	RBD2	2015	0,12	2,7	0,00084	0,13	0,1	<mr
Porvoonjoki Porvoo	Porvoo	RBD2	2016	N.A.	13	N.A.	0,06	0,09	<mr
Tuusulanjärvi	Tuusula	RBD2	2015	0,22	9,4	0,00022	0,11	0,05	<mr
Virolahti	Virolahti	RBD2	2011	0,074	1,8	0,00023	N.A.	0,08	<mr
Kymijoen Tammijärvi	Pyhtää	RBD2	2012	0,56	0,43	N.A.	0,1	0,1	<mr
Kymijoki, Inkeroinen	Kouvola	RBD2	2014	0,23	1,7	0,00047	0,008	0,2	<mr
Kymijoki, Kouvola	Kouvola	RBD2	2014	0,45	2,1	0,00068	0,024	0,9	<mr
Vesijärvi, Kajaanselkä	Asikkala	RBD2	2012	0,65	2,2	N.A.	< mr	0,04	<mr
Päijänne, Tehinselkä	Kuhmoinen	RBD2	2011	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,05	<mr
Päijänne, Tehinselkä	Kuhmoinen	RBD2	2012	0,46	0,57	N.A.	0,013	0,04	<mr
Jämsänjoki, Jämsän alapuoli	Jämsä	RBD2	2014	0,44	0,61	0,00011	0,05	0,07	<mr
Päijänne, Ristiselkä	Toivakka	RBD2	2015	0,37	1	0,00017	0,071	0,07	<mr
Konnevesi, Haukilahti	Konnevesi	RBD2	2015	0,17	0,7	0,00019	0,12	0,07	0,02
Saaristomeri, Parainen	Parainen	RBD3	2015	0,14	1,3	0,00042	0,34	0,09	<mr
Saaristomeri, Parainen	Parainen	RBD3	2016	0,145	1,9	0,00059	0,05	N.A.	N.A.
Saaristomeri, Nauvo	Parainen	RBD3	2010	0,13	N.A.	N.A.	N.A.	0,04	0,03
Saaristomeri, Nauvo	Parainen	RBD3	2011	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,1	<mr
Saaristomeri, Nauvo	Parainen	RBD3	2012	0,071	2,1	0,00019	N.A.	0,1	<mr
Lautvesi	Uusikaupunki	RBD3	2014	N.A.	1,1	N.A.	0,47	N.A.	N.A.
Vanajavesi, Hämeenlinna	Hämeenlinna	RBD3	2015	0,15	2,6	0,00056	0,053	0,04	<mr
Lammin Pääjärvi, länsi	Hämeenlinna	RBD3	2014	0,1	0,49	0,00007	0,016	0,02	<mr
Pyhäjärvi	Eura	RBD3	2012	0,1	0,6	N.A.	< mr	0,03	0,03
Valkea-Kotinen	Hämeenlinna	RBD3	2014	0,03	0,02	0,000049	< mr	<mr	<mr
Kokemäenjoki, Kokemäki	Kokemäki	RBD3	2012	1,2	1,7	0,00024	< mr	0,6	<mr
Pyhäjärvi	Vesilahti	RBD3	2012	0,22	1,3	N.A.	N.A.	0,02	<mr

Paikka Sampling site	Kunta Municipality	VHA RBD	Vuosi Year	PBDE (µg/kg)	PFOS (µg/kg)	PCDD/ F+dl-PCB (µgWHO- TEQ <sub>05</sub> /kg)	HBCDD (µg/kg)	HCB (µg/kg)	HCBD (µg/kg)
Kokemäenjoki, Harjavalta	Harjavalta	RBD3	2016	N.A.	6,2	N.A.	0,07	2	<mr
Pirkkalan Pyhäjärvi, Nokia	Pirkkala	RBD3	2014	1,3	2,4	0,00063	0,18	<mr	<mr
Pirkkalan Pyhäjärvi, Nokia	Pirkkala	RBD3	2015	0,56	2,9	0,00077	0,13	0,1	<mr
Pirkkalan Pyhäjärvi, Pirkkala	Pirkkala	RBD3	2010	2,7	N.A.	N.A.	N.A.	0,05	0,02
Pirkkalan Pyhäjärvi, Pirkkala	Pirkkala	RBD3	2011	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,1	0,02
Pirkkalan Pyhäjärvi, Pirkkala	Pirkkala	RBD3	2012	1,4	N.A.	N.A.	N.A.	0,1	<mr
Kokemäenjoki Ulvila	Ulvila	RBD3	2011	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	3	<mr
Pihlavanlahti	Pori	RBD3	2012	0,18	1,5	0,00012	N.A.	0,1	<mr
Ahlainen	Pori	RBD3	2015	0,23	1,9	0,00035	N.A.	0,1	<mr
Ahlainen	Pori	RBD3	2016	0,21	2,7	0,00038	0,026	N.A.	N.A.
Lappajärvi	Lappajärvi	RBD3	2012	0,15	0,49	N.A.	< mr	0,05	<mr
Vaskiluoto	Vaasa	RBD3	2014	N.A.	6,5	N.A.	0,028	N.A.	N.A.
Vaskiluoto	Vaasa	RBD3	2015	0,23	5,8	0,00049	0,17	0,1	<mr
Vaskiluoto	Vaasa	RBD3	2016	0,16	4,1	0,00049	N.A.	N.A.	N.A.
Merenkurkku, Mikkelsaaret	Mustasaari	RBD3	2010	0,27	N.A.	N.A.	N.A.	0,1	<mr
Merenkurkku, Mikkelsaaret	Mustasaari	RBD3	2011	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,2	<mr
Merenkurkku, Mikkelsaaret	Mustasaari	RBD3	2012	0,056	N.A.	0,00017	N.A.	0,1	<mr
Lestijärvi, Itäniemi	Lestijärvi	RBD3	2016	0,41	0,79	0,00013	<mr	N.A.	N.A.
Merenkurkku, Kokkola	Kokkola	RBD3	2012	0,14	N.A.	0,00028	N.A.	0,2	<mr
Merenkurkku, Kokkola	Kokkola	RBD3	2015	0,28	4,5	0,0008	0,19	0,3	0,03
Oulujärvi, Ärjänselkä	Kajaani	RBD4	2012	0,29	0,17	N.A.	0,012	0,04	<mr
Kalajokisuun edusta	Kalajoki	RBD4	2012	0,19	2,5	0,00017	0,03	0,09	<mr
Oulujärvi, Paltaselkä	Kajaani	RBD4	2014	0,062	0,38	0,000038	0,007	0,03	<mr
Oulujärvi, Paltamo	Paltamo	RBD4	2014	0,067	0,22	0,000048	0,005	0,04	<mr
Hailuoto	Hailuoto	RBD4	2012	0,071	N.A.	0,00011	N.A.	0,07	<mr
Hailuoto	Hailuoto	RBD4	2015	0,13	1,55	0,0002	0,062	0,1	0,02
Oulu, Kellonlahti	Oulu	RBD4	2014	N.A.	1,9	N.A.	0,18	N.A.	N.A.
Oulu, Kellonlahti	Oulu	RBD4	2016	0,2	2,9	0,00033	0,11	N.A.	N.A.
Yli-Kitka, Vasikkaselkä	Posio	RBD4	2012	0,06	0,36	N.A.	<mr	0,04	<mr
Simo	Simo	RBD5	2012	0,49	N.A.	N.A.	N.A.	0,1	<mr
Kemi, Iso-Huituri	Kemi	RBD5	2015	0,22	2	0,0003	0,12	0,2	0,08
Kemi, Ajos	Kemi	RBD5	2012	0,56	N.A.	N.A.	N.A.	0,07	<mr
Kemi, Ajos	Kemi	RBD5	2016	0,38	5,1	0,00091	0,24	N.A.	N.A.
Skomakarfjärden, Ruotsi	(tyhjä)	RBD5	2012	0,12	N.A.	N.A.	N.A.	0,06	<mr
Kemijoki, Rovaniemen alapuoli	Rovaniemi	RBD5	2015	0,19	0,31	0,00005	0,043	0,1	<mr
Kemijärvi, pohjoinen	Kemijärvi	RBD5	2016	N.A.	0,33	N.A.	0,013	N.A.	N.A.
Lokan tekojärvi	Sodankylä	RBD5	2012	<mr	0,12	N.A.	< mr	0,05	<mr
Tornion edusta	Tornio	RBD6	2012	0,25	N.A.	N.A.	N.A.	0,09	<mr
Tornionjoki, Tornio	Tornio	RBD6	2014	0,047	0,58	0,000043	< mr	<mr	<mr
Tornionjoki, Karunki	Tornio	RBD6	2014	0,03	0,4	0,000025	< mr	<mr	<mr
Inarijärvi, eteläinen	Inari	RBD7	2012	0,064	0,2	0,000048	< mr	0,06	<mr
Inarijärvi, eteläinen	Inari	RBD7	2014	0,029	0,45	0,000032	< mr	0,05	<mr
Inarijärvi, pohjoinen	Inari	RBD7	2010	0,23	N.A.	N.A.	N.A.	0,05	0,02

**Taulukko 8.2.** POP-aineiden keskiarvopitoisuus 2010–2016 analysoiduissa silakoissa. Punaisella merkityt pitoisuudet ylittävät ja vihreällä merkityt alittavat aineen eliöstölle asetetun ympäristölaatunormin. Seurantapaikat on järjestetty etelästä pohjoiseen ja idästä länteen.

**Table 8.2.** Mean concentrations of POPs in Baltic herring sampled in 2010–2016. Concentrations marked red exceed and concentrations marked green are below the EQS<sub>biota</sub> appointed for each substance. Sampling sites are arranged from south to north and from east to west.

Paikka Sampling site	Vuosi Year	PBDE (µg/kg)	PFOS (µg/kg)	PCDD/ F+dI-PCB (µgWHO- TEQ <sub>05</sub> /kg)	HBCDD (µg/kg)	HCB (µg/kg)	HC (µg/kg)	Hg (mg/kg)
Suomenlahti, Loviisa	2011	0,30	N.A.	N.A.	N.A.	0,34	N.A.	0,05
Suomenlahti, Loviisa	2012	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,40	N.A.	0,05
Suomenlahti, Loviisa	2013	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,29	< mr	0,05
Suomenlahti, Loviisa	2014	0,10	0,42	0,00071	0,10	0,58	< mr	0,03
Suomenlahti, Loviisa	2015	N.A.	0,35	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,05
Suomenlahti, Porvoo	2016	0,22	0,28	0,0019	N.A.	0,69	< mr	0,05
Hanko, avomeri	2010	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,23	N.A.	0,02
Hanko, avomeri	2011	0,35	N.A.	N.A.	N.A.	0,42	N.A.	0,05
Hanko, avomeri	2012	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,59	N.A.	0,05
Hanko, avomeri	2013	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,42	< mr	0,03
Hanko, avomeri	2014	0,11	0,53	0,00052	0,073	0,51	< mr	0,01
Hanko, avomeri	2015	N.A.	0,83	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,05
Hanko, avomeri	2016	0,11	0,21	0,00072	N.A.	0,24	< mr	0,02
Selkämeri, eteläinen 1	2016	0,30	0,56	0,0026	N.A.	0,99	< mr	0,02
Selkämeri, eteläinen 2	2014	0,19	0,15	0,00092	0,075	0,35	< mr	N.A.
Selkämeri, eteläinen 2	2015	N.A.	0,21	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,01
Selkämeri, Pohjoinen	2015	N.A.	1,0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,01
Pori, avomeri etelä	2014	N.A.	0,19	N.A.	N.A.	1,2	< mr	N.A.
Pori, avomeri pohjoinen	2010	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,42	N.A.	0,01
Pori, avomeri pohjoinen	2011	0,49	N.A.	N.A.	N.A.	0,43	N.A.	0,05
Pori, avomeri pohjoinen	2012	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,51	N.A.	0,05
Pori, avomeri pohjoinen	2013	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,56	< mr	0,01
Pori, avomeri pohjoinen	2014	0,18	0,23	0,0012	0,12	0,21	< mr	0,01
Pori, avomeri pohjoinen	2015	N.A.	0,74	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,01
Pori, avomeri pohjoinen	2016	0,50	1,2	0,0028	N.A.	1,8	< mr	0,02
Merenkurkku, eteläinen 1	2016	0,16	0,41	0,0015	N.A.	1,2	< mr	0,01
Merenkurkku, eteläinen 2	2014	0,16	0,17	0,00061	N.A.	0,37	< mr	N.A.
Merenkurkku, Kalajoki	2010	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,56	N.A.	0,01
Merenkurkku, Kalajoki	2011	0,75	N.A.	N.A.	N.A.	0,46	N.A.	0,05
Merenkurkku, Kalajoki	2012	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,71	N.A.	0,05
Merenkurkku, Kalajoki	2013	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,90	< mr	0,02
Merenkurkku, Kalajoki	2014	0,15	0,80	0,00059	0,20	0,51	< mr	0,02
Merenkurkku, Kalajoki	2015	N.A.	0,35	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0,01
Merenkurkku, Kalajoki	2016	0,44	0,61	0,0024	0,37	0,95	< mr	0,04

Elohopean pitoisuudet kaloissa on annettu erillisessä liitetiedostossa (570 riviä). Tulokset sisältävät sekä ympäristölaatunormin ylityksiä että alituksia, kun luonnontautapitoisuus on huomioitu.

Mercury concentrations in fish are given in a separate file. These results include concentrations both below and above EQS + background level.

## Liite 9: Luokittelutaulukko

### Appendix 9. Classification of chemical status of waterbodies

**Katri Siimes, Emmi Vähä, Ville Junntila, Jaakko Mannio, Lasse Järvenpää**

Vesien kemiallisen tilan luokittelussa on kullekin EU:n prioriteettiaineelle arvioitava jokaisessa vesimuodostumassa ympäristölaatu normin ylittyminen tai alittuminen. Mikäli yhdenkin aineen pitoisuus ylittää ympäristölaatu normin, vesimuodostuman kemiallinen tila on hyvää huonompi. Edellisessä luokittelussa (toinen luokittelukausi pääosin 2006–2013 aineiston avulla) oli käytettävissä yhdeksän erilaista arviolauseketta ympäristölaatu normin ylityksen arviointiin (katso taulukko 9.1) sekä paikka perusteluille. Mittauksiin perustuvia arvioita oli parhaimmillaankin vain 342 vesimuodostumalle, kun vesimuodostumien kokonaismäärä oli 6782. Elohopean luokittelu perustui mittauksiin 5 %:ssa vesimuodostumassa, muiden metallien 1–2 %:ssa ja muiden aineiden arviot vielä harvemmin. Valtaosa luokittelusta perustui SYKEN tekemiin ainekohtaisiin asiantuntija-arvioihin, joita käytettiin, mikäli vesimuodostumakohtaista tarkempaa tietoa ei ollut (taulukko 9.2).

Uusi luokittelu tehdään vuonna 2019 pääosin 2012–2017 aineistolla. Yksittäisissä vesimuodostumissa joidenkin aineiden pitoisuudet ovat saattaneet muuttua edellisen luokittelun jälkeen, mutta kansallisella tasolla ei ole tietoa sellaisista prioriteettiaineiden ympäristöpitoisuuksien muutoksista, jotka aiheuttaisivat muutoksia kemiallisen tilan luokitteluun. Luokittelu tulee kuitenkin muuttumaan, sillä osa ”vanhojen aineiden” (#1 - #33) ympäristölaatu normeista on muuttunut ja mukaan tulee uusia aineita (#34–#45). Suurin muutos aiheutuu bromattujen difenyyliettereiden (#5) laatu normin muutoksesta, sillä uusi kalaan määritetty EQSbiota-arvo on huomattavasti tiukempi kuin entinen veteen määritetty AA-EQS, joten uusi normi ylittyy koko maassa. Edellisessä luokittelussa elohopean pitoisuus ahvenessa määritti useimmiten vesimuodostuman kemiallisen tilan ja pääosa arvioista tehtiin yksinkertaiseen vesimuodostuman sijaintiin (leveysasteeseen) ja tyyppiin (lähinnä humuspitoisuus) perustuvalla mallilla. Kolmannella luokittelukaudella elohopean EQS-ylitystä voidaan arvioida mittauksiin perustuen monessa sellaisessa vesimuodostumassa, jossa aiempi arvio perustui mallinnukseen. Tämä arviointimenetelmän muutos aiheuttaa monessa järvestä myös muutoksen ympäristölaatu normin ylityksen tulkintaan (ylitys / alitus). Taulukossa 9.2 on yhteenveto edellisestä luokittelusta ja alustava arvio kolmannen kauden luokittelusta. Taulukossa 9.3. on esitetty uusien aineiden luokittelusuunnitelma tarkemmin. Ainekohtaista tietoa löytyy enemmän raportin kappaleesta 4.

**Taulukko 9.1** Toisella luokittelukaudella käytetyt arviolausekkeet aineiden EQS-ylitysten arvioinnissa.

**Table 9.1** The sentences used in the assessment of EQS exceeding in the second classification period.

Code	Luokittelu / Classification
AM	Alittuu mittausten perusteella Concentration is below EQS according to measurements.
AA	Alittuu asiantuntija-arviona Concentration is below EQS according to expert assessment.
AKL	Alittuu kaukokulkeumariskin ja luonnonolosuhteiden perusteella (Hg-malli) Concentration is below EQS according to natural conditions and long-range transport (Hg-model).
S	Silmällä pidettävä (tulkitaan alitukseksi) Concentration is below EQS but should “keep an eye on”.
ET	Ei tietoa (Tämän käyttö ei vaikuttanut kemiallisen tilan arvioon.) Not known (The use of this had no effect on the chemical status of the water body; e.g. not resulting non-classified status.)
YM	Ylittyy mittausten perusteella Concentration exceeds EQS according to measurements.
YA	Ylittyy asiantuntija-arviona Concentration exceeds EQS according to expert assessment.
YKL	Ylittyy kaukokulkeumariskin ja luonnonolosuhteiden perusteella (elohopean luokittelumalli) Concentration exceeds EQS according to natural conditions and long-range transport (Hg-model).
YE	Ylitys mahdollinen mittausten epävarmuus huomioiden (tulkitaan ylitykseksi) Concentration might exceed the EQS due to uncertainty of measurements (=exceeding).



**Taulukko 9.2** Kemialliseen tilaan vaikuttavien aineiden arviot II luokittelukaudella ja arvio muutoksesta III luokittelukaudelle. SYKE:n luokittelujärjestelmään antama ainekohtainen arvio niille vesimuodostumille, joissa ei ole tarkempaa tietoa aineen esiintymisestä (SYKE\_2 ja alustava SYKE\_3), II luokittelukauden lopullisessa luokittelussa käytettyjen arvioiden lukumäärät (eli vesimuodostumien lkm, joissa kyseistä arviota käytetty) aineittain. Lisäksi taulukossa on tieto EQS-muutoksesta. Arviointilausekkeiden lyhenteet on avattu taulukossa 9.1; lihavoinnilla on merkitty ne aineet, joille on odotettavissa EQS:n ylityksiä.

**Table 9.2** Summary of the compound specific assessments of chemicals in the II classification period (2006–2013) and preliminary assessment of the change for the III classification period (2012–2017): The compound specific assessment was used for waterbodies with no further information on compound and it was (II) / will be (III) set into the classification system before the final classification (SYKE\_2 for the II period and preliminary SYKE\_3 for the III period). The number of used assessments (= number of water bodies where this assessment was used) in the final II-period classification; information on EQS change (EQS muutos). The codes of the assessments are given in table 9.1; bold font is used for compounds with expected EQS exceeding. More specific information of each compound is given in chapter 4 in the rapport.

	aine / compound	Luokittelukausi II / The II classification period (2006–2013)										Kausi III / The III period (2012–2017)		
		SYKE_2	Lopulliset arviot (lkm) / The final assessment (number)										EQS-muutos	SYKE_3
			AM	AA	AKL	S	ET	YM	YA	YKL	YE			
1	Alakloori	AA	21	6760		I							AA	
2	Antraseeni	AA	17	6765								(x)	AA	a
3	Atratsiini	AA	23	6759									AA	
4	Bentseeni	AA		6782									AA	
5	<b>Bromatut difenyylietterit</b>	AA		6782								X	<b>YA</b>	b
6	<b>Kadmium</b>	ET	69	28		7	6630	29	19				AA/ET	c
6a	hiilitetrakloridi	AA		6782									AA	
7	ClO-13-kloori-alkaanit	-											(AA)	d
8	Klorfenvinfossi	AA	21	6761									AA	
9	Klorpyrifossi	AA	21	6761									AA	
9a	Aldriini + dieldriini + endriini + isodriini	AA		6782									AA	
9b	DDT (kokonais-DDT)	AA	21	6761									AA	
9b	para-para-DDT	AA	21	6761									AA	
10	1,2-dikloorietaani	AA		6782									AA	
11	Dikloorimetaani	AA		6782									AA	
12	Di(2-etyyliheksyyli)ftalaatti (DEHP)	AA		6781		I							AA	
13	Diuroni	ET	21	17			6744						AA	e
14	Endosulfaani	AA	20	6762									AA	
15	Fluoranteeni	AA	19	6763								X	AA	f
16	Heksaklooribentseeni	AA	30	6752									AA	
17	Heksaklooribudieeni	AA	51	6731									AA	
18	Heksakloorisykloheksaani	AA	21	6761									AA	
19	Isoproturoni	AA	21	6761									AA	
20	Lyijy (kaikki vesimuodostumat)	AA	89	6690			3					X	AA	g
21	<b>Elohopea</b>	AKL & YKL	220	26	2988	99	14	122	12	3291	10		AKL & YKL	h
22	Naftaleeni	AA		6782									AA	
23	<b>Nikkeli</b>	ET	92	20		9	6638	17	5		2	X	AA/ET	c, i
24	Nonyylifenoli ja -etoksylaatit	AA	11	6771									AA	
25	Oktyylifenolit	AA	10	6771		I							AA	
26	Pentaklooribentseeni	-		37									AA	
27	Pentakloorifenoli	AA	1	6780		I							AA	
28	Bentso(a)pyreeni	AA	16	6766								X	AA	j
28	Bentso(b)fluoranteeni + bentso(k)fluoranteeni	AA	19	6763								X		j
28	Bentso(ghi)peryleeni + indeno(1,2,3-cd)pyreeni	AA	13	6767		2						X		j

	aine / compound	Luokittelukausi II / The II classification period (2006–2013)										Kausi III / The III period (2012–2017)			
		SYKE_2	Lopulliset arviot (lkm) / The final assessment (number)										EQS-muutos	SYKE_3	
		AM	AA	AKL	S	ET	YM	YA	YKL	YE					
29	Simatsiini	AA	21	6761									AA		
29a	Tetrakloorieteeni	AA		6782									AA		
29b	Trikloorieteeni	AA		6782									AA		
30	<b>Tribuutylitinayhdisteet</b>	ET		1		3	6772	4	2				AA / ET	k	
31	Triklooribentseenit	AA	1	6781									AA		
32	Kloroformi (trikloorimetaani)	AA	1	6781									AA		
33	Trifluraliini	AA	21	6761									AA		
34	Dikofoli												uusi/new: AA, AM	AA	
35	<b>PFOS</b>												uusi / new: AM, <b>YM</b> , AA, <b>YA</b> , S, ET	AA/S/ET	l
37	Dioksiinit ja niiden kaltaiset												uusi / new: AA, AM, S, ET	AA	
38	Aklonifeeni												uusi / new: AA, AM	AA	
39	Bifenoksi												uusi / new: AA, AM	AA	
40	Sybutryyni												uusi / new: AA, AM	AA	
41	Sypermetriini												uusi / new: AA, ET (LOQ>>EQS)	AA/ET	l
42	Diklorvossi												uusi / new: AA, AM	AA	
43	Heksabromosyklododekaani												uusi/new: AA, AM	AA	
44	heptakloori ja -epoksidi												uusi/new: AA, ET (LOQ >>EQS)	AA/ET	l
45	Terbutryyni												uusi / new: AA, AM, ET	AA	l

a MAC-EQS -arvon muutos ei aiheuta muutosta luokitteluun. / The new MAC-EQS value has no effect on classification.

b Uusi biota-EQS ylittyä kaikissa vesimuodostumissa. / The new biota-EQS is exceeded in all water bodies.

c SYKE\_2 oli ET, sillä laatuunormi voi ylittyä alunomaisten jokivesissä ja kaivosten alapuolisissa vesissä. Muualla maassa AA olisi parempi. / The SYKE\_2 was ET because EQS may exceed in rivers in the areas of acid sulfate soils and in downstream sites of mining areas. In rest of the country AA should be used.

d Ei pitoisuustietoa; tunnettujen päästöjen perusteella AA. / No measured concentration data, AA according to known pressures.

e SYKE\_2 ET ja "Laatuunormi voi ylittyä, jos valuma-alueella on päästölähteitä. Diuronin voidaan käyttää teollisuudessa lisäaineena eräissä maaleissa ja liimoissa. Sitä ei saada poistettua vedestä tavanomaisella jätevedenpuhdistamolla. (Havaittu kasvinsuojeluaineseurannan yhteydessä 67/560 näytteessä, havainnoista valtaosa yhdestä vesistöstä, jossa myös EQS-ylitys)." Lopullisessa luokittelussa painotettiin uusimpia tuloksia, eikä ylityksiä näy luokittelussa. Ylityksiä ei ole havaittu myöhemminkään. / SYKE\_2 ET assessment was based on a single case, where EQS-exceeding was found in 2011 but not since. Even in that water body, the later results were used for the classification.

f EQS:n muutos AA-EQS:stä biota-EQS:ksi ei aiheuta normin ylityksiä. / The AA-EQS changed to BiotaEQS but it doesn't results EQS-exceedings.

g AA-EQS muuttui sisämaassa liukoisesta biosaatavaksi ja rannikkovesissä liukoisen normi kiristyi. Tämän ei odoteta vaikuttavan luokitteluun. / The AA-EQS numerical values decreased but in inland waters it refers now to the bioavailable fraction. No EQS exceedings are expected (although the numerical value may exceed in a few cases if whole concentration is used for comparison.)

h SYKE\_2 perustui malliin, joka ei ole osoittautunut kovin hyväksi, mutta parempaakaan ei ole tarjolla. Mittaustuloksilla korjataan yleislausekkeen päälle tarkempaa tietoa. / The SYKE\_2 was based on a model, which has shown to cause sometimes wrong assessments. However better model is not available for III period. The problems will partly overcome with new measured data.

i Nikkelin AA-EQS muuttui sisämaassa liukoisesta biosaatavaksi ja rannikkovesissä liukoisen normi kiristyi. Sisävesien luokitteluun tällä ei odoteta olevan vaikutusta, mutta rannikolla happamien maiden alueilta virtaavien jokien edustoilla nikkelin EQS saattaa ylittyä useammin kuin ennen. / The AA-EQS numerical values decreased but in inland waters it refers now to the bioavailable fraction. No EQS exceedings are expected in inland waters. However, the Ni concentration in coastal areas may be exceeded more often than previously.

j EQS muutos PAH-ryhmälle: entisten AA-EQS-arvojen tilalla on uusi EQS-biota indikaattoriaineelle, joka on bentso(a)pyreeni. Ei EQS ylityksiä odotettavissa. Ei erillisiä arvioita ryhmän muille aineille, mikäli MAC-EQS ei ylitä. / Instead of old AA-EQS values, there is only a biota-EQS value for an indicator compound bentso(a)pyren. No separate assessments for the other PAHs of the group, if MAC-EQS of them are not exceeding. No PAH-EQS exceeding are expected according to the screening (see chapters 3.3 & 4.2 of this report).

k SYKE\_2 ET ja "TBT:n laatuunormi voi ylittyä alueilla, joihin kulkeutuu TBT:tä pilaantuneista sedimenteistä. (Rannikkovesissä satamien, venevälien ja telakoiden pilaantuneet sedimentit. Sisävesissä massa- ja paperiteollisuuden päästöjen pilaamat sedimentit)." Koska näiltä riskialueilta on tarkempaa tietoa, jolla korjataan yleislauseketta, voidaan SYKE\_3 lauseke muuttaa AA:ksi. / SYKE\_2 ET and text: The TBT EQS may be exceeded in areas of TBT polluted sediments (e.g. in harbours, routes and shipyards in coastal areas and in lakes with former loadings from pulp and paper industry). The number of these risky sites is limited and no EQS exceeding is expected in the rest of the country.

l Tässä annettu kaikki todennäköisesti käyttöön tulevat arviot. Katso myös taulukko 9.3. / All expected assessments are given after "new". See also Table 9.3.

**Taulukko 9.3** Uusien prioriteettiaineiden EQS-ylitysten alustavat arviot (arviot taulukossa 9.1).**Table 9.3** Preliminary assessed EQS exceeding of the new priority substances (see Table 9.1 for codes)

#	Aine/ Compound	Arvio / code	Selite / Description
34	dikofoli	AA	SYKE:n arvio: Ei ympäristölaatu normin ylityksiä kalassa (n=53), kaikki mittaustulokset alle 0,05 µg/kg tp. [Analysoitu myös vedestä (n>200), jossa kaikki tulokset alle määrittärajän 0,001 µg/l; ehdotettu AA-EQS veteen 0,0013 µg/l.]) SYKE's assessment. No measured EQS-exceedings in fish (n = 53; all <0.05 µg/kg ww). [Analysed also in water samples (n>200), but not detected (LOQ 0.001 µg/l, suggested AA-EQS 0.0013 µg/l.)]
		AM	
35	PFOS	AA	SYKE:n alustava arvio erikseen määritettyjen riskialueiden ulkopuolelle: Kalojen PFOS alittaa EQS arvon useimmilla paikoilla. Veteen määritetty AA-EQS vaikuttaa olevan jonkin verran suojelevampi kuin biota-EQS. AA-EQS ylityksiä havaittiin tiheään asuttujen aluiden jokivesissä. Vaikka PFOS on kaukokulkeutuva, pitoisuudet eivät tausta-alueilla ja harvaanasutuilla alueilla ylitä normia. SYKE's preliminary assessment for areas other than specified risk areas: PFOS concentration in fish was lower than fish-EQS in most of the studied sites. The water AA-EQS of PFOS (not used in the Finnish government degree) seems to be more protective than fish-EQS. AA-EQS exceedings were detected in areas with high population density. Although long-range transport, PFOS concentrations were lower (<1/2 of EQS) in background areas with low human population density.
		S / ET	SYKE:n alustava arvio tiheästi asutuille alueille. Silmällä pidettävä taajama-alueiden läheisyydessä. SYKE's preliminary assessment for water bodies close to urban and settlement areas with no measurement data.
		YA	Ylittyy mittausten perusteella vedessä (ei virallista AA-EQS:ää Suomessa) tai muita vesimuodostumakohtaisia syistä. PFOS concentration exceeds the EQS according to measurements in water phase (while the PFOS official matrix in Finland is fish), or other water body specific reasons to expect EQS-exceeding.
		YM	Ylittyy mittausten perusteella kalassa / Concentration exceeds EQS based on measurements in fish.
		AM	Alittuu mittausten perusteella kalassa / Concentration is below EQS based on measurements in fish.
37	Dioksiinit ja dioksiin kaltaiset yhdisteet	AA	Syken arvio. Ei ympäristölaatu normin ylityksiä kalassa (n=46). Vanhoissa silakoissa (yli 5-v. ja 19 cm) laatu normi voi kuitenkin ylittyä. SYKE's preliminary assessment. No EQS exceedings detected in monitoring (n=46). In old herrings (over 5-year / 19 cm) the EQS may be exceeded.
		AM	
38	Aklonifeeni	AA	Syken arvio. Ei ympäristölaatu normin ylityksiä vedessä (n > 550). SYKE's assessment. Aclonifen has monitored in rivers in agricultural areas but rarely detected.
		AM	
39	Bifenoksi	AA	Syken arvio. Ei ympäristölaatu normin ylityksiä vedessä (n > 450). SYKE's assessment. Bifenox has not been detected in any water sample (n>450).
		AM	Alittuu mittausten perusteella
40	Sybutryyni	AA	Syken arvio. Ei ympäristölaatu normin ylityksiä vedessä (n > 450). SYKE's assessment. Sybutryn has not been detected in any water sample (n>450).
		AM	

#	Aine/ Compound	Arvio / code	Selite / Description
41	Sypermetriini	AA	<p>SYKE:n arvio riskialueiden ulkopuolelle: Mittaustuloksia riittävällä alhaisella määrittärajalla ei ole. Sypermetriinin käyttö on kuitenkin hyvin rajattua, eikä sen pitoisuus ylittäne normia alueilla, joilla sitä ei käytetä.</p> <p>SYKE's preliminary assessment for areas other than risk areas. The method used in analysis is not sensitive enough to detect concentrations close to EQS-level. However, it is not expected to occur in areas far from usage areas. The usage is very limited as an agricultural insecticide (previously other biocidal usages too).</p>
		ET	<p>SYKE:n arvio intensiivisesti viljellyille alueille: Mittaustuloksia riittävällä alhaisella määrittärajalla ei ole. EQS-ylityksen mahdollisuutta ei voida käytettävissä olevan tiedon perusteella sulkea pois alueella, joilla sitä on käytetty. Sypermetriiniä käytetään tuholaisten torjunta-aineena. Sillä käsitellyt peltoalat ovat pieniä ja vaihtuvat vuosittain.</p> <p>SYKE's preliminary assessment for intensively cultivated areas where cypermethrin may be used as an insecticide. No analytical method with LOQ lower than EQS is available. It is not possible to assess EQS exceeding basing on data.</p>
42	Diklorovossi	AA	<p>SYKE:n arvio. Ei havaittu vesinäytteistä 2000-luvulla (n&gt;550), määrittäraja on ollut riittävä alhainen vuodesta 2016 lähtien. Aineen käyttö on päättynyt.</p> <p>SYKE's preliminary assessment. Not detected (n&gt;550). LOQ has been low enough since 2016. Compound is not used anymore in Finland.</p>
43	HBCDD	AA	<p>SYKE:n arvio. Pitoisuudet alittaneet EQS-arvon kaikilla mitatuilla paikoilla yli 100-kertaisesti.</p> <p>SYKE's assessment. HBCDD concentrations have been lower than 1/100 of EQS in all studied sites.</p>
		AM	
44	Heptakloori ja heptakloori-epoksidi	ET / AA	<p>SYKE:n arvio. Mittaustuloksia riittävän alhaisella määrittärajalla ei ole. Aine on hitaasti hajoava, mutta koska sitä ei ole saanut käyttää vuoden 1996 jälkeen, EQS-ylitykset lienevät epätodennäköisiä.</p> <p>SYKE's assessment. The LOQ of the used analytical method is too high. Heptachlor is a very persistent compound in the environment, but it has not been used since 1996 and thus it is unlikely to occur in concentrations higher than EQS.</p>
45	Terbutryyni	AA	<p>SYKE:n arvio. VESLA-rekisterissä lähes 1000 näytettä ja terbutryyniä havaittiin 3 % näytteitä. Laatusnormi voi ylittyä, jos valuma-alueella on päästölähteitä. (Vrt. diuron)</p> <p>SYKE's preliminary assessment. Terbutryn has been detected in 3 % of samples and no EQS exceedings have been found.</p>
		AM	

## Liite 10: Seleenin ahvenessa

### Appendix 10. Selenium in perch

**Katri Siimes, Ville Junntila**

Seleenin on ehdotettu vesiympäristölle haitallisten aineiden prioriteettilistan aineeksi EU:ssa. Muutamassa Euroopan yhteisön maassa seleenille on määritetty ympäristölaatuunormi veteen (esim. NL 0,05 µg/l, DE 2,5 µg/l ja PL 20 µg/l) ja ECHA on määrittänyt sen PNEC-arvoksi 2,67 µg/l. (Circabc luonnos 2016). Muualla maailmassa on annettu myös raja-arvoja seleenipitoisuudelle kalassa. Toistaiseksi päätöstä aineen prioriteettialueelle lisäämiseksi ei vielä ole tehty. Keväällä 2017 pidetyssä työkokouksessa (WG Chem) päätettiin koota seleenin pitoisuuksista kalassa.

Suomalaisten kalojen seleenipitoisuuksista on vain vähän julkaistua tietoa. Sandholm ym. (1973) selvityksessä Itämeren ja suomalaisten sisävesien kalojen seleenipitoisuudet vaihtelivat kalalajista ja paikasta riippuen 0,46 – 2,85 mg/kg kp. He osoittivat myös, että kalan seleeni on peräisin pääasiassa ravinnosta, mikä selittää myös sen että petokalojen pitoisuudet olivat suurempia kuin esimerkiksi särkikalojen. Kansallisessa seleeniryhmän raportissa (Euroola ym. 2016) todetaan, että maito, liha ja kala ovat parhaita seleeninlähteitä ihmiselle. Raportissa annetaan myös elintarvikkeena käytetyn kalan seleenipitoisuuksia: Vuonna 2015 silakan keskimääräinen seleenipitoisuus oli 0,85 mg/kg kuiva-ainetta kohden ja viljellyn kirjolohen 0,43 mg/kg kuiva-ainetta kohden. Silakoiden seleenipitoisuudessa on havaittu vuodenaikavaihtelua. Seleenin sitoutuu kalan lihakseen ja rasvan osuuden kasvaessa seleenin pitoisuus kalassa pienenee. Kirjolohen seleenipitoisuuteen puolestaan vaikutti enemmän rehun seleenipitoisuus (Euroola ym. 2016).

UuPri-kartoituksen yhteydessä seleeniä mitattiin samoista kokoomanäytteistä kuin perfluorattuja yhdisteitä (Liite 10.1; katso myös liite 1.1) ja lisäksi kolmelta paikalta ahventen maksasta (liite 10.2). Seleenin pitoisuus kalojen kokoomanäytteissä (lihas+nahka) oli kaikissa kaloissa lähes sama 0,3–0,4 mg/kg tuorepainoa kohti (1,3–1,8 mg/kg kuiva-ainetta kohti); pitoisuuksien vaihtelu näytteiden välillä oli pienempää kuin mittausepävarmuus (0,1 mg/kg). Ahventen maksassa seleenipitoisuudet olivat kolminkertaisia lihaksen ja nahan pitoisuuksiin verrattuna (0,90–1,2 mg/kg). Taulukossa on annettu myös kalojen elohopeapitoisuus, sillä joissain tapauksissa seleenin on todettu vähentävän elohopean biosaatavuutta eliöille. Tämä prosessi on kuitenkin riippuvainen ympäristöolosuhteista ja seleenin esiintymismuodosta (Økelsrud ym. 2016).

**Taulukko 10.1.** Selenin ja elohopean pitoisuus ahvenissa (lihas+nahka).**Table 10.1.** Selenium and mercury concentrations (mg/kg fresh weight) in perch (muscle and skin). (More information about the samples in Appendix 1)

	Se mg/kg (tp.)*	Hg kalassa mg/kg (tp.)*	Maksanäyte Liver sample
Jokipaikat / River sites			
Kokemäenjoki Lammaistenlahti	0,4	0,24	Taulukko / Table 10.2
Porvoonjoki, Virtaala	0,4	0,26	
Järvipaikat / Lake sites			
Kemijärvi Isokylä	0,3	0,17	
Lestijärvi Itäniemi	0,3	0,19	
Meripaikat / Sea sites (mainly close to the shore)			
Kemi, Ajos	0,3	0,34	
Oulu, Kellonlahti	0,3	0,17	
Vaasa, Vaskiluoto	0,3	NA	Taulukko / Table 10.2
Pori, Ahlainen	0,3	0,14	Taulukko / Table 10.2
Parainen	0,3	0,06	
Helsinki, Vanhankaupunginlahti	0,3	NA	

\*Kuiva-aine /dry matter 22–23 %

**Taulukko 10.2.** Alkuaineiden pitoisuudet 2016 pyydystettyjen ahventen maksassa.**Table 10.2.** Concentrations of basic elements in perch liver.

Paikka/Site	As	Cd	Co	Cr	Cu	Pb	Mn	Ni	Zn	V	Se
Pori, Ahlainen	1,20	0,22	0,27	0,10	3,00	0,01	2,00	0,10	27,00	0,07	0,90
Kokemäenjoki	0,40	4,80	0,46	0,10	6,50	0,02	5,70	0,10	34,00	0,12	1,20
Vaasa, Vaskiluoto	1,10	0,13	0,27	0,10	6,20	0,01	2,40	0,10	24,00	0,03	0,90

Seleni on tärkeä hivenaine ihmisille ja kotieläimille. Toisaalta jo viisinkertainen määrä saantisuositukseen verrattuna voi olla haitallista. Selenillä turvallinen pitoisuusalue on pieni. Tämä tekee myös mahdollisesti asetettavan ympäristölaatu-asettamisen vaikeaksi. Suomen maaperässä seleniä on luontaisesti vähän (esim. De Vos ja Tarvainen 2006). Puutostautien ehkäisemiseksi seleniä on Suomessa lisätty lannoitteisiin vuodesta 1984 lähtien. Selenin puutteen aiheuttamat sairaudet kuten vasikoiden lihasrappeuma ovat harvinaistuneet selenilannoituksen aloituksen jälkeen. Selenitutkimusten ja Suomessa toteutetun kansainvälisestäkin merkittävän seleniseurannan (mm. sadon seleni, ihmisveri) perusteella Kansallinen selenityöryhmä on todennut, että epäorgaanisessa muodossa lisätyn selenilannoituksen käyttö on nykyisellään ainoa tapa varmistaa suomalaisten rehun ja ruuan riittävä selenipitoisuus (Euroola ym. 2016).

**Lähteet:**

Circabc luonnos 2016. Selenium. VPD:n alaisen työryhmän käsikirjoitus "factsheet". [https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/working\\_groups/priority\\_substances/2a%20-%20Sub-Group%20on%20Review%20of%20Priority%20Substances%202014%20start/Monitoring%20based%20exercise/Factsheets/Selenium\\_draft%20Factsheet\\_annex%20monitoring%20report\\_updated\\_8%20December2016.pdf](https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/working_groups/priority_substances/2a%20-%20Sub-Group%20on%20Review%20of%20Priority%20Substances%202014%20start/Monitoring%20based%20exercise/Factsheets/Selenium_draft%20Factsheet_annex%20monitoring%20report_updated_8%20December2016.pdf)

Eurola, M., Alfthan, G., Ekholm, P., Erlund, I., Korkalainen, K., Luomanperä, S., Mannio, J., Salminen P., Suoniitty, T., Venäläinen, E., Ylivainio, K. ja Hietaniemi, V. 2016. Seleenityöryhmän raportti. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 31/2016. 32 s. Julkaisun pysyvä osoite : <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-326-254-6>

Sandholm, M., Oksanen, H. E. ja Pesonen, L. 1973. Uptake of selenium by aquatic organisms. *Limnology and oceanography* 18: 496–499.

De Vos ja Tarvainen toim. 2006. Geochemical Atlas of Europe. Part 2. Interpretation of Geochemical maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related publications. Foregs. Geological Survey of Finland. Espoo. ISBN951-690-956-6.

Økelsrud, A., Lydersen, E., Fjeld, E. 2016. Biomagnification of mercury and selenium in two lakes in southern Norway. *Science of the Total Environment*: 566–567.







**ISBN 978-952-11-4837-8 (nid.)**

**ISBN 978-952-11-4838-5 (PDF)**

**ISSN 1796-1718 (pain.)**

**ISSN 1796-1726 (verkkokj.)**