



**Itä-Uudenmaan ja Porvoonjoen
vesien- ja ilmansuojeluyhdistys r.y.**

Runeberginkatu 17, 06100 PORVOO



**Föreningen vatten- och luftvård
för Östra Nyland och Borgå å r.f.**

Runebergsgatan 17, 06100 BORGÅ

TUTKIMUS NORDKALK Oy Ab:n SIPOON KALKKITEHTAAN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSISTA 2018



Mikael Henriksson

Juha Niemi

**Itä-Uudenmaan ja
Porvoonjoen vesien-
ja ilmansuojeluyhdistys
2019**

Sisällysluettelo

	sivu
1. Johdanto	3
2. Menetelmät	3
2.1. Tutkimusalue	3
2.2. Näytteenotto	4
2.3. Analyysit	4
2.3.1. Humusnäytteet	4
2.3.2. Neulasnäytteet	5
3. Tulokset	6
3.1. Kalsium	6
3.1.1. Vertailuarvot	6
3.1.2. Humuskerroksen kalsiumpitoisuus	7
3.1.3. Neulasten kalsiumpitoisuus	9
3.2. Boori	11
3.2.1. Vertailuarvot	11
3.2.2. Humuskerroksen booripitoisuus	12
3.2.3. Neulasten booripitoisuus	14
3.3. Alumiini	17
3.3.1. Vertailuarvot	17
3.3.2. Humuskerroksen alumiinipitoisuus	18
3.3.3. Neulasten alumiinipitoisuus	20
3.4. Fluoridi	23
3.4.1. Humuskerroksen fluoridipitoisuus	23
3.4.2. Neulasten fluoridipitoisuus	23
3.5. Maaperän humuskerroksen pH	25
3.6. Maaperän humuskerroksen sähkönjohtokyky	28
3.7. Neulasten vauriokartoitus	30
4. Yhteenveto	31
4.1. Kalsium	31
4.2. Boori	32
4.3. Alumiini	32
4.4. Fluoridi	33
4.5. pH	34
4.6. Sähkönjohtokyky	34
4.7. Neulasten vauriokartoitus	35
5. Johtopäätökset	35
6. Viiteluettelo	36
Liitteet 1-3.	39-52

1. Johdanto

Tällä tutkimuksella selvitettiin Nordkalk Oy Ab Sipoon kalkkitehtaan käyttämien raaka-aineiden ja toiminnan vaikutuksia tehtaan lähiympäristön tilaan. Tutkimus on tehty ilman erillistä ympäristölupaan perustuvaa tutkimusvelvoitetta toiminnanharjoittajan aloitteesta. Vastaava tutkimus on viimeksi toteutettu vuonna 2013, jolloin tutkimus toteutettiin tehtaan toiminnan voimassa olevan ympäristöluvan velvoittamana (49/2007/2, LSY-2002-Y-364, myönnetty 14.12. 2007). Tämä tutkimus on toteutettu päivitetyn tutkimussuunnitelman mukaisesti em. velvoitteen mukaisin näytteenotoin, analyysein ja menetelmin.

Tutkimuksessa selvitettiin tehtaan raaka-aineiden sisältämien alkuaineiden ja yhdisteiden esiintymistä ja vaikutuksia tehtaan lähiympäristön maaperässä ja kasvillisuudessa. Tutkimuksessa selvitettiin, ovatko ainepitoisuudet tehtaan ympäristössä haitallisia ympäristön puustolle ja kasvillisuudelle ja kartoitettiin mahdollisen vaikutusalueen laajuus. Indikaattoreina käytettiin metsämaan humuskerroksen ja männyn neulasten ainepitoisuuksia ja ominaisuuksia. Humuksessa heijastuu ihmisen toiminta eli ns. antropogeeninen vaikutus kuten ilman kautta kalkkitehtaalta tuleva laskeuma. Neulasiin kertyy niin ravinteita kuin epäpuhtauksiakin sekä juuriston kautta että suoraan ilmasta. Tehtaan ympäristön nykytilannetta vertaillaan aikaisempiin tutkimuksiin kolmenkymmenen vuoden aikajänteellä ja tarkastellaan tilanteen kehityksen suuntaa.

2. Menetelmät

2.1. Tutkimusalue

Sipoon kalkkirannan alueen kalkkikivivaroja on hyödynnetty 1500-luvulta lähtien. Nykyisen kaivoksen toiminta on aloitettu vuonna 1938. Samana vuonna on aloitettu myös kalkintuotantolaitoksen toiminta. Nykyisellään tehtaalla valmistetaan kalkkikivijauheita, joita käytetään mm. maanparannusaineina.

Tutkittava alue ulottuu noin 2,5 km etäisyydelle tehtaasta. Tutkimuksessa käytetään samoja näytealoja kuin vuonna 1989, 1994, 1999, 2004 ja 2013 (Huttunen ym. 1990, Myllyvirta ja Henriksson 1995, 2000, Henriksson ja Myllyvirta 2005, Henriksson ym. 2014). Näytealat on sijoitettu kahdelle linjalle ja kummallakin linjalla on 9 näytealaa. Linjojen näytealat sijaitsevat siten, että tehdasta lähimpänä olevan näytealan etäisyys seuraavista linjan näytealoista on 20 m, 40 m, 80 m, 160 m, 320 m, 640 m, 1280 m ja 2560 m (liite 1 ja 2).

2.2. Näytteenotto

Tutkimusta varten kerättiin humusnäytteet ja neulasnäytteet 15. - 17.10.2018. Humusnäytteet kerättiin siten, että jokaiselta näytealalta otettiin viiden osanäytteen kokoomanäyte humuskerroksesta. Kukin osanäyte oli noin 2 dl.

Pitoisuusanalyysijä varten neulasista kerättiin kokoomanäytteet näytealojen mäntyjen viimeisen neulasvuosikerran neulasista standardin SFS 5669 mukaan. Neulaskokoomanäytteitä varten kultakin näytealalta kerättiin oksia viiden männyn latvaosista. Samoista puista kerättiin näytteet oksien ja neulasten vauriokartoitusta varten.

2.3. Analyysit

Näytteiden analyysi- ja uuttomenetelmien valinnoissa painotettiin analyysitulosten vertailtavuutta aikaisempiin tutkimustuloksiin tehtaan ympäristön maaperän ja neulasten tilasta. Menetelmiä valitessa priorisoitiin vertailtavuutta tätä tutkimusta edeltäneeseen vuoden 2013 tutkimukseen kalkkitehtaan ympäristövaikutuksista. Myös vertailtavuutta alueellisiin taustapitoisuuksiin pidettiin tärkeänä.

Jokaisesta humuskerroksen kokoomanäytteestä analysoitiin aiempien tutkimusten tavoin alumiinin, boorin, fluoridin ja kalsiumin -pitoisuudet. Vastaavat analyysit suoritettiin neulas-kokoomanäytteistä. Lisäksi humusnäytteistä määritettiin pH ja sähkönjohtokyky.

Analyysit suoritettiin mahdollisimman standardisoiduin menetelmin MetropoliLab Oy:n akkreditoitun laboratorion toimesta (liite 3). Lisäksi neulasnäytteille suoritettiin silmämääräinen ja valomikroskooppinen vauriotarkastelu, jossa tarkasteltiin kutikulan kulumista ja neulasten värivaurioita.

2.3.1. Humusnäytteet

Maanäytteiden kuiva-ainepitoisuus määritettiin kuivaamalla näyte yön yli 105 °C lämpökäpissa.

pH, sähkönjohtavuus ja fluoridipitoisuus määritettiin vesiuutteesta, jossa 5 g tuoretta näytettä uutettiin 50 ml:aan ionivaihdettua vettä standardin SFS-EN 13652 mukaan.

Kalsium- ja alumiinipitoisuus määritettiin ammoniumasetaatti-EDTA -uutosta. Ammoniumasetaatti-EDTA-uuton valmistamiseksi 5ml tuoretta näytettä uutettiin 50 ml:aan happamaan (pH 4,5) ammoniumasetaatti-EDTA-liuokseen. Uutteesta määritettiin kalsium- ja alumiinipitoisuudet ICP-OES laitteistolla.

Heikosti hapan ammoniumasetaatti-uutto liuottaa sekä fysikaalisesti että kemiallisesti maa-
rakeiden pintaan kiinnittyneet alkuaineet. Ammoniumasetaatti-EDTA ja vesiutot kuvastavat
lähinnä kasveille ja eliöstölle käytettävissä olevien ravinteiden ja alkuaineiden määriä. Vesi- ja
ammoniumasetaattiutolla säilytetään myös vertailukelpoisuus aiempiin kalkkitehtaan ympä-
ristövaikutuksista tehtyihin selvityksiin.

Booripitoisuus määritettiin kuumavesiutuksesta, jossa 1g tuoretta näytettä uutettiin 50 ml:aan
ionivaihdettua vettä. Vesiutuksesta määritettiin boori ICP-OES tekniikalla.

Alumiinin, boorin ja kalsiumin kokonaispitoisuuksia mitattiin myös typpihappouutteesta
(HNO₃-uutto). 300-400 mg kuivaa näytettä märkäpoltettiin 10 ml väkevän typpihapon ja suo-
lahapon seoksella (ns. kuningasvesiliuotus) mikroaaltouunissa 200 °C lämpötilassa standardin
EPA 3051 mukaan. Happouutteesta määritettiin alumiini-, boori- ja kalsiumpitoisuus ICP-OES
laitteistolla.

Kuningasvesiutosta saadut pitoisuudet kuvaavat suurinta alkuaineiden pitoisuutta, mikä
luonnossa äärimmäisen happamissa olosuhteissa voi maaperästä liueta. Lähes kokonaispi-
toisuuksia kuvaavilla kuningasvesiutoilla tuloksissa saavutetaan tarvittavaa vertailtavuutta
alueellisiin ja valtakunnallisiin, mm. Geologisen tutkimuskeskuksen tekemiin selvityksiin
alkuaineiden taustapitoisuuksista.

2.3.2. Neulasnäytteet

Neulasnäytteet kuivattiin huoneenlämmössä, jolloin neulasnäytteiden kuiva-aine pitoisuus oli
noin 90 %.

Fluoridipitoisuuden määrittämiseksi 5 g näytettä uutettiin 50 ml:aan ionivaihdettua vettä
standardin SFS-EN 13652 mukaan. Vesiutuksesta määritettiin fluoridipitoisuus. Tämä kuvaa
näytteen vesiliukoista fluoridipitoisuutta.

Alumiinipitoisuus määritettiin ammoniumasetaatti-EDTA -uutosta. Ammoniumasetaatti-
EDTA-uuton valmistamiseksi 5 ml näytettä uutettiin 50 ml:aan hapanta (pH 4,5) ammoniuma-
setaatti-EDTA-liuosta. Uutteesta määritettiin alumiinipitoisuus ICP-OES laitteistolla.

Boori- ja kalsiumpitoisuudet määritettiin typpihappo -uutosta. Typpihappouuton (HNO₃-uutto)
valmistamiseksi 200-300 mg näytettä märkäpoltettiin 10 ml väkevää typpihappoa mikroaal-
touunissa 210 °C lämpötilassa standardin SFS-EN 13805 mukaan. Typpihappouutteesta mää-
ritettiin boori- ja kalsiumpitoisuus ICP-MS laitteistolla. Typpihappoliukoinen pitoisuus kuvaa
näytteen kokonaispitoisuutta.

3. Tulokset ja tulosten tarkastelu

3.1. Kalsium

Kalsium on kasveille ja käytännössä kaikelle elävälle välttämätön alkuaine. Kasveissa kalsiumilla on sekä rakenteellisia tehtäviä esimerkiksi soluseinämässä ja -kalvoissa että toiminnallisia tehtäviä esimerkiksi välittäjäaineena ja entsyymitoiminnassa.

Kalsium esiintyy kasveille sopivina määrinä useimmissa maalajeissa. Kalsiumia on maaperässä suurina määrinä monien mineraalien komponenttina, jolloin se on suhteellisen liukenematon ja pois kasvien käytöstä. Nämä mineraalit ovat kuitenkin ajan ja rapautumisen kuluessa liukoisen, biosaatavan kalsiumin alkulähteitä.

Kalsiumin liukoinen muoto on positiivisesti varattu kationi (Ca^{++}), joka maaperässä esiintyy pienhiukkasiin kiinnittyneinä. Monet seikat vaikuttavat kalsiumin saatavuuteen. Esimerkiksi alhainen pH vähentää Ca^{++} -määriä maaperässä. Muiden kationien (Al^{+++}) kuten alumiinin suuret pitoisuudet puolestaan vaikeuttavat kasvien kalsiumin saantia maaperästä.

3.1.1. Vertailuarvot

Kalsium ei suurinakaan pitoisuuksina ole myrkyllistä kasveille. Kalsiumin ylimäärä maaperässä voi harvinaisissa tapauksissa vähentää muiden ravinteiden saantia ja siten aiheuttaa kasveissa näiden ravinteiden puutosta.

Viljavuustutkimuksissa maaperän korkean ja arveluttavan korkean kalsiumin raja-arvo on 4000 mg/l karuilla kivennäismailla. Viljelysmaiden kalsiumpitoisuudet ovat kuitenkin luontaisestikin paljon metsämaan humuksen pitoisuuksia korkeammat (Hatakka ym. 2010).

MAAPERÄ	AA-EDTA	HNO₃/HCL		AA-EDTA	HNO₃/HCL
Näyteala	mg/l	mg/kg ka	Näyteala	mg/l	mg/kg ka
LL1	10840	40050	IL1	15014	77100
LL2	6310	17350	IL2	8536	24700
LL3	6680	23300	IL3	2905	6800
LL4	4370	7410	IL4	5072	21200
LL5	7660	34300	IL5	4540	18850
LL6	3590	12660	IL6	1129	7760
LL7	1440	12600	IL7	1877	8340
LL8	652	2260	IL8	512	1970
LL9	567	1850	IL9	592	3890
Min.	567	1850	Min.	512	1970
Max.	10840	40050	Max	15014	77100
Ka.	4679	16864	Ka.	4464	18957

Taulukko 1. Länsilinjan (LL) ja itälinjan (IL) neulasten ja maaperän humuksen kalsiumpitoisuudet Nordkalk OyAb Sipoon kalkkitehtaan ympäristössä vuonna 2018. AA-EDTA = ammoniumasettaatti-EDTA liukoiset pitoisuudet, HNO₃/HCL = kuningasvesiliukoiset pitoisuudet.

Lähes totaali-pitoisuuksia antavin menetelmin tehdyissä tutkimuksissa Porvoon ympäristön humuksen kalsiumin keskipitoisuudeksi on saatu 4016 mg/kg ja mediaanipitoisuudeksi 3845 mg/kg, vaihteluvälin ollessa 596 - 8580 mg/kg (Tarvainen ym. 2003).

Viljavuustutkimuksissa kuivien kankaiden mäntyjen neulasten "sopivaksi" kalsiumpitoisuudeksi katsotaan >3100 mg/kg. Itä-Uudellamaalla mäntyjen nuorimman neulasvuosikerran keskimääräiseksi kalsiumpitoisuudeksi on määritetty 2510 mg/kg (vaihteluväli 1560-4350 mg/kg) (Rautjärvi ja Rautio 2003).

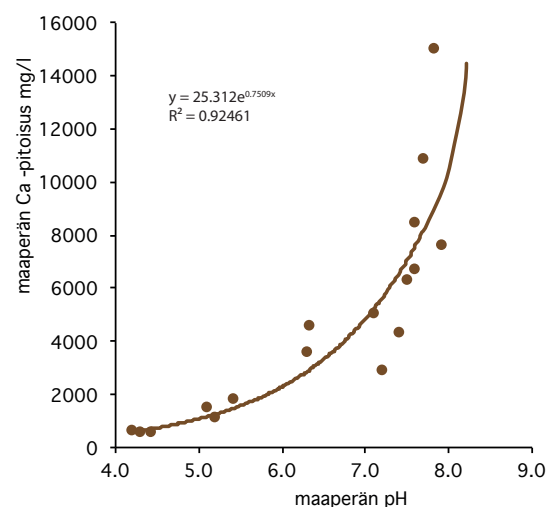
3.1.2. Humuskerroksen kalsiumpitoisuus

Tehtaan valmistamat tuotteet sisältävät noin 30 % kalsiumia ja tehtaan vaikutuspiiri ympäristön kalsiumpitoisuuksiin on varsin laaja. Pintamaan kalsiumpitoisuuksissa on selkeä pitoisuusgradientti pitoisuuksien ollessa moninkertaisia näytelinjojen tehtaanpuoleisissa päissä (kuva sivulla 8).

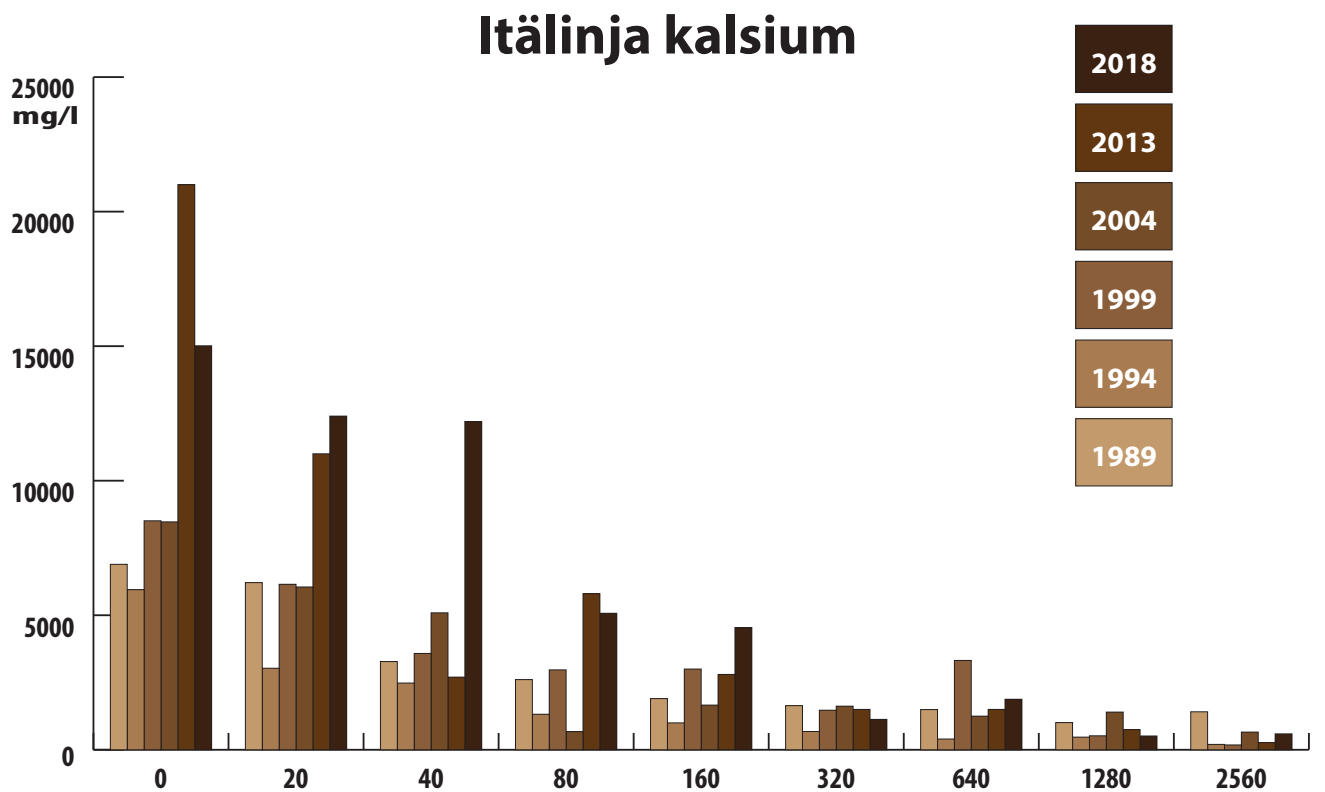
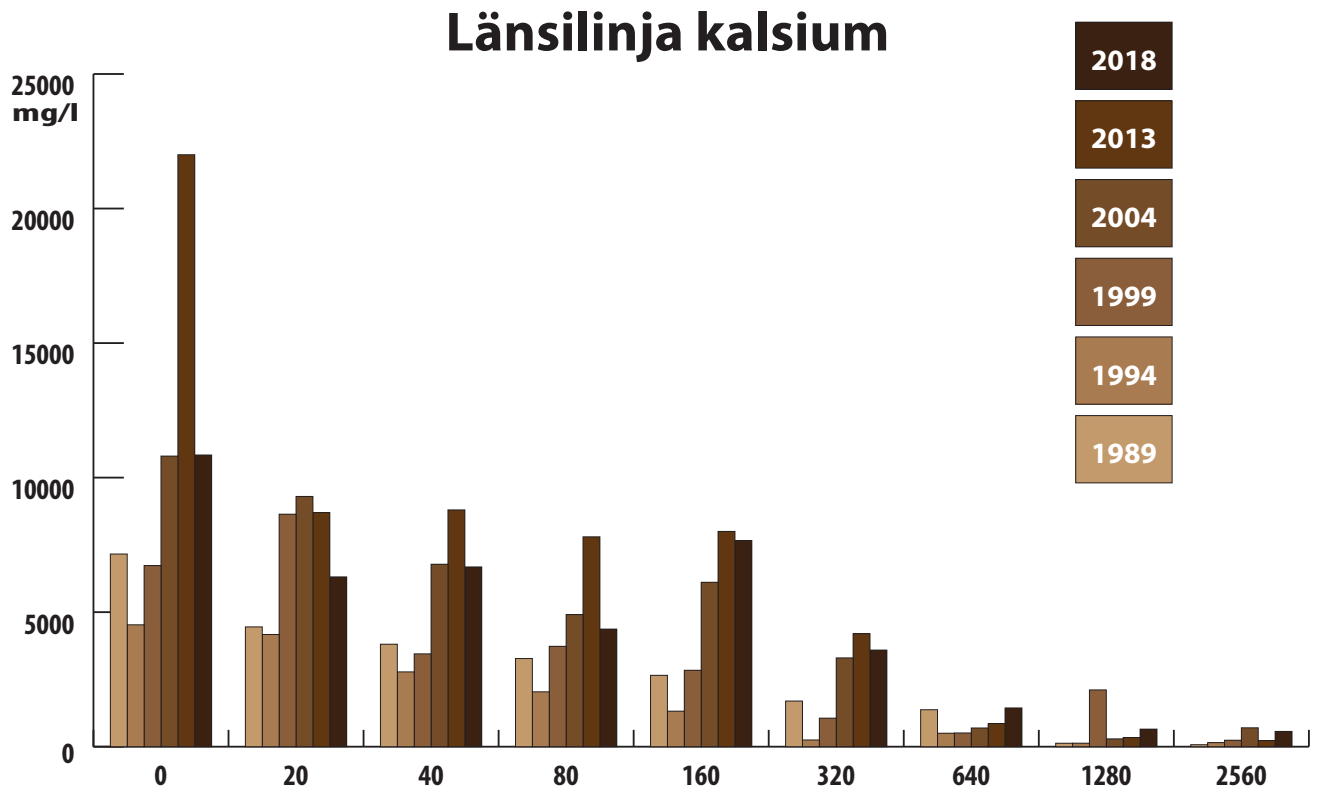
Kalsiumpitoisuuksien kehityssuunta on viime vuosina ollut nouseva. Syynä tähän on todennäköisesti se, että tehtaan ympäristön humus on viime vuosina muuttunut entistä emäksisempään suuntaan, mikä lisää humuksen kykyä pidättää Ca^{++} ja muita ravinnekationeja (katso kpl. 3.5.). Tehtaalta ympäristöön leviävä kalkkipöly nostaa pintamaan pH:ta lisäten maaperän pidätyskykyä. Kalkitusaineen anioni tekee neutralointityön ja kationi (Ca^{++}) sitoutuu humukseen. Humuksen pH:n ja kalsiumpitoisuuksien välillä on tilastollisesti erittäin merkitsevä ($p < 0,001$) positiivinen riippuvuus (kuva 1). Myös vähentynyt lähi- ja kaukokulkeutuma kohdistuva hapan laskeuma vaikuttanee maaperän emäksisyyteen ja humuksen kalsiumionien pidätyskykyyn.

Sipoon kalkkitehtaan ympäristössä vuoden 2018 kalsiumpitoisuuksien keskiarvo on noin 4500 mg/l eli selvästi yli viljavuustutkimusten "arveluttavan korkean" raja-arvon 4000 mg/l (taulukko 1). Lähellä tehdasta pitoisuudet ovat tätäkin huomattavasti korkeammat.

Vuonna 2018 metsämaan humuksen alueelliset taustapitoisuudet kalsiumille ylittyivät selkeästi kalkkitehtaan ympäristössä. Tarvaisen ym. (2003) maksimipitoisuus, 8580 mg/kg kalsiumia humuksessa, ylittyi selkeästi tehtaalta



Kuva 1. Maaperän kalsiumpitoisuudet ja pH Sipoon kalkkitehtaan ympäristössä vuonna 2018. Kalsiumpitoisuuksien ja pH:n välillä on tilastollisesti erittäin merkitsevää riippuvuutta ($p < 0,001$).



Kuva 2. Länsilinjan (ylhäällä) ja itälinjan (alhaalla) metsämaan humuksen kalsiumpitoisuudet vuosina 1989, 1994, 1999, 2004, 2013 ja 2018.

640 m etäisyydelle tehtaasta läntisellä näytteenottolinjalla, mutta pitoisuudet normalisoituvat taustapitoisuuksia vastaaviksi 1280 m etäisyydellä tehtaasta (taulukko 1). Itäisellä näytelinjalla pitoisuuksien taso on pääpiirteissään länsilinjaa kaltainen, kalsiumpitoisuuksien ollessa koholla taustapitoisuuksiin nähden 640 m etäisyydelle tehtaasta ja niiden normalisoituessa 1280 m tehtaasta.

3.1.3. Neulasten kalsiumpitoisuus

Vuonna 2018 männyn neulasten kalsiumpitoisuudet olivat pääsääntöisesti edellisten tutkimusten tasoa (kuva sivulla 10). Verrattaessa tätä tutkimusta sitä edeltäneeseen, vuoden 2013 selvityksen pitoisuuksiin, neulasten kalsiumpitoisuudet ovat keskimäärin jonkin verran nousseet. Erityisesti itälinjan pitoisuudet ovat kohonneita vuoden 2013 pitoisuuksiin nähden. Kohonneet kalsiumpitoisuudet ovat yhdenmukaisia tehtaan ympäristön leijuvan kalkkipölyn määrän kanssa, sillä viimeisimmissä leijumamittauksissa leijuvan pölyn määrä on jonkin verran kasvanut tehtaan ympäristössä (Henriksson ja Niemi 2018). Päästöjen määrien ohella neulasten ja tehtaan ympäristön ainepitoisuuksiin vaikuttaa kuitenkin myös päästöjen koostumus. Mikäli esim. tehtaalta leviävän pölyn kalsium on aikaisempaa biosaatavammassa muodossa, näkyy se neulasten pitoisuuksissa. Toisaalta päästöjen vaikutukset voivat kohdistua maaperän ominaisuuksiin ja sitä kautta vaikuttaa sekä humuksen että kasvillisuuden ainepitoisuuksiin.

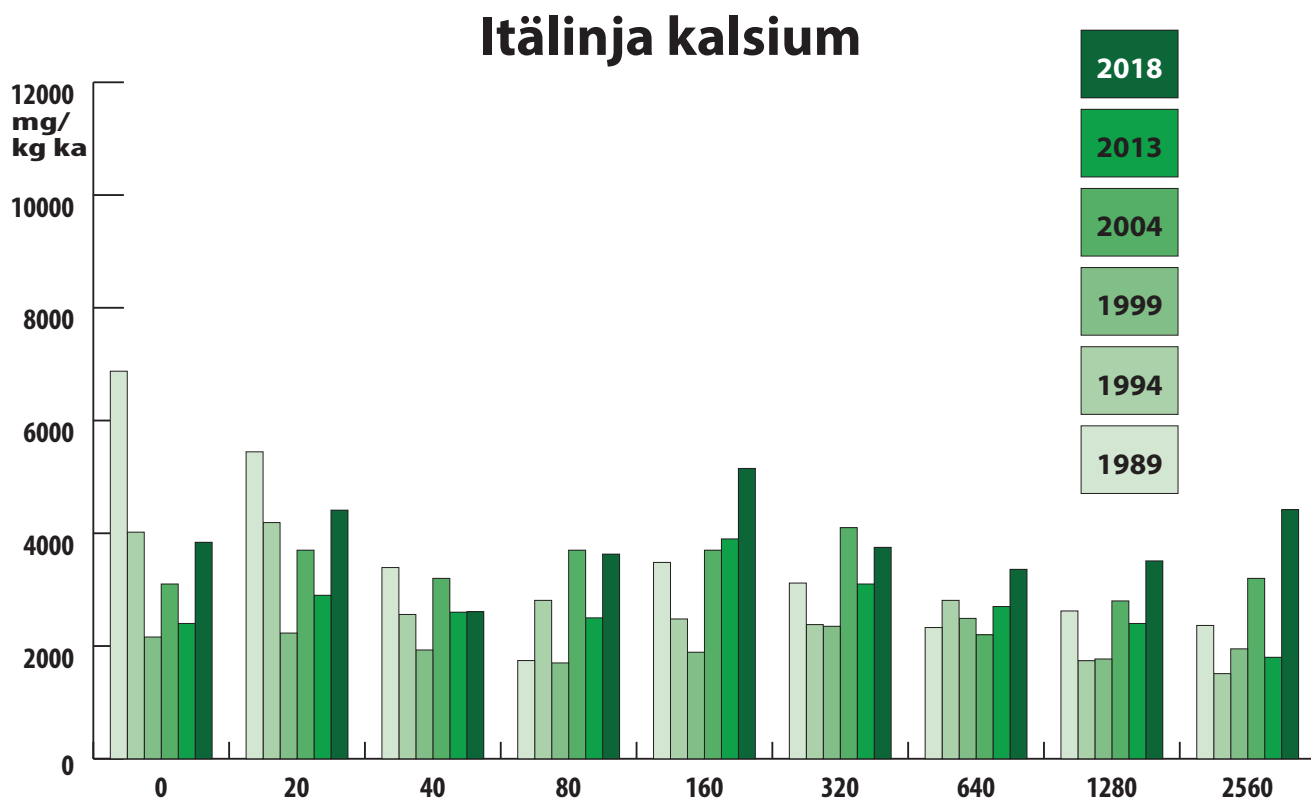
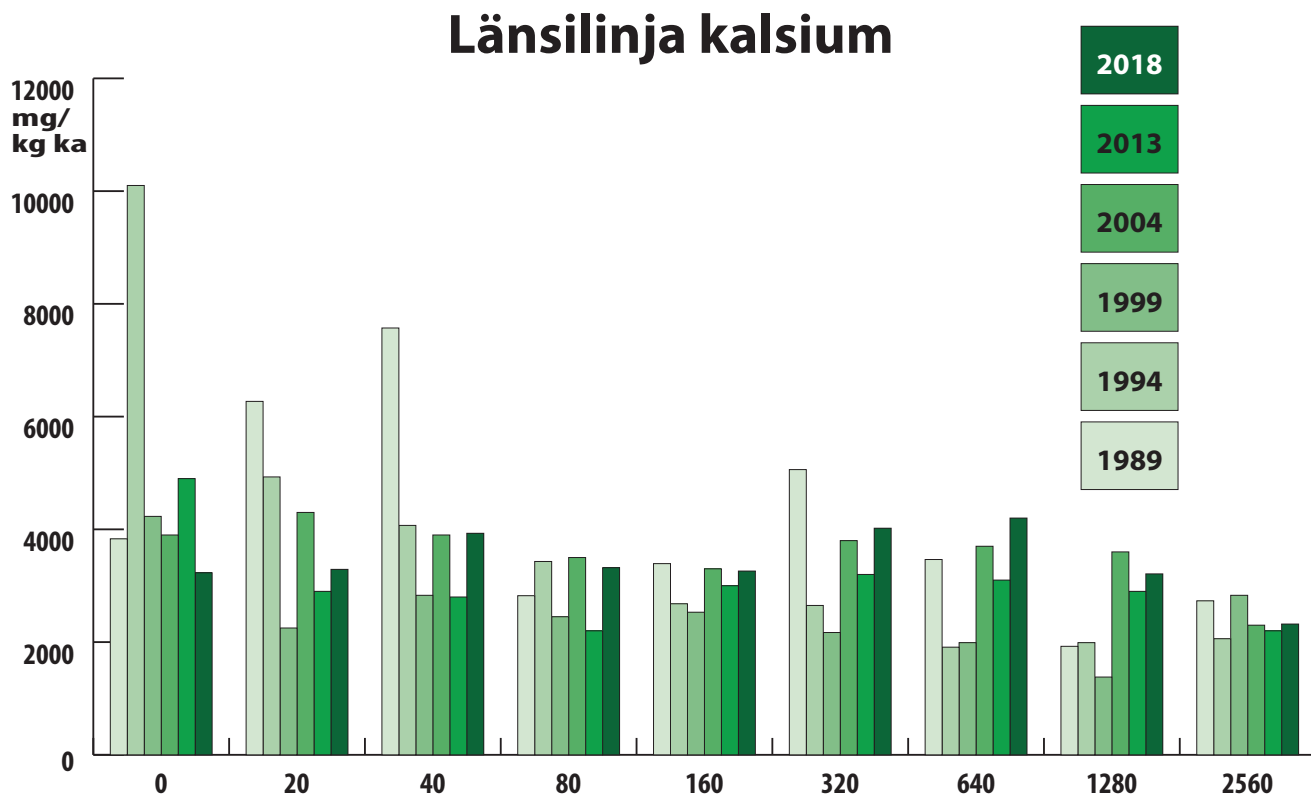
Neulasten kalsiumpitoisuuksissa ei ole havaittavissa selkeää pitoisuuksien gradienttia. Vuoden 2018 pitoisuudet olivat kutakuinkin samaa suuruusluokkaa tehtaan etäisyydestä riippumatta. Todennäköisesti maaperän korkeat pitoisuudet ja se, että tehtaan tuotannosta peräisin oleva kalkkipölyn kalsium on suurelta osalta helposti biosaatavassa muodossa, turvaa puuston runsaan kalsiumin saannin kaikilla näytealoilla tehtaan etäisyydestä riippumatta. Lähimpänä

NEULASET Ca			
Näyteala	mg/kg ka	Näyteala	mg/kg ka
LL1	3230	IL1	3840
LL2	3290	IL2	4410
LL3	3930	IL3	2610
LL4	3320	IL4	3630
LL5	3260	IL5	5150
LL6	4020	IL6	3750
LL7	4200	IL7	3360
LL8	3210	IL8	3510
LL9	2320	IL9	4420
Min.	2320	Min.	2610
Max.	4200	Max.	5150
Ka.	3420	Ka.	3853

Taulukko 2. Länsilinjaa (LL) ja itälinjaa (IL) neulasten kalsiumpitoisuudet (typpihappoliukoinen pitoisuus, mg/kg kuiva-ainetta) Nordkalk OyAb Sipoon kalkkitehtaan ympäristössä vuonna 2018.

tehdasta, länsilinjalla 160 metrin ja itälinjalla 80 metrin etäisyydelle asti, maaperän emäksisyys (pH >7) todennäköisesti heikentää kalsiumin liukoisuutta ja biosaatavuutta neulasten pitoisuuksien ollessa suhteellisen alhaiset maaperän pitoisuuksiin nähden.

Pelloilla kalkitusten teho perustuu maaperän emäksisyyden lisäämiseen ja sen myötä viljelymaan kationinvaihtokyvyn nostoon. Myös tehtaan ympäristön kalsiumpitoisuuksien nousu, varsinkin etäällä tehtaasta, on pikemminkin todennäköisesti seurausta humuksen



Kuva 3. Länsilinjan (ylhällä) ja itälinjan (alhaalla) männyn neulasten kalsiumpitoisuudet vuosina 1989, 1994, 1999, 2004, 2013 ja 2018.

emäksisyyden lisääntymisestä ja siitä, että kationimuotoisten ravinteiden pidäytyminen biosaattavaan muotoon on humuksessa lisääntynyt. Humuksen pH on noussut käytännöllisesti katsoen koko tarkkailualueella (kpl. 3.5.).

Neulasten kalsiumpitoisuuksien keskiarvot ovat esim. viljavuustutkimusten ohjearvojen rajoissa, eivätkä myöskään pitoisuuksien maksimi-arvot merkittävästi poikkea muualta Suomessa mitatuista pitoisuuksista (Laita ym. 2008, 2008a, 2008a, 2008c, Toivanen ym. 2016). Tehtaan ympäristön neulasten kalsiumpitoisuudet ovat korkeahkoja, mutta jokseenkin alueellisten taustapitoisuuksien tasoa (Rautjärvi ja Rautio 2003, Tamminen ja Saarsalmi 2004, Myllyvirta 2011). Maaperän kalsiumpitoisuuksien voimakas pitoisuusgradientti ja korkeat pitoisuudet eivät siis heijastu suoraan tehtaan ympäristön havupuiden neulasten pitoisuuksissa.

3.2. Boori

Boori on kasvien terveydelle ja kasvulle kriittinen hivenravinne, joka on keskeinen osa monissa kasvien solutason toiminnoissa. Boori on tärkeä myös sokereiden kuljetuksessa ja varastoinnissa. Boorin puutos on tavallinen ravinnepuute, joka aiheuttaa kasvuhäiriöitä viljelykasveille ja havupuille. Kasvit tarvitsevat kuitenkin booria hyvin pieniä määriä, suurempina pitoisuuksina boori on kasveille myrkyllistä. Kasveille välimatka boorin puutostilan ja boorin myrkkyyvaikutuksen välillä on hyvin kapea.

Nykyään booria sisältävää kalkkikiveä ei käsitellä Sipoon kalkkitehtaalla, mutta Sipoon kalkkitehtaalla on käsitelty booria sisältävää kolemaniittia ja uleksiittia. Sipoon kalkkitehtaan ympäristössä boorin suuret pitoisuudet ja myrkkyyvaikutus kasveille ovat olleet huolen aiheena. Vuonna 1989 laajalla alueella tehtaan ympäristössä todettiin kohonneita booripitoisuuksia, jotka suurimmillaan ylittivät myrkyllisyyspitoisuuksien rajoja moninkertaisesti (Huttunen ym. 1990). Tehtaan saatua boorikontaminaation hallintaan lähtivät myös ympäristön booripitoisuudet laskuun (Myllyvirta 1993). Boorimyrkytyksen oireena on tyypillisesti kasvuhäiriöitä ja lehtien sekä neulasten eriasteista kloroosia ja nekroosia.

3.2.1. Vertailuarvot

Viljavuustutkimuksissa maaperän korkean ja arveluttavan korkean vesiliukoisen boorin raja-arvona pidetään usein 2 mg/l. Maaperän kunnostuksissa tavoitetasona boorin kuningasvesiliukoisille kokonaispitoisuuksille on yleisesti pidetty alle 5 mg/kg.

Porvoon alueen humuksen väkevään typpihappoon liukenevien booripitoisuuksien mediaaniksi on mitattu 4,2 mg/kg (vaihteluväli 1,8 - 9,6 mg/kg) (Tarvainen ym. 2003). Pääkaupunkiseudun

kehyskuntien booripitoisuuksien mediaaniksi on mitattu 4,3 mg/kg ja maksimipitoisuudeksi 11,0 mg/kg (Tarvainen ym. 2006). Pääkaupunkiseudulla humuksen booripitoisuudet ovat samansuuruisia kuin kehyskunnissa pitoisuuksien mediaanin ollessa 4,4 mg/kg ja maksimin 6,3 mg/kg (Tarvainen ym. 2013). Koko maan humuskerroksen boorin mediaanipitoisuus 5,0 mg/kg on hieman alueellisia taustapitoisuuksia korkeampi (Salminen ym. 2003).

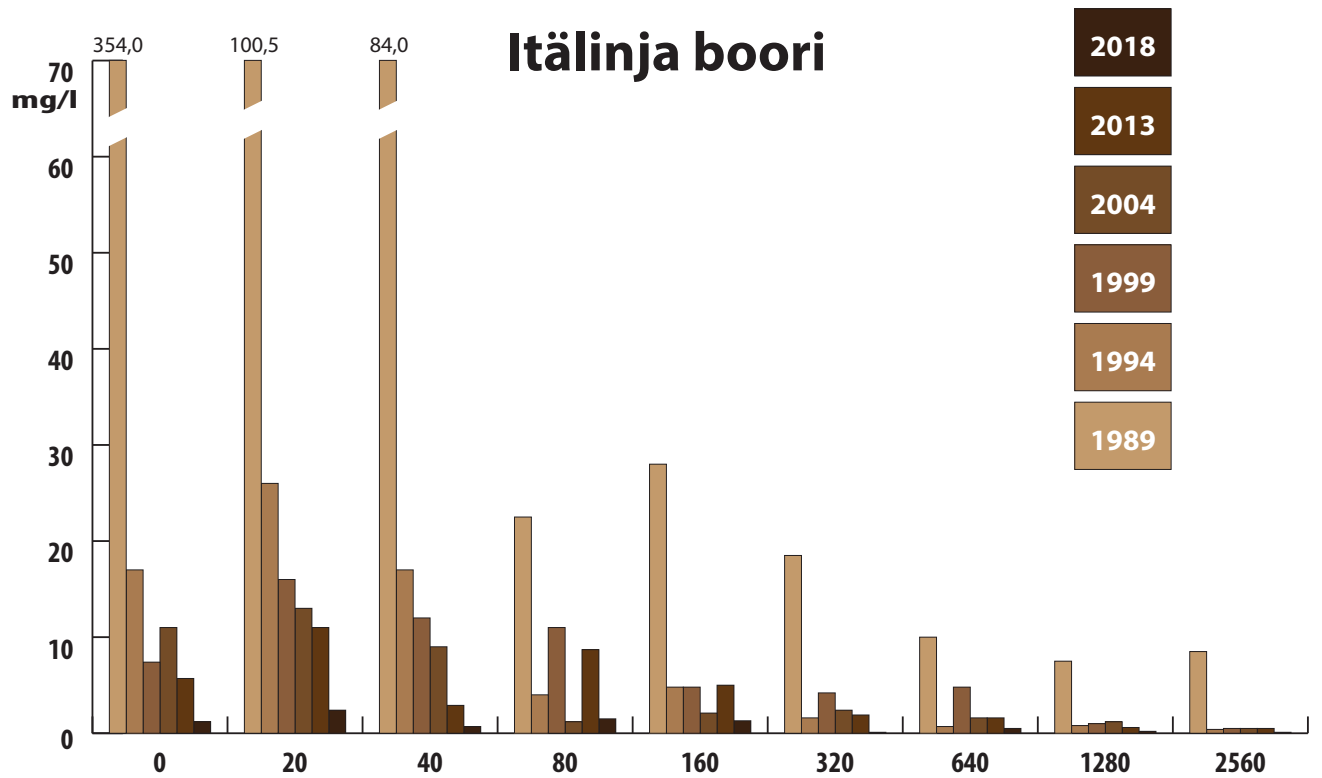
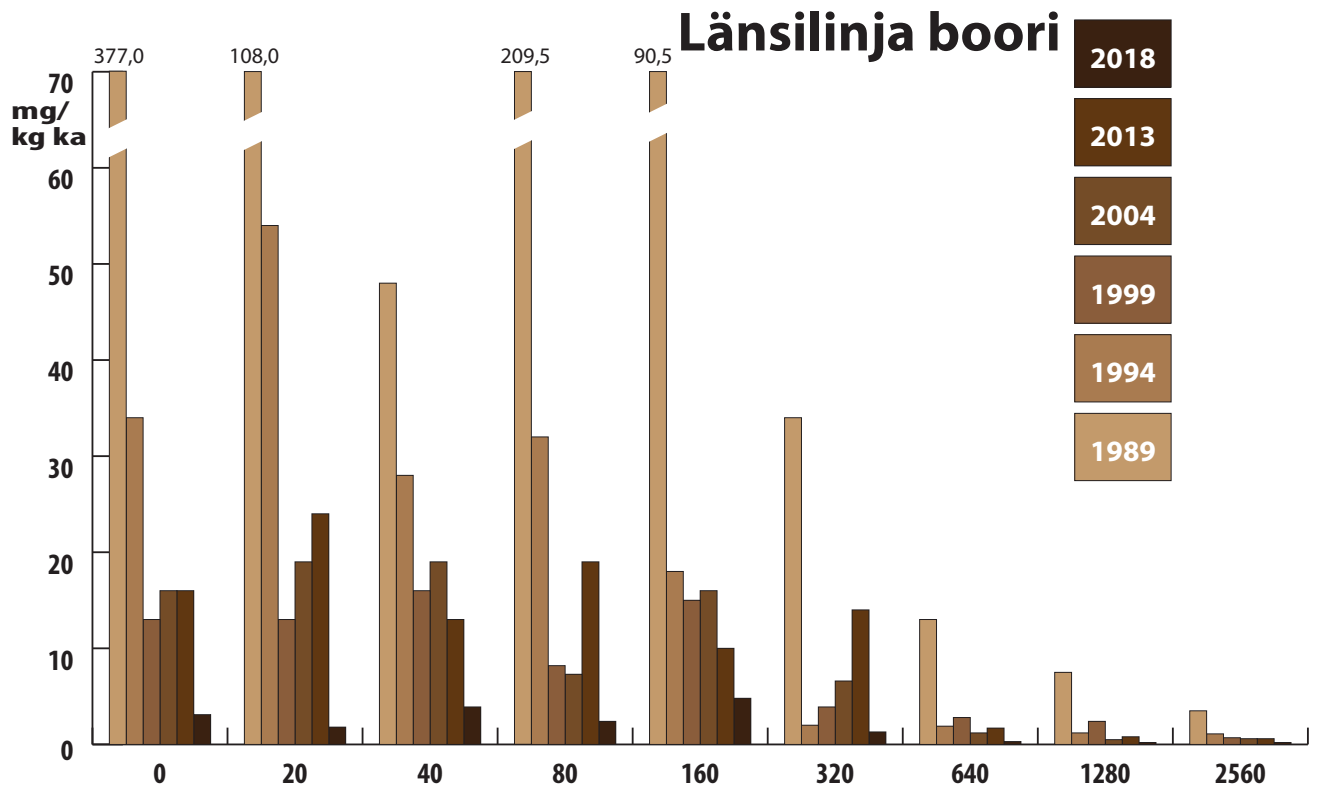
Männyn neulasten luonnolliset booripitoisuudet ovat noin 7 - 16 mg/kg (Veijalainen 1984). Alueellisesti neulasten taustapitoisuudet boorin suhteen ovat mitä todennäköisimmin suhteellisen korkeat. Itä-Uudenmaan ja Uudenmaan alueen ensimmäisen vuosikerran neulasten keskimääräiseksi booripitoisuudeksi on tutkimuksissa mitattu 18,11 mg/kg (vaihteluväli 10,30-39,40 mg/kg) (Rautjärvi ja Raitio 2003). Viljavuustutkimuksissa havupuiden neulasten alhaisena booripitoisuutena pidetään < 5 mg/kg booria ja sopivana pitoisuutena \geq 8 mg/kg. Männyllä ja kuusella myrkytysoireet alkavat joidenkin lähteiden mukaan ilmetä 50 mg/kg ylittävissä booripitoisuuksissa (Braekke 1983).

3.2.2. Humuskerroksen booripitoisuus

Humuskerroksen vesiliukoisen boorin pitoisuudet ovat laskeneet suhteessa aikaisempiin vuosiin ja olivat vuonna 2018 kauttaaltaan selkeästi tarkkailuhistorian alhaisimmat (kuva sivulla 13). Boori esiintyy maaperässä varauksettomassa muodossa, joten se huuhtoutuu helposti ja tehtaalta aikoinaan levinnyt boori näyttää suurelta osin poistuneen tehtaan ympäristön maaperästä. Booripitoisuuksissa on kuitenkin edelleenkin nähtävissä tehdasvaikutusta ja booripitoisuudet ovat korkeimmillaan molempien näytelinjojen tehtaanpuoleisissa päissä. Humuksen booripitoisuuksilla ja etäisyydellä tehtaaseen on tilastollinen riippuvuus ($p < 0,05$).

MAAPERÄ	H₂O	H₂O	HNO₃/HCL		H₂O	H₂O	HNO₃/HCL
Näyteala	mg/l	mg/kg ka	mg/kg ka	Näyteala	mg/l	mg/kg ka	mg/kg ka
LL1	3.1	17.0	53	IL1	1.2	4.8	26
LL2	1.8	8.0	22	IL2	2.4	7.2	25
LL3	3.9	16.0	42	IL3	0.7	<2.0	7
LL4	2.4	6.0	11	IL4	1.5	7.6	22
LL5	4.8	22.0	57	IL5	1.3	3.3	9
LL6	1.3	6.0	13	IL6	0.1	<2.0	8
LL7	0.3	3.0	11	IL7	0.5	<2.0	9
LL8	0.2	<2.0	4	IL8	0.2	<2.0	4
LL9	0.2	<2.0	5	IL9	0.1	<2.0	4
Min.	0.2	<2.0	4	Min.	0.1	<2.0	4
Max.	4.8	22.0	57	Max	2.4	7.6	26
Ka.	2.0	9.1	24	Ka.	0.9	3.7	13

Taulukko 3. Länsilinjan (LL) ja itälinjan (IL) neulasten ja maaperän humuksen booripitoisuudet Nordkalk OyAb Sipoon kalkkitehtaan ympäristössä vuonna 2018. H₂O = kuumavesiuutossa liukoiset pitoisuudet, HNO₃/HCL = kuningasvesiliukoiset pitoisuudet.



Kuva 4. Länsilinjan (ylhällä) ja itälinjan (alhaalla) metsämaan humuksen booripitoisuudet vuosina 1989, 1994, 1999, 2004, 2013 ja 2018.

Kalkkitehtaan ympäristössä kuningasvesiliukoisen boorin pitoisuuksien vaihteluväli vuonna 2018 oli 4-53 mg/kg. Tehtaan lähialueilla maaperäkunnostuksien tavoitetaso 5 mg/kg kuningasvesiliukoiselle boorille ylittyi siten moninkertaisesti (taulukko 3). Molemmilla näytelinjoilla maaperäkunnostusten tavoitetasoon ≤ 5 mg/kg päästään 640 - 1280 m etäisyydellä tehtaasta. Biosaatavan boorin osalta viljavuustutkimuksissa käytetty "arveluttavan korkeiden" booripitoisuuksien raja-arvo 2 mg/l ylittyi näytelinjojen tehtaanpuoleisissa päissä (taulukko 3).

Kalkkitehtaan ympäristön booripitoisuudet ovat korkeita myös alueellisiin taustapitoisuuksiin verrattuina (Tarvainen ym. 2003, 2006, 2013, Salminen ym. 2003). Booripitoisuudet ovat selkeästi koholla 80 - 160 m tehtaasta. 1280 m etäisyydellä tehtaasta booripitoisuudet vastaavat alueellisten taustapitoisuuksien keskitasoa.

Booria sisältävän kolemaniitin käyttö heijastuu tehtaan ympäristön humuksen booripitoisuuksissa. Edellisissä tarkkailuissa tehtaan ympäristön booripitoisuuksien kehityssuunta oli hienoisessa nousussa booria sisältävän kolemaniitin oltua tehtaan raaka-aine valikoimassa usean vuoden ajan. Kolemaniitin jauhanta lopetettiin vuodenvaihteessa 2012 - 2013, mikä näkyi vuonna 2018 alentuneina booripitoisuuksina sekä tehtaan maaperässä että kasvillisuudessa.

3.2.3. Neulasten booripitoisuus

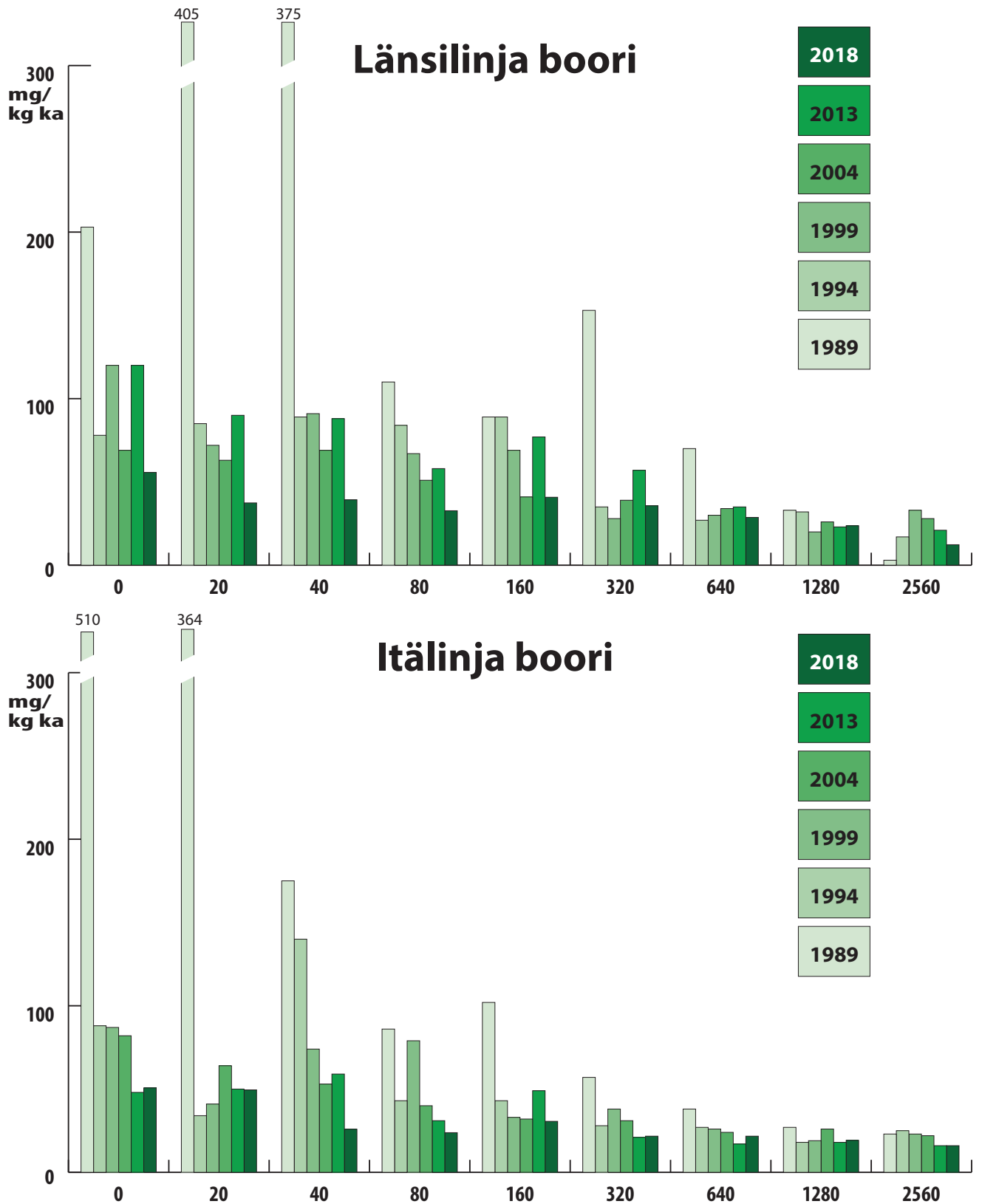
Männyn neulasten booripitoisuudet olivat korkeimmillaan näytelinjojen tehtaanpuoleisissa päissä ja pitoisuudet laskivat asteittain etäisyyden kasvaessa tehtaaseen (kuva sivulla 15). Länsilinjalla booripitoisuudet ovat koholla vielä 640 m tehtaasta ja palautuvat taustaa vastaaviksi 1280 m:n etäisyydellä tehtaasta. Itälinjalla pitoisuudet vastaavat alueen taustapitoisuuksien tasoa 320 m:n etäisyydellä tehtaasta. Neulasten booripitoisuuksilla ja etäisyydellä tehtaaseen

on tilastollinen riippuvuus ($p < 0,01$) (kuva 6).

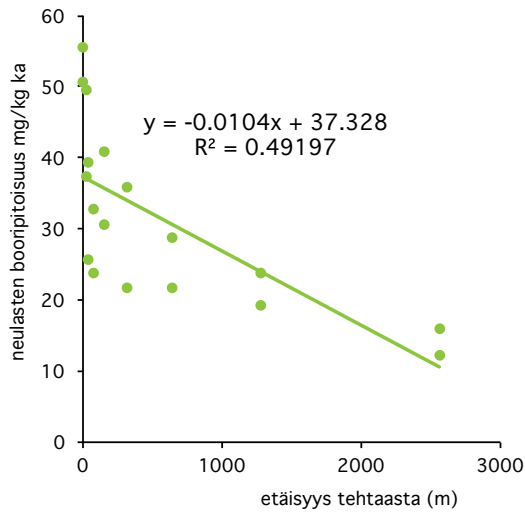
NEULASET B			
Näyteala	mg/kg ka	Näyteala	mg/kg ka
LL1	55.7	IL1	50.7
LL2	37.4	IL2	49.5
LL3	39.3	IL3	25.9
LL4	32.7	IL4	23.8
LL5	40.8	IL5	30.6
LL6	35.7	IL6	21.7
LL7	28.7	IL7	21.7
LL8	23.7	IL8	19.2
LL9	12.3	IL9	16.0
Min.	12.3	Min.	16.0
Max	55.7	Max	50.7
Ka.	34.0	Ka.	28.8

Taulukko 4. Länsilinjan (LL) ja itälinjan (IL) neulasten booripitoisuudet (typpihappoliukoinen pitoisuus, mg/kg kuiva-ainetta) Nordkalk OyAb Sipoon kalkkitehtaan ympäristössä vuonna 2018.

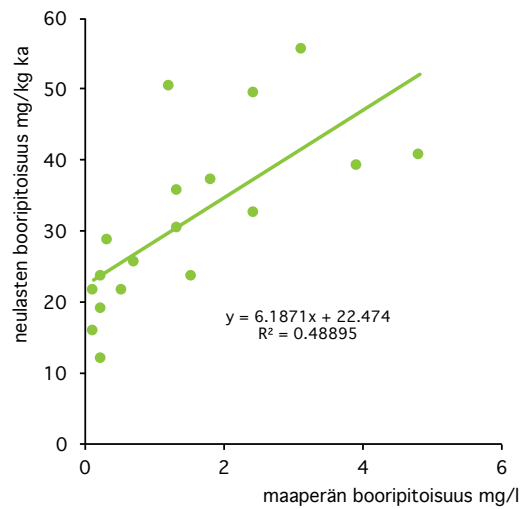
Vuonna 2013 neulasten booripitoisuudet olivat nousseet edelliseen, vuoden 2004 tarkkailuun verrattuna. Nousu oli merkittävä varsinkin länsilinjalla, jolla booripitoisuudet olivat nousseet lähes kauttaaltaan vuodesta 2004 (kuva sivulla 15). Itälinjalla booripitoisuuksien nousu vuonna 2013 oli vähäisempi, pitoisuuksien noustessa kahdella näyteasemalla 160 m säteellä tehtaasta. Vuonna 2018 neulasten booripitoisuuksissa on nähtävissä myönteisempää kehitystä pitoisuuksien



Kuva 5. Länsilinjan (ylhällä) ja itälinjan (alhaalla) männyn neulasten booripitoisuudet vuosina 1989, 1994, 1999, 2004, 2013 ja 2018.



Kuva 6. Männyn neulasten booripitoisuudet 2018 ja etäisyys tehtaasta. Booripitoisuuksien ja etäisyyden välillä on tilastollisesti merkitsevää rippuvuutta ($p < 0,01$).



Kuva 7. Maaperän ja männyn neulasten booripitoisuudet 2018. Maaperän ja neulasten booripitoisuuksien välillä on tilastollisesti merkitsevää rippuvuutta ($p = 0,01$).

tason laskiessa kautta linjojen edellisiin vuosiin nähden (kuva sivulla 15). Neulasten booripitoisuuksissa heijastuu maaperän booripitoisuuksissa tapahtunutta pitoisuuksien tasaista alenemista. Neulasten booripitoisuuksien ja humuksen booripitoisuuksien välillä onkin tilastollisesti merkitsevä ($p = 0,01$) riippuvuus (kuva 7).

Tehtaan vaikutusalue neulasten booripitoisuuksiin on pysynyt kutakuinkin edellisen tarkkailun laajuisena. Läntisellä näytelinjalla Rautjärven ja Raition (2003) maksimiarvoa (39,40 mg/kg booria Itä-Uudenmaan neulasissa) ylittäviä pitoisuuksia mitattiin 160 m päähän tehtaasta, mutta itälinjalla vain kahdella näytealalla lähimpänä tehdasta (taulukko 4). Vielä vuonna 2013 neulasten booripitoisuudet länsilinjalla ylittivät tehdasalueella 100 mg/kg, mitä voidaan pitää havupuille selkeästi myrkyllisinä pitoisuuksina. Nyt maksimipitoisuudet olivat noin puolet siitä.

Tehtaan ympäristön neulasten ja maaperän taustapitoisuuksiin nähden kohonneet booripitoisuudet ovat mitä todennäköisimmin suurelta osin seurausta tehtaalta aikoinaan levinneestä uleksiitista ja varsinkin kolemaniitista, jota vielä vuonna 2013 käytettiin tehtaan raaka-aineena. Vaikeasti liukenevina uleksiitti ja kolemaniitti toimivat pitkäaikaisena boorilähteenä, joka hiljalleen kuitenkin näyttäisi olevan ehtymässä.

3.3. Alumiini

Alumiini on maankuoren yleisimpiä alkuaineita ja noin 7 % maapallon massasta muodostuu alumiinista. Valtaosa alumiinista on sidottu maankuoren mineraaleihin eikä näin ole haitallista eliöstölle. Toisaalta käytettävissä oleva liukoinen alumiini voi suurina pitoisuuksina olla myrkyllistä kasvillisuudelle.

Todennäköisyys haitallisen korkeille liukoisen alumiinin pitoisuuksille on suurempi maaperässä, jonka pH on alhainen. Metsämaan happamoituminen lisää siten alumiinista luonnolle aiheutuvia haittavaikutuksia. Kalkkিতেhtaan kalsiumpäästöt sitä vastoin neutraloivat tehtaan ympäristön maaperää ja nostavat humuksen pH -arvoa. Tämän takia liukoisen alumiinin pitoisuudet pienenevät tehtaan pölypäästöjen vaikutuksesta.

Tehtaan ympäristön metsämaan humuksen alumiinipitoisuudet nousivat uudelle, entistä selkeästi korkeammalle tasolle vuodesta 2004 vuoteen 2013. Vähemmän korostuneena alumiinipitoisuuksien nousu alkoi jo vuonna 2004. Väliaika vuosien 2004 ja 2013 selvitysten välillä oli kuitenkin poikkeuksellisesti yhdeksän vuotta ja siten liian pitkä kalkkিতেhtaan ympäristön tilan ja siinä tapahtuvien muutosten seuraamiseksi luotettavasti. Tarkkailuhistorian aikana alumiininäytteille käytetyt ammoniumaasetaatti- ja kaliumkloridi uuttomenetelmät antavat samankaltaisia tuloksia, eikä menetelmällisillä eroilla todennäköisesti ole suurtakaan osaa alumiinipitoisuuksien tason muutokseen. Vuosien välisen erojen ohella merkityksellisiä ovat myös tehtaan ympäristön nykyisten alumiinipitoisuuksien tasoerot suhteessa alueellisiin ja valtakunnallisiin taustapitoisuuksiin.

3.3.1. Vertailuarvot

Porvoon seudun metsämaan humuksen alumiinin mediaanipitoisuudeksi on määritetty 3815 mg/kg ja keskipitoisuudeksi 4325 mg/kg (vaihteluväli 1520 - 12600 mg/kg) (Tarvainen 2003). Koko maan mediaanipitoisuudeksi mitattu 1960 mg/kg on alueellisia taustapitoisuuksia selkeästi alhaisempi (Salminen ym. 2003). Edellä mainitut Geologian tutkimuskeskuksen selvitysten taustapitoisuudet perustuvat typpihappoliukoiseen alumiiniin, joka kuvaa humuksen totaalipitoisuuksia lähenteleviä pitoisuuksia. Tässä työssä keskitytään pääasiassa liukoisen alumiinifraktion (Al⁺⁺⁺) pitoisuuksien selvittämiseen Sipoon kalkkিতেhtaan ympäristössä. Taustapitoisuuksiin vertailtavissa olevat väkeväuuttopitoisuudet on esitetty taulukossa 5.

Tässä työssä alumiinipitoisuuksia arvioitaessa käytetty ammoniumaasetaatti-EDTA heikkouuttomenetelmä antaa kuvan biotarjolla olevasta alumiinifraktiosta normaalioloissa verraten happamassa metsämaaperässä. Kalkkিতেhtaan lähiympäristön maaperä on kuitenkin poikke-

uksellisen emäksistä heikentäen alumiinin liukoisuutta ja biosaatavuutta huomattavasti, eikä alumiinia kerry kasveihin samassa määrin lähellä tehdasta kuin etäämpänä tehtaasta.

Uudellamaalla ja Itä-Uudellamaalla ensimmäisen vuosikerran neulasten keskimääräiseksi alumiinipitoisuudeksi on määritetty 201 mg/kg (vaihteluväli 60 - 344 mg/kg) (Rautjärvi ja Raitio 2003). Samaan suuruusluokkaan on päädytty esim. Vakka-Suomen alueen ilmanlaadun bioindikaattoritutkimuksessa, jossa neulasten alumiinipitoisuuksien keskiarvoksi mitattiin 300 mg/kg, pienimmän ja suurimman alumiinipitoisuuden ollessa 195 ja 442 mg/kg (Laita ym. 2008).

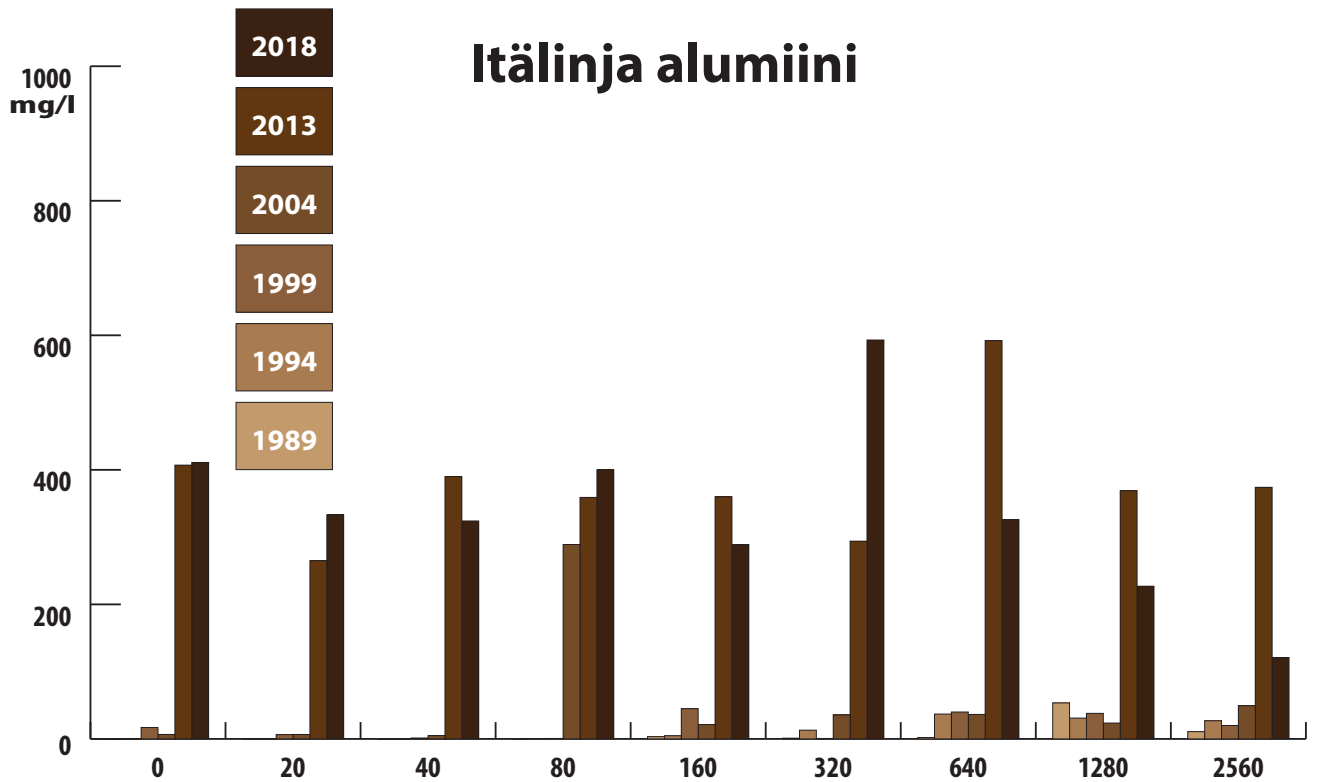
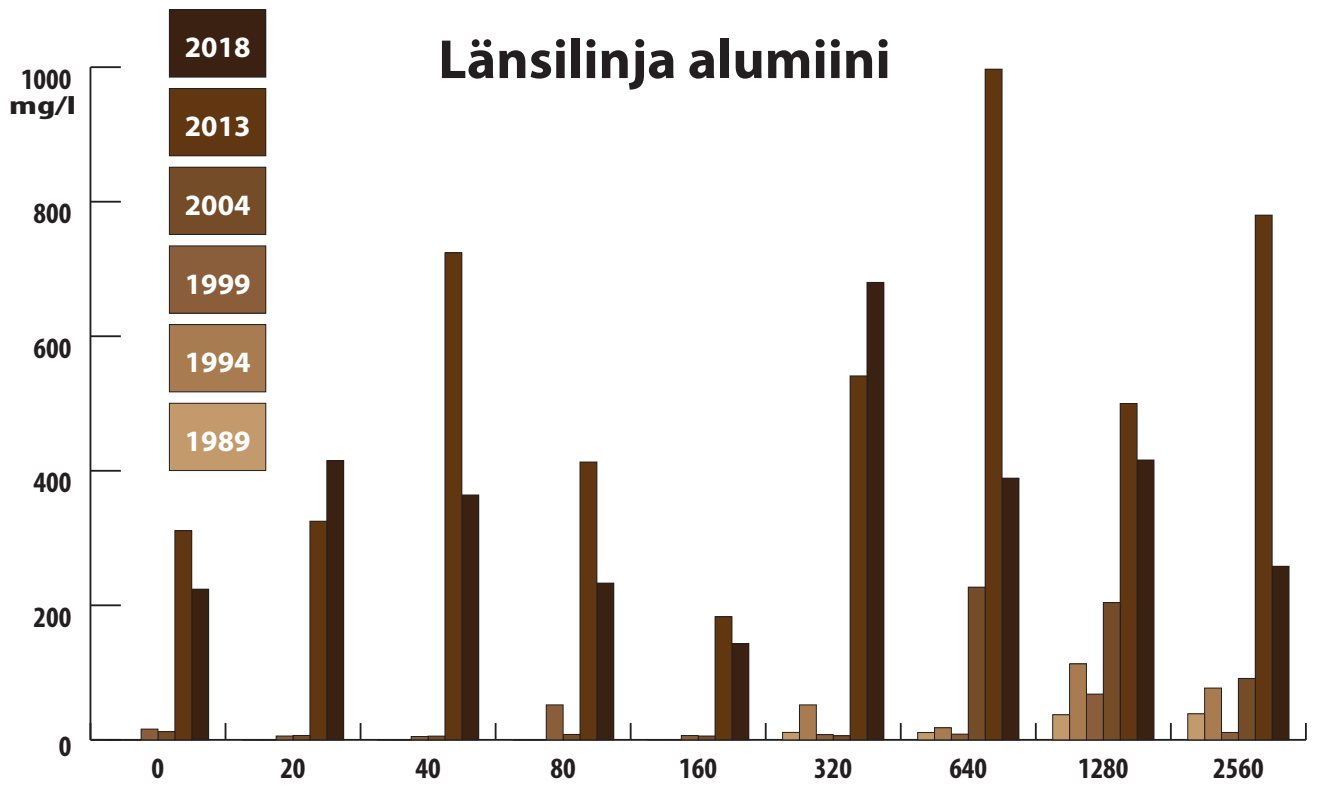
3.3.2. Humuskerroksen alumiinipitoisuus

Kahtena viimeisenä tarkkailuvuonna 2013 ja 2018 tehtaan ympäristön humuskerroksen alumiinipitoisuudet ovat olleet selkeässä nousussa (kuva sivulla 19). Vuosina 2013 ja 2018 humuskerroksessa oli aikaisempaan verrattuna moninkertaisia vaihtuvan alumiinin pitoisuuksia. Tulosten perusteella alumiinin pitoisuusnousu johtuu, kuten kalsiuminkin pitoisuuksien nousu pitkälti, pintamaan lisääntyneestä kationinvaihtokyvystä. Tehtaan ympäristön pH:n kehitys on nouseva (kuva sivulla 27) lisäten humuskerroksen kykyä pidättää Ca⁺⁺ ja Al⁺⁺⁺ ja muita kationeja. Humuksen happamoituessa kationien sitoutuminen humusainekseen vastaavasti vähenee ja alumiinin huuhtoutumisriski kasvaa.

Sipoon kalkkitehtaan prosessoimista mineraaleista osa sisältää alumiinia, mutta myös mm. mineraalimaan silikaateista vapautuu ajan myötä alumiinia. Tehtaan ympäristön alumiini on todennäköisesti huomattavalta osalta geologista alkuperää. Tehtaalla on lopetettu alumiinia sisältävän kaoliinin käsittely vuodenvaihteessa 2012-2013.

MAAPERÄ	AA-EDTA	HNO₃/HCL		AA-EDTA	HNO₃/HCL
Näyteala	mg/l	mg/kg ka	Näyteala	mg/l	mg/kg ka
LL1	224	12950	IL1	411	13700
LL2	415	14240	IL2	333	12400
LL3	364	31440	IL3	324	12200
LL4	233	14540	IL4	400	17300
LL5	143	18090	IL5	289	8800
LL6	680	11800	IL6	593	9130
LL7	389	4640	IL7	326	8120
LL8	416	8520	IL8	227	4930
LL9	258	7560	IL9	121	3610
Min.	143	4640	Min.	121	3610
Max.	680	31440	Max	593	17300
Ka.	350	13753	Ka.	336	10021

Taulukko 5. Länsilinjan (LL) ja itälinjan (IL) maaperän humuksen alumiinipitoisuudet Nordkalk OyAb Sipoon kalkkitehtaan ympäristössä vuonna 2018. AA-EDTA = ammoniumasetaatti -EDTA liukoiset pitoisuudet, HNO₃/HCL = kuningasvesiliukoiset pitoisuudet.



Kuva 8. Länsilinjan (ylhällä) ja itälinjan (alhaalla) metsämaan humuksen alumiinipitoisuudet vuosina 1989, 1994, 1999, 2004, 2013 ja 2018.

Alueellisiin taustapitoisuuksiin verrattuna kalkkitehtaan ympäristön alumiinipitoisuudet ovat korkeat ja pitoisuudet palautuvat taustapitoisuuksia vastaaviksi vain itäisen näytelinjan loppupäässä (Tarvainen ym. 2003, 2006, 2010). Läntisellä näytelinjalla alumiinipitoisuudet ovat kaksinkolminkertaisia alueellisiin taustapitoisuuksiin nähden vielä linjan loppupäässäkin (taulukko 5). Taustapitoisuuksia selvittävien tutkimusten perusteella humuksen alumiinipitoisuuksissa esiintyy kuitenkin suurta vaihtelua (esim. Hatakka ja Pullinen 2008). Esimerkiksi mineraalimaan osuus humuksessa vaikuttaa humuksen kunin-

gasvesiliukoisiin, alueellisiin taustapitoisuuksiin vertailtavissa oleviin, alumiinipitoisuuksiin. Suurina pitoisuuksina vesiliukoinen alumiini on myrkyllistä kasveille ja huuhtoutuessaan vesistöihin se on myrkyllistä kaloille ja vesien eliöille. Liukoisen alumiinin ympäristötoksisuuden takia tulisi taustatekijät tarkkailualueen korkeiksi kohonneille alumiinipitoisuuksille selvittää ja vaikutusten alueellinen laajuus kartoittaa.

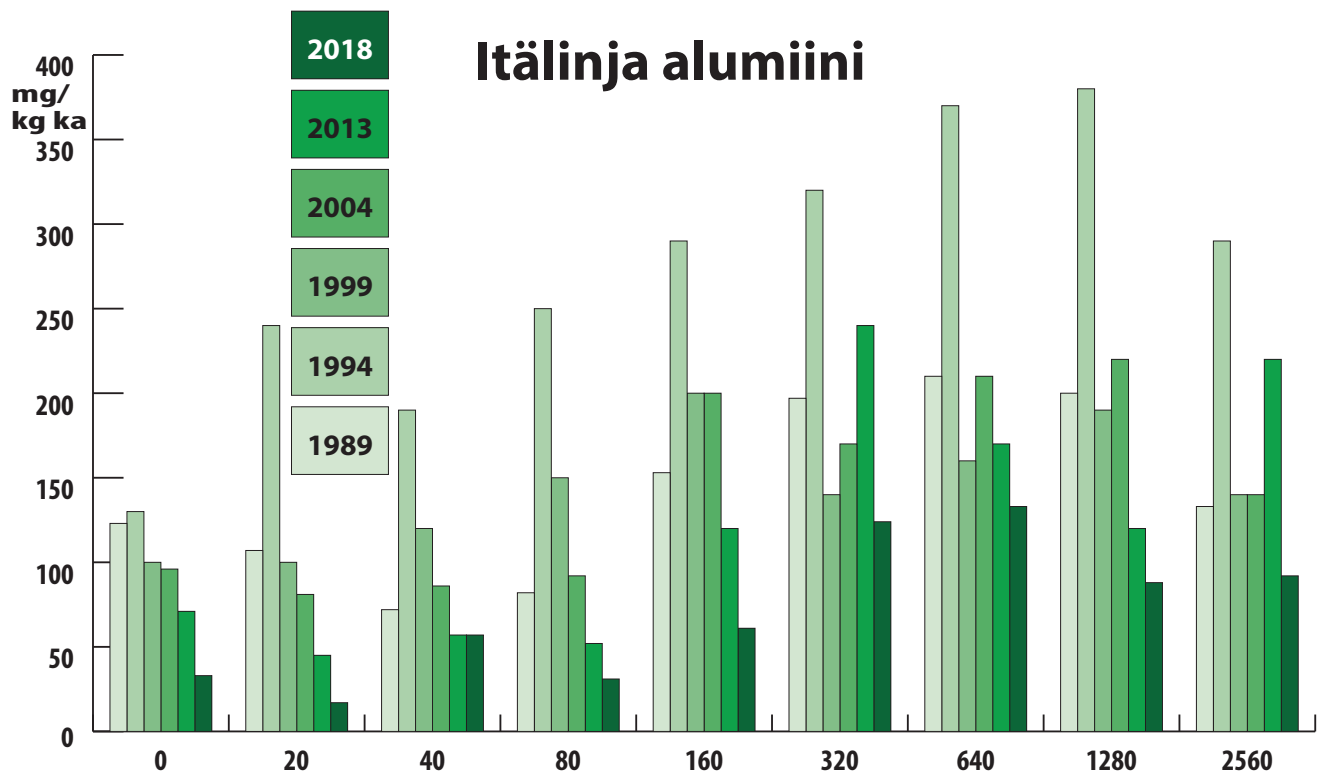
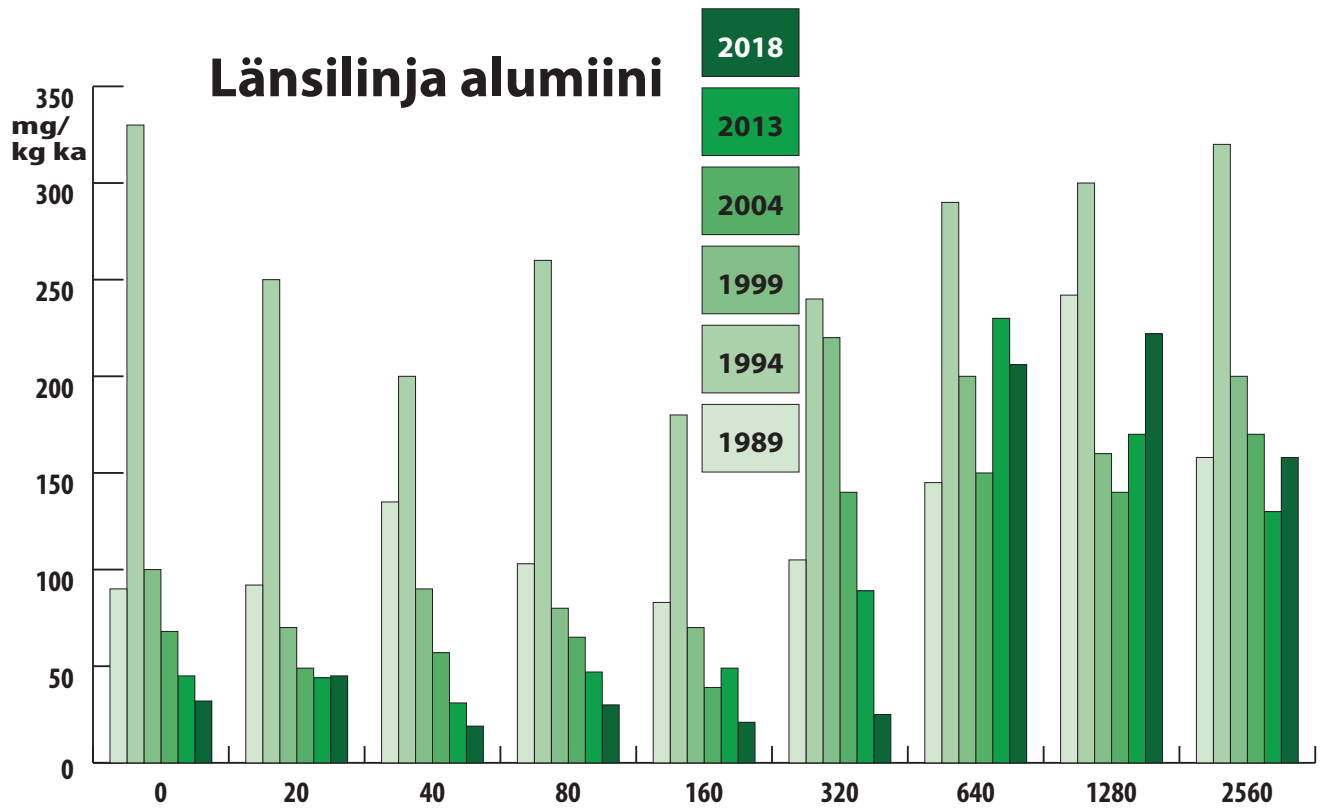
3.3.3. Neulasten alumiinipitoisuus

Alumiinin liukoisuus ja siten sen biosaatavuus riippuu maaperän pH:sta. Emäksisyyden lisääntyessä sekä mineraalimaahan että humukseen sitoutunut alumiini on vaikeampiliukoista ja tästä syystä kasveille vaikeasti saatavaa.

Männyn neulasissa ei havaittu humuksen kaltaista alumiinipitoisuuksien nousua, vaan neulasten alumiinipitoisuudet pääsääntöisesti vähenivät edellisiin tarkkailuihin verrattuna (kuva sivulla 21). Neulasten alumiinipitoisuuksien väheneminen edellisistä vuosista osuu yhteen maaperän samana ajanjaksona tapahtuneeseen pH:n nousuun (kpl. 3.5.). pH:n noustessa vähenee alumiinin biosaatavuus ja havupuiden neulasten alumiinimäärät pienenevät sitä vastaavasti. pH:n nousu vaikuttaa varsinkin etämmällä tehtaasta kuitenkin myös ravinnekationien kuten kalsiumin Ca⁺⁺ ja magnesiumin Mg⁺⁺ liikkuvuuteen ja biosaatavuuteen. Tehtaan ympäristön suuret kalsiumpitoisuudet ja neulasten kalsiumpitoisuuksien selkeä nousu suhteessa edelliseen tarkkailuun, on omalta osaltaan todennäköisesti vähentänyt kasvillisuuden alumiinin saantia ja alumiinin kertymistä neulasiin.

NEULASET AI			
Näyteala	mg/kg ka	Näyteala	mg/kg ka
LL1	32	IL1	33
LL2	45	IL2	17
LL3	19	IL3	57
LL4	30	IL4	31
LL5	21	IL5	61
LL6	25	IL6	124
LL7	206	IL7	133
LL8	222	IL8	88
LL9	158	IL9	92
Min.	19	Min.	17
Max.	222	Max.	133
Ka.	84	Ka.	71

Taulukko 6. Länsilinjan (LL) ja itälinjan (IL) neulasten alumiinipitoisuudet (ammoniumasetatti-EDTA-utto, mg/kg kuiva-ainetta) Nordkalk OyAb Sipoon kalkkitehtaan ympäristössä vuonna 2018.

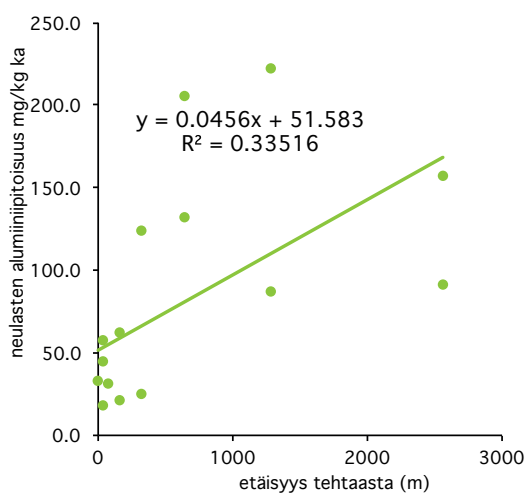


Kuva 9. Länsilinjan (ylhällä) ja itälinjan (alhaalla) männyn neulasten alumiinipitoisuudet vuosina 1989, 1994, 1999, 2004, 2013 ja 2018.

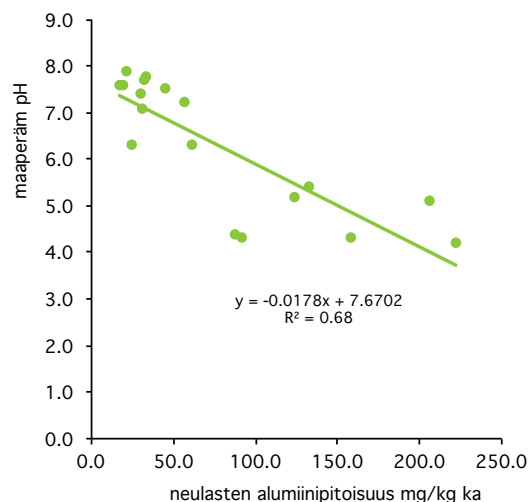
Neulasissa on selkeä käänteinen gradientti alumiinipitoisuuksien ja tehtaanvälisen etäisyyden suhteen (kuva 10), tehtaan lähialueilla mitattujen alumiinipitoisuuksien ollessa selkeästi alle alueellisen keskitason (Rautjärvi ja Rautio 2003). Tehtaan pölykuormituksen aikaansaaman maaperän emäksisyyden takia alumiini on vaikealiukoisempaa tehdasalueella ja tehtaan välitörmässä vaikutuspiirissä, jolloin kasveihin kertyy suhteellisesti vähemmän alumiinia verrattuna etäämmällä tehtaasta. pH:n suuri merkitys biosaatavan alumiinin pitoisuuksille näkyy siinä, että humuksen pH:n ja neulasten alumiinipitoisuuksien välillä on tilastollisesti erittäin merkitsevä ($p \ll 0,001$) käänteinen riippuvuus (kuva 11).

Tehtaan ympäristön neulasten alumiinipitoisuudet nousevat alueellista keskitasoa vastaaviksi länsilinjalla 640 m tehtaasta ja itälinjalla 160 - 320 m tehtaasta. Verrattuna alueellisiin taustapitoisuuksiin ja vertailuarvoihin tarkkailualueen neulasten alumiinipitoisuudet ovat suhteellisen alhaisella tasolla koko alueella (Rautjärvi ja Raitio 2003, Laita ym. 2008). Mahdollisesti tarkkailualueen maaperän suhteellisen korkea pH jonkin verran heikentää alumiinin saatavuutta ja kertymistä kasveihin koko alueella. Tarkkailualueen maaperän pH on koholla verrattuna tausta-arvoihin ja alimmillaan maaperän pH on alumiinille kriittisellä alueella 4-4,5, jolla alumiini liukenee maaveteen kasvien juurien saatavaksi. Tämän takia pienetkin maaperän pH muutokset saattavat heijastua neulasten alumiinipitoisuuksissa.

Vuoden 2018 tulosten perusteella tehtaan vaikutusalue neulasten alumiinipitoisuuksiin näyttää jonkin verran laajentuneen (Henriksson ym. 2014). Maaperän pH on noussut koko aluetta kattavasti, mikä on saattanut heikentää alumiinin biosaatavuutta ja sitä kautta vähentää alumiinin kertymistä puiden neulasiin. Mahdollisesti vähentynyt hapan ilmanlaskeuma on omalta osaltaan vaikuttanut tutkimusalueen emäksisyyteen.



Kuva 10. Männyn neulasten alumiinipitoisuudet 2018 ja etäisyys kalkkitehtaasta. Alumiinipitoisuuksien ja etäisyyden välillä on tilastollisesti merkitsevä riippuvuus ($p=0,01$).



Kuva 11. Männyn neulasten alumiinipitoisuudet ja maaperän pH 2018. Alumiinipitoisuuksien ja pH:n välillä on tilastollisesti erittäin merkitsevä negatiivinen riippuvuus ($p \ll 0,01$).

3.4. Fluoridi

Fluoridi on fluorin ionimuoto. Luonnossa fluoridia vapautuu kallioperästä pieninä pitoisuuksina rapautumisen myötä. Fluoridi kertyy kasveissa etupäässä neulasiin ja lehtiin, eläimissä luustoon ja hampaisiin.

Mäntyjen on todettu olevan varsin herkkiä fluoridialtistukselle, ja neulasten fluoridipitoisuuksien ylittäessä 30 mg/kg alkavat oireet näkyä (Wulff ja Kärenlampi 1993). Oireet ilmenevät ensi vaiheessa neulasten kloroosina (kellastumisena neulasten kärjistä lähtien) ja loppuvaiheessa nekroosina neulasten muuttuessa kärjistä lähtien ruskeiksi niiden kuollessa.

Vuoden 1994 tutkimuksessa todettiin varsinkin läntisellä tutkimuslinjalla erittäin korkeita fluoridipitoisuuksia männyn neulasissa (kuva sivulla 26). Lähimpänä tehdasta olevan näytealan neulasten fluoridipitoisuus ylsi yli 1000 mg/ka kuva-ainetta. Korkeiden pitoisuuksien alue ulottui tehtaasta 200 - 300 m etäisyydelle. Selitys erittäin korkeille fluoridipitoisuuksille neulasissa oli vuonna 1989 kalkkitehtaalla aloitettu fluorisälvän (CaF₂) prosessointi ja juuri ennen vuoden 1994 näytteenoton alkua tapahtunut fluorisälpämineraalin leviäminen tapaturman johdosta tehtaalta ympäristöön. Fluorisälvän jauhatuksesta on tehtaalla luovuttu toukuussa 2003 ainakin toistaiseksi.

3.4.1. Humuskerroksen fluoridipitoisuus

Humuskerroksen fluoridipitoisuudet ovat laskeneet edellisiin vuosiin verrattuna kaikilla näyteasemilla (kuva sivulla 24). Sekä länsi- että itälinjan korkeimmat fluoridipitoisuudet mitattiin tehdasalueella tai tehtaan välittömässä läheisyydessä. Pitoisuuksien ja etäisyyden välillä ei

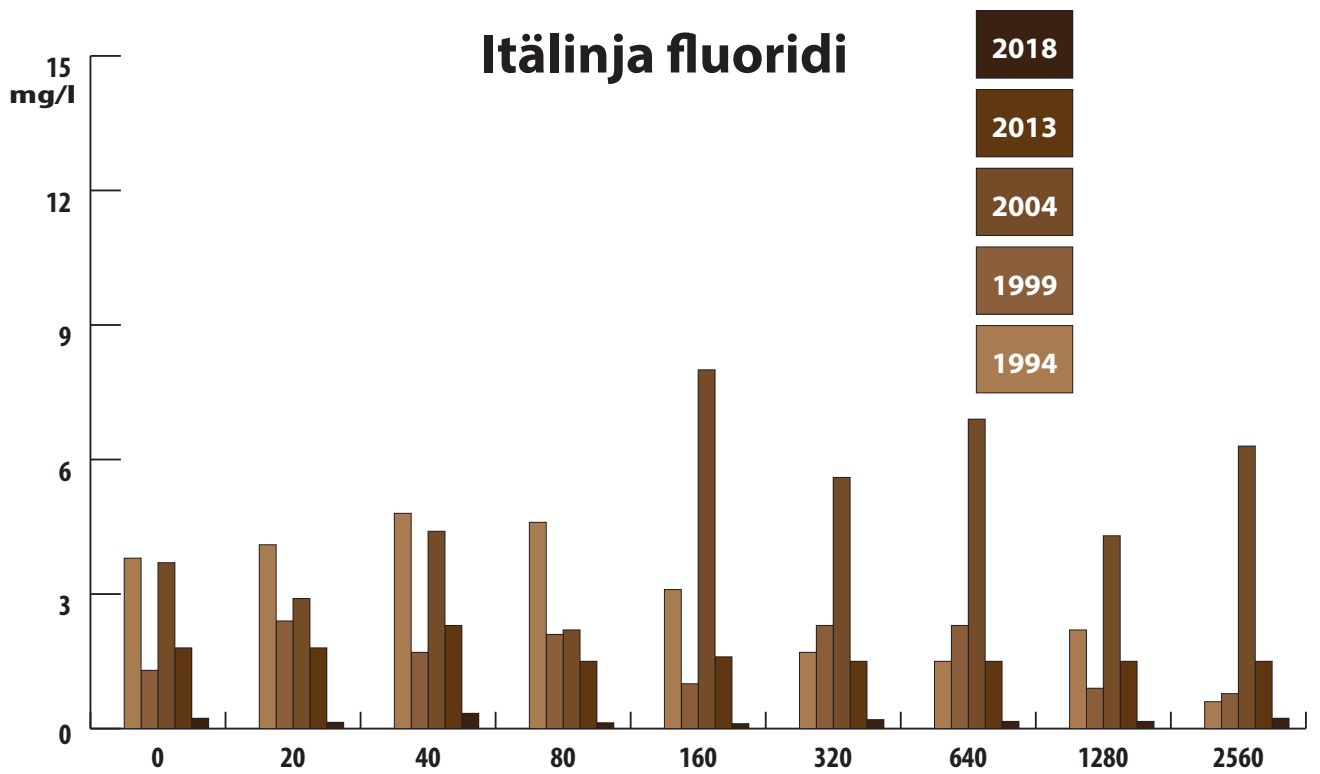
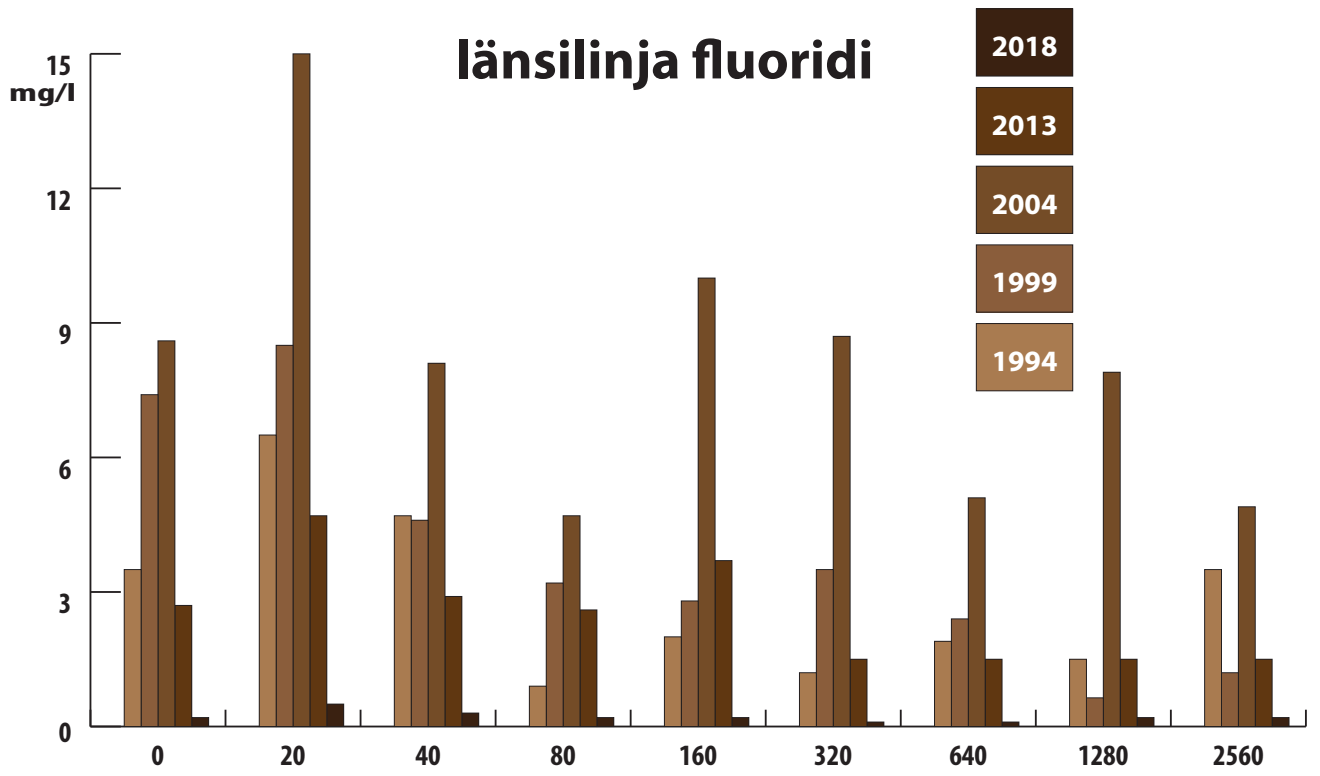
MAAPERÄ FI			
Näyteala	mg/l	Näyteala	mg/l
LL1	0.2	IL1	0.23
LL2	0.5	IL2	0.14
LL3	0.3	IL3	0.34
LL4	0.2	IL4	0.13
LL5	0.2	IL5	0.11
LL6	0.1	IL6	0.2
LL7	0.1	IL7	0.2
LL8	0.2	IL8	0.2
LL9	0.2	IL9	0.2
Min.	0.1	Min.	0.1
Max.	0.5	Max.	0.3
Ka.	0.2	Ka.	0.2

Taulukko 7. Länsilinjan (LL) ja itälinjan (IL) maaperän humuksen fluoridipitoisuudet (vesiuutto) Nordkalk OyAb Sipoon kalkkitehtaan ympäristössä vuonna 2018.

ole havaittavissa tilastollisesti merkitsevää pitoisuusgradienttia ja tehdasvaikutus on suurimmillaankin hyvin lievä. Vielä vuoden 2013 fluoridipitoisuuksissa oli havaittavissa tehdasvaikutusta noin 160 m säteellä tehtaasta länsilinjalla, jossa mitattiin jonkin verran korkeita pitoisuuksia taustapitoisuuksiin nähden.

3.4.2. Neulasten fluoridipitoisuus

Kaikki tehtaan ympäristön männyn neulasnäytteiden fluoridipitoisuudet olivat alle määrittämissä rajan. Pitoisuudet olivat toisin sanoen tasolla, joka on alhaisin sitten fluoridipitoisuuksien mittauksien alkamisen vuonna 1989 (kuva



Kuva 12. Länsilinjan (ylhäällä) ja itälinjan (alhaalla) metsämaan humuksen fluoridipitoisuudet vuosina 1994, 1999, 2004, 2013 ja 2018.

sivulla 26). Myös edellisessä, vuoden 2013 tarkkailussa havaitut pitoisuudet olivat tasolla, jolla ei ole haitallisia vaikutuksia kasvillisuudelle. Tulosten perusteella Sipoon kalkkitehtaan ympäristön fluoridi on valtaosaltaan poistunut maaperästä ja ekologisesta kierrosta.

Tehtaalla on edelleen olemassa valmiudet fluorisälvän käsittelyyn ja varastointiin. Mikäli fluoridia sisältäviä mineraaleja aletaan tehtaalla prosessoida, on niitä tehokkaasti estettävä pääsemästä ympäristöön.

3.5. Maaperän humuskerroksen pH

Havupuumetsien maaperä on luonnostaan hapanta. Havupuille otollisin maaperän pH on 4,7–5,5. Geologian tutkimuskeskuksen taustapitoisuusmittauksissa Porvoon seudun humuksen pH:n keski- ja mediaaniarvoksi ilmoitetaan 3,6 (vaihteluväli pH 3,0 - pH 5,7) (Tarvainen ym. 2003). Kalkkitehtaan lähiympäristössä maaperä on huomattavasti taustapitoisuuksia emäksisempää tehtaalta levinneen, maastoon kertyneen kalkitusaineen neutraloivan vaikutuksen takia. Liian korkeassa pH:ssa joidenkin kasvien ravinteiden saanti saattaa vaikeutua. Esim. peltoviljelyssä liian korkea pH johtaa viljelykasvien puutostiloihin huolimatta siitä, että maaperässä on riittävästi ravinteita.

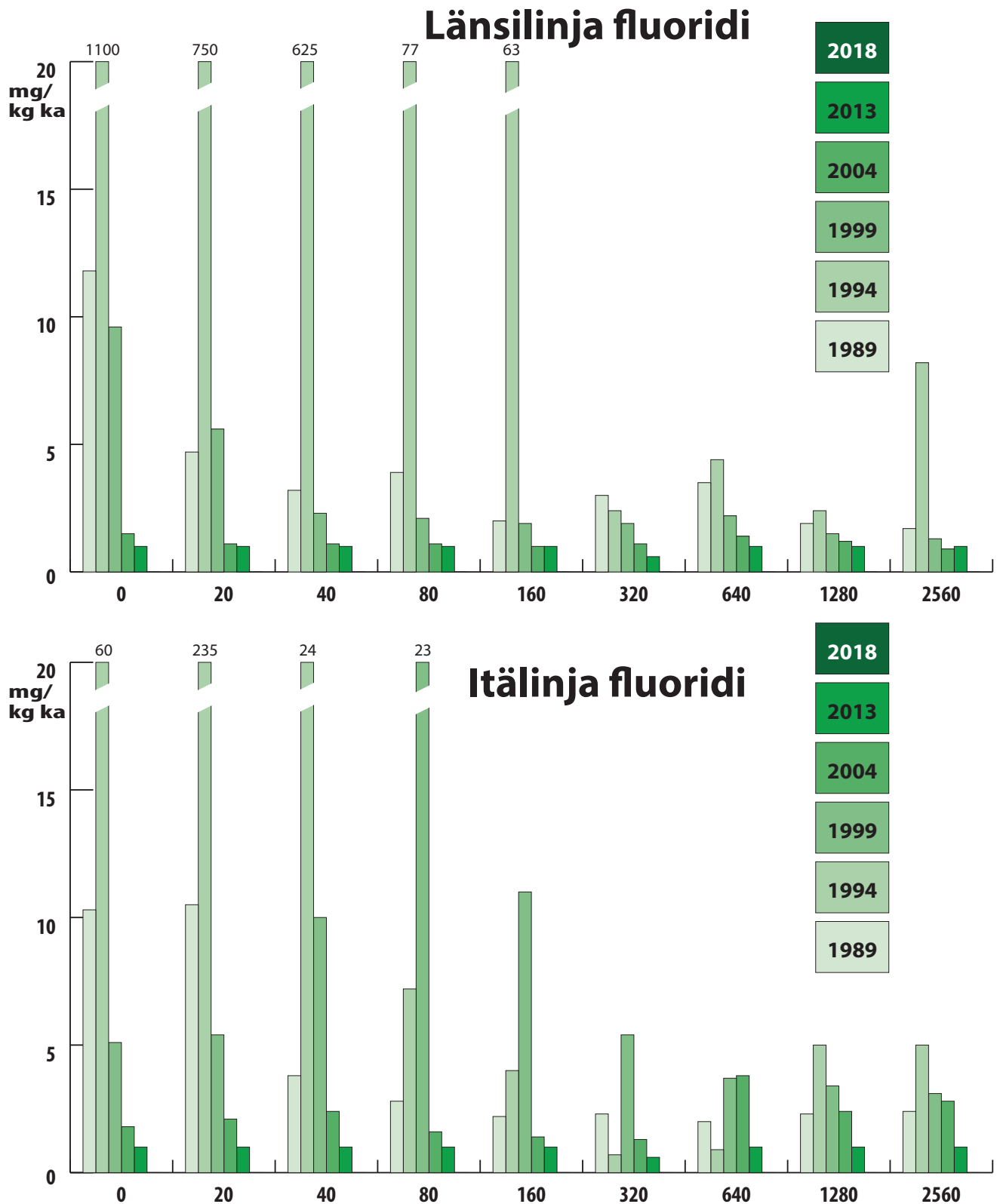
Syy tehtaan ympäristön emäksisyyteen on tehtaalta leviävä kalsiumia sisältävä pöly, joka nostaa pintamaan pH:ta. Kalsiumpitoisilla näytealoilla pH on korkeampi ja pH:n ja kalsiumpitoisuuksien välillä on tilastollisesti erittäin merkitsevä riippuvuus ($p < 0,001$) (kuva sivulla 7). Kalkkipölyn sisältämän kalkitusaineen anioni neutraloi maaperää ja kalsiumkationi (Ca^{++}) sitoutuu maaperään kasvien käyttöön. pH:n ja kalsiumpitoisuuksien kytkennäisyys ilmenee maaperän pH:n ja kalsiumpitoisuuksien sekä neulasten kalsiumpitoisuuksien yhtäai-

kaisena nousuna vuonna 2018 (kpl. 3.1.).

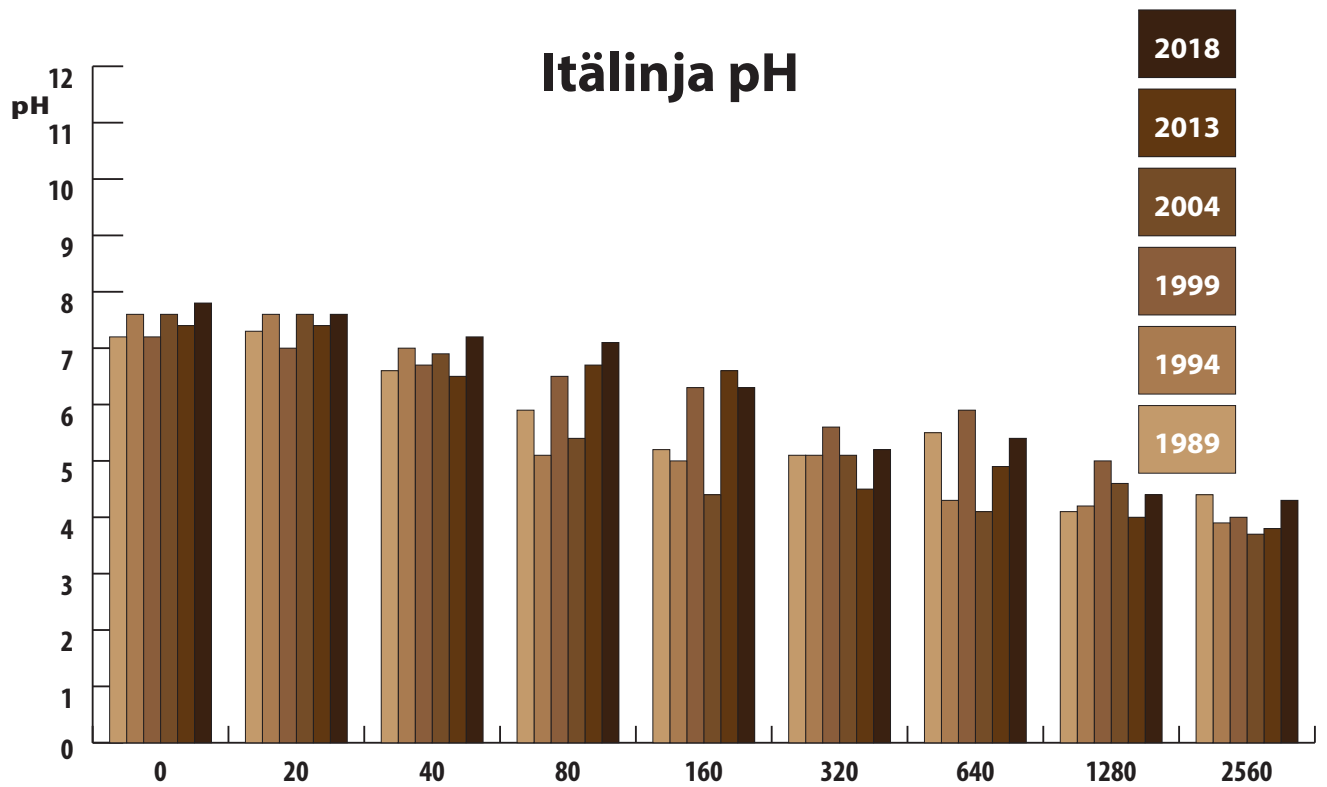
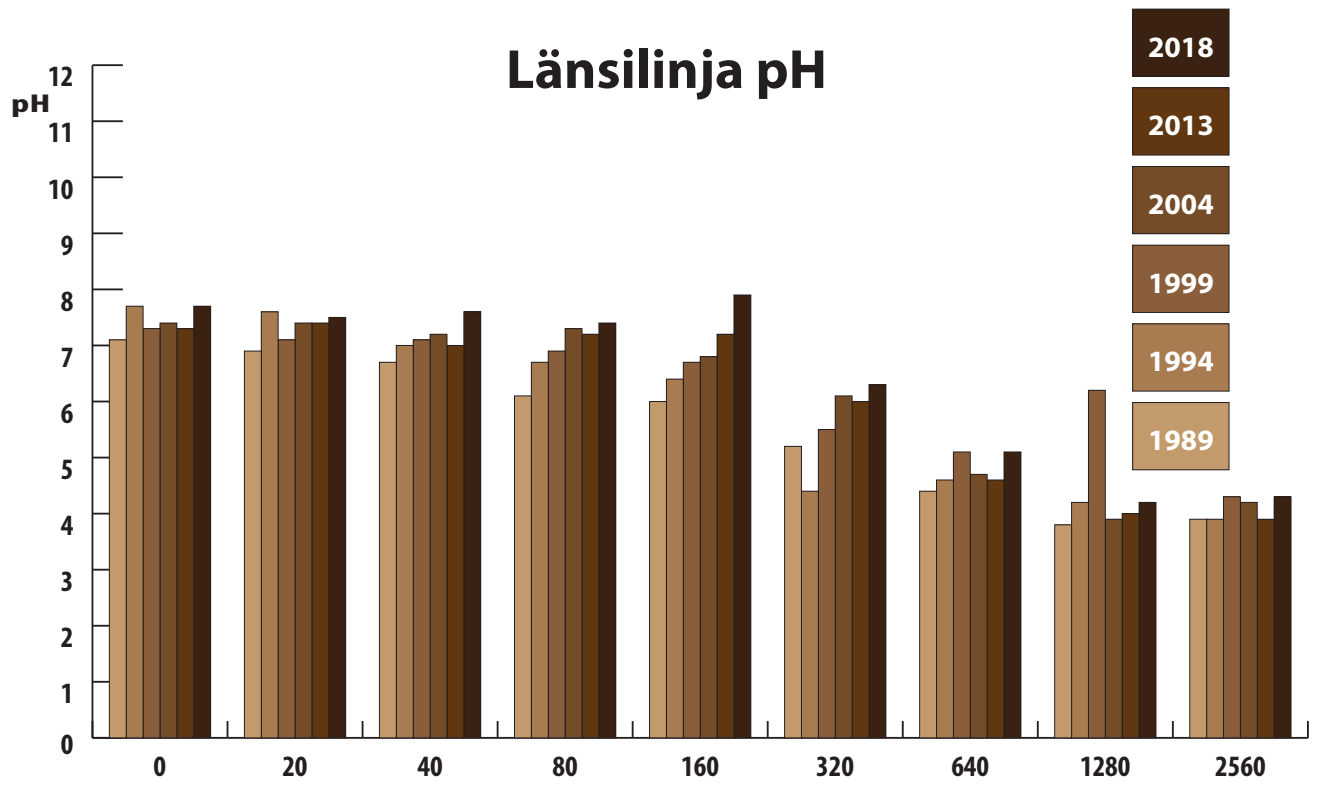
MAAPERÄ pH			
Näyteala	pH	Näyteala	pH
LL1	7.7	IL1	7.8
LL2	7.5	IL2	7.6
LL3	7.6	IL3	7.2
LL4	7.4	IL4	7.1
LL5	7.9	IL5	6.3
LL6	6.3	IL6	5.2
LL7	5.1	IL7	5.4
LL8	4.2	IL8	4.4
LL9	4.3	IL9	4.3
Min.	4.2	Min.	4.3
Max.	7.9	Max.	7.8
Ka.	6.4	Ka.	6.1

Edellisiin tutkimuksiin verrattuna pH on nousut lähestulkoon kaikilla näytealoilla tehtaan ympäristössä (kuva sivulla 27). Logaritmisella pH -asteikolla pienikin nousu on varsin merkittävä. Etäisyyden kasvaessa tehtaaseen laskee pH nopeasti, ja molempien näytelinjojen pH -arvot tasoittuvat lähes tausta-arvoja vastaaviksi 1280 m tehtaasta. Tarkkailualueen humuksen pH on alimmillaankin alueellisten taustapitoisuuksien keski- ja mediaaniarvoja korkeampi (Tarvainen 2003).

Taulukko 8. Länsilinjan (LL) ja itälinjan (IL) maaperän vesiliuoksesta mitattu pH-arvo Nordkalk OyAb Sipoon kalkkitehtaan ympäristössä vuonna 2018.



Kuva 13. Länsilinjan (ylhällä) ja itälinjan (alhaalla) männyn neulasten fluoridipitoisuudet vuosina 1989, 1994, 1999, 2004, 2013 ja 2018. Vuonna 2018 kaikkien neulasnäytteiden fluoridipitoisuudet olivat alle määrittäysrajan 1 mg/kg ka.



Kuva 14. Länsilinjan (ylhäällä) ja itälinjan (alhaalla) metsämaan humuksen pH-arvo vuosina 1989, 1994, 1999, 2004, 2013 ja 2018.

Tehtaan ympäristön lisääntynyt emäksisyys vuonna 2018 on mahdollisesti yhteydessä laadullisiin muutoksiin tehtaan päästöissä. Tätä nykyä tehdas tuottaa enenevässä määrin maanparannustuotteita, joiden teho perustuu mm. maaperän neutralointiin. Omalta osaltaan myös vuosien mittaan vähentynyt hapan laskeuma vaikuttanee maaperään pH:n nousuun.

Havumetsien humus on luontaisesti varsin hapan ja korkea pH tehtaan ympäristössä vaikuttaa monin tavoin ravinteiden liikkuvuuteen ja biologiseen saatavuuteen. pH arvon muutoksilla on merkittäviä vaikutuksia myös humuksen mikrobiologiseen toimintaan. Tässä selvityksessä tarkastelluista aineista varsinkin alumiinin biosaatavuus on pH:sta riippuvainen ja humuksen pH:n ja neulasten alumiinipitoisuuksien välillä on tilastollista erittäin merkitsevää ($p \ll 0,01$) riippuvuutta (kuva 10).

3.6. Maaperän humuskerroksen sähkönjohtokyky

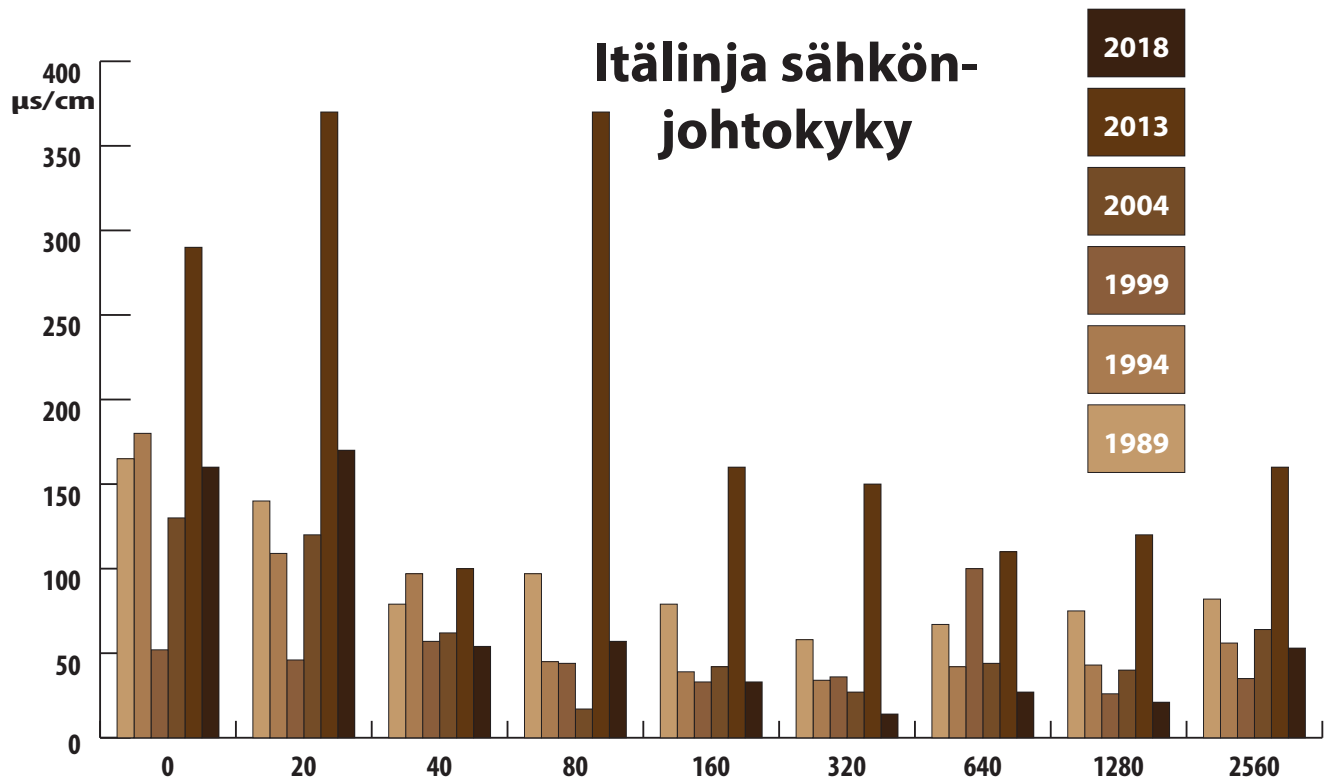
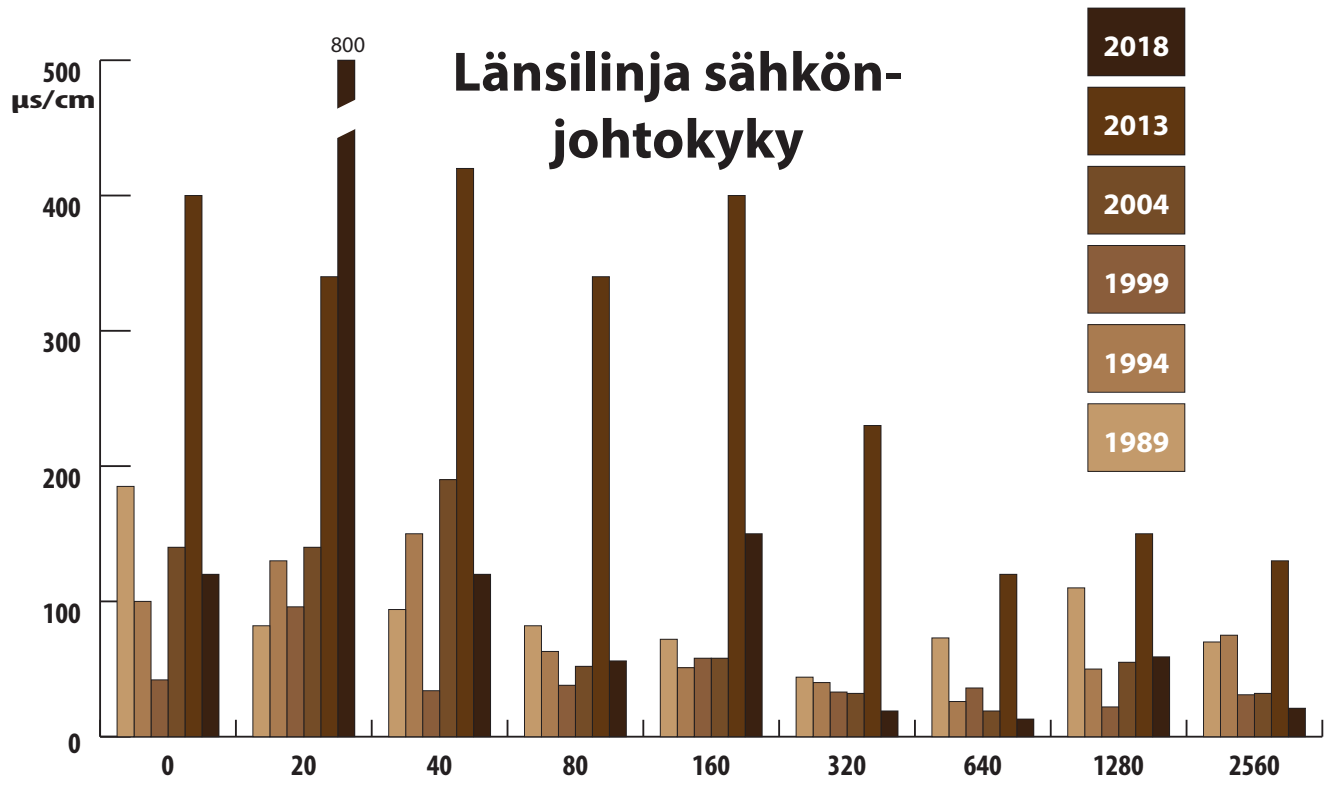
Varautuneet ionit johtavat sähköä ja maaperän sähkönjohtokyky kuvaa vesiliukoisten ionien pitoisuutta. Sähkönjohtokyky antaa siten viitteitä maaperän kyvystä pidättää ioneja.

Kalkkitehtaan vaikutus humuksen sähkönjohtavuuteen on selkeä johtavuuden ollessa korkeimmillaan näytelinjojen teollisuuden puoleisissa päissä (kuva sivulla 29). Kaikilla näytealoilla humuksen sähkönjohtokyvyn taso nousi vuonna 2013 ja johtavuus oli paikoin koholla vielä 2018. Mahdollisesti tehtaan ympäristön sähkönjohtavuuden viime vuosien voimakas nousu on yhteydessä 2010 -luvun keskivaiheilla uutena tuotteena alkaneeseen tuontikipsin jauhatukseen. Peltomailla kipsin (CaSO_4) teho maanparannusaineena ja fosforin pidätyksessä perustuu osittain maaperän sähkönjohtokyvyn nostoon.

MAAPERÄ Sähkönjohtavuus			
Näyteala	$\mu\text{S/cm}$	Näyteala	$\mu\text{S/cm}$
LL1	12.0	IL1	16.0
LL2	80.0	IL2	17.0
LL3	12.0	IL3	5.4
LL4	5.6	IL4	5.7
LL5	15.0	IL5	3.3
LL6	1.9	IL6	1.4
LL7	1.3	IL7	2.7
LL8	5.9	IL8	3.1
LL9	2.1	IL9	5.3
Min.	1.3	Min.	1.4
Max.	80.0	Max.	17.0
Ka.	15.1	Ka.	6.7

Taulukko 9. Länsilinjan (LL) ja itälinjan (IL) maaperän sähkönjohtokyky Nordkalk OyAb Sipoon kalkkitehtaan ympäristössä vuonna 2018.

Ca^{++} esiintyy suurina pitoisuuksina tehtaan ympäristön humuksessa ja varsinkin lähellä tehdasta kohonnut sähkönjohtavuus johtuu todennäköisesti merkittävästi liukoisen kalsiumin korkeista pitoisuuksista. Erityisesti itäisellä näytelinjalla kalsiumin ja sähkönjohtavuuden välillä on tilastollisesti voimakas riippuvuus vuonna 2018 ($p < 0,001$). Vuonna 2013, sähkönjohtokyvyn ollessa nykyistä korkeammalla tasolla, johtoluvun ja humuksen kalsiumpitoisuuksien välillä oli tilastollisesti erittäin merkitsevä riippuvuus ($p \ll 0,001$).



Kuva 15. Länsilinjan (ylhäällä) ja itälinjan (alhaalla) metsämaan humuksen sähköjohtokyky vuosina 1989, 1994, 1999, 2004, 2013 ja 2018.

Muutettuina viljavuustutkimuksissa käytettyihin niin sanottuihin johtolukuihin, alittavat kaikki 2018 mitatut sähkönjohtavuusarvot "arveluttavan korkeana" pidetyn johtoluvun (johtoluku 10 yksikössä 0,1xmS/cm).

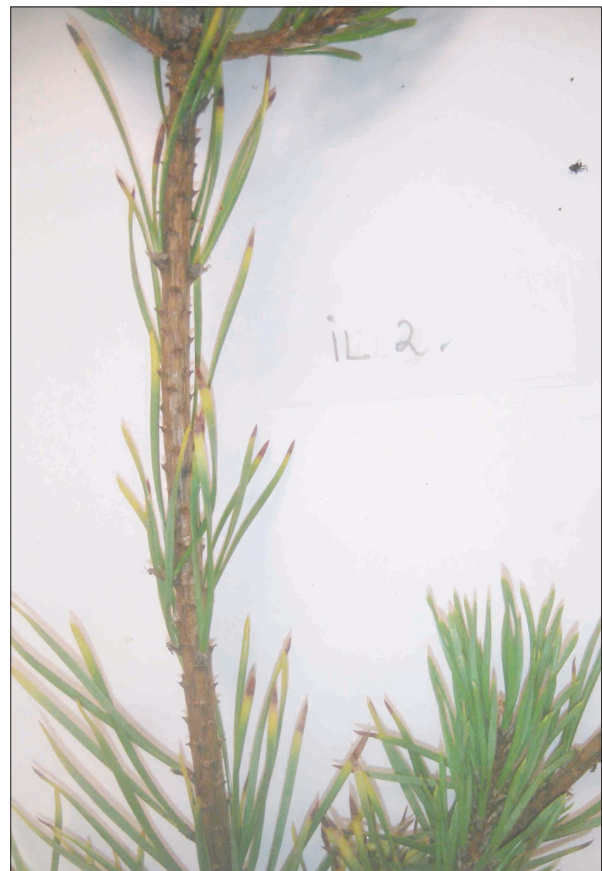
Viljavuustutkimuksissa tavoitearvoina havuille ja varvuille karuilla kasvualustoilla pidetään 0,5 - 2,5 0,1xmS/cm. Tehtaan lähialueilla sähkönjohtavuus on viljavuustutkimusten tavoitearvojen rajoissa. Tehtaan lähialueilla pH on kuitenkin poikkeuksellisen korkea ja maaperän kemia poikkeaa tavanomaisesta, minkä takia viljavuustutkimusten vertailuarvot ovat korkeintaan suuntaa antavia.

Kalkkitehtaan vaikutus humuksen sähkönjohtokykyyn ulottuu vyöhykkeelle 80 - 160 m tehtaasta, jonka jälkeen sähkönjohtavuus palautuu alueellista taustaa vastaavaksi (kuva sivulla 30). Vuonna 2018 mitatut sähkönjohtavuuden tausta-arvot näytelinjojen loppupäissä ovat suhteellisen alhaiset verrattuna aikaisempien vuosien tuloksiin.

3.7. Neulasten vauriokartoitus

Neulasvauriokartoitusta varten kerätyissä mäntyjen oksissa oli jäljellä yhdestä neljään neulasvuosikertaa. Näytelinjojen tehtaanpuoleisissa päissäkin neulasvuosikertoja oli vähintään kolme. Kolmas vuosikerta oli kuitenkin monesti harventunut lähempänä tehdasta sijaitsevilla koelaloilla. Etäämpänä tehtaasta vanhemmat neulasvuosikerrat olivat subjektiivisesti arvioiden pääsääntöisesti tuuheampia ja neulasten väri yleisesti ottaen tummanvihreämpi kuin männyillä linjojen alkupäissä. 1990-luvulla ja 2000-luvun alkupuolella männyillä oli jäljellä yleensä vain nuorin neulasvuosikerta lähimpänä tehdasta sijaitsevilla koelaloilla (Huttunen ym. 1990, Myllyvirta ja Henriksson 1995, 2000, Henriksson ja Myllyvirta 2005).

Nyt tutkituissa neulasissa esiintyi jonkin verran vaurioita, joissa neulasten kärjet olivat kellastuneita-ruskistuneita tai kuolleita noin 0,5 - 20



Kuva 16. Männyn oksanäyte Nordkalk OyAb Sipoon kalkkitehtaan ympäristöstä vuonna 2018. Toinen neulasvuosikerta on harventunut ja neulaset ovat kärjistä ruskistuneet.

mm pituudelta (kuva 16). Oireet olivat yleensä sitä voimakkaammat, mitä vanhemman vuosikerran neulasia tarkasteltiin. Nuoremmissa neulasvuosikerroissa vaurioita esiintyi pääsääntöisesti lievempänä alueella 0,5 - 5 mm neulasten kärjistä.

Neulasvaurioita oli selkeästi runsaammin näytelinjojen tehtaanpuoleisissa päissä. Myös neulasten lyhytkasvuisuutta esiintyi läntisellä näytelinjalla 20 m ja 320 m ja itäisellä linjalla 80 m ja 320 m tehtaasta. Kahdella viimeisellä näytealalla, molempien näytelinjojen loppupäissä, ei havaittu neulasvaurioita. Näytelinjojen tehtaanpuoleisissa päissä on melko runsas omakotitalo- ja loma-asutus, jonka päästöillä voi olla selkeästi havaittavia paikallisia vaikutuksia havupuiden harsuuntumiseen ja neulaskuntoon. Omalta osaltaan näytteenottoa edeltänyt poikkeuksellisen kuiva ja lämmin kesä ja alkusyksy ovat myös vaikuttaneet tutkimusalueen puuston ja neulasten tilaan.

4. Yhteenveto

Tutkimuksella selvitettiin Nordkalk OyAb Sipoon kalkkitehtaan vaikutuksia tehtaan ympäristön tilaan. Tehtaan ympäristövaikutuksia arvioitiin metsämaan humuksen ja männyn neulasten ainepitoisuuksien perusteella. Lisäksi tehtiin silmämääräinen neulasten vauriokartoitus.

4.1. Kalsium

Kalkkitehtaan ympäristön maaperän kalsiumpitoisuudet ovat olleet kasvussa 2010-luvulla (kuva sivulla 8). Neulasissa kalsiumpitoisuudet ovat nousseet käytännössä koko tutkimusalueella edelliseen vuoden 2013 tarkkailukertaan nähden. Tehtaan ympäristön humuksen kyky pidättää ravinteita kuten kalsiumia biosaatavassa muodossa näyttää vuoden 2018 tulosten perusteella lisääntyneen.

Tehtaan lähiympäristössä neulasten kalsiumpitoisuudet ovat toisaalta ilmeisen alhaiset maaperän korkeisiin pitoisuuksiin nähden. Suhteellisen alhaiset kalsiumpitoisuudet neulasissa johdetaan maaperän emäksisyydestä tehtaan lähettyvillä. Liian emäksisessä maaperässä ravinteet sitoutuvat maahiukkasiin tiukemmin, jolloin maaveteen kasvien käyttöön liukeneva ravinne määrä vähenee.

Neulasten kalsiumpitoisuuksissa on nähtävissä selkeä nousu vuonna 2018 verrattuna edelliseen, vuoden 2013 tarkkailuun (kuva sivulla 10). Mikäli esim. tehtaalta leviävän pölyn kalsium on aikaisempaa biosaatavammassa muodossa, näkyy se tehtaan ympäristön neulasten pitoisuuksien kasvuna. Myös maaperän lisääntynyt pH:n nousu vuonna 2018 on vaikuttanut tarkkailualueen ravinteiden liikkuvuuteen ja biosaatavuuteen (kuva 27). Happamammilla mailla

pH -arvon nousu, toisin kuin emäksisillä mailla, lisää ravinteiden liukoisuutta ja biologista saatavuutta. Maaperän pH oli vuonna 2018 noussut käytännössä koko tarkkailualueella, mikä omalta osaltaan mahdollistaa kalsiumin kertymistä neulasiin entistä suurimpina pitoisuuksina.

Tehtaan vaikutusalue kalsiumin osalta on varsin laaja. Maaperässä pitoisuudet ovat selkeästi koholla alueellisiin taustapitoisuuksiin verrattuna 640 m etäisyydelle tehtaasta ja palautuvat taustapitoisuuksia vastaaviksi 1280 m tehtaasta. Neulasten kalsiumpitoisuuksissa ei ole selkeää pitoisuusgradienttia suhteessa etäisyyteen tehtaaseen, mutta neulasten kalsiumpitoisuudet ovat korkeahkoja alueellisiin taustapitoisuuksiin nähden koko tarkkailualueella.

4.2. Boori

Tehtaan ympäristön booripitoisuudet ovat selkeästi laskeneet aikaisemmasta, mutta pitoisuudet humuksessa ylittävät edelleenkin alueellisia taustapitoisuuksia ja boorille käytettyjä ohjearvoja. Humuksen booripitoisuuksissa on selkeä pitoisuusgradientti pitoisuuksien ollessa korkeimmillaan lähellä tehdasta (taulukko 3, kuva sivulla 13). Humuksen booripitoisuudet palautuvat alueellisia taustapitoisuuksia vastaaviksi 640 - 1280 m tehtaasta. Sekä humuksen että neulasten booripitoisuuksissa on tilastollisesti merkitsevä tehdasvaikutus, jossa booripitoisuudet laskevat etäisyyden kasvaessa tehtaaseen (kuva sivulla 16).

Tehtaan kolemaniitin käsittely näkyy sekä humuksen että neulasten booripitoisuuksissa. Kolemaniitin käytön lopettaminen vuonna 2012- 2013 heijastuu ympäristön booripitoisuuksien alenemisina. Boorin myrkyllisyyden takia tulee tehtaan ympäristön booripitoisuuksien kehittymistä seurata.

4.3. Alumiini

Tehtaan ympäristön humuksen alumiinissa on pitkäaikaisessa vertailussa tapahtunut selkeätä pitoisuuksien tason nousua 2010-luvulla (kuva sivulla 20). Vähemmän korostuneena alumiinipitoisuuksien nousu alkoi jo vuonna 2004. Nykyään tarkkailualueen alumiinipitoisuuksien korkea taso suhteessa alumiinin alueellisiin taustapitoisuuksiin on myös merkittävä.

Kalsiumin tapaan maaperän lisääntynyt kationinvaihtokyky ilmenee myös humuksen kyvyssä pidättää alumiinikationeja. Lisääntynyt kyky pidättää kationeja näkyy humuksen alumiinipitoisuuksissa näytelinjojen päästä päähän ja pitoisuudet ovat korkeita alueellisiin taustapitoisuuksiin nähden vielä näytelinjojen loppupäissäkin. Tehtaan lähialueilla humuksen alumiinipitoisuudet ylittävät alueellisten taustapitoisuuksien maksimipitoisuuksia ja taustapi-

toisuuksien keskiarvot ylittyvät vielä näytelinjojen loppupäissäkkin (Tarvainen ym. 2003, 2006, 2013). Kohonneiden alumiinipitoisuuksien alueen laajuuden selvittäminen edellyttäisi todennäköisesti näytelinjojen jatkamista nykyistä etäämmälle tehtaasta.

Lähellä tehdasta maaperän emäksisyys vähentää vaihtuvan alumiinin biosaatavuutta ja neulasten alumiinissa on tilastollisesti merkitsevä käänteinen pitoisuusgradientti suhteessa tehtaaseen (kuva sivulla 22). Tehtaan lähistöllä neulasten alumiinipitoisuudet ovat humuksen emäksisyydestä johtuen alle alueellisten ja myös muualla Suomessa mitattujen taustapitoisuuksien minimiarvojen (Rautjärvi ja Rautio 2003, Laita ym. 2008). Taustapitoisuuksien keskitasoa sivuuttavia alumiinipitoisuuksia mitattiin vain kahdella näytealalla läntisen tutkimuslinjan loppupäissä. Tulosten perusteella alumiinin biologinen saatavuus on suhteellisen alhainen koko tutkimusalueella.

Neulasten alumiinipitoisuuksien väheneminen edellisistä vuosista osuu yhteen maaperän samana ajanjaksolle ajoittuneeseen pH:n nousuun. Maaperän pH:n noustessa vähenee liukoinen kasvien saatavilla oleva alumiini. Metsämaan humuksen happamuus on luontaisesti sellainen (noin pH 4), että pienetkin muutokset pH:ssa saavat aikaan merkittäviä muutoksia alumiinin liukoisuudessa. Myös alumiinin kanssa kilpailevien kationien kuten kalsiumin liikkuvuus maaperässä lisääntyy pH:n noustessa vaikuttaen neulasten alumiinipitoisuuksia vähentävästi. Siinä tapauksessa, että tehtaan toiminta muuttuu merkittävästi siten, että tehtaan ympäristön maaperän pH lähtee laskuun, on olemassa riski humuksesta vapautuvan alumiini kertymiselle runsaammin alueen kasvillisuuteen. Tällöin myös riski alumiinin myrkyllisen muodon huuhtoutumiselle vesistöön suurina pitoisuuksina kasvaa.

4.4. Fluoridi

Fluorisälvän jauhatuksesta on tehtaalla luovuttu toukokuussa 2003 toistaiseksi, minkä seurauksena fluoridipitoisuudet tehtaan ympäristössä ovat enää murto-osa aikaisemmasta eikä tehdasvaikutusta ole juurikaan metsämaan humuksen fluoridipitoisuuksissa eroteltavissa (kuva sivulla 24). Männyn neulasissa fluoridipitoisuudet jäivät kaikki alle määrittämissä vuoden 2018 tutkimuksissa.

Vuoden 2018 tulosten perusteella Sipoon kalkkitehtaan ympäristön fluoridi on valtaosaltaan poistunut maaperästä ja ekologisesta kierrosta. Mikäli toiminta fluoridia sisältävillä raaka-aineilla tehtaalla alkaa uudelleen, on fluoridin pääsy ympäristöön tehokkaasti estettävä sen potentiaalisen myrkyllisyyden takia.

4.5. pH

Kalkkitehtaalta ympäristöön leviävä pöly lisää pintamaan emäksisyyttä. Viime vuosina maaperän emäksisyys on lisääntynyt kalkkitehtaan ympäristössä (kuva sivulla 27). Metsämaan humus on luontaisesti varsin hapan ja kohonnut pH tehtaan ympäristössä vaikuttaa monin tavoin ravinteiden liikkuvuuteen ja biologiseen saatavuuteen. pH:n nousu lisää pääsääntöisesti maaperän kationinvaihtokykyä eli kykyä pidättää ravinteita kasveille käyttökelpoisessa muodossa. Humuksen lisääntynyt kyky pidättää ravinne- ja muita kationeja näkyy kalsiumin ja alumiinin pitoisuuksien nousuna tehtaan ympäristössä sekä tässä tutkimuksessa että edellisessä, vuoden 2013 ympäristöselvityksessä.

Emäksisillä alueilla pH:n nousu vaikuttaa kuitenkin toisin kuin happamilla mailla etäällä tehtaasta. Tehtaan välittömällä lähialueella maaperän emäksisyys sitoo ravinteita maahiukkasiin ja vähentää niiden esiintymistä liukoisessa, kasveille käyttökelpoisessa muodossa. Ravinteiden ja muiden alkuaineiden biologisen saatavuuden aleneminen emäksisillä alueilla lähimpänä tehdasta näkyy neulasten suhteellisen alhaisina kalsiumpitoisuuksina maaperän korkeista kalsiumin (Ca^{++}) pitoisuuksista huolimatta. Alumiinin vähentynyt biosaatavuus korkean pH:n alueilla näkyy neulasten alumiinin käänteisenä pitoisuusgradienttina suhteessa tehtaaseen (kuva sivulla 22).

Etäämmällä tehtaasta, missä maaperä on happamampi, pH:n nousu ei heikennä ravinteiden liukoisuutta ja biosaatavuutta kuten tehtaan lähialueella. Kauempana tehtaasta maaperän kyky pidättää ravinteita kasvien tarvitsemisissä muodoissa päinvastoin lisääntyy happaman maan pH:n noustessa. Vuonna 2018 humuksen pH nousi käytännössä koko tarkkailualueella. Tutkimusalueen laita-alueilla tämä merkitsi pH:n nousua kohti kasvien ravinteiden kannalta suotuisampaa pH- aluetta. Jo entisestään emäksisillä alueilla lähellä tehdasta pH -arvon nousu puolestaan vähentää ravinteiden ja myös alumiinin biosaatavuutta entisestään.

4.6. Sähkönjohtokyky

Humuksen sähkönjohtokyky on korkeimmillaan näytelinjojen teollisuuden puoleisissa päissä ja johtavuuden taso nousi vuonna 2013 ollen paikoin koholla vielä 2018. Korkeamman sähkönjohtokyvyn vyöhyke ulottuu 80 - 160 m tehtaasta, jonka jälkeen sähkönjohtavuus palautuu alueellista taustaa vastaavaksi (kuva sivulla 29).

Vuonna 2013 voimakkaasti kohonnut, ja paikoin vielä 2018 koholla oleva, sähkönjohtavuus heijastaa humuksen lisääntynyttä kykyä pidättää kationeja. Tehtaan ympäristön sähkönjohtavuuden viime vuosien voimakas nousu on mahdollisesti yhteydessä 2010 -luvun keskivaiheilla

uutena tuotteena alkaneeseen tuontikipsin jauhatukseen. Peltomailla kipsin teho maanparannusaineena ja fosforin pidätyksessä perustuu osittain maaperän sähkönjohtokyvyn nostoon.

4.7. Neulasten vauriokartoitus

Neulasvauriokartoituksessa kolmas neulasvuosikerta oli monasti harventunut lähempänä tehdasta sijaitsevilla koealoilla verrattuna etäämpänä tehtaasta, jossa vanhemmat neulasvuosikerrat olivat pääsääntöisesti tuuheampia. Neulasissa esiintyi jonkin verran vaurioita, joissa neulasten kärjet olivat kellastuneita-ruskistuneita tai kuolleita noin 0,5 - 20 mm pituudelta. Neulasvaurioita oli runsaammin näytelinjojen tehtaanpuoleisissa päissä. Näytelinjojen loppupäissä, ei ollut silmämääräisesti havaittavia neulasvaurioita.

Tehtaan lähialueilla maaperän poikkeuksellisen korkeat kalsiumpitoisuudet saattavat haitata muiden ravinteiden saantia ja siten aiheuttaa puutosoireita puustolle. Korkeat alumiinipitoisuudet voivat puolestaan aiheuttaa juuristovaurioita ja sitä kautta vaikeuttaa puiden ravinteiden saantia saaden aikaan kasvuhäiriöitä.

Lähimpänä tehdasta maaperän emäksisyys ilmeisesti vähentää joidenkin ravinteiden liikkuvuutta ja biologista saatavuutta. Kalsiumista on kuitenkin ylitarjontaa eikä kalsiumin puutos ole alueella todennäköistä. Emäksisillä alueilla tehtaan lähetyvillä kalsiumia on kuitenkin huomattavan vähän neulasissa maaperän korkeista pitoisuuksista huolimatta. Kalsiumia harvinaisempien ravinteiden riittävä saanti voi olla puustolle hankalaa ja mahdollisesti puutosoireita aiheuttavaa näillä korkean pH:n alueilla. Vuonna 2018 ei mitattu booria ja fluoridia kasvillisuudelle myrkyllisinä pitoisuuksina.

Asutuksen päästöt näytelinjojen tehtaanpuoleisissa päissä ja näytteenottoa edeltänyt pitkään jatkunut kuiva ja lämmin sää vaikuttavat omalta osaltaan tarkkailualueen havupuiden harsuuntumiseen ja neulaskuntoon.

5. Johtopäätökset

1980- ja vielä 1990 -luvulla kalkkitehtaan pölypäästöt olivat moninkertaisia verrattuna nykytilanteeseen ja ohjearvot ilmanlaadun leijumalle ylittyivät monesti. 1990-luvulla tehtaan päästöihin kiinnitettiin vaadittavaa huomiota ja ne saatiin parempaan hallintaan mm. päästöjä vähentämällä ja suojavaalleja rakentamalla. Myös tuotannon väheneminen on omalta osaltaan vähentänyt tehtaan päästöjä.

Sipoon kalkkitehtaan tehdasvaikutusta on edelleenkin nähtävissä tehtaan ympäristön maaperässä ja kasvillisuudessa. Maaperän kemia ja muutokset siinä vaikuttavat pitkälti siihen, minkä suuntaisia ja voimakkuuksisia nämä tehdasvaikutukset ovat. Vaikka haitallisten aineiden pitoisuudet tehtaan ympäristössä ovat yleisesti ottaen pienenemään päin, poikkeavat ne joiltain osin selkeästi alueellisista taustapitoisuuksista. Erityisesti taustatekijät tarkkailualueen maaperän korkeiksi kohonneille alumiinipitoisuuksille tulisi selvittää ja vaikutusten alueellinen laajuus kartoittaa.

Tutkimusaluetta laajentamalla saataisiin jatkossa tarkempi kuva tehtaan vaikutusalueen laajuudesta. Kalkkitehtaan ympäristövaikutusten seuranta on syytä jatkaa suunnitelmallisesti ja säännöllisesti vähintään nykyisellä analyysivalikoimalla. Seurantaan on syytä sisällyttää nykyisenlainen maaperän ja kasvillisuuden seuranta ja seurannan menetelmiä on syytä pitää vertailukelpoisina sekä kalkkitehtaan aikaisempiin selvityksiin että alueellisia taustapitoisuuksia kuvaaviin tutkimuksiin.

6. Viiteluettelo

Braekke, F.H. 1983. Occurrence of growth disturbance problems in Norwegian and Swedish forestry. *Commun. Inst. For. Fenn.* 116:20–25.

Hatakka, T. & Pullinen, A. 2008. Maaperän alkuainepitoisuudet Hämeenkosken Käikälässä. Geologian tutkimuskeskus, Maankäyttö ja Ympäristö, Tutkimusraportti S41/2008/74.

Hatakka, T. (toim.), Tarvainen, T., Jarva, J., Backman, B., Eklund, M., Huhta, P., Kärkkäinen, N. & Luoma, S. 2010. Pirkanmaan maaperän geokemialliset taustapitoisuudet. Summary: Geochemical baselines in the Pirkanmaa region. Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti 182.

Henriksson, M. & Myllyvirta, T. 2005. Tutkimus Nordkalk Oyj Ab:n Sipoon kalkkitehtaan ympäristövaikutuksista 2004. Itä-Uudenmaan ja Porvoonjoen vesien- ja ilmansuojeluyhdistys r.y. Tutkimusraportti.

Henriksson, M. & Niemi, J. 2018. Leijumamittaus Nordkalk Oy Ab:n Sipoon kalkkitehtaan ympäristössä 2018. Itä-Uudenmaan ja Porvoonjoen vesien- ja ilmansuojeluyhdistys r.y. Tutkimusraportti.

Henriksson, M., Myllyvirta, T. & Niemi, J. 2014. Tutkimus Nordkalk Oy Ab:n Sipoon kalkkitehtaan ympäristövaikutuksista 2013. Itä-Uudenmaan ja Porvoonjoen vesien- ja ilmansuojeluyhdistys r.y. Tutkimusraportti.

Huttunen, S., Manninen, S. & Myllyvirta, T. 1990. Raportti Oy Lohja Ab Sipoon kalkkitehtaan ympäristövaikutuksista. Oulun yliopiston kasvitieteen laitos ja Itä-Uudenmaan ja Porvoonjoen vesien- ja ilmansuojeluyhdistys r.y.

Laita, M., Huuskonen, I., Keskitalo, T., Lehkonen, E., & Ellonen, T. 2008a. Vakka-Suomen alueen ilmanlaadun bioindikaattoritutkimus vuosina 2006-2007. Ympäristöntutkimuskeskuksen tiedonantoja 164. Jyväskylän yliopisto, ympäristöntutkimuskeskus.

Laita, M., Huuskonen I., Keskitalo, T. & Lehkonen, E. 2008b. Pietarsaaren seudun ilmanlaadun bioindikaattoritutkimus vuosina 2006-2007. Jyväskylän yliopiston ympäristöntutkimuskeskuksen tiedonantoja 167.

Laita, M., Huuskonen, I., Keskitalo, T., Lehkonen, E., & Ellonen, T. 2008c. Vaasan seudun ilmanlaadun bioindikaattoritutkimus vuosina 2006-2007. Ympäristöntutkimuskeskuksen tiedonantoja 168. Jyväskylän yliopisto, ympäristöntutkimuskeskus.

Laita, M., Huuskonen I., Keskitalo, T. & Lehkonen, E. 2008d. Kokkolan seudun ilmanlaadun bioindikaattoritutkimus vuosina 2006-2007. Jyväskylän yliopiston ympäristöntutkimuskeskuksen tiedonantoja 169.

Myllyvirta, T. 2011. Tutkimus Suomen Selluvilla Oy:n ympäristövaikutuksista Askolassa. Itä-Uudenmaan ja Porvoonjoen vesien- ja ilmansuojeluyhdistys ry. Tutkimusraportti.

Myllyvirta, T. & Henriksson, M. 1995. Tutkimus Norkalk Oy Ab Sipoon kalkkitehtaan ympäristövaikutuksista 1994-1995. Itä-Uudenmaan ja Porvoonjoen vesien- ja ilmansuojeluyhdistys r.y. Tutkimusraportti 19 s, 3 liitettä.

Myllyvirta, T. & Henriksson, M. 2000. Tutkimus Partek Norkalk Oy Ab:n Sipoon kalkkitehtaan ympäristövaikutuksista 1999-2000. Itä-Uudenmaan ja Porvoonjoen vesien- ja ilmansuojeluyhdistys r.y. Tutkimusraportti 22 s.

Rautjärvi, H. & Raitio, H. 2003. Neulasten alkuainepitoisuudet sekä niiden suhde näytepuiden neulaskatoon ja epifyyttijäkäliin Uudenmaan ja Itä-Uudenmaan maakuntien alueella vuosina 2000 ka 2001. Uudenmaan ympäristökeskus. Uudenmaan ympäristökeskuksen monistamo, Helsinki 2003.

Salminen, R., Bogatyrev, I., Chekushin, V., Glavatskikh, S.P., Gregorauskiene, V., Niskavaara, H., Selenok, L., Tenhola, M. & Tomilina, O. 2003. Barents Ecogeochemistry – a large scale-geochemical baseline study of heavy metals and other elements in surficial deposits, NW-Russia and Finland. In: S. Autio (toim.) Geological Survey of Finland, Current Research 2001–2002. Geological Survey of Finland, Special Paper 36, 45–52.

Tamminen, P. & Saarsalmi, S. 2004. Viljavien nuorten kuusikoiden neulasten booripitoisuus Etelä-Suomessa. Metsätieteen aikakauskirja 3/2004:271-283.

Tarvainen, T. (toim.), Eklund, M., Haavisto-Hyvärinen, M., Hatakka, T., Jarva, J., Karttunen, V., Kuusisto, E., Ojalainen, J. & Teräsvuori, E. 2006. Alkuaineiden taustapitoisuudet pääkaupunkiseudun kehyskuntien maaperässä. Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti.

Tarvainen, T., Hatakka, T., Kumpulainen, S., Tanskanen, H., Ojalainen, J. & Kahelin, H. 2003. Alkuaineiden taustapitoisuudet eri maalajeissa Porvoon ympäristössä. Geologian tutkimuskeskus, Arkistoraportti S/41/3021/2003/1.

Tarvainen, T., Hatakka, T., Salla, A., Jarva, J., Pitkäranta, P., Anttila, H. & Maidell-Münster, L. 2013. Pääkaupunkiseudun maaperän taustapitoisuudet. Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti 201.

Toivanen, H., Ruuth, J., Kuhmonen, I. & Kiljunen, A. Vaasan seudun ilmanlaadun bioindikaattoritutkimus vuonna 2013. Nab Labs Oy 2016. Tutkimusraportti 36/2016.

Veijalainen, H. 1984. Hivenlannoituksen vaikutus erään istutusmännikön ravinnetalouteen turvemaalla. Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 126, 1 - 19.

Wulff, A. & Kärenlampi, L. 1993. The Effect of the Exclusion of Dry and Wet Deposition on Visible Symptoms and Accumulation of Sulphur and Fluoride by *Picea abies* Needles near Point-Sources. Scand. J. For. Res. 8: 498 - 509.

Liite I. Näytelinjojen sijainti



Nordkalk Oy Ab:n Sipoon kalkkitehtaan sijainti sekä näyteasemien sijainnit.

Liite 2

Näytealojen koordinaatit

Liite 2. Näyteasemien koordinaatit EUREF-FIN (~WGS84)

LL1	60° 15.348'	25° 23.290'
LL2	60° 15.366'	25° 23.309'
LL3	60° 15.376'	25° 23.317'
LL4	60° 15.385'	25° 23.355'
LL5	60° 15.426'	25° 23.404'
LL6	60° 15.454'	25° 23.579'
LL7	60° 15.629'	25° 23.821'
LL8	60° 15.921'	25° 24.151'
LL9	60° 16.394'	25° 25.143'
IL1	60° 15.263'	25° 23.428'
IL2	60° 15.255'	25° 23.452'
IL3	60° 15.248'	25° 23.491'
IL4	60° 15.257'	25° 23.543'
IL5	60° 15.289'	25° 23.608'
IL6	60° 15.304'	25° 23.832'
IL7	60° 15.335'	25° 24.120'
IL8	60° 15.489'	25° 24.743'
IL9	60° 15.380'	25° 24.825'

LL = länsilinja

IL = itälinja

Liite 3
Analyysituloksia

Liite 3. Maaperäanalyysit



TESTAUSSELOSTE 2018-24785
Maanäyte

1(3)
15.02.2019

Tilaja
0884907-6
Itä-Uudenmaan ja Porvoonjoen vesien- ja
ilmansuojeluyhdistys

Runeberginkatu 17
06100 PORVOO



Näytetiedot	Näyte	Maanäyte			
	Näyte otettu	15.10.2018	Kellonaika		
	Vastaanotettu	17.10.2018	Kellonaika	13.45	
	Tutkimus alkoi	17.10.2018	Näytteenoton syy	Tilaustutkimus	
	Näytteen ottaja	Tilajan toimesta			
	Viite	Tarjous			

Analyyysi	Menetelmä	24785-1 Maanäyte Maaperä LL1	24785-2 Maanäyte Maaperä LL2	24785-3 Maanäyte Maaperä LL3	Yksikkö	Epävar- muus- %
Kosteus	* SFS-EN 13040:2008	62,1	58,6	49,0	%	10
Kuiva-aine	* SFS-EN 13040	37,9	41,4	51,0	%	10
Tilavuuspaino	SFS-EN 13040:2008	499	565	476	g/l	10
Vesiuutto	SFS-EN 13652					
Sähkönjohtavuus	SFS-EN 13038:2011	12	80	12	mS/m	10
pH-mittaus	SFS-EN 13037:2011	7,7	7,5	7,6		5
Fluoridi, F	* Sis.menet. DA	0,2	0,5	0,3	mg/l	10
Fluoridi	Sis.menet. DA	2	5	3	mg/kg ka	20
Kuumavesiuutto						
Boori, B, vesiuutto	* ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	17	8	16	mg/kg ka	20
Boori, B, vesiuutto	* ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	3,1	1,8	3,9	mg/l	20
NH4-asettaatti-EDTA-uutto						
Alumiini, Al, NH4-asettaatti-EDTA-uutto	1) ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	224	415	364	mg/l	
Kalsium, Ca, NH4-asettaatti-uutto	1) ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	10 840	6 310	6 680	mg/l	
Kuningasvesiuutto	EPA 3051					
Alumiini, Al	* ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	12 950	14 240	31 440	mg/kg ka	40
Boori, B	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	53	22	42	mg/kg ka	
Kalsium, Ca	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	40 050	17 350	23 300	mg/kg ka	

Akkreditointi ei koske lausuntoa. Analyysitulokset pätevät ainoastaan analysoiduille näytteille.
Analyyssitodistuksen saa kopioida vain kokonaan. Muussa tapauksessa kopiointista on saatava lupa.

Postiosoite
Viikinkaari 4
00790 Helsinki
metropolilab@metropolilab.fi

Puhelin
+358 10 391 350

Faksi
+358 9 310 31626

Y-tunnus
2340056-8
Alv. Nro
FI23400568

<http://www.metropolilab.fi>

Liite 3. Maaperäanalyysit



TESTAUSSELOSTE 2018-24785
Maanäyte

2(3)
15.02.2019

Analyysi		Menetelmä	24785-4 Maanäyte Maaperä LL4	24785-5 Maanäyte Maaperä LL5	24785-6 Maanäyte Maaperä LL6	Yksikkö	Epävar- muus- %
Kosteus	*	SFS-EN 13040:2008	38,1	54,4	61,3	%	10
Kuiva-aine	*	SFS-EN 13040	61,9	45,6	38,7	%	10
Tilavuuspaino		SFS-EN 13040:2008	681	468	554	g/l	10
Vesiuutto		SFS-EN 13652					
Sähkönjohtavuus		SFS-EN 13038:2011	5,6	15	1,9	mS/m	10
pH-mittaus		SFS-EN 13037:2011	7,4	7,9	6,3		5
Fluoridi, F	*	Sis.menet. DA	0,2	0,2	0,1	mg/l	10
Fluoridi		Sis.menet. DA	2	2	1	mg/kg ka	20
Kuumavesiuutto							
Boori, B, vesiuutto	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	6	22	6	mg/kg ka	20
Boori, B, vesiuutto	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	2,4	4,8	1,3	mg/l	20
NH4-asettaatti-EDTA-uutto							
Alumiini, Al, NH4-asettaatti-EDTA-uutto	1)	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	233	143	680	mg/l	
Kalsium, Ca, NH4-asettaatti-uutto	1)	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	4 370	7 660	3 590	mg/l	
Kuningasvesiuutto		EPA 3051					
Alumiini, Al	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	14 540	18 090	11 800	mg/kg ka	40
Boori, B		ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	11	57	13	mg/kg ka	
Kalsium, Ca		ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	7410	34300	12 660	mg/kg ka	

Akkreditointi ei koske lausuntoa. Analyysitulokset pätevät ainoastaan analysoiduille näytteille.
Analyysitodistuksen saa kopioida vain kokonaan. Muussa tapauksessa kopiointista on saatava lupa.

Postiosoite
Viikinkaari 4
00790 Helsinki
metropolilab@metropolilab.fi

Puhelin
+358 10 391 350
<http://www.metropolilab.fi>

Faksi
+358 9 310 31626

Y-tunnus
2340056-8
Alv. Nro
FI23400568

Liite 3. Maaperäanalyysit



TESTAUSSELOSTE 2018-24785
Maanäyte

3(3)
15.02.2019

Analyysi		Menetelmä	24785-7 Maanäyte Maaperä LL7	24785-8 Maanäyte Maaperä LL8	24785-9 Maanäyte Maaperä LL9	Yksikkö	Epävar- muus- %
Kosteus	*	SFS-EN 13040:2008	72,4	50,7	43,5	%	10
Kuiva-aine	*	SFS-EN 13040	27,6	49,3	56,5	%	10
Tilavuuspaino		SFS-EN 13040:2008	319	436	337	g/l	10
Vesiuutto		SFS-EN 13652					
Sähkönjohtavuus		SFS-EN 13038:2011	1,3	5,9	2,1	mS/m	10
pH-mittaus		SFS-EN 13037:2011	5,1	4,2	4,3		5
Fluoridi, F	*	Sis.menet. DA	0,1	0,2	0,2	mg/l	10
Fluoridi		Sis.menet. DA	1	2	2	mg/kg ka	20
Kuumavesiuutto							
Boori, B, vesiuutto	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	3	< 2	< 2	mg/kg ka	20
Boori, B, vesiuutto	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	0,3	0,2	0,2	mg/l	20
NH4-asettaatti-EDTA-uutto							
Alumiini, Al, NH4-asettaatti-EDTA-uutto	1)	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	389	416	258	mg/l	
Kalsium, Ca, NH4-asettaatti-uutto	1)	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	1 440	652	567	mg/l	
Kuningasvesiuutto		EPA 3051					
Alumiini, Al	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	4 640	8 520	7 560	mg/kg ka	40
Boori, B		ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	11	4	5	mg/kg ka	
Kalsium, Ca		ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	12 600	2260	1850	mg/kg ka	

Yhteyshenkilö Laurén Marjo, 010 391 3595, kemisti

Ahlfors Reetta
toimitusjohtaja

Tiedoksi Henriksson Mikael, mikael.henriksson@vesi-ilma.fi;
Niemi Juha, juha.niemi@vesi-ilma.fi

Akkreditointi ei koske lausuntoa. Analyysitulokset pätevät ainoastaan analysoiduille näytteille.
Analyysitodistuksen saa kopioida vain kokonaan. Muussa tapauksessa kopiointista on saatava lupa.

Postiosoite
Viikinkaari 4
00790 Helsinki
metropolilab@metropolilab.fi

Puhelin
+358 10 391 350
<http://www.metropolilab.fi>

Faksi
+358 9 310 31626

Y-tunnus
2340056-8
Alv. Nro
FI23400568

Liite 3. Maaperäanalyysit

Tilaaaja
0884907-6
 Itä-Uudenmaan ja Porvoonjoen vesien- ja
 ilmansuojeluyhdistys

Runeberginkatu 17
 06100 PORVOO



Näytetiedot	Näyte	Maanäyte			
	Näyte otettu	15.10.2018	Kellonaika		
	Vastaanotettu	17.10.2018	Kellonaika	13.45	
	Tutkimus alkoi	17.10.2018	Näytteenoton syy	Tilaustutkimus	
	Näytteen ottaja	Tilaaajan toimesta			
	Viite	Tarjous			

Analyyssi		Menetelmä	24788-1 Maanäyte Maaperä IL1	24788-2 Maanäyte Maaperä IL2	24788-3 Maanäyte Maaperä IL3	Yksikkö	Epävar- muus- %
Kosteus	*	SFS-EN 13040:2008	58,7	49,3	18,7	%	10
Kuiva-aine	*	SFS-EN 13040	41,3	50,7	81,3	%	10
Tilavuuspaino		SFS-EN 13040:2008	621	673	805	g/l	10
Vesiuutto		SFS-EN 13652					
Sähkönjohtavuus		SFS-EN 13038:2011	16	17	5,4	mS/m	10
pH-mittaus		SFS-EN 13037:2011	7,8	7,6	7,2		5
Fluoridi, F	*	Sis.menet. DA	0,23	0,14	0,34	mg/l	10
Fluoridi		Sis.menet. DA	2,3	1,4	3,4	mg/kg ka	20
Kuumavesi uutto		sisäinen menetelmä					
Boori, B, vesiuutto	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	1,2	2,4	0,7	mg/l	20
Boori, B, vesiuutto	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	4,8	7,2	< 2	mg/kg ka	20
NH4-asettaatti-EDTA-uutto	1)						
Alumiini, Al,	1)	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	411	333	324	mg/l	
Kalsium, Ca, NH4-asettaatti-uutto	1)	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	15 014	8 536	2 905	mg/l	
Kuningasvesiliuotus		EPA 3051					
Alumiini, Al	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	13 700	12 400	12 200	mg/kg ka	40
B		ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	26	25	7	mg/kg ka	
Ca		ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	77100	24700	6800	mg/kg ka	

Akkreditointi ei koske lausuntoa. Analyysitulokset pätevät ainoastaan analysoiduille näytteille.

Liite 3. Maaperäanalyysit
 TESTAUSSELOSTE 2018-24788
 Maanäyte

 2(3)
 12.02.2019

Analyyssi		Menetelmä	24788-4 Maanäyte Maaperä IL4	24788-5 Maanäyte Maaperä IL5	24788-6 Maanäyte Maaperä IL6	Yksikkö	Epävar- muus- %
Kosteus	*	SFS-EN 13040:2008	60,3	31,2	75,1	%	10
Kuiva-aine	*	SFS-EN 13040	39,7	68,8	24,9	%	10
Tilavuuspaino		SFS-EN 13040:2008	486	557	426	g/l	10
Vesiuutto		SFS-EN 13652					
Sähkönjohtavuus		SFS-EN 13038:2011	5,7	3,3	1,4	mS/m	10
pH-mittaus		SFS-EN 13037:2011	7,1	6,3	5,2		5
Fluoridi, F	*	Sis.menet. DA	0,13	0,11	0,20	mg/l	10
Fluoridi		Sis.menet. DA	1,3	1,1	2,0	mg/kg ka	20
Kuumavesi uutto		sisäinen menetelmä					
Boori, B, vesiuutto	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	7,6	3,3	< 2	mg/kg ka	20
Boori, B, vesiuutto	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	1,5	1,3	0,1	mg/l	20
NH4-asettaatti-EDTA-uutto		sisäinen menetelmä					
Alumiini, Al, NH4-asettaatti-EDTA-uutto	1)	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	400	289	593	mg/l	
Kalsium, Ca, NH4-asettaatti-uutto	1)	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	5 072	4 540	1 129	mg/l	
Kuningasvesiliuotus		EPA 3051					
Alumiini, Al	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	17 300	8 800	9 130	mg/kg ka	40
B		ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	22	9	8	mg/kg ka	
Ca		ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	21200	18850	7760	mg/kg ka	

Akkreditointi ei koske lausuntoa. Analyysitulokset pätevät ainoastaan analysoiduille näytteille.
 Analyysitodistuksen saa kopioida vain kokonaan. Muussa tapauksessa kopiointista on saatava lupa.

Postiosoite
 Viikinkaari 4
 00790 Helsinki
 metropolilab@metropolilab.fi

Puhelin
 +358 10 391 350

Faksi
 +358 9 310 31626

Y-tunnus
 2340056-8
 Alv. Nro
 FI23400568

<http://www.metropolilab.fi>

Liite 3. Maaperäanalyysit



TESTAUSSELOSTE 2018-24788
Maanäyte

3(3)
12.02.2019

Analyyysi		Menetelmä	24788-7 Maanäyte Maaperä IL7	24788-8 Maanäyte Maaperä IL8	24788-9 Maanäyte Maaperä IL9	Yksikkö	Epävar- muus- %
Kosteus	*	SFS-EN 13040:2008	45,8	30,3	64,9	%	10
Kuiva-aine	*	SFS-EN 13040	54,2	69,7	35,1	%	10
Tilavuuspaino		SFS-EN 13040:2008	461	523	289	g/l	10
Vesiuutto							
Sähkönjohtavuus		SFS-EN 13038:2011	2,7	3,1	5,3	mS/m	10
pH-mittaus		SFS-EN 13037:2011	5,4	4,4	4,3		5
Fluoridi, F	*	Sis.menet. DA	0,16	0,16	0,23	mg/l	10
Fluoridi		Sis.menet. DA	1,6	1,6	2,3	mg/kg ka	20
Kuumavesiuutto							
		sisäinen menetelmä					
Boori, B, vesiuutto	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	< 2	< 2	< 2	mg/kg ka	20
Boori, B, vesiuutto	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	0,5	0,2	0,1	mg/l	20
NH4-asettaatti-EDTA-uutto							
		sisäinen menetelmä					
Alumiini, Al, NH4-asettaatti-EDTA-uutto	1)	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	326	227	121	mg/l	
Kalsium, Ca, NH4-asettaatti-uutto	1)	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	1 877	512	592	mg/l	
Kuningasvesiliuotus							
		EPA 3051					
Alumiini, Al	*	ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	8 120	4 930	3 610	mg/kg ka	40
B		ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	9	4	4	mg/kg ka	
Ca		ICP-OES: SFS-EN ISO 11885:2009	8340	1970	3890	mg/kg ka	

Yhteyshenkilö Laurén Marjo, 010 391 3595, kemisti

Ahlfors Reetta
toimitusjohtaja

Tiedoksi Henriksson Mikael, mikael.henriksson@vesi-ilma.fi;
Niemi Juha, juha.niemi@vesi-ilma.fi

Akkreditointi ei koske lausuntoa. Analyysitulokset pätevät ainoastaan analysoiduille näytteille.
Analyyssitodistuksen saa kopioida vain kokonaan. Muussa tapauksessa kopiointista on saatava lupa.

Postiosoite
Viikinkaari 4
00790 Helsinki
metropolilab@metropolilab.fi

Puhelin
+358 10 391 350

Faksi
+358 9 310 31626

Y-tunnus
2340056-8
Alv. Nro
FI23400568

<http://www.metropolilab.fi>



TESTAUSSELOSTE 2018-24783

1(2)
11.02.2019

Tilaaaja
0884907-6
Itä-Uudenmaan ja Porvoonjoen vesien- ja
ilmansuojeluyhdistys

Runeberginkatu 17
06100 PORVOO



Näytetiedot	Näyte	Erityisnäyte			
	Näyte otettu	15.10.2018	Kellonaika		
	Vastaanotettu	17.10.2018	Kellonaika	13.45	
	Tutkimus alkoi	17.10.2018	Näytteenoton syy	Tilaustutkimus	
	Näytteen ottaja	Tilaaajan toimesta			
	Viite	Tarjous			

Kuvaus neulasnäytteiden käsittelystä:

Neulasnäytteet kuivattiin huoneen lämmössä, jolloin neulasnäytteiden kuiva-aine pitoisuus oli noin 90%.

Vesiuutto: 5g näytettä uutettiin 50ml ionivaihdettua vettä standardin SFS-EN 13652 mukaan, vesiuutteesta määritettiin fluoridipitoisuus. Tämä kuvaa näytteen vesiliukoista fluoridipitoisuutta.

Ammoniumasetaatti-EDTA-uutto: 5ml näytettä uutettiin 50 ml hapanta, pH 4,5, ammoniumasetaatti-EDTA-liuosta. Uutteesta määritettiin alumiinipitoisuus ICP-OES laitteistolla.

Typpihappouutto (HNO₃-uutto): 200-300 mg näytettä märkäpoltettiin 10 ml väkevää typpihappoa mikroaaltouunissa 210 °C lämpötilassa standardin SFS-EN 13805 mukaan. Typpihappouutteesta määritettiin boori- ja kalsiumpitoisuus ICP-MS laitteistolla. Typpihappoliukoinen pitoisuus kuvaa näytteen kokonaispitoisuutta.

Analyyysi	Menetelmä	24783-1 Erityisnäyte Neulaset LL1	24783-2 Erityisnäyte Neulaset LL2	24783-3 Erityisnäyte Neulaset LL3	Yksikkö	Epävar- muus- %
Vesiuutto	SFS-EN 13652					
Fluoridi, vesiliukoinen	Sis.menet. DA	< 1	< 1	< 1	mg/kg ka	20
NH4-asettaatti-EDTA-uutto 1)	Sis.menetelmä					
Alumiini, Al, NH4-AC-EDTA-uutto		9,5	15	6,4	mg/l	
Alumiini, Al, NH4-AC-EDTA-uutto		32	45	19	mg/kg ka	
Typpihappouutto	SFS-EN 13805					
Boori, B, HNO ₃ -uutto	ICP-MS: SFS-EN ISO 17294-2	55,7	37,4	39,3	mg/kg ka	20
Kalsium, Ca, HNO ₃ -uutto	* ICP-MS: SFS-EN ISO 17294-2	3230	3290	3930	mg/kg ka	25

Akkreditointi ei koske lausuntoa. Analyysitulokset pätevät ainoastaan analysoiduille näytteille.
Analyysitodistuksen saa kopioida vain kokonaan. Muussa tapauksessa kopioinnista on saatava lupa.

Postiosoite
Viikinkaari 4
00790 Helsinki
metropolilab@metropolilab.fi

Puhelin
+358 10 391 350

Faksi
+358 9 310 31626

Y-tunnus
2340056-8
Alv. Nro
FI23400568

<http://www.metropolilab.fi>

Liite 3. Neulasanalyysit



TESTAUSSELOSTE 2018-24783

2(2)
11.02.2019

Analyyysi	Menetelmä	24783-4 Erytyisnäyte Neulas LL4	24783-5 Erytyisnäyte Neulas LL5	24783-6 Erytyisnäyte Neulas LL6	Yksikkö	Epävar- muus- %
Vesiuutto	SFS-EN 13652					
Fluoridi, vesiliukoinen	Sis.menet. DA	< 1	< 1	< 1	mg/kg ka	20
NH4-asettaatti-EDTA-uutto	1) Sis.menetelmä					
Alumiini, Al, NH4-asettaatti-EDTA-uutto		9,8	6,7	7,9	mg/l	
Alumiini, Al, NH4-asettaatti-EDTA-uutto		30	21	25	mg/kg ka	
Typpihappouutto	SFS-EN 13805					
Boori, B, HNO3-uutto	ICP-MS: SFS-EN ISO 17294-2	32,7	40,8	35,7	mg/kg	20
Kalsium, Ca, HNO3-uutto	* ICP-MS: SFS-EN ISO 17294-2	3320	3260	4020	mg/kg ka	25
Analyyysi	Menetelmä	24783-7 Erytyisnäyte Neulas LL7	24783-8 Erytyisnäyte Neulas LL8	24783-9 Erytyisnäyte Neulas LL9	Yksikkö	Epävar- muus- %
Vesiuutto	SFS-EN 13652					
Fluoridi	Sis.menet. DA	< 1	< 1	< 1	mg/kg ka	20
NH4-asettaatti-EDTA-uutto	1) Sis.menetelmä					
Alumiini, Al, NH4-asettaatti-EDTA-uutto		64	64	54	mg/l	
Alumiini, Al, NH4-asettaatti-EDTA-uutto		206	222	158	mg/kg ka	
Typpihappouutto	SFS-EN 13805					
Boori, B	ICP-MS: SFS-EN ISO 17294-2	28,7	23,7	12,3	mg/kg	20
Kalsium, Ca	* ICP-MS: SFS-EN ISO 17294-2	4200	3210	2320	mg/kg ka	25

Yhteyshenkilö Laurén Marjo, 010 391 3595, kemisti

Ahlfors Reetta
toimitusjohtaja

Tiedoksi Henriksson Mikael, mikael.henriksson@vesi-ilma.fi;
Niemi Juha, juha.niemi@vesi-ilma.fi

Akkreditointi ei koske lausuntoa. Analyysitulokset pätevät ainoastaan analysoiduille näytteille.
Analyysitodistuksen saa kopioida vain kokonaan. Muussa tapauksessa kopiointista on saatava lupa.

Postiosoite
Viikinkaari 4
00790 Helsinki
metropolilab@metropolilab.fi

Puhelin
+358 10 391 350

Faksi
+358 9 310 31626

Y-tunnus
2340056-8
Alv. Nro
FI23400568

<http://www.metropolilab.fi>

Liite 3. Neulasanalyysit



TESTAUSSELOSTE 2018-24786

1(2)
12.02.2019

Tilaaaja

0884907-6

Itä-Uudenmaan ja Porvoonjoen vesien- ja
ilmansuojeluyhdistys

Runeberginkatu 17
06100 PORVOO



Näytetiedot	Näyte	Erityisnäyte	Kellonaika	
	Näyte otettu	15.10.2018	Kellonaika	
	Vastaanotettu	17.10.2018	Kellonaika	13.45
	Tutkimus alkoi	17.10.2018	Näytteenoton syy	Tilaustudkimus
	Näytteen ottaja	Tilaaajan toimesta		
	Viite	Tarjous		

Kuvaus neulasnäytteiden käsittelystä:

Neulasnäytteet kuivattiin huoneen lämmössä, jolloin neulasnäytteiden kuiva-aine pitoisuus oli noin 90%.

Vesiuutto: 5g näytettä uutettiin 50ml ionivaihdettua vettä standardin SFS-EN 13652 mukaan, vesiuutteesta määritettiin fluoridipitoisuus. Tämä kuvaa näytteen vesiliukoista fluoridipitoisuutta.

Ammoniumasetaatti-EDTA-uutto: 5ml näytettä uutettiin 50 ml hapanta, pH 4,5, ammoniumasetaatti-EDTA-liuosta. Uutteesta määritettiin alumiinipitoisuus ICP-OES laitteistolla.

Typpihappouutto (HNO₃-uutto): 200-300 mg näytettä märkäpoltettiin 10 ml väkevää typpihappoa mikroaaltouunissa 210 °C lämpötilassa standardin SFS-EN 13805 mukaan. Typpihappouutteesta määritettiin boori- ja kalsiumpitoisuus ICP-MS laitteistolla. Typpihappoliukoinen pitoisuus kuvaa näytteen kokonaispitoisuutta.

Analyyysi	Menetelmä	24786-1 Erityisnäyte Neulaset IL1	24786-2 Erityisnäyte Neulaset IL2	24786-3 Erityisnäyte Neulaset IL3	Yksikkö	Epävar- muus- %
Vesiuutto	SFS-EN 13652					
Fluoridi, vesiuutto	Sis.menet. DA	< 1	< 1	< 1	mg/kg ka	20
NH4-asettaatti-EDTA-uutto	1) Sis.menetelmä					
Alumiini, Al,		10,0	5,1	18,0	mg/l	
		33	17	57	mg/kg ka	
Typpihappouutto	SFS-EN 13805					
Boori, B	ICP-MS: SFS-EN ISO 17294-2	50,7	49,5	25,9	mg/kg ka	20
Kalsium, Ca	* ICP-MS: SFS-EN ISO 17294-2	3840	4410	2610	mg/kg ka	25

Akkreditointi ei koske lausuntoa. Analyysitulokset pätevät ainoastaan analysoiduille näytteille.
Analyysitodistuksen saa kopioida vain kokonaan. Muussa tapauksessa kopioinnista on saatava lupa.

Postiosoite
Viikinkaari 4
00790 Helsinki
metropolilab@metropolilab.fi

Puhelin
+358 10 391 350

Faksi
+358 9 310 31626

Y-tunnus
2340056-8
Alv. Nro
FI23400568

<http://www.metropolilab.fi>

Liite 3. Neulasanalyysit



TESTAUSSELOSTE 2018-24786

2(2)
12.02.2019

Analyyysi	Menetelmä	24786-4 Erytyisnäyte Neulaset IL4	24786-5 Erytyisnäyte Neulaset IL5	24786-6 Erytyisnäyte Neulaset IL6	Yksikkö	Epävar- muus- %
Vesiuutto	SFS-EN 13652					
Fluoridi	Sis.menet. DA	< 1	< 1	< 1	mg/kg ka	20
NH4-asettaatti-EDTA-uutto	1) Sis.menetelmä					
Alumiini, Al,	1)	9,2	17,0	44,0	mg/l	
		31	61	124	mg/kg ka	
Typpihappouutto	SFS-EN 13805					
Boori, B	ICP-MS: SFS-EN ISO 17294-2	23,8	30,6	21,7	mg/kg ka	20
Kalsium, Ca	* ICP-MS: SFS-EN ISO 17294-2	3630	5150	3750	mg/kg ka	25
Analyyysi	Menetelmä	24786-7 Erytyisnäyte Neulaset IL7	24786-8 Erytyisnäyte Neulaset IL8	24786-9 Erytyisnäyte Neulaset IL9	Yksikkö	Epävar- muus- %
Vesiuutto	SFS-EN 13652					
Fluoridi	Sis.menet. DA	< 1	< 1	< 1	mg/kg ka	20
NH4-asettaatti-EDTA-uutto	1) Sis.menetelmä					
Alumiini, Al,	1)	41,0	29,0	30,0	mg/l	
		133	88	92	mg/kg ka	
Typpihappouutto	SFS-EN 13805					
Boori, B	ICP-MS: SFS-EN ISO 17294-2	21,7	19,2	16,0	mg/kg ka	20
Kalsium, Ca	* ICP-MS: SFS-EN ISO 17294-2	3360	3510	4420	mg/kg ka	25

Yhteyshenkilö Laurén Marjo, 010 391 3595, kemisti

Ahlfors Reetta
toimitusjohtajaTiedoksi Henriksson Mikael, mikael.henriksson@vesi-ilma.fi;
Niemi Juha, juha.niemi@vesi-ilma.fiAkkreditointi ei koske lausuntoa. Analyysitulokset pätevät ainoastaan analysoiduille näytteille.
Analyysitodistuksen saa kopioida vain kokonaan. Muussa tapauksessa kopioinnista on saatava lupa.Postiosoite
Viikinkaari 4
00790 Helsinki
metropolilab@metropolilab.fiPuhelin
+358 10 391 350Faksi
+358 9 310 31626Y-tunnus
2340056-8
Alv. Nro
FI23400568