

7. Arseenista aiheutuvien riskien arviointi

Jaana Sorvari¹, Eija Schultz¹ ja Esko Rossi²

¹ Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki

² Esko Rossi Oy, Kuokkasenmutka 4, 40520 Jyväskylä

Riski on haitallisen vaikutuksen mahdollisuus. Vaikutus voi kohdistua esimerkiksi eliöiden elinkykyyn tai ihmisen terveyteen. Eri eliölajien välillä on yksilöllisistä ominaisuuksista johtuvia eroja. Hankkeessa käytettiin erilaisia laskentamenetelmiä ja laboratoriotestejä, joissa testieliöitä altistettiin runsaasti arseenia sisältäville maaperänäynteille tai näiden vesiuutteille. Puunkyllästämoalueen ja kaivoksen rikastushiekka-alueen maaperä osoittautui eliöille haitallisiksi.



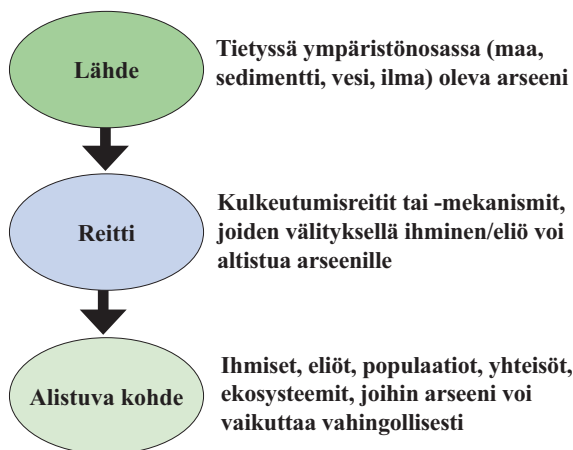
7.1 Riskinarvioinnin periaatteet

Riskin käsite liittyy aina jonkin negatiivisen, ei toivotun tapahtuman eli haitan tai vaaran ilmenemiseen. Puhekielessä sanat riski, haitta ja vaara menevät usein sekaisin. Olennainen ero näiden käsitteiden välillä on se, että riskiin sisältyy aina todennäköisyyskomponentti eli pystymme arvioimaan haitallisen tapahtuman ilmenemistä vain tietyllä todennäköisyydellä.

Käytännössä riski-termi kattaa kaikki riskit kuten taloudelliset riskit, terveystriskit, onnettomuusriskit, sosiaaliset riskit (mm. vaikutuk-

set työllisyyteen, elintasaan, elinkeinorakentamiseen), riskit viihtyvyydelle ja kulttuuriympäristölle jne. RAMAS -hankkeessa keskityttiin kuitenkin ensisijaisesti ympäristöriskeihin muiden tekijöiden jäädessä vähemmälle tarkastelulle. Tällöin pyrittiin arvioimaan erityisesti eliöstöön, ihmisten terveyteen, ja luonnonvaroihin (esim. pohjavesi, maaperä) sekä niiden laatuun kohdistuvia riskejä. Esimerkiksi taloudellisia ja sosiaalisia riskejä (työllisyys, elintaso yms.) ei käsitelty tässä hankkeessa.

Ympäristöriskien olemassaolo edellyttää, että ympäristössä on olemassa tekijä, joka voi aiheuttaa haitallisia vaikutuksia (riskien lähde) sekä mekanismi, jonka kautta vaikutuksia kokeva kohde (esim. ihminen) voi altistua tälle tekijälle. Tämä riskien lähde voi olla mm. jokin elion elinkykyä haittaava ympäristötekijä kuten kuivuus tai haitta-aine kuten arseeni. Mikäli jokin riskien muodostumiseen tarvittava komponentti puuttuu kokonaan, ei riskiä ole. Muussa tapauksessa riski on aina olemassa. Se voi kuitenkin olla suuruudeltaan niin merkityksetön, ettei rajoittamistoimia tarvita. RAMAS-hankkeessa tarkasteltavana riskien lähteenä oli ympäristössä oleva arseeni ja mahdollisia haitallisia vaikutuksia kokevina kohteina ihmiset ja eliöstö (kuva 39).

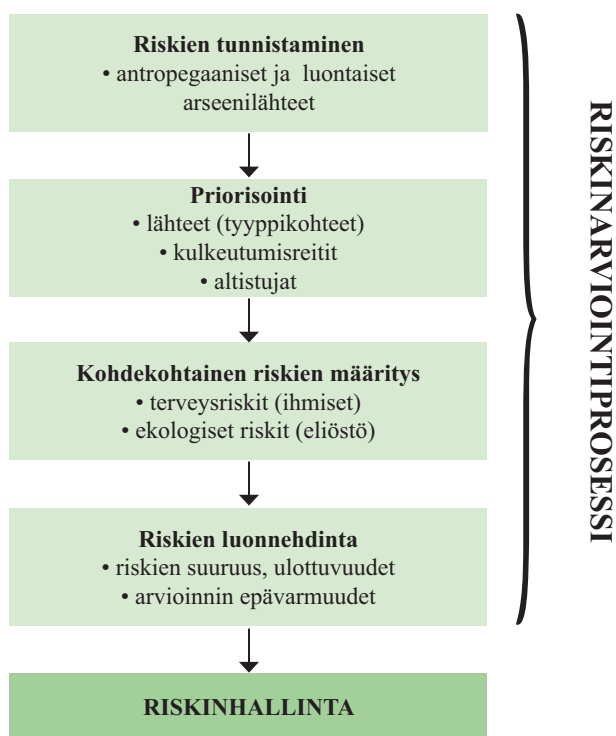


Kuva 39. Ympäristössä olevasta arseenista aiheutuvien riskien muodostuminen (yleinen kuvaus).

Riskinarviointi (RA) on prosessi, jossa tunnistetaan, määritetään ja kuvaillaan eli luonnehditaan riskejä. Riskinarviointi koostuu useasta työvaiheesta (kuva 40). Riskien määrittämises-

sä voidaan käyttää erilaisia menetelmiä jotka voivat johtaa joko erilaisiin riskilukuihin (laskennallinen eli kvantitatiivinen RA) tai sanalliseen, laadulliseen kuvaukseen riskeistä (kvalitatiivinen RA).

Riskinhallinnalla tarkoitetaan kaikkia niitä toimia, joilla riskejä pyritään rajoittamaan tai poistamaan. Järkevä riskinhallinta edellyttää riittäviä tietoja riskeistä. Riskinhallintakeinoja voivat olla esimerkiksi riskejä aiheuttavaa haitta-ainetta sisältävän pilaantuneen alueen tai pohjaveden kunnostaminen/puhdistaminen tai sen käytön rajoittaminen ja erilaisten raja-arvojen asettaminen päästöille (ks. tarkemmin luku 8).



Kuva 40. RAMAS-hankkeessa toteutetun riskinarviointiprosessin työvaiheet.

7.2 Riskit Pirkanmaan kasveille ja eläimille

Ympäristössä olevasta arseenista aiheutuvia riskejä kasveille ja eläimille arvioitiin ekologisessa riskinarvioinnissa. Ekologinen riskinarviointi (ERA) on erilaisiin tieteellisiin menetelmiin perustuva menettely, jossa arvioidaan ja määritellään jonkin haitallisen tekijän (tässä

siis arseenin) aiheuttamien, kasveihin tai eläimiin kohdistuvien haitallisten vaikutusten suuruus, todennäköisyys sekä ajallinen ja alueellinen ulottuvuus. Ekologisessa riskinarvioinnissa tarkastellaan haitallisia vaikutuksia yleensä laajemmin kuin yksittäisen elion kannalta eli

eliöyhteisön, -populaation ja koko ekosysteemin mittakaavassa. Poikkeuksena ovat erityisen harvinaiset ja suojellut lajit, joita pyritään suojelemaan myös yksilötasolla. Käytännössä ERA joudutaan resurssien ja tiedonpuutteiden vuoksi rajoittamaan ns. avaineliöihin, joihin kohdistuu oletettavasti suurin riski ja jotka ovat ekosysteemin elinkyvyn kannalta olennaisia.

Ympäristössä olevan arseenin myrkyllisyys eliöille (ekotoksisuus) riippuu monesta eri tekijästä. Maaperän ominaisuudet kuten sen rakenne, raekoko, kationinvaihtokapasiteetti, pH, lämpötila, orgaanisen aineksen määrä ja fosfaattipitoisuus määräävät sen, onko arseeni kemiallisesti saatavilla. Vastaavasti vesiympäristön ominaisuudet vaikuttavat vesieliöille aiheutuviin haittoihin. Arseenin kulkeutuvuus ja käyttäytyminen ympäristössä kuten sen liukeneminen maaperästä, kulkeutuminen vesistöissä, kertyminen sedimenttiin, kertyminen eliöihin, muuntuminen toiseksi yhdisteeksi kemiallisesti tai mikrobien vaikutuksesta ja eteneminen ravintoketjussa ylöspäin ovat olennaisia tekijöitä riskien muodostumisessa. Myös tapa, jolla eliö altistuu ja altistus aika vaikuttavat olennaisesti riskien suuruuteen. Toisaalta biologiset tekijät kuten tarkasteltava laji sekä eliöyksilöiden sukupuoli, ikä, elintavat ym. vaikuttavat siihen, mitä haitallisia vaikutuksia altistuminen aiheuttaa ja missä määrin. Yleisesti ottaen arseenin epäorgaaniset yhdisteet ovat haitallisempia kuin orgaaniset yhdisteet. Epäorgaanisista yhdisteistä kolmenarvoinen arseeni (As^{3+}) on kasveille ja eläimille haitallisempi kuin As^{5+} . Haittavaikutuksia kasveille ovat esimerkiksi itävyyden alentuminen tai kasvun estyminen. Eläimillä vaikutukset voivat ilmetä mm. lisääntymishäiriöinä tai elinkyvyn heikkenemisenä. Maaperäeliöiden kudoksissa voi olla arseenia suhteellisen suuriakin määriä

riippuen elinympäristön pitoisuudesta. Eliöiden väliset erot sopeutumisessa arseenin läsnäoloon vaihtelevat suuresti ja joillakin lajeilla pienikin nousu elinympäristön arseenipitoisuudessa voi johtaa merkittävään haittaan, mikä on otettava huomioon, kun halutaan suojella kaikkein herkimpiä lajeja.

7.2.1 Arseenialueet ja niissä tarkastellut eliöt

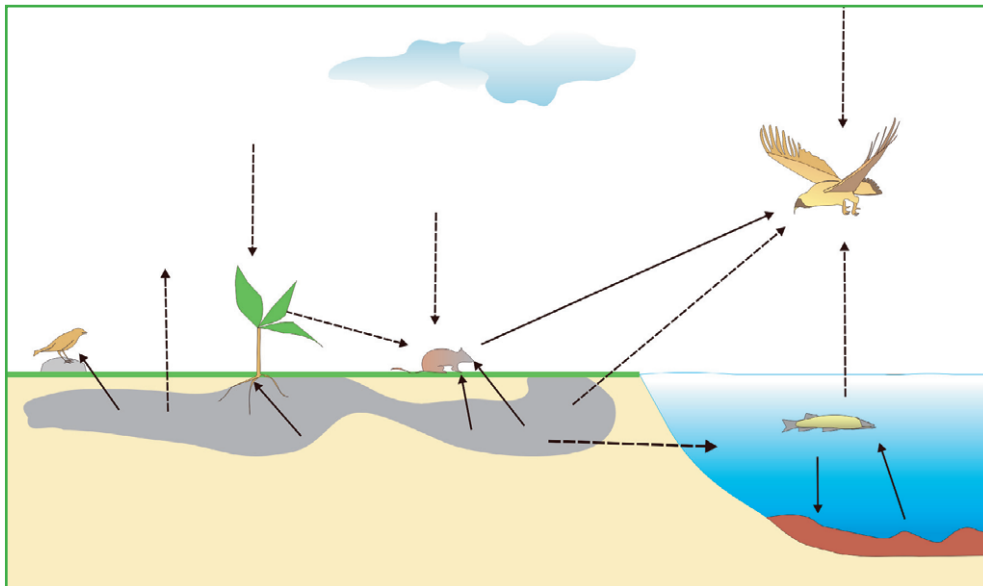
Ekologinen riskinarviointi edellyttää tietoa haitallisten vaikutusten lähteestä eli RAMAS-hankkeen tapauksessa erityyppisistä arseenialueista ja näiden ominaisuuksista. Lähtökohdaksi otettiin hankkeen puitteissa tehtyjen kemiallisten tutkimusten perusteella tunnistetut Pirkanmaan erityyppiset merkittävimmät ”arseenialueet”. Näissä arseenin lähteenä ympäristöön oli joko teollinen toiminta tai luontainen arseeniesiintymä (taulukko 15).

Riskien lähteen lisäksi ERA edellyttää tietoa altistuvista eliöistä. Tämä tieto voidaan hankkia tekemällä lajisto- ja yksilökartoituksia tai tunnistamalla tutkittavalle alueelle ominaiset maisematyypit ja näillä esiintyvät eliölaji. Koska RAMAS-projekti käsitteli koko Pirkanmaan aluetta, maisematyyppi- ja eliökartoitukset eivät olleet toteutettavissa. Tarkasteltavat mahdollisesti altistuvat eliöt jouduttiin siksi määrittelemään tiettyjen yleisten valintakriteerien perusteella. Näitä kriteerejä olivat:

- Eliön esiintymistodennäköisyys alueella on suuri;
- Arseenin vaikutuksista eliöön on saatavilla tietoa kirjallisuudesta;
- Eliö on riittävän herkkä arseenille (eli todetut ympäristöpitoisuudet voivat aiheuttaa vaikutuksia eliössä);

Taulukko 15. Ekologisessa riskinarvioinnissa tarkastellut alueet, näissä mukana olleet ja RAMAS-projektissa tutkitut ympäristönosat sekä alkuperäinen arseenilähde (piv = pintavesi, pov = pohjavesi).

Alue	Tutkitut ympäristönosat	Arseenin lähde
Entinen puunkyllästämö	Maaperä, piv, pov	CCA kemikaali
Ylöjärven kaivosalue	Maaperä, piv, ilma	Cu-W-As kaivos
Maatila	Maaperä, pov, ravintokasvit	Luontainen pitoisuus
Metsäalue	Maaperä, piv, eliöt (sienet, marjat), mahla	Luontainen pitoisuus



Kuva 41. RAMAS-hankkeessa tarkastellut eliöt ja niihin kohdistuvien riskien muodostuminen. Nuolet osoittavat mahdollisia kulkeutumis- ja altistumisreittejä. Katkoviivalla merkittyjä reittejä ei tarkasteltu niiden vähäisen merkityksen tai tiedonpuutteiden vuoksi. Kuva Pirkko Kurki.

- Eliö on merkittävä koko ekosysteemin tasolla;
- Eliön elinpiirin koko on sopiva suhteessa tarkasteltavaan alueeseen (eli alue muodostaa merkittävän osan eliön elinpiiristä).

Valintakriteerien perusteella avaineliöiksi tunnistettiin maaperäeliöt, vesieliöt, kasvit sekä maalla elävät pienet nisäkkäät sekä laajoilla alueilla myös linnut (kuva 41).

Ekologisten riskien muodostumista tarkasteltavilla ”arseenialueilla” voidaan kuvata ns. käsitteellisen mallin (conceptual model) avulla (kuva 42). Kuvassa esitetty yleinen malli on perusta haitta-aineiden kulkeutumisen, niille altistumisen ja altistumisesta aiheutuvien mahdollisten vaikutusten eli riskien arvioinnille.

7.2.2 Arvioinnin toteutus

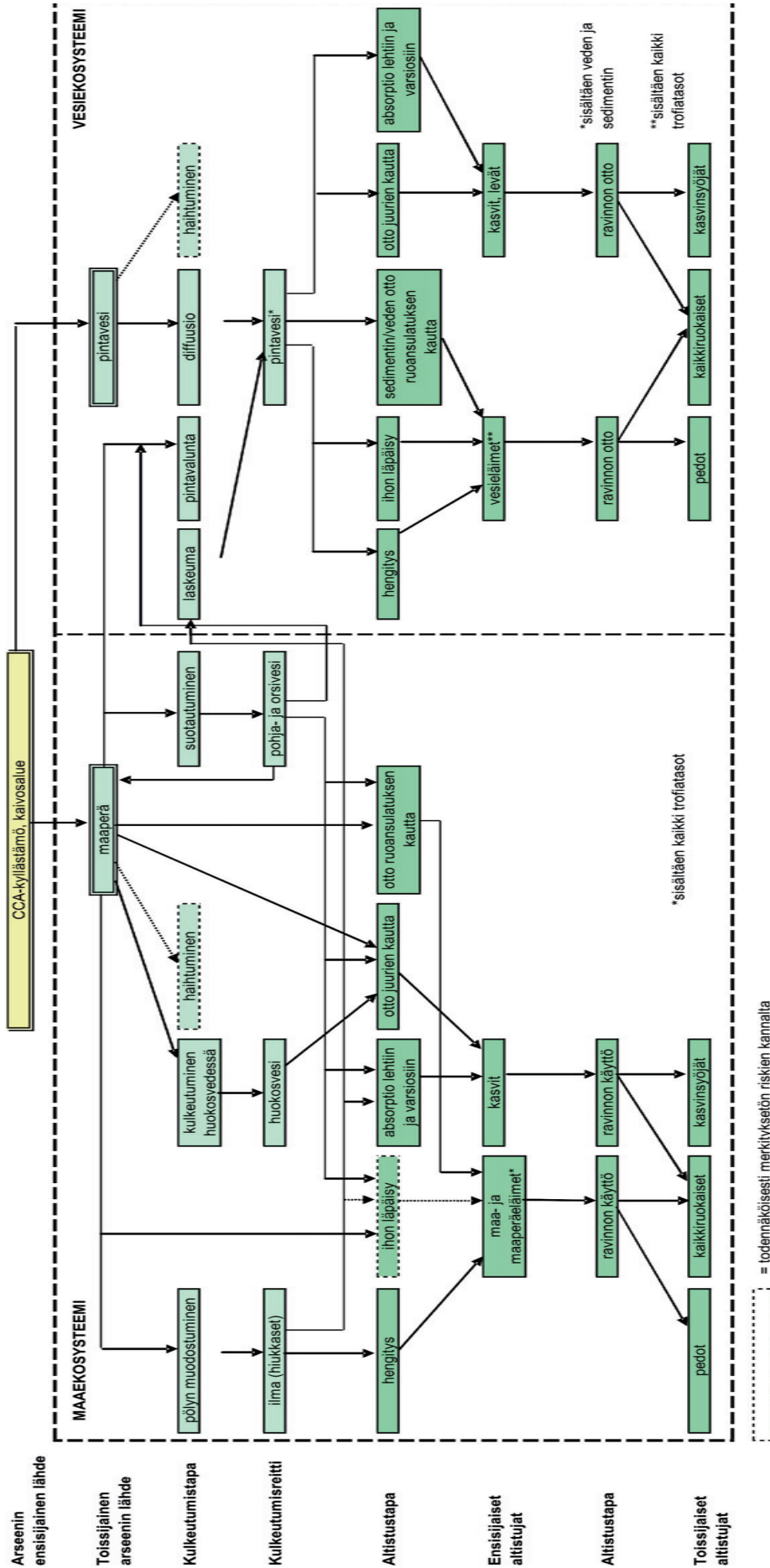
Maaperässä ja maalla eläviin kasveihin ja eläimiin kohdistuvia riskejä arvioitiin käyttäen rinnakkain seuraavia erilaisia menetelmiä:

1. Kemiallisiin tutkimuksiin pohjautuvat laskentamenetelmät:
 - a) Maaperästä mitattujen pitoisuuksien vertailu pitoisuustasoihin, joiden ylittymisen katsotaan aiheuttavan merkittäviä riskejä eliöstössä (ns. ekologist viitearvot)

- b) Avaineliöiden altistumisen arviointi altistusta ja haitta-aineiden kertymistä kuvaavien laskentamallien avulla ja saadun altistustason vertailu pitoisuuteen/annokseen, jonka katsotaan olevan vielä eliölle turvallinen
2. Laboratoriossa arseenipitoisella maa-aineksella tai sen vesiuutteella tehtävät myrkyllisyystestit eri eliöitä käyttäen.

Kemiallisiin tutkimuksiin pohjautuvilla laskentamenetelmillä voidaan tuottaa riskilukuja, jotka ilmentävät riskin suuruutta. Nämä riskiluvut (vaaraosamäärät, HQ) laskettiin suhteuttamalla ympäristön arseenipitoisuus erilaisiin ekologistiin viitearvoihin tai jakamalla tarkasteltavan kohde-eliön arseenin saantiarvio saman eliön kirjallisuudessa esitettyyn suurimpaan haittomaan annokseen. Riskejä pidetään yleensä vähäisinä tai merkityksettöminä, mikäli riskiluku on alle arvon 1, kohtalaisina välillä 1–10, suurina välillä 10–100 ja erittäin suurina arvon 100 ylittyessä.

Kirjallisuudessa esitetyt arseenin ekologist, haitallisuutta ilmaisevat pitoisuusrajat (viitearvot) vaihtelevat huomattavasti johtuen eroista mm. niiden määrittelytavoissa, kohde-eliöissä ja perusteena olleissa hyväksyttävänä pidetyissä riskitasoissa (taulukko 16). Myös viitearvojen funktio vaihtelee eli joitain niistä käytetään lähinnä indikaattoreina siitä, että merkittävät



Kuva 42. Ekologisten riskien muodostuminen tutkituilla arseenipitoisilla alueilla: yleinen käsitteellinen malli.

Taulukko 16. Esimerkkejä arseenin myrkyllisyyden perusteella esitetystä pitoisuusrajoista eli viitearvoista maaperässä ja maalla eläville eliöille (A) ja vesieliöille (B).

A	Viitearvo, pitoisuus maaperässä mg/kg-ka	Viitearvon kuvaus
	50/100	Maaperän alempi/ylempi ohjearvo, perustuu riskeihin maaperäeliöille (lajit ja prosessit), Suomi
	20	Perustuu myrkyllisyyteen kasveille, sovellettavaksi puutarha- ja palsta-alueilla (koristekasvit), Hollanti
	100	Perustuu myrkyllisyyteen kasveille, sovellettavaksi yleisissä puistoissa, puutarhoissa ja viher-alueilla, Hollanti
	10	Perustuu myrkyllisyyteen kasveille, Yhdysvallat
	18	Perustuu myrkyllisyyteen kasveille, pitoisuus jonka ylittyessä riskiä on arvioitava tarkemmin, Yhdysvallat
	43 /67 /1100	Perustuu myrkyllisyyteen hyönteisille / kasveja syöville linnuille/ petolinnuille, ks. perusteet yllä
	46 /170	Perustuu myrkyllisyyteen nisäkkäille: hyönteissyöjät / kasvissyöjät / pedot, ks. perusteet yllä
	0,9 / 25	Pitoisuus, joka on haitallinen 5 %:lle maaperäeliöstöstä: eri eliölajit / mikrobitoiminta, Hollanti
	56 / 160	Pitoisuus, joka on haitallinen 50 %:lle maaperäeliöstöstä: eri eliölajit / mikrobitoiminta, Hollanti
	9,9	Pitoisuus, jonka ylittyessä riskit päästäiselle ylittävät sallitun tason (alustava kunnostuksen tavoitearvo), Yhdysvallat
	85	Perustuu kaikkiin maaperän eliölajeihin ja prosesseihin kohdistuviin vaikutuksiin (huomattavaa riskiä ilmaiseva pitoisuus), Hollanti
B	Viitearvo, pitoisuus pintavedessä µg/l	Viitearvon kuvaus
	190	Kroonisten haittavaikutusten perusteella annettu hallinnollinen laatuksiteeri (As ³⁺), Yhdysvallat
	48	Alhaisin kroonisten haittavaikutuksiin perustuva pitoisuusraja, kalat ja selkärangattomat, As ⁵⁺ , Yhdysvallat
	3,1	Kroonisiin haittavaikutuksiin perustuva pitoisuusraja, jonka ylittyessä lisätutkimukset ovat yleensä tarpeen (As ⁵⁺), Yhdysvallat
	50	Yleinen laatuvaatimus (As ⁵⁺), Kanada
	5	Yleinen laatuvaatimus, (kokonais-As), Kanada
	31 / 190	Alhaisimpaan myrkyllisyyttä ilmaisevaan pitoisuuteen perustuva kunnostuksen tavoitearvo (As ⁵⁺ / As ³⁺), Yhdysvallat
	150	Kroonisiin haittavaikutuksiin perustuva pitkän aikavälin pitoisuusraja (pitoisuus, jolla 4 vrk:den aikainen sallittu keskimääräinen altistus ylittyy maks. kerran 3 vuodessa), Yhdysvallat (NOAA ^a)
	850	Akuutteihin haittavaikutuksiin perustuva pitoisuusraja (pitoisuus, jolla tunnin aikainen sallittu keskimääräinen altistus ylittyy maks. kerran 3 vuodessa), Yhdysvallat (NOAA ^a)

^aNOAA = National Oceanic and Atmospheric Administration

riskit ovat mahdollisia ja niitä on arvioitava tarkemmin, jotkut puolestaan voivat osoittaa suoraan kunnostuksen tai muun vastaavan riskinhallintatoimen tarpeen. Arvioinnissa on siksi syytä käyttää useita eri viitearvoja, joiden perusteet ovat riittävästi selvillä niiden soveltuvuuden arvioimiseksi.

Arvioitaessa laskennallisesti arseenin ja muiden alueilla olevien olennaisten haitta-aineiden kertymistä eliöihin ja niille altistumista kohde-eliöinä tarkasteltiin kasveja, maaperässä

eläviä lieroja sekä päästäisiä, joille lierot ovat merkittävä ravinnonlähde. Lieroja pidetään hyvinä indikaattoreina maaperässä olevista haitta-aineista aiheutuvien riskien arvioinnissa, sillä pehmytpintaisina ja maaperässä elävinä niiden altistuminen maaperän haitta-aineille on maksimaalista. Tieto päästäisten altistumisesta puolestaan antaa viitteitä paitsi maaperäeliöitä ravintonaan käyttäviin piennisäkkäisiin kohdistuvista riskeistä myös riskeistä korkeammalla ravintoketjussa oleville eliöille kuten esimer-

Taulukko 17. Ekologisessa riskinarvioinnissa käytetyt laskentamenetelmät. Menetelmät on kuvattu tarkemmin tekstilaatikossa seuraavalla sivulla.

Eliö	Las kentayhtälö	Lähde
Maaeläimet	$E_j = \frac{A}{HR} \sum_{i=1}^m (I_i \times C_{ij})$	Muokattu lähteestä Sample <i>et al.</i> 1997
Liero	As: 1) $C_{liero} = 0,523 * C_{maaperä}^a$ As: 2) $\ln(C_{liero}) = (0,706 \pm 0,169) * \ln(C_{maaperä}) + (-1,421 \pm 0,327)^b$ Cd: $(0,759 \pm 0,037) * \ln(C_{maaperä}) + (2,114 \pm 0,079)$ Cr: $C_{liero} = 3,162 * C_{maaperä}^a$ Cu: $\ln(C_{liero}) = (0,264 \pm 0,040) * \ln(C_{maaperä}) + (1,675 \pm 0,141)^c$ Ni: $C_{liero} = 4,730 * C_{maaperä}^a$ Pb: $\ln(C_{liero}) = (0,807 \pm 0,044) * \ln(C_{maaperä}) + (-0,218 \pm 0,245)^b$ Zn: $\ln(C_{liero}) = (0,328 \pm 0,024) * \ln(C_{maaperä}) + (4,449 \pm 0,132)^b$	Sample <i>et al.</i> 1998a Sample <i>et al.</i> 1999, USEPA 2003 Sample <i>et al.</i> 1998a ” ” ” ”
Päästäinen	HR (eekkeri) = $0,59 * BW^{0,92}$ $I_{ravinto} \text{ (kg-dw/kg/d)} = (0,0306 * BW^{0,564}) / BW$ (jyr sijät) $I_{vesi} \text{ (l/kg/d)} = (0,099 * BW^{0,90}) / BW$	Sample <i>et al.</i> 1997 Sample <i>et al.</i> 1997 Sample <i>et al.</i> 1997
Nisäkkäät (ml. päästäiset)	$\ln(C_{nisäkkäät}) = 0,8188 * \ln(C_{soil}) - 4,8471$ $HR_{kaikkiruokaiset} \text{ (eekkeri)} = 0,59(BW)^{0,92}$	Sample <i>et al.</i> 1998b, USEPA 2003 Sample <i>et al.</i> 1997
Linnut	$I_{water} \text{ (l/kg/d)} = (0,059 * BW^{0,67}) / BW$ 1) $I_{ravinto} \text{ (kg-dw/d/kg)} = (0,0582 * BW^{0,651}) / BW$ kaikki linnut 2) $I_{ravinto} \text{ (g-dw/d)} = 0,648 * BW^{0,651}$ (linnut) 1) $I_{ravinto} \text{ (g-dw/d)} = 0,398 * BW^{0,850}$ (varpuslinnut) 2) $I_{ravinto} \text{ (kg-dw/d/kg)} = (0,0141 * BW^{0,850}) / BW$ (varpuslinnut)	Sample <i>et al.</i> 1997 Sample <i>et al.</i> 1997 Sample <i>et al.</i> 1996 Sample <i>et al.</i> 1996 Sample <i>et al.</i> 1997
Kasvit	1) $C_{kasvit} = 0,03752 * C_{maaperä}$ 2) $\ln(C_{kasvit}) = (-1,992 \pm 0,431) + (0,564 \pm 0,125) * \ln C_{maaperä}^c$	Bechtel Jacobs 1998; USEPA 2003 Bechtel 1998

A = tarkasteltavan alueen pinta-ala (ha), HR = tarkasteltavan eliön elinpiirin koko (ha),

E_j = tarkasteltavan eliön kokonaisaltistuminen haitta-aineelle (j) (mg/kg/vrk),

m = väliaineiden (mm. ravinto, vesi, maa-aines) lukumäärä, I_i = tarkasteltavan eliön altistuminen väliaineelle (i)

(kg/kg BW/vrk tai l/kg BW/vrk), C_{ij} = haitta-aineen (j) pitoisuus väliaineessa (i) (mg/kg tai mg/l); BW = tarkasteltavan eliön paino (kg)

^asuositeltu käytettäväksi konservatiivisessa (riskien osalta käytännössä pahin mahdollinen tilanne);

^bsuositeltu käytettäväksi yleisessä (ts. ei-konservatiivisessa) arvioinnissa;

^csuositeltu käytettäväksi sekä konservatiivisessa että yleisessä arvioinnissa (Huom. 1 eekkeri = 4047 m²).

kiksi petolinnuille. Kertymisen ja altistumisen arvioimiseksi on kirjallisuudessa esitetty erilaisia laskentayhtälöitä, jotka perustuvat yleensä kokeellisiin tutkimuksiin. Tässä arvioinnissa käytetyt laskentamenetelmät on kuvattu taulukossa 17.

Erilaisiin laskentayhtälöihin perustuvan altistumisen ja kertymisen arvioinnin rajoitteena on etenkin se, että samanaikaisten haitta-aineiden yhteisvaikutukset jäävät yleensä huomiotta. Yhteisvaikutukset voivat olla hyvin erilaisia: jonkin aine voi mm. joko vahvistaa tai heikentää toisen aineen haitallisia vaikutuksia eliössä. Haitta-aineiden vaikutukset voivat olla myös toisistaan riippumattomia. Toistaiseksi vain muutamille haitta-aine- ja yhdisteryhmille on olemassa laskennallisia menettelyjä yhteisvai-

kutusten huomioon ottamiseksi. Ekotoksikologisilla testimenetelmillä sen sijaan voidaan saada esiin kaikkien näytteessä olevien haitta-aineiden yhteisvaikutukset tutkittavaan eliöön tai eliön osaan.

Laboratoriossa tehtävien ekotoksisuuskoekiden kulku on pääperiaatteiltaan samanlainen kaikilla testeillä: verrataan altistettujen ja altistumattomien (kontrollinäyte) eliöiden välisiä eroja tietyn vaikutuksen suhteen. Yleensä on tarpeen tehdä kokeita useammalla kuin yhdellä eliöllä tai eliöryhmällä, mutta käytännössä joudutaan resurssien rajallisuudesta johtuen rajoittamaan muutamaan lajiin ja tekemään näiden perusteella johtopäätöksiä ja yleistyksiä. Testitulokset ilmaistaan esimerkiksi inhibitio-prosenttina (tietyn elintoiminnon suhteellinen

Riskiluvut (HQ) lasketaan seuraavasti:

$$HQ_{ib} = E_{b,As} / NOAEL_b$$

Tässä HQ_b = vaaraosamäärä eli riskiluku, joka ilmaisee riskiä eliölle b, joka elää ympäristöosassa i (maa, vesi); E_{As} = eliön b kokonaisaltistuminen arseenille (mg/kg-vrk); $NOAEL_b$ = arseenin suurin haitaton annos (no-observed adverse effect level) eliölle b (mg/kg-vrk).

Lisäksi laskettiin näytteestä mitattujen haitta-ainepitoisuuksien (haitta-aineet 1...j) perusteella kunkin näytteen myrkyllisyyttä kuvaavat TP-arvot (Toxic Pressure):

$$TP = \frac{1}{1 + e^{(\log HC_{50} - \log C_j) / \beta}}$$

$$TP_{combi} = 1 - ((1 - TP_1) \times (1 - TP_2) \times \dots \times (1 - TP_j))$$

Tässä HC50 (Hazardous Concentration) on pitoisuus, joka vaikuttaa haitallisesti arviolta 50 % maaperän eliölajeista ja on vakio (ns. lajien herkkyyssjakaumaa ilmentävän kuvaajan kulmakertoimen), jolle voidaan käyttää oletusarvoa 0,4 (esim. Jensen & Mesman 2006). HC50-arvoina käytettiin hollantilaisen RIVM-Instituutin esittämiä arvoja (Swartjes 1999).

Kemiallisiin tutkimuksiin pohjautuvista eri arviointimenetelmistä saadut riskiluvut yhdistettiin yhdeksi kokonaisriskiluvuksi käyttäen seuraavia laskentamenetelmiä:

Päästäiselle lasketut riskiluvut (R_{HQ})

$$R_{HQ} = 1 - \frac{1}{(1 + HQ)}$$

$$R_{HQ}' = \frac{R_{HQ} - R_{tausta}}{1 - R_{tausta}}$$

Tässä R_{tausta} on arseenin luontaisella taustapitoisuudella laskettu R_{HQ} -arvo. Laskelmisissa käytettiin koko Suomen alueelle määritettyä keskimääräistä maaperän mediaanipitoisuutta.

Eri ekotoksisuustesteillä saatujen tulosten (R_t) yhdistämistapa kokonaisriskiluvuksi riippuu mitatusta myrkyllisyysvasteesta:

Negatiivinen vaste (esim. kasvun estyminen)

$$R_t' = \frac{R_t}{100}$$

Positiivinen vaste (esim. lierojen eloonjääminen)

$$R_t' = \frac{(100 - R_t)}{100}$$

$$R_t'' = \frac{R_t' - R_{t,kontrolli}'}{1 - R_{t,kontrolli}'}$$

Tässä kontrolli viittaa toksisuustestissä käytettyyn kontrollinäytteeseen (ei sisällä arseenia).

Kemiallisiin tutkimuksiin pohjautuvat riskiluvut (TP , R_{HQ}') ja ekotoksisuustestien tuloksista lasketut riskiluvut (eri testien R_t'' -arvot) yhdistetään kokonaisriskiluvuiksi laskemalla kullekin erilliselle riskiluvulle arvo $\log(1 - \text{riskiluku})$. Lopullinen kokonaisriskiluku lasketaan edelleen seuraavasti:

$$\text{Kokonaisriskiluku} = 1 - 10^{(\sum \text{riskiluku})/n}$$

Tässä n = erillisten riskilukujen (TP , R_{HQ}' tai R_t'' -arvot) lukumäärä.

Taulukko 18. Ekologisessa riskinarvioinnissa käytetyt ekotoksikologiset menetelmät.

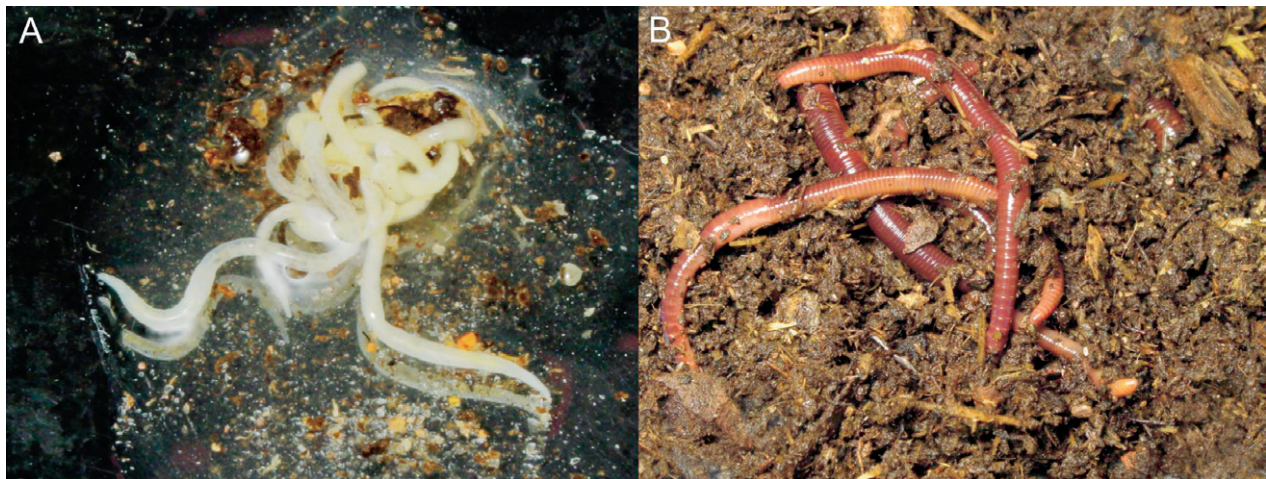
	Testi	Menetelmä	Testieliö	Mitattu vaikutus	Testin kesto	Lämpötila °C	Kontrolli
Testit kiinteästä näytteestä	Itävyys	ISO 11269-2	raiheinä <i>Lolium multiflorum</i>	itäneiden siementen lukumäärä	7 d	20	puhdas, seulottu luonnonhiekkä
	Itävyys	ISO 17126	lehtisalaatti <i>Lactuca sativa</i>	itäneiden siementen lukumäärä	7 d	20	puhdas, seulottu luonnonhiekkä
	Akuutti toksisuus maaperäeläimet	ISO 11268-1	kompostiliero <i>Eisenia fetida</i>	kuolevuus	4 w	20	keinomaa
	Maaperäeläinten lisääntyminen	ISO 11268-2	earthworm <i>Eisenia fetida</i>	poikasten lukumäärä	8 w	20	keinomaa
	Akuutti toksisuus. Maaperäeläimet	ISO 16387	pot worm <i>Enchytraeus albidus</i>	kuolevuus	3 w	20	keinomaa
	Maaperäeläinten lisääntyminen	ISO 16386	pot worm <i>Enchytraeus albidus</i>	poikasten lukumäärä	2 w	19	keinomaa
	Valobakteeritesti	Lappalainen <i>et al.</i> , 1999	<i>Vibrio fischeri</i>	valontuotto	30 min	15	2 % NaCl liuos
Testit uutteisista	Valobakteeritesti	ISO 11348-3	<i>Vibrio fischeri</i>	valontuotto	30 min	15	2 % NaCl liuos
	Kasvin kasvun estyminen	ISO/FDIS 20079 modified	duckweed <i>Lemna minor</i>	kasvu, lehtien lkm ja pinta-ala	7 d	20	puhdas, seulottu luonnonhiekkä
	Entsyymiaktiivisuus in vitro, käänteinelektroonikuljetus	Read <i>et al.</i> , 1998	naudan sydän lihaksesta valmistetut submitokondriaali partikkelit	NAD:n pelkistyminen, absorbanssi	10 min	20	puskuriliuos

estyminen) tai EC50 –arvona. EC50 –arvo ilmoittaa sen pitoisuuden, joka aiheuttaa tietyn vaikutuksen 50 %:lla testieliöitä. Kun määritetään EC50–arvoa esimerkiksi haitta-aineita sisältävälle, tietyltä alueelta otetulle maanäytteelle, on näytteestä tehtävä laimennoksia sekoittamalla sitä puhtaaseen maahan. EC50 –arvojen laskemiseksi tarvitaan tulos (mitattava vaikutus) ainakin kolmesta eri vahvuisesta (eri haitta-ainepitoisuus) näytteestä. Vaikutuksen on myös oltava suuruudeltaan 10–90 % kontrollinäytteestä.

RAMAS-hankkeessa käytettiin standardoituja menetelmiä, mikäli mahdollista (taulukko 18). Kiinteiden näytteiden osalta tutkittaviksi eliöryhmiksi valittiin kasvit ja maaperäeläimet (kuva 43). Tarkoituksena oli selvittää, onko näytteillä vaikutuksia kasvien itämiseen ja lie-

rojen tai änkyrimatojen kuolevuuteen tai lisääntymiseen. Haitallisen vaikutusten ohella tutkittiin arseenin ja metallien siirtymistä näytteistä lierojen kudokseen altistuskokeen aikana. Vertailuaineena käytettiin natriumarsenaattia.

Arseenipitoisten maiden riskinarvioinnissa on syytä tarkastella arseenin liukenemista veteen ja sitä kautta aiheutuvia haittavaikutuksia. Tämän vuoksi kiinteästä näytteestä tehtyjen testien lisäksi tutkittiin maanäytteistä veteen tai vesiliuokseen uuttuneiden aineiden haittavaikutuksia valobakteeritestillä, entsyymiaktiivisuuden muutosta mittaavalla testillä (RET-testi) ja pikkulimaskalla. Osasta maanäytteitä tutkittiin arseenin ja metallien liukoisuus kaksivaiheisella liukoisuustestillä (EN 1247-3) ja saatujen uutteen myrkyllisyys kahdella testillä (valobakteeri- ja RET-testi, taulukko 18).



Kuva 43. Maanäytteiden ekotoksikologisissa kokeissa käytetyt koe-eläimet: änkyrimato, *Enchytraeus albidus* (A) ja kompostiliero, *Eisenia fetida* (B). Kuva Timo Vänni.

Ekotoksisuuskokeita varten otettiin maanäytteitä entisen CCA-puunkyllästämön alueelta (kyllästämömaat), kaivoksen rikastushiekasta ja sellaisilta alueilta, joissa oli aikaisemmin kemiallisissa pitoisuusmittauksissa havaittu kohonneita arseenipitoisuuksia. Kaikkia kerättyjä näytteitä ei voitu projektin puitteissa tutkia, vaan valittiin kemiallisten pitoisuuksien perusteella kustakin näytetyypistä edustavat näytteet. Arseenin ja metallien pitoisuuksien määrittämisessä käytettiin kahta menetelmää: kokonaispitoisuus määritettiin vahvalla hapolla (kuningasvesi, *aqua regia*) tehdyn liuotuksen jälkeen ja ns. helpoliukoinen pitoisuus ammoniumasetaatti-EDTA –uuton jälkeen (taulukko 19).

Sekä kemiallisiin tutkimuksiin perustuvilla menetelmillä saadut tulokset (laskentamalleihin perustuva ja pitoisuusmittauksiin perustuva arviointi) että ekotoksisuustesteistä saadut tulokset (taulukko 20) yhdistettiin erillisiksi kokonaisriskiluvuiksi (scores), joista voidaan päätellä ekologisen riskien suuruus (taulukko 21).

Vesieläimiin kohdistuvien riskien arvioinnissa keskityttiin Ylöjärven kaivoksen vaikutusalueella olevaan vesistöön, sillä muiden tarkasteltujen arseenialueiden vaikutuspiirissä ei ollut merkittäviä vesistökohteita. Arseenin pitoisuuksia alueen eri vesistönosissa on seurattu jo 1970-luvulta lähtien. Näitä pitoisuuksia verrattiin eri tahoilla esitettyihin, vesieläimiin

kohdistuvia riskejä ilmentäviin pitoisuusrajoihin eli viitearvoihin (katso esim. taulukko 16B). Pitoisuusmittausten ohella tutkittiin kolmen km:n päässä kaivosalueen rajalta olevan Vähä-Vahantajärven pohjasedimenttien piilevien koostumusta. Piilevät ovat mikroskooppisen pieniä, yksisoluisia, yhteyttäviä leviä. Niitä on käytetty jo pitkään vesistöjen tilan tutkimuksessa, etenkin rehevöitymistä arvioitaessa. Piileviä esiintyy luonnostaan runsain määrin kaikissa vesiympäristöissä ja niiden kuoret säilyvät hyvin geologisissa muodostumissa. Lisäksi eri ympäristöolosuhteissa on tunnistettavissa yleensä kyseisille olosuhteille tyypillisiä lajeja. Olosuhteiden muuttuessa myös lajikoostumus yleensä muuttuu ja tämä muutos voidaan havaita tutkimalla sedimenttiin kertyneiden piilevien kuoria. Nämä seikat tekevät piilevistä hyviä indikaattorieliöitä arvioitaessa ravinne- ja haitta-ainekuormituksen vaikutusta vesiekosysteemiin.

RAMAS-hankkeessa piilevätutkimusten tarkoituksena oli selvittää, onko sedimentissä tapahtunut piilevälajien muutoksia, jotka voisivat johtua Ylöjärven kaivoksesta peräisin olevasta arseeni- ja ravinnekuormituksesta. Tutkimusta varten otettu sedimentinäyte kuvaa ennen näytteenottoajankohtaa tapahtuneita vaikutuksia, joten tulokset ilmentävät myös kaivostoituminnan aikaista, nykyistä korkeampaa kuormitusta.

Taulukko 19. Ekotoksikologisin testeihin käytettyjen näytteiden pH ja sähköjohtavuus sekä arseeni- ja metallipitoisuudet (mg/kg). Määrittäykset on tehty ICP-AES -tekniikalla kuningasvesiliuotuksen ja ammoniumasettaatti-EDTA uuton jälkeen (GTK, Geolaboratorio). Näytteitä ovat paikoilta, joissa arseenia esiintyy luontaisesti (luonnonmaat, M), entiseltä puumylylästämöalueelta (CCA-maat, R) ja kaivoksen rikastushiekasta (L).

Näyte	pH	sähkön- joht.	KUNINGASVESIUUTTO										AMMONIUM ASETAATTI -EDTA UUTTO									
			As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn		
Luonnonmaat																						
M1	5,6	5,0	3,0	<0,5	16	41	14	29 000	20	14	97	<3	<0,1	1,0	0,0	<3	548	0,0	<2	1,0		
M2	5,9	2,5	13	<0,5	25	57	23	41 100	28	16	111	<3	<0,1	2,0	0,0	<3	565	1,0	2	1,0		
M3	5,4	6,1	6,0	<0,5	27	59	27	42 600	31	17	176	<3	<0,1	1,0	<0,3	<3	384	1,0	<2	<0,8		
M4	6,0	2,2	30	<0,5	7,0	45	24	29 700	13	13	47	5,0	<0,1	1,0	<0,3	<3	253	0,2	<2	<0,8		
M5	5,8	2,3	111	<0,5	13	56	39	34 000	21	12	54	5,0	<0,1	0,4	<0,3	<3	200	0,1	<2	<0,8		
M6	5,4	1,5	<10	<0,5	8,0	18	12	17 600	8,0	7,0	37	<3	<0,1	<0,3	<0,3	<3	100	<0,1	<2	<0,8		
M7	4,9	3,5	<10	<0,5	11	32	21	25 700	13	18	66	<3	<0,1	<0,3	<0,3	<3	459	0,0	2,0	<0,8		
CCA -maa, kyllästämöalue																						
R1.3	6,9	1,9	421	1,0	4,0	228	183	7330	6,0	13	22	30	<0,1	<0,3	5,0	55	18	<0,1	3,0	1,0		
R2.1	5,8	1,5	351	1,0	4,0	126	153	7770	6,0	13	23	27	<0,1	<0,3	4,0	43	14	<0,1	<2	1,0		
R2.4	6,3	1,5	261	1,0	4,0	128	144	7340	6,0	7,0	21	20	<0,1	<0,3	4,0	43	13	<0,1	2,0	1,0		
R3.2	5,6	2,0	724	2,0	4,0	291	269	7750	6,0	12	25	46	0,1	<0,3	8,0	95	15	<0,1	3,0	3,0		
R4.4	6,5	1,6	1960	5,0	3,0	875	910	7420	7,0	24	32	137	0,3	<0,3	20	511	28	0,2	6,0	7,0		
R5.3	5,6	2,4	4080	9,0	3,0	1990	1050	6880	7,0	24	19	151	0,4	<0,3	17	546	32	0,2	4,0	3,0		
R5.5	5,6	2,6	50	<0,5	4,0	58	28	8080	6,0	7,0	19	<3	<0,1	<0,3	4,0	12	43	<0,1	<2	<0,8		
Rikastushiekka																						
L1	5,4	26,5	2380	5,0	20	30	125	118 000	15	26	224	703	2,0	2,0	<0,3	29	1170	0,5	5,0	5,0		
L2	4,9	14,5	2070	4,0	12	32	70	121 000	13	25	219	602	2,0	0,5	<0,3	18	1320	0,1	2,0	1,0		
L3	5,5	1,4	1060	2,0	7,0	33	32	123 000	12	26	188	193	0,5	<0,3	<0,3	4,0	620	0,2	<2	<0,8		
L4	5,8	6,5	2340	4,0	16,0	33	120	117 000	14	30	226	627	2,0	1,0	<0,3	23	1260	0,3	5,0	3,0		
L5	6,0	0,7	2280	4,0	9,0	31	39	95 800	12	26	180	454	1,0	<0,3	<0,3	11	825	0,1	3,0	<0,8		

7.2.3 Tulokset - riskit maaekosysteemissä

Ympäristöstä mitattujen arseenipitoisuuksien vertailu ekologisiin viitearvoihin tuotti riskilukuja, jotka olivat muilla kuin maatila-alueilla suurimmillaan tuhansien luokkaa. Tämän perusteella ekologiset riskit olisivat paikoitellen erittäin suuret. Laskentamallien (taulukko 17) käyttö johti päästäisen osalta samaa suuruusluokkaa oleviin maksimiriskilukuihin. Suurimmat riskiluvut (maksimissaan HQ yli 3000) saatiin CCA-kyllästä- ja kaivosalueelle. Luontaisten arseenipitoisuuksien alueilla riskiluvut vaihtelivat välillä noin 6 ja 80, mikä osoittaisi riskien olevan vähintäänkin kohtalaisen suuria. Tilastollinen tarkastelu paljasti päästäiselle saatujen riskilukujen kuitenkin olevan varsin konservatiivisia eli riskien kannalta varovaisia, sillä ne vastasivat lähinnä 95 % todennäköisyyttä otettaessa huomioon päästäisten ominaisuuksien, laskentamallien sisältämien kertoimien ja ympäristöstä mitattujen pitoisuuksien tilastollinen vaihtelu. Kasveja ravintonaan käyttäviin pieniin nisäkkäisiin kuten myyriin arvioitiin kohdistuvan suuri riski, sillä laskennallisesti arvioidut kasvipitoisuudet ylittivät selvästi myyrien ravintopitoisuuksille esitetyt viitearvot. Tähän arviointitulokseen sisältyy kuitenkin huomattava epävarmuus, sillä kertyminen kasviin vaihtelee huomattavasti mm. kasvilajista ja maaperän ominaisuuksista riippuen. Riskit petolinnuille jäisivät arvioinnin perusteella vähäisiksi. Kaikkia näitä tuloksia voidaan pitää lähinnä suuntaa-antavina ja pääosin riskejä yliarvioivina. Ensiksikin kertymisen (liero ja kasvit) ja altistumisen (päästäinen, linnut) arvioinnissa käytetyt laskentamallit ovat hyvin yleisiä eikä niiden soveltuvuudesta Suomen olosuhteisiin ole tietoa. Lisäksi nisäkkäiden ja etenkin lintujen elinpiirin koko on käytännössä yleensä suurempi kuin yksittäisen korkeita arseenipitoisuuksia sisältävän alueen koko ja niiden ravinto koostuu useista eri lähteistä, ei yksinomaan arseenialueilta peräisin olevista, arvioinnissa tarkastelluista avaineliöistä ja kasveista. Eliöillä on myös kyky välttää pilaantunutta ympäristöä ja ravintoaineita ja toisaalta sopeutua ympäristön korkeisiin haitta-ainepitoisuuksiin.

Ekotoksisuustestit osoittivat etenkin kyllästä- ja kaivosalueelta kerättyjen maanäytteiden olevan myrkyllisiä kasveille (Schultz & Joutti 2007). Tulokset kuitenkin vaihtelivat riippuen siitä, mitattiinko itävyyttä vai kasvien kasvua liuoksessa (pikkulimaska) (taulukko 20). Luonnonmaissa tulokset vaihtelivat, joten tämän maaperätyypin kohdalla ei voi tehdä johtopäätöksiä arseenin vaikutuksista kasveihin. Kyllästä- ja kaivosalueiden todettiin aiheuttavan huomattavaa pikkulimaskan kasvun estymistä. Kaivosalueelta otetuilla maanäytteellä vastavat vaikutukset olivat kohtalaisen suuria. Kuva 44 esittää limaskatestin lopetusvaihetta, jossa vaikutukset kasveihin ovat selvästi nähtävissä. Myös valobakteeritestillä todettiin kyllästä- ja kaivosalueiden myrkyllisyys käytettäessä suorakontaktimenetelmää, jossa kiinteä näyte on läsnä mittausliuoksessa. Liuoksisuustestiuteteista valobakteerimenetelmällä ei kuitenkaan todettu vaikutuksia ja RET-testilläkin vaikutukset jäivät vähäisiksi.

Änkyrimadot säilyivät hengissä, kun niitä altistettiin maanäytteille, mutta niiden lisääntyminen väheni kuitenkin kaikilla tutkituilla maanäytetyypeillä (taulukko 20). Kaivoksen rikastushiekka sellaisenaan ei soveltunut lierojen elinalustaksi, joten näistä tutkittiin vain yksi näyte laimennettuna puhtaalla maalla. Lierojen lisääntymistestissä erot luonnonmaiden ja kyllästä- ja kaivosalueiden välillä olivat selvemmät kuin änkyrimadoilla, sillä kyllästä- ja kaivosalueilla maanäytetyypeillä olivat selvästi haitallisiksi lieroille, kun taas luonnonmailla havaittiin olevan vain lieviä vaikutuksia. Maaperäeläimillä tehtyjen kokeiden tulosten laskentaa ja tulkintaa vaikeutti se, että mitatut vaikutukset olivat erittäin herkkiä maanäytteen arseenipitoisuuksien vaihtelulle. Tämä ilmeni siten, että kahden näytelaimennoksen välillä lisääntyminen saattoi estyä 0–100 %, vaikka laimennussuhde oli vain 1,3. Kaikille testieliöille ja maanäytteille ei siten voitu laskea myrkyllisyyttä kuvaavia EC50-arvoja.

Osasta ekotoksisuustesteissä käytetyistä lieroista määritettiin kudoksiin kertyneen arseenin ja metallien pitoisuudet. Näihin kokeisiin käytettiin vain sellaiset eläimet, joilla ei havaittu myrkyvaikutuksia. Lieroihin kerääntyi neljän

Taulukko 20. Ekotoksikologisten kokeiden tulokset. M = luonnonmaa, R = kyllästämöalueen maa, L = kaivosalueen rikastushiekka.

Näyte	Fys-kem ominaisuus		Itävyyden estyminen, inhibiitio %		Maaperäeläimet, akuutti ja lisääntymiskykyisyys		Testit vesiliuoksista			Liukoisuustestin uute, 1-vaihe		
	pH	Sähkön johtavuus, mS/m	Raiheinä	Lehtisalaatti	Änkyrimato, akuutti, EC50 (%)	Änkyrimato, lisäänt., EC50 (%)	Liero, akuutti % (testipit %)	Liero, lisäänt., EC50 (%)	Valobakteeri, EC50 (%)	Pikkulimaska, Inh %	RET, EC50 (%)	Valobakteeri, EC50 (%)
M1	5,6	5,0	2,0	2,0	nt	23	67 (100)	EC<100	nt	2,6	6,45	nd
M2	5,9	2,5	7,0	15,0	nt	22	nd	nd	nd	0,0	1,45	nd
M3	5,4	6,1	9,0	48	nd	Nd	nd	nd	nd	0,0	18	nd
M4	6	2,2	0,0	70	nt	62	100 (100)	EC<100	nd	11,1	>80	nd
M5	5,8	2,3	0,0	10	nt	55	0,0 (100)	75<EC<100	nd	0,0	>80	nd
M6	5,4	1,5	1,0	0,0	nt	54	0,0 (100)	EC<100	nd	23,8	>80	nd
M7	4,9	3,5	5,0	6,0	nd	nd	nd	nd	nd	20,9	>80	nd
R 1.3	6,9	1,9	9,0	3,0	nd	nd	nd	nd	>50	72,6	18,8	nd
R 2.1	5,8	1,5	14,0	18	nt	23	0,0 (100)	17	3,5	96,8	11,2	nd
R 2.4	6,3	1,5	2,0	29	nt	42	3,0 (100)	EC<50	8,8	100	6,48	nt
R 3.2	5,6	2,0	12,0	26	nd	nd	nd	nd	1,8	96,8	10,7	nd
R 4.4	6,5	1,6	4,0	13	nt	19	0,0 (50)	3,5	2,4	98,4	0,92	nt
R 5.3	5,6	2,4	4,0	56	nd	nd	nd	nd	0,9	99,2	8,13	nd
R 5.5	5,6	2,6	0,0	0,0	nt	36	0,0 (100)	<100	5,9	68	12,13	nt
L 1	5,4	26,5	0,0	11	nt	40	42 (50)	0<EC<15	nd	83,1	69,4	nd
L 2	4,9	14,5	6,0	0,0	nt	29	nd	nd	nd	94,4	24,9	nd
L 3	5,5	1,4	0,0	2,0	nt	25	nd	nd	nd	33,9	>80	nd
L 4	5,8	6,5	0,0	0,0	nd	nd	nd	nd	nd	66,9	>80	nd
L 5	6	0,7	2,0	3,0	nd	nd	nd	nd	nd	49,2	>80	nd

nd, ei määritetty
nt, ei vaikutusta



Kuva 44. Pikkulimaskan (*Lemna minor*) kasvunestymistestin loppuvaihe. Kasveja on kasvatettu viikon ajan astioissa, joissa on 50 g näytettä ja 100 ml ravintoliuosta. Koe on aloitettu niin, että kaikissa astioissa on 10 kpl lehtiä. Näytteet olivat puunkyllästämöalueelta (kuvassa oikealta lukien R5.5, R4.4 ja R2.4), jossa on käytetty CCA-kyllästettä, äärimmäisenä vasemmalla on kontrollinäyte (ei arseenia). Vaikutukset näkyvät kasvun estymisenä ja lehtivihreän häviönä.

viikon altistuksen aikana arseenia enimmillään lähes 400 mg/kg kyllästämömaissa, kun mittaus tehtiin kokonaisista eläimistä. Arseenin pitoisuudet kudoksissa olivat selvästi korkeammat kuin tutkittujen metallien (kupari, kromi, sinkki). Arseenipitoisuus laboratoriossa kasvatetuissa kontrollieläimissä oli noin 1 mg/kg, tutkituissa luonnonmaissa (M-näytteet) eläinissä lieroissa pitoisuudet olivat korkeimmillaan noin 40 mg/kg. Näyttää varsin epätodennäköiseltä, että pelkästään maaperässä luontaisesti esiintyvä arseeni aiheuttaisi merkittävästi haittavaikutuksia maaperäeläimille. Arseeni ei ole varsinaisesti lieroihin biokertyvä, joten niiden kudospitoisuudet heijastavat elinympäristön pitoisuuksia.

Kun kemiallisiin tutkimuksiin pohjautuvien laskentamenetelmien tulokset ja eri ekotoksisuustesteillä saadut tulokset yhdistettiin kokonaisriskiluvuiksi, todettiin sekä kyllästämöalueen että kaivosalueen arseenin (ja muiden haitta-aineiden) korkeiden pitoisuuksien aiheuttavan merkittävän riskin eliöstölle (taulukko 21). Kokonaisriskiluvut vastaavat tässä kunkin tarkastellun arseenialueen eri näytteille lasketujen riskilukujen keskiarvoja.

Kokonaisriskilukujen tulkinta voi vaihdella riippuen riskien hyväksyttävyydestä. Yleisesti ottaen riskejä voidaan kuitenkin pitää suurina, mikäli kokonaisriskiluku (score) ylittää arvon 0,75 ja vähäisinä, mikäli luku on alle 0,5. Taulukossa 21 ilmoitettujen riskilukujen epävar-

Taulukko 21. Tarkastelualueille lasketut, ekologisia riskejä ilmentävät keskimääräiset kokonaisriskiluvut (scores).

Tarkastelualue	Kemialliset tutkimukset	Ekotoksikologiset tutkimukset
Luontainen arseeni	0,54	0,37
Kyllästämöalue	0,95	0,82
Kaivosalue	0,99	0,46

muutta ilmentävät keskihajonnat olivat suuret johtuen eri menetelmien epävarmuudesta ja tarkastelualuekohtaisten keskiarvojen laskennassa käytettyjen näytteiden arviointitulosten vaihtelusta. Etenkin ekotoksisuustesteissä samasta maanäytteestä otetuilla rinnakkaisilla näytteillä todetaan yleisesti vaihtelua tuloksissa, sillä elävillä organismeilla tehtävien testien toistettavuus on aina huonompi kuin esimerkiksi kemiallisten analyysien.

Ekotoksisuustestit antavat käytännössä yleensä luotettavampaa tietoa riskeistä kuin yksinomaan kemiallisiin tutkimuksiin perustuva arviointi, sillä ne ottavat huomioon useita tekijöitä, jotka jäävät etenkin haitta-aineiden kokonaispitoisuuksiin pohjautuvassa laskennallisessa arvioinnissa huomiotta. Haitta-aineiden yhteisvaikutusten lisäksi tällaisia tekijöitä ovat mm. haitta-aineiden biosaatavuus ja eliöiden sopeutuminen. Tarkastelualueilla määritettiin kokonaispitoisuuksien, toisin sanoen vahvaan happoon liukoisten pitoisuuksien ohella ammoniumasetaatti-EDTA -uutolla liukenevat pitoisuudet. Tällaisen uuton on esitetty kuvaavan paremmin eliöille (etenkin kasveille) mahdollisesti saatavilla olevan haitta-aineen määrää. Testeissä etenkin luontaisesti korkeita arseenipitoisuuksia sisältävässä maassa vain pieni osa määritetystä kokonaispitoisuudesta liukeni ammoniumasetaatti-EDTA -uutossa. Tämän perusteella haitta-aineiden saatavuus olisi alhainen. Sen sijaan kyllästä- ja kaivosalueella saatavuus olisi melko korkea.

On huomattava, että ekotoksisuustestien tulokset ilmensivät arseenin ohella myös muiden testattavan näytteen sisältämien haitta-aineiden myrkyllisyyttä. Kemiallisiin tutkimuksiin pohjautuvien viitearvovertailujen ja altistuslaskelmien perusteella etenkin kyllästä- ja kaivosalueen kromi aiheuttaisikin tarkastelluille eliöille merkittävämmän myrkyllisyysvasteen kuin arseeni. Yksityiskohtaisempi tilastomatemattinen tarkastelu osoitti myös ekotoksisuustesteissä todettujen vaikutusten suuruuden korreloivan huonosti arseenin pitoisuuksien kanssa ja kuparin olevan todennäköisempi syy todettuun myrkyllisyyteen.

Yhteenvedona voidaan todeta, että maalla eläviin eliöihin kohdistuvat riskit ovat suurim-

mat kyllästä- ja kaivosalueella. Alueiden pienestä pinta-alasta johtuen riskit jäävät kuitenkin hyvin paikallisiksi ja kohdistunevat siten lähinnä maaperäeliöihin ja kasveihin sekä rajatulla alueella eläviin pieneläimiin. Ylöjärven kaivosalueella riskit ovat vähintäänkin kohtalaiset, mutta arseenin pilaaman alueen suuresta pinta-alasta johtuen merkittävämmät kuin kyllästä- ja kaivosalueisiin. Kaivosalueella riskien todentaminen ja vaikutusalueen todellisen laajuuden selvittäminen edellyttäisi eliöstön tutkimista ja arseenipitoisuuksien selvittämistä ympäristöstä kauempana itse toiminta-alueesta. Ekologinen riskinarviointi osoitti, että myös luontaisesti huomattavan korkeita arseenipitoisuuksia sisältävistä maa-alueista voi aiheutua merkittävä riski eliöstölle. Näillä alueilla on siten todennäköisesti jossain määrin tapahtunut luonnollista valintaa arseenille herkkien lajien korvautuessa epäherkemmällä lajeilla. Tämän todentaminen vaatisi alueilla tehtäviä lajisto- ja yksilömäärien kartoituksia.

7.2.4 Tulokset - riskit vesieliöille

Ylöjärven alueen valuma-alueen vesistöistä mitatuista pitoisuuksista laskettujen keskiarvojen ja mediaanipitoisuuksien vertailu eri tahoilla johdettuihin ekologisiin viitearvoihin osoitti riskien pienenevän merkittävästi edettäessä kaivosalueelta pois päin Näsijärveä kohti (taulukko 22).

Kemialliset sedimenttitutkimukset tukevat taulukon 22 tuloksia eli arseenipitoisuuksien huomattavaa laimenemista etäännyttäessä kaivosalueelta. Sedimentille lasketut riskiluvut vaihtelivat välillä 0,8 ja 410 riippuen näytteenotto paikasta ja -syvyydestä. Pienimmät riskiluvut edustivat Näsijärveä. Tulosten perusteella voidaan todeta arseenista aiheutuvan pahimmillaan erittäin suuri riski kaivosalueen läheimpien vesistöjen eliöille. Näsijärvellä asti riskit jäävät kuitenkin vähäisiksi tai jopa merkityksettömiksi. On kuitenkin huomattava, että mahdollisten muiden haitta-aineiden tai stressitekijöiden (esim. ravinnonpuute, pH tms.) esiintyminen voi lisätä arseenista aiheutuvia ekologisia vaikutuksia Näsijärvelläkin. Näsijärven

Taulukko 22. Ylöjärven kaivosalueen vaikutuspiirissä olevaan vesiekosysteemiin kohdistuvat, arseenista aiheutuvat riskit riskiluvun (HQ) avulla ilmaistuna. Laskentaperusteena pintaveden keskimääräiset pitoisuudet ja mediaanipitoisuus (HQ₁*), jotka on suhteutettu erilaisiin kirjallisuudessa esitettyihin ekologisiin viitearvoihin (3,1 µg/l; 31 µg/l; 48 µg/l; 190 µg/l). Eri syvyyksistä otettujen näytteiden pitoisuudet on yhdistetty.

Näytepaikka	HQ ₁	HQ ₁ *	HQ ₂	HQ ₃	HQ ₄
Rikastushiekka-alueelta Parosjärveen johtava oja	83	81	8,4	5,4	1,4
Parosjärvi	30	32	3,0	1,9	0,5
Parosjärven oja	16	10	1,7	1,1	0,3
Vähä-Vahantajärven oja	19	4,5	1,9	1,2	0,3
Vahantajoki, alavirta	5,2	2,0	0,5	0,3	0,1
Näsijärvi	2,3	2,7	0,2	0,2	0,0

kalastoa on tutkittu jonkin verran normaalien seurantatutkimusten yhteydessä. Kaloissa ei ole todettu merkittäviä arseenipitoisuuksia.

Vähä-Vahantajärvestä otetussa sedimenttinäytteessä suurimmat arseenin ja metallien pitoisuudet löytyivät ylimmästä 8 cm paksuisesta kerroksesta, myös piilevien lajikoostumuksessa todettiin vastaavasti eroja. Tämän ei voitu kuitenkaan osoittaa johtuvan nimenomaan ar-

seenin suuremmista pitoisuuksista, sillä myös muutoksia aiheuttavien ravinteiden määrät olivat suuremmat.

RAMAS-hankkeessa pääpaino oli maaekosysteemiin liittyvillä tutkimuksilla. Yksityiskohtaisempaan, vesieliöihin kohdistuvien riskien arviointiin ei siten ollut riittävästi tietoja saatavilla. Jatkossa onkin tarpeen suunnata tutkimuksia myös vesiympäristöön.

7.3 Riskit ihmisen terveydelle

Arseeni on tunnetusti ihmiselle myrkyllinen, mutta altistumisesta aiheutuvat terveysvaikutukset riippuvat monista tekijöistä. Terveysvaikutusten suhteen arseenin epäorgaaniset muodot ovat keskeisiä, sillä orgaanisia arseeniyhdisteitä pidetään lähes haitattomina. RAMAS-hankkeessa arvioitiin laskennallisesti ihmisten altistuminen epäorgaaniselle arseenille Pirkanmaan alueella ja altistumisesta aiheutuvien mahdollisten terveysvaikutusten suuruus ja todennäköisyys. Laskelmissa otettiin huomioon erikseen pora- ja kuilukaivojen veden käyttö talousvetenä sekä altistuminen asuttaessa entisten kyllästämoalueiden vaikutusalueilla. Lisäksi tarkasteltiin hengitysilman pölystä aiheutuvaa terveysriskiä entisellä kaivosalueella työskenteleville henkilöille.

Laskennallista altistumisarviota täydennettiin pienellä biomonitorointitutkimuksella, jossa määritettiin arseenipitoisuudet ihmisten virtsanäytteistä. Lisäksi tutkittiin arseenialtistumiseen liitettyjen syöpäsairauksien esiintymistiheyttä tutkimusalueella. Tulosten mukaan arseenialtistuksesta aiheutuu huomattava terveysriski tutkimusalueen porakaivojen vettä käyttävien keskuudessa. Riski on suurin tutkimusalueen eteläosassa. Kuilukaivojen vettä käyttävillä arseenialtistuminen osoittautui yksittäistapauksialueen ottamatta merkityksettömäksi. Altistumismittaukset vahvistivat sen, että altistumista juomavedestä tapahtuu. Myös syöpätapausten määrän tilastollinen tarkastelu tuki näitä tuloksia, joskin näitä tuloksia ei voida tulkita suoraviivaisesti johtuen useista epävarmuustekijöistä.



Arseenin myrkyllisyys ihmiselle on tunnettu ja sen tärkeintä yhdistettä arsenikkia eli arseenitrioksidia on osattu valmistaa jo noin 4000 vuotta. Äkilliset arseenimyrkytykset ovat nykyään harvinaisia ja ne liittyvät tavallisesti vahinkoihin ja onnettomuuksiin, joissa altistutaan epäorgaanisille arseeniyhdisteille. Merkittävimpana arseenin vaarana onkin pidettävä pitkäaikaisen altistumisen vaikutuksia terveyteen.

Terveysriskien arvioinnin kannalta on tärkeää tunnistaa arseeniyhdisteet ja tuntea arseenin aineenvaihdunta. Useimmiten ravinnon arseenipitoisuus on kuitenkin määritetty vain kokonaisarseeninä. Vasta viimeisten kolmenkymmenen vuoden aikana arseenin biologisista vaikutuksista ja vaiheista elimistössä on saatu yksityiskohtaisia tietoja, kun arseenin eri yhdisteitä on kemiallisin määritysmenetelmin kyetty erottamaan toisistaan. Myös altistumista on kyetty mittaamaan tarkemmin. Orgaanisista arseeniyhdisteistä on kuitenkin edelleen niukasti toksikologista tietoa. Erityisesti valtameristä peräisin olevassa ihmisravinnossa voi olla runsaasti arseenia, pääasiassa orgaanisina yhdisteinä, kuten arsenobetainina, arsenokoliinina ja dimetyyliarsinaattina. Näitä orgaanisia arseeniyhdisteitä pidetään käytännöllisesti katsoen haitattomina. Jotkin tutkimustulokset viittaavat kuitenkin orgaanistenkin arseeniyhdisteiden olevan haitallisia (WHO 2001) ja esimerkiksi metyloituneiden muotojen olevan jopa haitallisempia kuin vastaavat epäorgaaniset yhdisteet (Duker *et al.* 2005).

Ihmisen elimistöön imeytynyt arseeni leviää läpi elimistön, mutta suurimmat pitoisuudet ovat ihossa, kynsissä ja hiuksissa. Aineenvaihdunnassa arseniitti muuntuu arsenaatiksi, mutta myös päinvastaista muuntumista tapahtuu. Elimistössä epäorgaaninen arseeni metyloituu ja syntyy mono-, di- ja trimetyloituneita arseeniyhdisteitä. Metyloituneet arseeniyhdisteet poistuvat elimistöstä nopeammin kuin epäorgaaniset arseeniyhdisteet. Yksilöiden välillä on suuria eroja arseenin metylaationopeudessa. Orgaanisessa muodossa esimerkiksi merikaloista saatu arseeni muuntuu elimistössä vähemmän ja poistuu nopeammin kuin epäorgaaninen arseeni (Hakala & Hallikainen 2004). Arseeni poistuu elimistöstä pääasiassa virtsan mukana (90 %)

ja vähäisemmässä määrin ulosteissa. Pieniä määriä arseenia voi myös sitoutua kudoksiin. Kerta-annoksena saatu arseeni poistuu elimistöstä aluksi nopeasti, mutta myöhemmin poistuminen hidastuu. Tutkimusten mukaan yli 60 % kerta-annoksena saadusta arseenista poistuu elimistöstä parin päivän kuluessa. Vielä noin 40 päivän kuluttua elimistössä on jäljellä pari prosenttia saannista.

7.3.1 Terveysvaikutusten ilmeneminen

Haitta-aineiden vaikutuksia ihmiseen joudutaan eettisistä syistä käytännössä arvioimaan usein eläinkokeista saatujen myrkyllisyystietojen perusteella. Arseenista on kuitenkin paljon tietoa myös suoraan ihmisillä todetuista terveysvaikutuksista. Siitä huolimatta tieto arseenin terveysvaikutuksista pienillä altistumistasoilla on edelleen varsin epävarmaa.

Arseenin terveysvaikutukset ovat hyvin moninaisia ja osa vaikutuksista voi olla välillisiä. Arseenin ensisijaisia vaikutuskohteita elimistössä ovat ruoansulatuskanava, verenkierto, maksa, munuaiset, hermosto sekä muut herät kudokset ja sydän (esimerkiksi Duker *et al.* 2005). Yleensä iho on ensimmäinen kohde, jossa vaikutukset näkyvät. Ihomuutoksia on todettu juomaveden arseenipitoisuuden ollessa 50 µg/l tai enemmän. Arseenin aiheuttamia ihosairauksia ovat esimerkiksi ihon liikasarveistuminen ja pigmenttihäiriö. Suuremmilla altistumistasoilla on todettu myös ääreisverenkierron häiriöitä kuten raajojen kärkiosien sinerrystä (akrosyanoosi) sekä sormien valkoisuutta (Raynaudin syndrooma). Arseenin on todettu myös lisäävän verenpainetta ja aiheuttavan lihaskramppeja. Hengitysteitse saatu arseeni aiheuttaa ääreishermoston häiriöitä, mutta ihosairauksia hengityksen kautta saatu arseeni aiheuttaa harvoin. Arseenin on osoitettu aiheuttavan suurilla altistumistasoilla myös immuunijärjestelmän heikentymistä, vaikkakin lievä altistuminen stimuloi immuunijärjestelmää. Arseenialtistuminen on liitetty myös lisääntymishäiriöihin, mutta näistä vaikutuksista ei ole selkeää näyttöä (WHO 2001). Yleensä arseenin aiheuttamat terveyshaitat on todettu tutkimuksissa, joissa

altistuminen on ollut suhteellisen suurta (juomavedessä arseenipitoisuus >200 µg/l), kuitenkin myös jo suhteellisen alhaisille juomaveden pitoisuuksille (10–100 µg/l) altistuvissa ihmisissä on todettu lisääntyneitä kuolleisuutta sydän- ja verisuonisairauksiin, diabetekseen ja munuais-sairauksiin (Meliker *et al.* 2005).

Arseeni on kiistatta syöpää aiheuttava aine (IARC luokka 1), mutta kaikki arseeniyhdisteet eivät todennäköisesti ole syöpävaarallisia (IARC 1988, 2004). Euroopan yhteisöjen tiedekomitea (CSTEE 2001) on määritellyt arseenin perimävaurioita aiheuttavaksi (genotoksiseksi), mutta määrittelyä on myös kritisoitu. Runsaasti arseenia sisältävä juomavesi eräillä alueilla maailmassa on aiheuttanut vettä pitkään käyttäneillä lisääntyneen riskin sairastua ihon, keuhkojen, virtsarakon ja munuaisten syöpään. Keuhkosyöpäriski liittyy kuitenkin ensisijaisesti hengityksen kautta tulleeeseen arseenialtistukseen (WHO 2001). Arseenialtistuksesta aiheutuvan syövän muodostumisen mekanisme ei vielä tunneta ja pienille arseenimäärille altistumisen ja syöpäriskin suhde on epäselvä. Euroopan yhteisöjen tiedekomitea on todennut, että arseenin syöpävaikutuksella saattaa olla kynnsarvo, mutta riittävää näyttöä kynnsarvon esiintymisestä ei ole. Siksi jo vähäisenkin altistumisen katsotaan lisäävän syöpäriskiä.

Seleenin on todettu vähentävän arseenin myrkyllisyyttä nisäkkäillä, mutta vaikutusmekanismeja ei tunneta (Gailer *et al.* 2000; Levanter 1977). Arseenin poistuessa elimistöstä poistuu myös seleeniä ja tämä voi aiheuttaa seleenin puutteen (Spallholz *et al.* 2004). Siksi seleeninpuutos voi lisätä arseenin myrkyllisyyttä erityisesti pitkäaikaisessa altistumisessa.

7.3.2 Riskinarvioinnin toteutus

Ympäristössä olevasta luontaisesta sekä ihmisen toiminnan seurauksena levinneestä arseenista aiheutuvia riskejä ihmisille tarkasteltiin terveystarkastusten arvioinnissa. Ympäristössä esiintyvien haitta-aineiden muodostamien terveystarkastusten arviointi perustuu altistumisen määrittämiseen ja tietoon aineen ominaisuuksista kuten myrkyllisyydestä ja kertymisestä elimistöön.

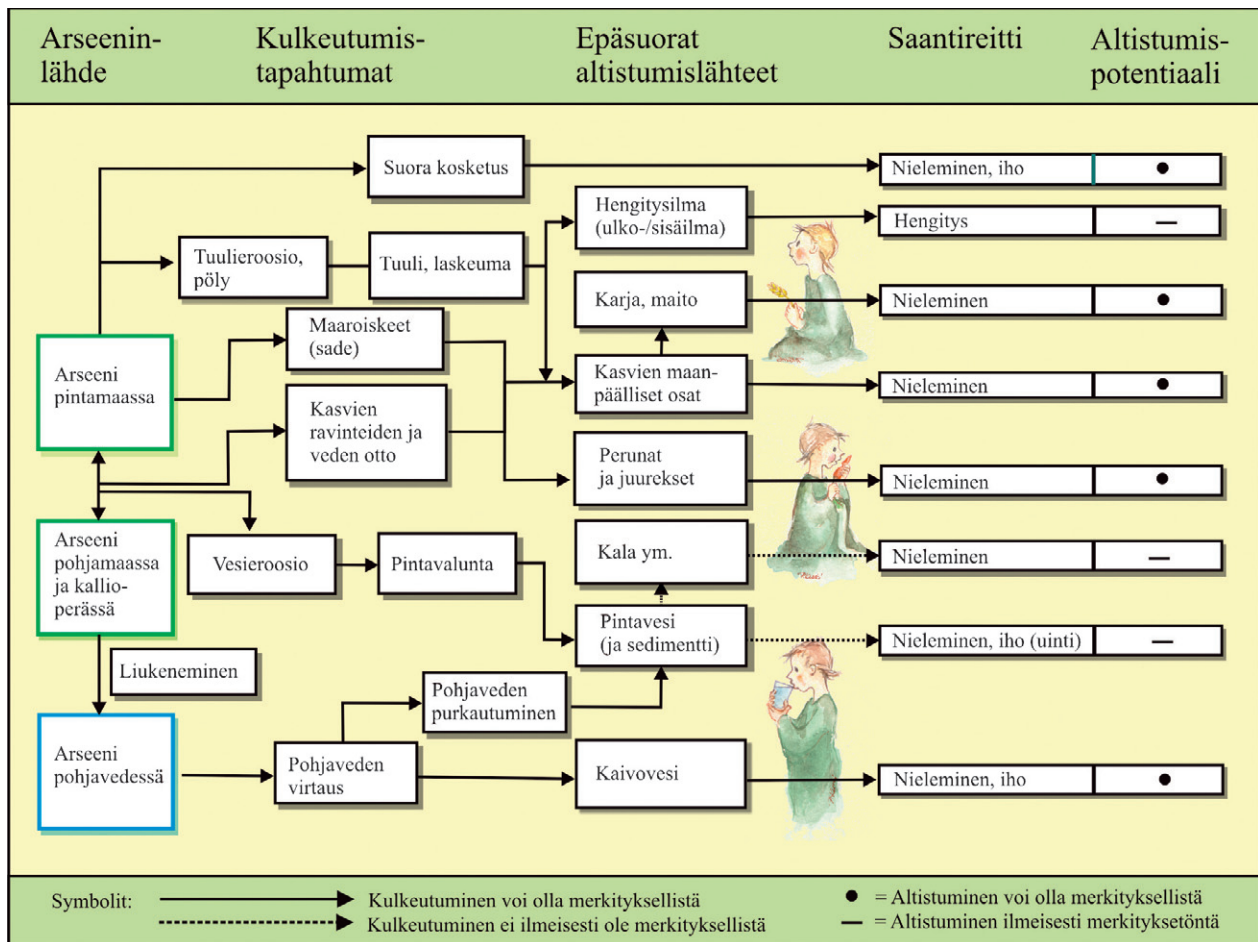
Terveystarkastusten arvioinnissa tarkastellaan altistumista pitkällä aikavälillä ja erityisesti syöpäriskien suhteen otetaan huomioon koko elinaika. Terveystarkastusten arviointi poikkeaa ekologisesta riskinarvioinnista siinä, että tarkastelu perustuu yksilötason haittavaikutuksiin.

RAMAS-hankkeessa terveystarkastuksia arviointiin käyttäen useita rinnakkaisia menetelmiä: altistuksen laskennallista määrittämistä, biomonitoimintia ja syöpärekisteriselvitystä. Laskennalliseen altistuksen määrittämiseen perustuvassa riskinarvioinnissa lähtökohtana olivat tutkimusalueella tehdyt tutkimukset arseenin pitoisuuksista kaivovesissä, syötävissä kasveissa, maaperässä ja ilmassa.

Juomavettä ja ravintoa pidetään yleisesti tärkeimpinä arseenin saantireitteinä. Juomaveden lisäksi erityisesti yksilötasolla myös arseenia sisältävästä maasta tai pölystä voi tulla huomattavaa altistumista. Kirjallisuudesta koottujen taustatietojen ja Pirkanmaan yleisten olosuhteiden perusteella muodostettiin alustava kuvaus altistumisesta ympäristön arseenille (kuva 45). Kuvan 45 kaaviossa esitettyjen paikallisten altistumisreittien lisäksi tausta-altistuminen esimerkiksi ravinnosta (riisi, merikalat) otettiin huomioon.

Altistumisen laskennallinen arviointi tehtiin kahdessa vaiheessa: Ensimmäisessä vaiheessa käytettiin ennen RAMAS-projektin käynnistymistä tehtyjen kaivovesitutkimusten tuloksia ja olemassa olleita arvioita suomalaisten arseenin saannista. Altistumista juomaveden arseenille tarkasteltiin tilastollisesti käyttäen kaupallista Excel-pohjaista tilastolaskentaohjelmaa (Crystal Ball[®], Decisioneering, Inc., Denver, CO, U.S.A.). Nautitun veden määrästä suurimman yksittäisen komponentin muodostaa juomavesi, mutta yhteensä ruokien, esimerkiksi puurojen sekä juomien (kahvi, tee, mehut) mukana nautittu vesimäärä on suurempi (Männistö *et al.* 2003). Osatekijöiden keskimääräisten arvojen ja hajontalukujen perusteella muodostettiin nautitun veden kokonaismäärän jakauma, jota käytettiin altistumisen laskennassa. Laskelman mukaan talousvettä nautitaan 0,33–4,0 l/d käytön ollessa keskimäärin 1,5 l/d (mediaani 1,4 l/d).

Veden lisäksi ihmiset saavat arseenia elimistöön muistakin lähteistä Kansanterveyslaitos



Kuva 45. Yleistetty kuvaus Pirkanmaan maaseudulla asuvien ihmisten altistumisesta luonnon arseenille. Kuva Pirkko Kurki.

on arvioinut suomalaisten ravinnosta tulevan arseenin keskimääräiseksi saanniksi 10–20 µg/d (KTL 2006), mikä vastaa 70 kg painoisella henkilöllä saantia 0,14–0,29 µg/kg/d. Koska veden ja ravinnon lisäksi voi olla muitakin arseenin saantilähteitä, riskinarvion ensimmäisessä vaiheessa tausta-altistumiseksi arvioitiin yhteensä 0,29 µg/kg/d.

Toisessa vaiheessa riskinarviointia tarkennettiin ottamalla mukaan RAMAS-hankkeen yhteydessä koottu aineisto ja tausta-altistumista tarkennettiin ravintoainekohtaisella laskelmalla.

Terveysriskien arviointia varten tarkasteltiin seuraavia kohderyhmiä:

- Pirkanmaan maaseudulla asuvat henkilöt
- entisten kyllästämoalueiden tuntumassa asuvat henkilöt
- vanhalla kaivosalueella työskentelevät henkilöt

Altistumisen laskennassa otettiin huomioon:

- juomavesi ja ruokiin sitoutuva vesi
- keskeiset elintarvikkeet
- maan nieleminen
- ihokosketus pintamaahan sekä
- hengitysilma (vain entisellä kaivosalueella työskentelevät).

Saantilaskelmissa käytetyt laskentaperiaatteet on esitetty alla olevassa tekstilaatikossa. Laskelmissa otettiin huomioon vain altistuminen epäorgaaniselle arseenille. RAMAS-hankkeen tuloksia täydennettiin kirjallisuudesta kootuilla tiedoilla epäorgaanisen arseenin osuuksista eri ruoka-aineissa (taulukko 23).

Altistuminen ruoansulatuksen tai hengityksen kautta ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$)	=	$\frac{C \times CR \times ABS \times EF}{BW}$
Saanti ihokosketuksesta ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$)	=	$\frac{C \times A \times SA \times ABS \times EF}{BW}$
Missä:		
Arseenin pitoisuus	C	$\mu\text{g}/\text{g}$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Nielty määrä; hengitetty määrä	CR	0,05 g/d; 20 m ³ /d
Absorptio-osuus	ABS	väliainekohtainen
Altistumistiheys	EF	d/365 d
Henkilön paino	BW	70 kg
Ihoon tarttuvan maan määrä	A	$5 \times 10^{-4} \text{ mg}/\text{cm}^2$
Altistuva ihon ala	SA	1700 cm ²

Taulukko 23. Arseenin saantilaskelmissa käytetyt epäorgaanisen arseenin osuudet kokonaisarseenipitoisuuksista ja vastaavat absorptio-osuudet.

Altistava väliaine	Epäorgaanisen arseenin osuus	Peruste	Absorptio-osuus	Peruste
Viljatuotteet	65%	Williams <i>et al.</i> 2005; Schoof <i>et al.</i> 1999	100%	Pomroy <i>et al.</i> 1980; Freeman <i>et al.</i> 1995
Peruna ja juurukset	100%	Burló <i>et al.</i> 1999, Muñoz <i>et al.</i> 2002; Helgesen & Larsen 1998	100%	Pomroy <i>et al.</i> 1980; Freeman <i>et al.</i> 1995
Kala, äyriäiset ja kalatuotteet	5%	FSA 2005; Schoof <i>et al.</i> 1999	100%	Pomroy <i>et al.</i> 1980; Freeman <i>et al.</i> 1995
Sienet	50%	kirjallisuus esim. Byrne <i>et al.</i> 1995:	100%	Pomroy <i>et al.</i> 1980; Freeman <i>et al.</i> 1995
Eläintuotteet (liha, maito)	50%	vähän tietoja, kts esim. Schoof <i>et al.</i> 1999	100%	Pomroy <i>et al.</i> 1980; Freeman <i>et al.</i> 1995
Nielty maa	100%	Backman <i>et al.</i> 2006; Parviainen <i>et al.</i> 2006	25%	kirjallisuus, esim. Roberts <i>et al.</i> 2002
Ihoon tarttunut maa	100%	Backman <i>et al.</i> 2006; Parviainen <i>et al.</i> 2006	1%	liukoisuus + esim. Wester <i>et al.</i> 1993
Maapöly ilmassa	100%	Backman <i>et al.</i> 2006; Parviainen <i>et al.</i> 2006	50%	kirjallisuus, esim. WHO, 2001
Juomavesi	100%	Backman <i>et al.</i> 2006	100%	kirjallisuus, esim. WHO, 2001

Terveysriskien määrittämiseksi laskettu saantiarvoja verrattiin Maailman terveysjärjestön (WHO), Alankomaiden kansallisen terveys- ja ympäristötutkimuslaitoksen (RIVM-Instituutti) sekä Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviranomaisen (U.S.EPA) arseenille esittämiin siedettävän saannin viitearvoihin. Riskin suuruutta kuvaavat riskiluvut (vaaraosamäärät, HQ) laskettiin laskennallisen saannin ja viitearvon suhteena. Vaaraosamäärän ollessa alle 1 riskiä voidaan pitää merkityksettömän pienenä.

Syöpäsairauksien riskiä tarkasteltiin lisäksi U.S.EPA:n lineaarisesta mallia käyttäen. Lineaarisen mallin mukaan yksilön koko elinajan todennäköisyys sairastua altistumisen takia syöpään kasvaa suoraan verrannollisesti elinajan altistumisen kanssa. Arseeniannoksen ja syöpäriskin välistä riippuvuussuhdetta kuvataan yksikkösyöpäriskillä, mikä kuvaa tietystä altistumisannoksesta aiheutuvaa syöpään sairastumisen todennäköisyyttä koko elinajan. Entisellä kaivosalueella (Ylöjärvi) työskente-

levien henkilöiden syöpäriskiä arvioitiin hengitysilman pitoisuudelle esitettyä yksikkösyöpäriskiä käyttäen.

Altistumista kuvaavien mallilaskelmien tueksi altistumista tarkasteltiin biomonitorointitutkimuksella. Biomonitoroinnissa määritetään haitta-aineen pitoisuus esimerkiksi verestä, hiuksista, virtsasta tai kynsistä. Menetelmän valinta riippuu tutkittavasta haitta-aineesta sekä siitä, mitä halutaan mitata (esimerkiksi pitkäaikaista vai lyhytaikaista altistumista). RAMAS-hankkeessa menetelmäksi valittiin lähivuorokausien aikana tapahtunutta altistumista mittaava arseenipitoisuuksien määrittäminen virtsasta. Tätä menetelmää käytetään Suomessa työperäisen arseenialtistuksen arvioinnissa, joten tulosten vertailua varten oli saatavilla kotimaisia analyysituloksia.

Biomonitorointiin valittiin ensisijaisesti niiden maatilojen asukkaita (24), joiden alueelta otettiin RAMAS-hankkeen puitteissa muitakin näytteitä. Lisäksi mukaan saatiin kotitalouksia, joiden kaivovedestä oli analysoitu yli 10 µg/l arseenipitoisuuksia (16 asukasta). Biomonitorointiin osallistuneet taloudet (15) edustivat seitsemää eri kuntaa ja kolmen kallioperältään erilaisen vyöhykkeen kahta eteläisintä vyöhykettä, joissa arseenianomaliatkin on todettu (ks. kuva 4). Puolet osallistuneista asukkaista (20) ilmoitti käyttäneensä pääasiallisena juomaveden lähteenä oman kaivonsa vettä. Vertailuryhmä muodostui niistä henkilöistä, joilla oli jokin muu juomaveden lähde (vesijohtoverkosto, rengaskaivo, pullovesi).

Altistuksen oletettiin tapahtuvan pääosin juomavedestä, jossa arseeni on epäorgaanisessa muodossa. Pääasiallinen juomaveden lähde sekä muun muassa arvio päivittäisestä vedenkulutuksesta saatiin analyysien tueksi valmistelluista kyselyistä, jotka koskivat olemassa olevia kaivoja ja niiden käyttöä sekä mahdollisia muita arseenin saantiin liittyviä altistustilanteita ja -reittejä (muun muassa ravintoaineet, harrastukset, työ). Kirjallisuuden perusteella etenkin riisi, merilevä ja erilaiset valtamerien eliöt voivat sisältää suhteellisen paljon arseenia.

Altistuslaskelmia ja biomonitorointitutkimusta täydennettiin vielä Kansanterveyslaitokselta

(KTL) RAMAS-hankkeelle tilatulla pienepidemiologisella tutkimuksella. Tässä tutkimusosassa tarkasteltiin Pirkanmaalla vuosina 1980 ja 1990 asuneiden henkilöiden sairastuvuutta arseenialtistukseen liitettyihin syöpätauteihin eli ihosyöpään, munuaissyöpään, maksasyöpään, virtsarakon syöpään, eturauhassyöpään ja keuhkosyöpään. Työkaluna käytettiin KTL:n käytössä olevaa paikkatietoja ja terveydentilätietoja (syöpärekisteri, kuolleisuustilastot) sekä tilastollisia menetelmiä yhdistelevää RIF¹-ohjelmistoa. Analyyseissä KTL:n käytössä olevat koordinaattien perusteella paikannetut väestö- ja syöpätiedot yhdistettiin GTK:n tuottamiin kaivovesien arseenipitoisuuksia koskeviin paikkatietoihin. Tavoitteena oli selvittää, onko korkean arseenipitoisuuden alueilla vuosina 1980 ja 1990 asuneilla todettu vuosina 1981–2000 enemmän syöpätapauksia verrattuna alueisiin, joilla kaivoveden arseenipitoisuudet ovat alhaiset. Aluksi tehtiin kuntatason laskelmia, joissa verrattiin Pirkanmaan sisällä korkean ja matalan pitoisuustason kuntien syöpien yleisyyttä ottaen huomioon erot ikäjakaumissa. Tarkemmat laskelmat tehtiin koko Pirkanmaan alueelle taajamien ja vesijohtoverkoston ulkopuolisille alueille vertaamalla eri arseenipitoisuusluokkiin jaettujen tilastoruutujen (250 m x 250 m) sisällä syöpien määriä alueisiin, joilla kohonnutta arseenipitoisuutta ei ole havaittu.

Toteutettu pienepidemiologinen tutkimus eroaa kahdesta muusta terveystieteen arvioinnissa käytetystä menetelmästä siinä, että sen avulla saadaan tietoa vain ennen nykyhetkeä tapahtuneen altistumisen todellisista vaikutuksista. Pirkanmaalla todettujen kaivovesien arseenipitoisuuksien osalta syövän muodostuminen edellyttää käytännössä pitkällistä, jatkuvaa altistumista juomaveden välityksellä. Tämän vuoksi syövän esiintymisen viiveen arvioitiin olevan vähintään 10 vuotta. Syöpätapauksia seurattiin siten väestössä, joka oli paikannettu tilastoruutuihin seuranta-ajan alkuketken osoitteen mukaan (v. 1980 tai 1990 kohortti) Ensimmäisessä kohortissa tarkasteltiin väestössä havaittuja syöpiä vuosina 1981–1990 ja 1991–2000 sekä koko seurantajaksolla. Pirkan-

¹ Rapid Inquiry Facility

Taulukko 24. Muista lähteistä kuin talousvedestä peräisin olevan arseenin saanti (Dw=kuiva-aine).

Saantireitti	As pitoisuus mg/kg Dw	Maan määrä g/d	Absorptio-osuus	Altistumistiheys d/a	Keskimääräinen As saanti µg/d
Maan nieleminen	6,0	0,05	0,25	255	0,06
Maasta ihon kautta	6,0	0,85	0,01	255	0,04
Ravinto					11
Yhteensä ilman vettä					11

maan alueella vesijohtoverkosto on laajentunut merkittävästi viime vuosien aikana, joten altistuminen juomaveden arseenille on aiempaa huomattavasti vähäisempää. Tuloksia voidaan siten hyödyntää vain arvioitaessa altistuksen ja vaikutuksen välistä suhdetta, eikä sillä saada tietoa altistumisesta nyt tai tulevaisuudessa.

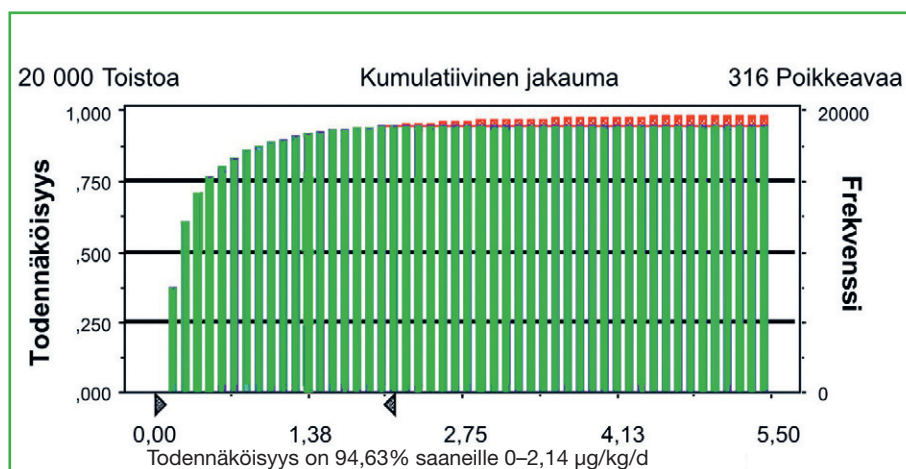
7.3.3 Altistuslaskelmien tulokset: luontainen arseeni

Riskinarvion ensimmäisessä vaiheessa porakaivovesiä käyttävien henkilöiden keskimääräiseksi luontaisen arseenin saanniksi saatiin 0,56 µg/kg/d (vaihtelualue 0,00–57 µg/kg/d). Kuilu- eli rengaskaivovesien käyttäjillä altistumisen arvioitiin olevan huomattavasti vähäisempää eli keskimääräisen saannin olevan noin 0,03 µg/kg/d.

Riskinarvion toisessa vaiheessa laskelmiin otettiin mukaan RAMAS-hankkeen yhteydessä

kerätty uusi aineisto ja tausta-altistumista tarkennettiin. Tausta-altistumiseen laskettiin ravinnosta saatavan arseenin lisäksi pintamaasta suoran kosketuksen kautta tapahtuva altistuminen. Pintamaan arseenipitoisuus oli tutkituilla maatiloilla pieni ja kokonaisuutena muusta kuin vedestä saatavan arseenin määrä osoittautui suhteellisen vähäiseksi (taulukko 24).

Nautitun talousveden määrän sekä porakaivovesien arseenipitoisuuden perusteella laskettiin arseenin saannin jakauma, johon lisättiin muista lähteistä peräisin olevan arseeniin saanti (kuva 46). Laskelman mukaan epäorgaanisen arseenin saanti vaihtelee välillä 0,16–55 µg/kg/d keskiarvon ollessa 0,68 µg/kg/d (mediaani 0,27). Saanti jää 95 %:n todennäköisyydellä alle arvon 2,1 µg/kg/d, mikä on suurempi kuin eri tahojen esittämä sallittu päivittäissaanti. Kuilukaivojen käyttäjillä arseenin saanniksi laskettiin 0,16–1,6 µg/kg/d keskiarvon ollessa 0,17 µg/kg/d.



Kuva 46. Porakaivovesiä käyttävien henkilöiden arseenin kokonaissaannille laskettu kumulaatiivinen todennäköisyysjakauma (kertymäfunktio).

Taulukko 25. Arvioitu altistuminen ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$) luontaiselle arseenille Pirkanmaan geologisilla vyöhykkeillä. (CFGC= Keski-Suomen granitoidivyöhyke, TB= Tampereen liuskevyöhyke ja PB= Pirkanmaan migmatiittivyöhyke).

Geologinen vyöhyke	Porakaivojen käyttäjät		Kuilukaivojen käyttäjät	
	Vaihtelualue	Keskiarvo	Vaihtelualue	Keskiarvo
CFGC	0,16-0,53	0,21	0,16-0,89	0,18
TB	0,16-55	1,0	0,16-0,25	0,17
PB	0,24-47	0,48	0,16-1,6	0,17
Koko Pirkanmaa	0,16-55	0,68	0,16-1,6	0,17

Kaivovesien arseenipitoisuus vaihteli paljon eri geologisten vyöhykkeiden kesken ja vastaavasti myös lasketut arseenin saantiarvot vaihtelivat voimakkaasti (taulukko 25). Kuilukaivoissa on kohonneita arseenipitoisuuksia vain satunnaisesti ja kuilukaivojen käyttäjien altistuminen jäi selvästi porakaivojen käyttäjien altistumista vähäisemmäksi. Kuilukaivoista oli kuitenkin Tampereen liuskevyöhykkeeltä vain vähän pitoisuustietoja ja suurimmat arseenipitoisuudet ovat saattaneet jäädä tutkimusten ulkopuolelle.

7.3.4 Altistuslaskelmien tulokset: arseenilla pilaantunut ympäristö

Vanhat kyllästämöalueet ovat pienialaisia, eikä niillä tuoteta merkittäviä määriä ihmisravintoa tai karjan rehua. Vanhoilla kyllästämöalueilla laskennallinen arseenin saanti tuli pääosin suorasta kosketuksesta voimakkaasti pilaantuneeseen pintamaahan (taulukko 26). Lisäksi ar-

seenin pitoisuus pohjavedessä oli paikoin korkeahko, mikä lisää altistumista paikallisesti, jos vettä käytetään talousvetenä. Ihmistoiminnan seurauksena pilaantuneiden alueiden maaperän ja pohjaveden pitoisuussuhteet eivät ole välttämättä vielä tasapainossa ja arseenin pitoisuus pohjavedessä voi muuttua ajan myötä.

Leikki-ikäiset lapset altistuvat pintamaan arseenille yleensä aikuisia enemmän leikkiessään pilaantuneella maa-alueella. Lisäksi lapset vievät herkästi sormia suuhun ja tulevat nielleeksi pilaantunutta maata. Jotkut lapset jopa syövät tahallisesti maata (ns. pica-ilmiö). Monesti riskinarvioissa oletetaan lasten nielevän maata 100 mg päivässä. Olettaen lapsen painoksi 15 kg maan nielemisestä tulevaksi saanniksi voidaan silloin laskea 0,1–1,7 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$, kun pitoisuus pintamaassa on 82–1474 mg/kg. Laskelma osoittaa, että pintamaan arseenipitoisuuden ollessa suuri suora kosketus maahan tuo merkittävän lisän lasten altistumiseen arseenille.

Vilppulan entisen CCA-kyllästämön alueella aikuisten pohjavedestä mahdollisesti saaman

Taulukko 26. Vanhojen kyllästämöalueiden pintamaasta tulevan arseenialtistumisen laskenta.

	Ruovesi 1	Ruovesi 2	Vilppula	Virrat
Keskimääräinen arseenipitoisuus maassa mg/kg	1152	1474	82	220
Niellyn maan määrä g/d	0,05	0,05	0,05	0,05
Absorptio-osuus	0,25	0,25	0,25	0,25
Ihoon tarttuneen maan määrä g/d	0,85	0,85	0,85	0,85
Iholta imeytynyt osuus	0,01	0,01	0,01	0,01
Altistumistiheys d/a	225	225	225	225
Keskimääräinen As saanti $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$	0,21	0,27	0,02	0,04

arsenin määräksi laskettiin 0,24–1,22 µg/kg/d. Arseenin pitoisuus maassa oli pieni, eikä suoraan kosketuksen kautta tullut mainittavaa lisää altistumisarvioon.

RAMAS-hankkeen yhteydessä tutkittiin arseenin liukoisuutta ja mahdollista kulkeutumista pohjaveteen Ruoveden Kautun kyllästmöalueella. Kyllästmöalueen tuntumassa on vedenottamo, josta pumpataan nykyisin vettä 225 m³/d. Liukoisuustestien (Parviainen *et al.* 2006) perusteella arseenin jakaantumiskertoimiksi ($K_d = \text{pitoisuus kiintoaineessa/pitoisuus vedessä}$) maa-aineksen ja huokosveden kesken laskettiin 250–880 l/kg. K_d -arvot olivat pienempiä neste/kiintoaine suhteella 2 kuin suhteella 10 osoittaen suhteellisen liukoisuuden vähenevän vähitellen. K_d -arvon ollessa suurempi kuin 30 l/kg ainetta pidetään yleensä maassa heikosti kulkeutuvana. Keskimääräisellä jakaantumiskertoimella 320 l/kg, 300 mm/a nettosadannalla, pilaantuneen alueen pinta-alalla 1000 m² ja todetulla arseenin maksimipitoisuudella mahdolliseksi arseenipitoisuuden lisäykseksi vedenottamon vedessä laskettiin

13 µg/l. Keskimääräinen arseenipitoisuus on maassa kuitenkin selvästi pienempi kuin laskelma-alueella käytetty maksimipitoisuus (1150 mg/kg) ja käytännössä kaikki arseeni ei voi kulkeutua vedenottamolle. Kyllästmöalueella voi ajan kuluessa olla havaittava vaikutus vedenottamon veden arseenipitoisuuteen, mutta talousveden maksimipitoisuusrajan 10 µg/l ylittyminen on hyvin epätodennäköistä.

Vanhalla kaivosalueella tutkittiin maaperässä olevan arseenin leviämistä pölyn mukana ilmaan alueella tehtävien räjäytysten yhteydessä. Pitoisuusmittausten perusteella laskettiin alueella työskenteleviin henkilöihin kohdistuvaa riskiä WHO:n ja U.S. EPA:n hengitysilman arseenipitoisuudelle esittämiä yksikkösyöpäriskiarvoja käyttäen (taulukko 27). Laskennallinen syöpäriski osoittautui pieneksi. Alueella työskentelevien arseenin saanniksi hengityksen kautta laskettiin noin 0,04 µg/kg/d, mikä on hyvin vähän esimerkiksi ruoan kautta tulevaan tausta-altistumiseen verrattuna. Alueella toimiva tutkimuskeskus käyttää julkisen vesilaitoksen vettä, jossa ei juurikaan ole arseenia.

Taulukko 27. Vanhalla kaivosalueella toimivassa tutkimuskeskuksessa työskenteleviin henkilöihin kohdistuvan syöpäriskin laskenta WHO:n ja U.S. EPA:n esittämiä yksikkösyöpäriskiarvoja käyttäen.

Parametri	Laskentaperuste	
	WHO 2000	USEPA 1988
As pitoisuus hengi-tysilmassa ng/m ³	26,9	26,9
Altistumistiheys d/a	182	182
Altistumisen kesto h/d	8	8
Absorptio-osuus	0,5	0,5
Yksikkösyöpäriski 1/(ng/m ³)	1,5×10 ⁻⁶	4,3×10 ⁻⁶
Riski	3,4×10 ⁻⁶	9,6×10 ⁻⁶

7.3.5 Yhteenvedo riskeistä

Laskennallisia arseenin saantimääriä verrattiin WHO:n, hollantilaisen RIVM-Instituutin sekä Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviranomaisen (U.S.EPA) arseenille esittämiin siedettävän saannin viitearvoihin (taulukko 28). Porakaivo-veden käyttäjät altistuvat enimmillään niin suurille arseenimäärille, että terveydelliset haitat ovat todennäköisiä. Eniten altistuvien ryhmä on

kuitenkin suhteellisen pieni. WHO:n sallittujen saantiarvojen perusteella arvioiden kuilukaivo-vesien käyttäjille ei pitäisi aiheutua terveysvaikutuksia. Eri tahojen esittämät viitearvot poikkeavat kuitenkin toisistaan jopa 7-kertaisesti ja RIVM-Instituutin sekä U.S.EPA:n viitearvojen mukaan laskien haitat ovat mahdollisia.

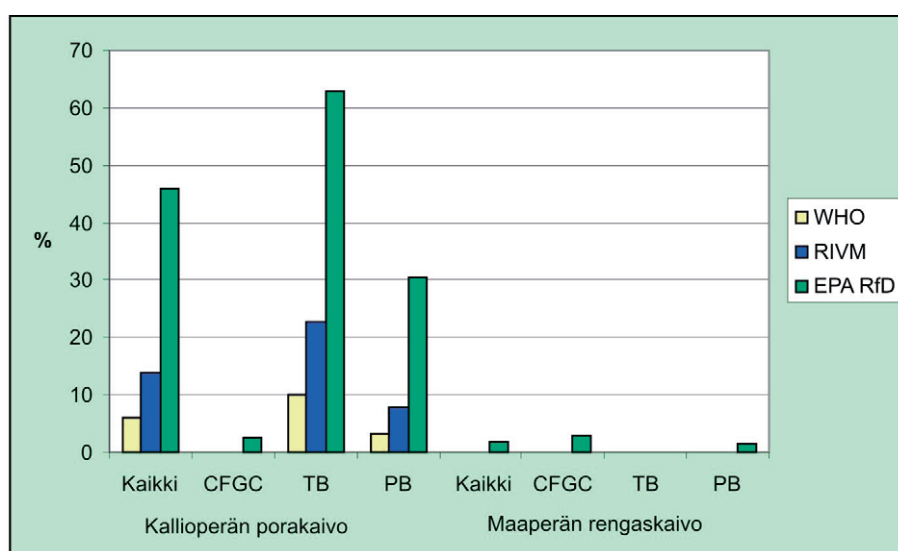
Taulukko 28. Laskettuja arseenin saantiarvoja verrattuna siedettävän/hyväksyttävän saannin viitearvoihin ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$). ^s tilastollinen riskiluku, ^p riskiluvun pistearvo, HQ= vaaraosamäärä, PTWI = Provisional Tolerable Weekly Intake, TDI = Tolerable Daily Intake, RfD = Reference Dose.

Altistumistilanne	Laskettu annos $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$	WHO (1993)		RIVM (Baars <i>et al.</i> 2001)		EPA (2006)	
		PTWI/ 7	HQ	TDI	HQ	RfD	HQ
Porakaivoveden käyttäjät+ tausta, maksimi	55 ^s	2,1	26	1	55	0,3	180
Porakaivoveden käyttäjät+ tausta, 95 % fraktiili	2,3 ^s	2,1	1,1	1	2,3	0,3	7,6
Kuilukaivoveden käyttäjät+ tausta, maksimi	1,6 ^s	2,1	0,8	1	1,6	0,3	5,3
Kuilukaivoveden käyttäjät+ tausta, 95 % fraktiili	0,2 ^s	2,1	0,1	1	0,2	0,3	0,7
Kyllästämöalueen pohjaveden käyttäjät + tausta	0,5-1,5 ^p	2,1	0,3 -0,7	1	0,5 -1,5	0,3	1,8-5,0

WHO:n siedettävän saannin arvoon (PTWI) verrattuna alle 6 % Pirkanmaan kallioporakaivojen vesien käyttäjistä voi altistua arseenille haitallisessa määrin (kuva 47). RIVM-Instituutin siedettävän annoksen (TDI) mukaan noin 14 % porakaivovesien käyttäjistä ja muutamat kuilukaivovesien käyttäjistä voivat altistua liikaa arseenille. U.S. EPA:n hyväksyttävän saannin viitearvo (RfD) on pienin ja se ylittyy lähes 50%:lla kaikista porakaivovesien käyttäjistä ja vajaalla 2 %:lla kuilukaivovesien käyttäjistä.

Riskinarviolaskelmien mukaan Keski-Suomen granitoidivyöhykkeellä (ks. kuva 4) ei pitäisi aiheutua merkityksellistä elinympäristön

arsenista aiheutuvaa terveystriskiä. Yksittäisten kuilukaivoveden käyttäjien altistuminen voi kuitenkin olla haitallisella tasolla. Tampereen liuskevyöhykkeellä luonnon arseenista aiheutuvat terveystriskit ovat ilmeisiä ja terveysthaittojen esiintyminen on todennäköistä ilman riskejä vähentäviä toimenpiteitä. Eri viitearvoihin verrattuna 10–60 % porakaivovesien käyttäjistä voi altistua arseenille haitallisessa määrin. Kuilukaivovesien käyttäjillä arseenista ei aiheudu merkityksellistä terveystriskiä. Pirkanmaan migmatiivivyöhykkeellä arseenista aiheutuvat terveystriskit ovat pienempiä kuin Tampereen liuskevyöhykkeellä. Kuitenkin 3–30 % pora-



Kuva 47. WHO:n, RIVM-Instituutin ja U.S.EPA:n arseenin siedettävälle/hyväksyttävälle arseenin saannille esittämien viitearvojen ylittymisen todennäköisyyksiä (%). (CFGC= Keski-Suomen granitoidivyöhyke, TB= Tampereen liuskevyöhyke ja PB= Pirkanmaan migmatiivivyöhyke).

Taulukko 29. Arseenin saantimäärien ja U.S.EPA:n (1988) yksikkösyöpäriskin mukaan laskettuja syöpäriskiarvioita (*tilastollinen riskiluku, ^priskiluvun pistearvo).

Altistumistilanne	Laskettu annos $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$	Yksikkö syöpäriski $(\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d})^{-1}$	Riski
Porakaivoveden käyttäjät+ tausta, maksimi	55 ^s	$1,5 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-2}$
Porakaivoveden käyttäjät+ tausta, 95 % fraktiili	2,3 ^s	$1,5 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$
Kuilukaivoveden käyttäjät+ tausta, maksimi	1,6 ^s	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$
Kuilukaivoveden käyttäjät+ tausta, 95 % fraktiili	0,2 ^s	$1,5 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-4}$
Kyllästämöalueen pohjaveden käyttäjät+ tausta	0,5–1,5 ^p	$1,5 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-4}$ $2,3 \times 10^{-3}$

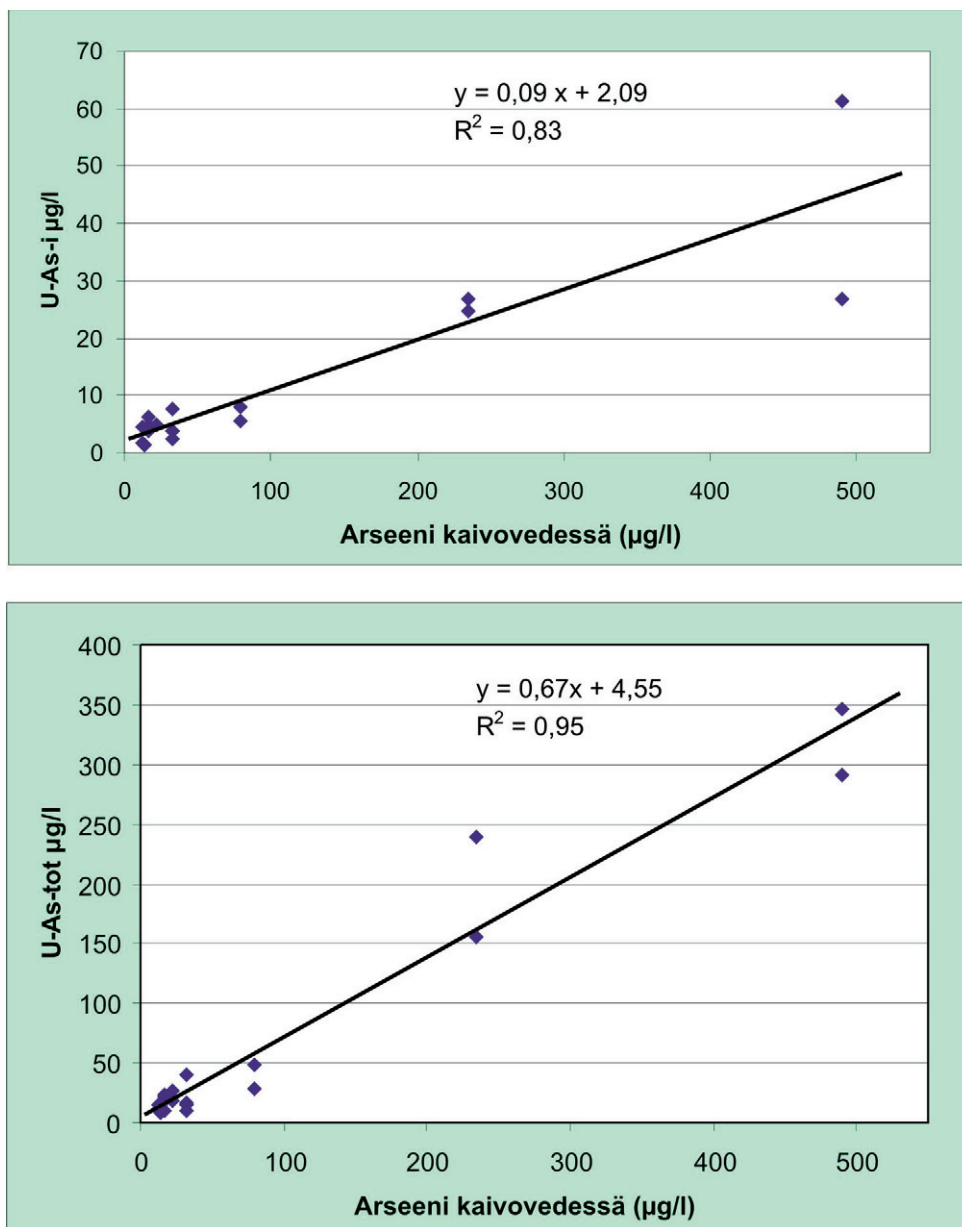
kaivovesien käyttäjistä voi altistua arseenille haitallisessa määrin. Kuilukaivovesien käyttäjillä arseenista aiheutuva terveystarve on pieni.

U.S. EPA:n menetelmällä laskettuja ruoansulatuksen kautta saadun arseenin aiheuttamia syöpäriskiarvioita on esitetty taulukossa 29. Euroopan Unioni ei ole asettanut ‘merkityksellisen syöpäriskin’ tai ‘hyväksyttävän syöpäriskin’ arvoja. Näiden rajat vaihtelevat yleensä välillä 10^{-4} ja 10^{-6} eli 1/10000–1/1000000 sairastuisi tarkasteltavan altistumisen seurauksena syöpään jossain elinaikansa vaiheessa (Provoost *et al.* 2006). Ylempi raja soveltuu lähinnä yksittäisille altisteille ja pienempää riskitasoa käytetään usein, kun altistuminen samanaikaisesti useille syöpävaarallisille aineille on mahdollista. RIVM-Instituutin TDI-arvojen laskennassa sallittuna lisäsyöpäriskin rajana on pidetty 10^{-4} (Baars *et al.* 2001). WHO:n juomaveden arseenipitoisuuden raja-arvo ($10 \mu\text{g}/\text{l}$, WHO 1993) on määritetty osin käytännöllisistä lähtökohdista muun muassa analyysitekniset mahdollisuudet huomioon ottaen ja vastaa riskitasoa 6×10^{-4} , joka on suhteellisen suuri. Edellä kuvattuihin määritelmiin nähden arvioituja syöpäriskitasoja ei voida pitää hyväksyttävänä missään tarkastelussa altistumistilanteessa.

Biomonitoroinnin tulokset olivat yhdenmukaisia laskennallisen altistusarvioinnin tulosten kanssa. Virtsan arseenipitoisuudet olivat suurimpia henkilöillä, joiden käyttöveden arseenipitoisuus oli korkeahko. Arseenipitoista kaivo-

vettä käyttävillä henkilöillä sekä virtsasta mitatun epäorgaanisen arseenin että kokonaisarseenin pitoisuudet kasvoivat lähes lineaarisesti kaivoveden arseenipitoisuuden kasvaessa (kuva 48) Henkilötasolla esiintyi kuitenkin myös selittämätöntä vaihtelua, mikä saattoi aiheutua erilaisesta ravinnonkäytöstä taikka altistumisesta työssä tai harrastuksissa. Näiden epävarmuuksien selvittämiseksi biomonitorointitutkimus tulisi toistaa mielellään laajemmalla aineistolla (useampia henkilöitä). Tässä yhteydessä voi olla tarpeen tehdä myös yksityiskohtaisempia selvityksiä muista arseenilähteistä mm. tekemällä tarkkaa ravinnonkäytön seuranta ja analysoimalla arseenipitoisuuksia esimerkiksi ravintoaineissa ja pihamaiden maaperässä.

Myös alustavat tulokset syöpäriskitietojen ja kaivovesien arseenipitoisuuksien vertailusta viittasivat useiden arseenialtistumiseen liitettyjen syöpätyyppitapausten lisääntymiseen sellaisilla Pirkanmaan alueilla, joilla on mitattu korkeita kaivoveden arseenipitoisuuksia. Kuntatason laskelmissa havaittiin korkeita arseenipitoisuuksia sisältävien alueiden väestössä kohonneita syöpävaarasuhteita kaikissa tarkastelluissa syöpätyypeissä. Tarkemmissa pienalueatason (250 m x 250 m) analyyseissä naisten ihosyövän (ei melanooma) sekä miesten munuaisten ja eturauhasen syövän riski näytti kohonneen. Tuloksia tulee tulkita varovaisesti, sillä niihin sisältyy monia epävarmuustekijöitä.



Kuva 48. Biomonitorointitutkimukseen osallistuneiden, arseenipitoista kaivovettä käyttäneiden henkilöiden virtsan arseenipitoisuuden vaihtelu suhteessa kaivoveden sisältämään arseenipitoisuuteen. U-As-i on virtsan epäorgaanisen arseenin pitoisuus ja U-As-tot on kokonaisaineen pitoisuus.

7.3.6 Tulosten epävarmuudet

Terveysriskien arviointiin sisältyi useita epävarmuustekijöitä, jotka tulee ottaa huomioon tuloksia tulkittaessa. Ensiksikin, altistumislaskelmien lähtökohtana käytettiin aikuisia henkilöitä johtuen ravinnon ja veden käyttötietojen saatavuudesta. Koska lasten painoon suhteutettu ruoan ja juomien kulutus on suurempaa kuin aikuisilla, arseenipitoisten ravintoaineiden käytöstä tuleva suhteellinen altistuminen on lapsilla todennäköisesti merkittävämpää kuin aikuisilla. Lisäksi lapset usein nielevät maa-ainesta. Tämä voi lisätä

arsenin kokonaisaltistusta alueilla, joissa pintamaan arseenipitoisuudet ovat korkeat.

Myös tutkimusten keskittyneisyys aiheuttaa epävarmuutta tuloksiin. Kaivovesien arseenipitoisuuksien tutkimukset oli suunnattu pääosin alueille, missä oli todettu suuria pitoisuuksia. Näin ollen laskennallisen altistusarvioinnin voidaan olettaa yliarvioivan todellisia riskejä koko Pirkanmaan tasolla.

WHO on käyttänyt juomavedestä tulevan arseenin osuutena 20 % kokonaissaannista. Pir-

kanmaan alueella kuten koko Suomessa epäorgaanisen arseenin saanti muualta kuin juomavedestä on vähäistä, minkä perusteella juomavedessä voitaisiin meillä hyväksyä WHO:n raja-arvoa suurempia arseenipitoisuuksia riskin säilyessä WHO:n asettamalla tasolla. WHO:n siedettävän saannin arvolla laskettu arseenialtistumisesta aiheutuva syöpäriski oli kuitenkin suhteellisen suuri ja ylitti mm. Suomessa pilaantuneiden maiden ohjearvojen määrittelyssä käytetyn riskitason ($1 \cdot 10^{-5}$) 60-kertaisesti. Syöpäriski on kuitenkin todennäköisesti arvioitu liian suureksi, sillä arseenin siedettävän saannin viitearvot on laskettu ulkomailla todettujen terveysvaikutusten perusteella. Suomessa ihmisten ravitsemustilanne on hyvä ja todennäköisesti kohdealueella asuvat ihmiset sietävät arseenia paremmin kuin esimerkiksi monien kehitysmaiden asukkaat. Suomessa seleeniä lisätään lannoitteisiin ja nykyisin suomalaisten seleenin saanti on suositellulla tasolla. Riittävä seleenin saanti vahvistaa arseenin sietokykyä.

Syöpäriskin laskennassa altistumisen oletetaan kestävän koko elinajan, mikä harvoin toteutuu käytännössä. Käytettävissä olleisiin yksikkösyöpäriskiarvoihin sisältyy paljon epävarmuutta ja U.S.EPA tekee parhaillaan uutta riskitarkastelua arseenille. Syöpäriski tulee todennäköisesti yliarvioitua nykyistä yksikkösyöpäriskiarvoa käytettäessä. Joissain uusimmissa tutkimuksissa esimerkiksi ihosyöpätapauksia on todettu altistuttaessa vasta hyvin korkeille (yli 150 $\mu\text{g/l}$) juomaveden arseenipitoisuuksille (Lamm *et al.* (2007), mutta toisaalta jotkut tutkimukset ovat osoittaneet ihomuutoksia paljon alhaisemmissa pitoisuuksissa (8 $\mu\text{g/l}$) (Ahsan *et al.* (2006).

Arseenialtistuksen laskennallisessa arvioinnissa ei tarkasteltu samoilla ryhmillä erikseen työympäristössä ja kotona tapahtuvaa altistumista. Tarkastellut altistustilanteet vastaavat maaseudulla asuvien tilannetta, jolloin sekä asuminen että työskentely tapahtuvat samalla alueella. Tällainen arviointitilanne otettiin lähtökohdaksi siksi, että haja-asutusalueilla käytetään paljon omia kaivoja, kun taas taajamissa talousvesi tulee yleensä julkisista vesilaitoksista.

Tässä tutkimuksessa ei eroteltu epäorgaanisen arseenin eri esiintymismuotoja. Arseniitit ja arsenaatit muuntuvat ympäristössä ja elimistössä toisikseen, mikä edelleen vaikeuttaa niiden erottelua riskinarvioinnissa.

Biomonitoroinnin osalta jäi epäselväksi, mistä syystä muutamien juomaveden arseenille altistumattomien henkilöiden virtsan arseenipitoisuudet olivat korkeammat kuin muilla vastaavaan altistusryhmään kuuluvilla henkilöillä. Tähän ei löydetty vastausta ravintotottumuksia, harrastuksia ja töissä altistumista selvitelleessä kyselyssä. Biomonitoroinnissa epätarkkuutta tuloksiin aiheuttaa jonkin verran se, että kaivovesien pitoisuusmääritykset oli tehty vuotta aikaisemmin kuin virtsanäytteiden keruu. RAMAS-hankkeessa tehtyjen, muutamien kaivojen seurantatietojen perusteella arseenipitoisuudet eri aikoina otetuissa näytteissä vaihtelivat moninkertaisesti. Osassa kaivoja arseenipitoisuudet pysyivät samalla tasolla koko seuranta-ajan (ks. luku 5). Suurimmaksi syyksi tunnistettiin vaihtelut veden käytössä (pumppausmäärät).

Syöpärekisteriotannassa ei voitu resurssien puutteen vuoksi selvittää arseenin ohella tuloksiin vaikuttavia mahdollisia muita syövän muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä. Näitä voivat olla mm. elintavat kuten tupakointi, ravintotottumukset, alkoholin käyttö ja altistuminen työssä. Tarkasteluun tuo suurta epävarmuutta myös se, että tarkastellun väestön todellista altistumista juomaveden arseenille tarkastelualueilla (250 m x 250 m karttaruudut ja näiden pohjalta luodut alueet) ei tiedetty, koska tarkastelu perustui tilastomatemattiseen lähestymistapaan. Lisäksi kaivovesitutkimuksien keskittyneisyyden vuoksi aineisto oli joidenkin alueiden osalta erittäin vähäistä, joten vähäisiä pitoisuustietoja jouduttiin yleistämään laajemmalle alueelle. Tämän vuoksi syöpätapauksia on saattanut kohdentua vääriin arseenin pitoisuusluokkiin. Käytännössä arseenipitoisuudet voivat kuitenkin vaihdella huomattavasti jopa kahden vierekkäisillä kiinteistöillä sijaitsevien kaivojen välillä.

Kirjallisuus

- Ahsan, H., Chen, Y., Parvez, F., Zablotska, L., Argos, M., Hussain, I., Momotaj, H., Levy, D., Cheng, Z., Slavkovich, V., van Geen, A., Howe, G.R. & Graziano, J.H. 2006. Arsenic Exposure from Drinking Water and Risk of Premalignant Skin Lesions in Bangladesh: Baseline Results from the Health Effects of Arsenic Longitudinal Study. *American Journal of Epidemiology*, 163 (12), 1138-1148.
- Baars, A.J., Theelen, R., Janssen, P., Hesse, J., van Apeldoorn, Meijerink, M., Verdam, L. & Zeilmaker, M. 2001. Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. RIVM report 711701025.
- Backman, B., Luoma, S., Ruskeeniemi, T., Karttunen, V., Talikka, M. and Kaija, J. 2006. Natural Occurrence of Arsenic in the Pirkanmaa region in Finland. *Geologian tutkimuskeskus, Erikaisjulkaisut*, 82.
- Bechtel, J. 1998. Empirical Models for the Uptake of Inorganic Chemicals from Soil by Plants. BJC/OR-133. Bechtel Jacobs Company LLC, Oak Ridge, USA.
- Burló, F., Guijarro, I., Carbonell-Barrachina, A. A., Valero, D. & Martínez-Sánchez, F. 1999. Arsenic species: effects on and accumulation by tomato plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1247-1253.
- Byrne, A. R., Šlejkovec, Z., Stijve, T., Fay, L., Gössler, W., Gailer, J. K. & Lrgolic, J. 1995. Arsenobetaine and other arsenic species in mushrooms. *Applied Organometallic Chemistry*, 9 (4), 297-365.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) 1999. Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines. http://www.ccme.ca/publications/can_guidelines.html#110.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment) 2002. Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines. http://www.ccme.ca/publications/can_guidelines.html#110.
- CSTEE, 2001. Position Paper on: Ambient Air Pollution by Arsenic Compounds - Final Version, October 2000. Opinion expressed at the 24th CSTEE plenary meeting, Brussels, 12 June 2001. Scientific committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment.
- Duker, A.A., Carranza, E.J.M. & Hale, M. 2005. Arsenic geochemistry and health. *Environment International* 31, 631-641.
- Efroymsson, R.A., Suter II, G.W., Sample, B.E. & Jones, D.S. 1997. Preliminary Remediation Goals for Ecological Endpoints. ES/ER/TM-162/R2. U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Yhdysvallat.
- Efroymsson, R.A., Will, M.E. & Suter, II G.W. 1997. Toxicological Benchmarks for Contaminants of Potential Concern for Effects on Soil and Litter Invertebrates and Heterotrophic Process: 1997 Revision. ES/ER/TM-126/R2. U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Yhdysvallat.
- Efroymsson, R.A., Will, M.E. & Suter, II G.W. 1997. Toxicological Benchmarks for Contaminants of Potential Concern for Effects on Terrestrial Plants: 1997 Revision. ES/ER/TM-85/R3. U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Yhdysvallat.
- Freeman, G.B., Schoof, R.A., Ruby, M.V., Davis, A.O., Dill, J.A., Liao, S.C., Lapin, C.A. & Bergstrom, P.D. 1995. Bioavailability of arsenic in soil and house dust impacted by smelter activities following oral administration in cynomolgus monkeys. *Fundamental and Applied Toxicology*, 28(2), 215-222.
- FSA, 2004. Total and Inorganic Arsenic in the 1999. Total Diet Study. The Food Standards Agency FSIS 51/04, Thursday, 25 March 2004. Available at: <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis5104arsenic.pdf>
- Gailer, J., George, G.N., Pickering, L.J., Prince, R.C., Ringwald, S.C., Pemberton, J.E., Glass, R., Younis, H.S., DeYoung, D.W. & Aposhian, V. 2000. A Metabolic Link between Arsenite and Selenite: The Seleno-bis(S-glutathionyl) Arsinium Ion. *Journal of American Chemical Society*, 122, 4637-4639.
- Hakala, E. & Hallikainen, A. 2004. Suomalaisten arseenialtistuminen, arseenin vaikutukset ja terveysriskit. Julkaisussa: Loukola-Ruskeeniemi, K. & Lahermo, P. (toim.). Arseeni Suomen Luonnossa – ympäristövaikutukset ja riskit. *Geologian tutkimuskeskus, Espoo*, 173 s.
- Helgesen, H. & Larsen, E.H. 1998. Bioavailability and speciation of arsenic in carrots grown in contaminated soil. *Analyst*, 123(5), 791-796.
- Jensen, J. & Mesman, M. 2006. Ecological risk assessment of contaminated land. Decision support for site specific investigation. RIVM report number 711701047. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, Hollanti.
- IARC, 1998. Some Metals and Metallic Compounds. IARC Monographs 23. 438 pp. ISBN 92 832 1523 0.
- IARC, 2004. Arsenic in drinking-water. IARC Monographs 84. Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, including Arsenic. 512 pp. ISBN 92 832 1284 3.
- KTL, 2006. Arseeni (As). Alkuperä ja pitoisuudet juomavedessä. The National Health Institute. Saatavilla: http://www.ktl.fi/portal/suomi/osiot/tietoa_terveydesta/elinymparisto/vesi/kaivovesi/arseeni_as/
- Lamm, S.H., Luo, Z.D., Zhang, G.Y., Zhang, Y.M., Wilson, R., Byrd, D.M., Lai, S., Li, F.X., Polkanov, M., Tong, Y., Loo, L. & Tucker, S.B. 2007. An Epidemiologic Study of Arsenic-related Skin Disorders and Skin Cancer and the Consumption of Arsenic-Contaminated Well Waters in Huhhot, Inner Mongolia, China. Accepted to *Human and Ecological Risk Assessment*. Tammikuu 3, 2007.
- Levander, O.A. 1977. Metabolic interrelationships between arsenic and selenium. *Environmental Health Perspectives*, 19, 159-164.
- Meliker, J.R., Wahl, R.L., Cameron, L.L & Nriagu, J.O. 2007. Arsenic in drinking water and cerebrovascular disease, diabetes mellitus, and kidney disease in Michigan: a standardized mortality ratio analysis. *Environmental Health* 6:4.
- Muñoz, O., Diaz, O.P., Leyton, I., Nuñez, N., Devesa, V., Súñer, M.A., Vélez, D. & Montoro, R. 2002. Vegetables collected in the cultivated Andean area of Northern Chile: total and inorganic contents in raw vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 642-647.

- Männistö, S., Ovaskainen, M.-L. & Valsta, L. (toim.) 2003.** Finravinto 2002 -tutkimus. The National FINDIET 2002 Study. The National Health Institute Publications, B3/2003. Kansanterveyslaitos, Ravitsemusyksikkö. Helsinki.
- NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) 1999.** Screening Quick Reference Tables. September 2004. National Oceanic and Atmospheric Administration, Coastal Protection and Restoration Division, Washington D.C. <http://response.restoration.noaa.gov/cpr/sediment/squirt/squirt.html>.
- Parviainen, A., Vaajasaari, K., Loukola-Ruskeeniemi, K., Kauppila, T., Bilaletdin, Ä., Kaipainen, H., Tammenmaa, J. & Hokkanen, T. 2006.** Anthropogenic sources in the Pirkanmaa region in Finland. Geologian tutkimuskeskus, Erikaisjulkaisu, 72 s.
- Pomroy, C., Charbonneau, S.M., McCullough, R.S. & Tam, G.K. 1980.** Human retention studies with 74As. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 53, 550 - 556.
- Provoost, J., Cornelis, C. & Swartjes, F. 2006.** Comparison of Soil Clean-up Standards for Trace Elements Between Countries: Why do they differ? *Journal of Soil and Sediments*, 6 (3), 173–81.
- Roseberry, A.M. & Burmaster, D.E. 1992.** Lognormal Distributions for Water Intake by Children and Adults. *Risk Analysis*, 12(1), 99- 104.
- Sample, B.E., Opresko, D.M. & Suter, II G.W. 1996.** Toxicological Benchmarks for Wildlife: 1996 Revision. ES/ER/TM-86/R3. U.S. Department of Energy, Office of Environmental Management, Oak Ridge, USA.
- Sample, B.E., Aplin, M.S., Efroymsen, R.A., Suter, II G.W. & Welsh, C.J.E. 1997.** Methods and tools for estimation of the exposure of terrestrial wildlife to contaminants. ORNL/TM-13391. U.S. Department of Energy, Environmental Sciences Division. Publication No. 4650. U.S. Department of Energy, Office of Environmental Policy and Assistance, Oak Ridge, USA.
- Sample, B.E., Beauchamp, J.J., Efroymsen, R.A., Suter, II G.W. & Ashwood, T.L. 1998a.** Development of Bioaccumulation Models for Earthworms. ES/ER/TM-220. U.S. Department of Energy, Office of Environmental Management, Oak Ridge, USA.
- Sample, B.E., Beauchamp, J.J., Efroymsen, R.A. & Suter, II G.W. 1998b.** Development and Validation of Bioaccumulation Models for Small Mammals. ES/ER/TM-219. U.S. Department of Energy, Office of Environmental Management, Oak Ridge, USA.
- Sample, B., Beauchamp, J.J., Efroymsen, R.A. & Suter, II G.W. 1999.** Literature-derived Bioaccumulation Models for Earthworms: Development and Validation. *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 2110-2120. Ref. in USEPA 2005. Eco-SSL Attachment 4-1. Guidance for Developing Ecological Soil Screening Levels (Eco-SSLs). Saatavissa: http://www.epa.gov/ecotox/ecossl/pdf/ecossl_attachment_4-1.pdf.
- Schoof, R.A., Yost, L.J., Eickhoff, Crecelius, J.E.A., Cragin, D.W., Meacher, D.M. & Menzel, D.B. 1999.** A market basket survey of inorganic arsenic in food. *Food and Chemical Toxicology*, 37, 839 - 846.
- Schultz, E. & Joutti, A. 2007.** Arsenic Ecotoxicity of Soils. (Maaperän arseenin ekotoksikologiset vaikutukset) Geologian tutkimuskeskus, Erikaisjulkaisu, 53 s.
- Spallholz, J.E., Mallory, B.L. & Rhaman, M.M. 2004.** Environmental hypothesis: Is poor dietary selenium intake and underlying factor for arsenicosis and cancer in Bangladesh and West Bengal, India? *Science of the Total Environment*, 323 (1-3), 21-32.
- Suter II, G.W. & Tsao, C.L. 1996.** Toxicological Benchmarks for Screening Potential Contaminants of Concern for Effects on Aquatic Biota: 1996 Revision. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Yhdysvallat.
- Swartjes, F.A. 1999.** Risk-based assessment of soil and groundwater quality in the Netherlands: Standards and remediation urgency. *Risk Analysis* 19 (6), 1235-49.
- USEPA, 1988.** Special report on ingested inorganic arsenic: Skin cancer; nutritional essentiality. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum. EPA 625387013F. PB89125975.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) 2003.** Guidance for Developing Ecological Soil Screening Levels. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., USA.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) 2005.** Ecological Soil Screening Levels for Arsenic. Interim Final. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., USA.
- USEPA, 2006.** Arsenic. Integrated Risk Information System. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/iris/subst/index.html>. Last updated on March 8th, 2006.
- Van Hesteren, S., van de Leemkule, M.A. & Pruiksmä, M.A. 1999.** Minimum soil quality. A use-based approach from an ecological perspective. Part 1: Metals. TCB R08(1998). English version. WEB Natuurontwikkeling, Haag, Hollanti.
- Van de Leemkule, M.A., van Hesteren, S. & Pruiksmä, M.A. 1999.** Minimum soil quality. A use-based approach from an ecological perspective. Part 2: Immobile organic micro-pollutants. TCB R09(1998). English version. WEB Natuurontwikkeling, Haag, Hollanti.
- Verbruggen, E.M.J., Posthumus, R. & van Wezel, A.P. 2001.** Ecotoxicological Serious Risk Concentrations for soil, sediment and (ground)water: updated proposals for first series of compounds. RIVM report 711701 020. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Bilthoven, Hollanti.
- Wester, R.C., Maibach, H.I., Sedik L., Melendres, J. & Wade, M. 1993.** In vivo and in vitro percutaneous absorption and skin decontamination of arsenic from water and soil. *Fundamental and Applied Toxicology*, 20(3), 336-340.
- WHO, 1993.** Guidelines for drinking-water quality. Volume 1: Recommendations, 2nd ed. World Health Organisation, Geneva.
- WHO, 2000.** WHO Air quality guidelines for Europe, 2nd edition. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe.
- WHO, 2001.** Environmental Health Criteria 224: Arsenic and arsenic compounds, 2nd edition. World Health Organization, Geneva, 187 s.
- Williams, P.N., Price, A.H., Raab, A., Hossain, S.A., Feldmann, J. & Meharg, A.A. 2005.** Variation in arsenic speciation and concentration in paddy rice related to dietary exposure. *Environmental Science & Technology*, 39, 5531- 5540.