

HARRI VASANDER ja JORMA MIKKOLA

SAMMALPALLOMENETELMÄ LYIJYSULATON PÄÄSTÖJEN TUTKIMUKSESSA

MONITORING LEAD EMISSIONS WITH MOSS BAGS NEAR A LEAD SMELTER IN SOUTHERN FINLAND

Vasander, H. & Mikkola, J. 1986: Sammalpallomenetelmä lyijysulaton päästöjen tutkimuksessa. (Summary: Monitoring lead emissions with moss bags near a lead smelter in southern Finland.) — Suo 37:89—97. Helsinki.

Moss (*Sphagnum*) bags were used to study the deposition of lead near a lead smelter in Vantaa, southern Finland, during 1983—1986. Pit-furnace and refining smelting were carried out. However, in March 1984 pit-furnace smelting ceased. The content of lead in moss bags increased clearly with decreasing distance from the source. The values were clearly smaller after the change in smelting process. Besides the moss bag method we also compared moss bags with other methods (deposition, suspended particles, snow sampling). There existed highly significant correlations between moss bag and other methods. The moss bag method enables a dense monitoring net and was found to be a rapid, easy and inexpensive way of monitoring the intensity and distribution of lead pollution.

Key words: lead, air pollution, monitoring, moss bags, *Sphagnum*.

H. Vasander, University of Helsinki, Department of Peatland Forestry, Unioninkatu 40 B, SF-00170 Helsinki, Finland.

J. Mikkola, Vantaa Health Office, Department of Environmental Health Inspections, Viertolankuja 4 A, SF-01300, Vantaa, Finland

JOHDANTO

Sammalia on pitkään käytetty ilman laadun kartoituksessa (esim. Mäkinen ja Pakarinen 1977, Pakarinen 1982 ja niissä olevat viittaukset). Yhtenäisistä sammalkasvustoista voidaan pitoisuusvaihtelujen lisäksi tutkia myös metallien alueellista laskeumaa. Läheskään aina ei tutkittavan kohteen ympäristössä ole sammalkasvustoja. Tällöin on turvauduttava siirto- eli transplantaatiomenetelmiin. Eräs tällainen on ns. sammalpallomenetelmä, jossa happopestyjä rahkasammalia ripustetaan verkkopusseissa tutkittavalle alueelle. Määräajan kuluttua näytteet kerätään pois. Analysoimalla sammaleen metallipitoisuus voidaan laskea aikayksikössä (yleensä kuukaudessa) niihin sitoutunut raskasmetallimäärä (esim. Goodman ja Roberts 1971, Little ja Martin 1974, Mäkinen 1977, Mäkinen ym. 1980, Mäkinen ja Lodenius 1982, Hynninen 1986). Lisätuna sammalpaloissa kasvaviin sammaliin verrattuna on metallien kerääntymisajan tarkempi määrittely.

Sammalpallo menetelmä soveltuu erityisen hyvin pistemäisestä päästölähteestä leviävien raskasmetallien seurantaan. Tavallisesti leviämiskartat perustuvat sammalpallujen tai elävien kasvien kuukausikertymiin, eikä tuloksia voida suoraan verrata laskeuma- tai leijumarvoihin ilman samanaikaisia mittauksia k.o. mekaanisilla keräimillä. Sammalpallotuloksia voidaan käyttää sellaisenaan saman pistelähteen metalliemission seurantaan ja eri pistelähteiden keskinäiseen vertailuun.

Tässä kirjoituksessa esitetään keskeiset tulokset tutkimuksesta, jossa sammalpallomenetelmää on suhteellisten kerääntymisarvojen kuvaamisen lisäksi verrattu muihin käytävissä oleviin menetelmiin (Leinonen ja Mikko-la 1985, Mikkola ja Vasander 1985). Koska tutkittavan kohteen lyijynsulatusprosessia muutettiin tutkimusten välisenä aikana, myös muutoksen vaikutusta ympäröivän alueen lyijykuormitukseen on voitu selvittää.

TUTKIMUSKOHDE

Tutkimus tehtiin Vantaan kaupungin Veromiehenskylässä Oy Lyijyvalkoistehdas Grönbergin (entinen Oy Bera Ab) ympäristössä (kuva 1). Maasto on alavaa savikkoaa ja metsäsaa- rekkeet pieniä, joten päästöt pääsevät esteettä leviämään ympäristöön. Lyijyteollisuuden lisäksi autoliikenne kuormittaa aluetta. Sekä Kehä III:n että Tuusulantien keskimääräinen vuorokausiliikenne on n. 20000 ajoneuvoa. Muut paikallistiet ovat myös vilkkaasti liikennöityjä. Liikennelaskelman (Vantaan kaupunki 1983) perusteella liikennemäärä on ympäröivän 8 km²:n alueella n. 120000 km/vrk.

Tehtaan pääasiallinen toimintamuoto oli romulyijyn sulatus ja valu harkoiksi ym. tuotteiksi. Pääraaka-aine on akkuromu, joka murskattiin ja raffinoitiin ennen kuilu-uunisulatasta. Lisäksi käytetään mm. kirjapainojen vanhoja painolevyjä sekä akkuteollisuuden prosesseissa syntyvää romulyijyä. Akkuromua kertyy Suomessa n. 12000 tn/v, josta saadaan n. 6000 tn lyijyä. Tämän määrän käsittelyä varten kuilu-uunin tuli toimia n. 200 vrk/v.

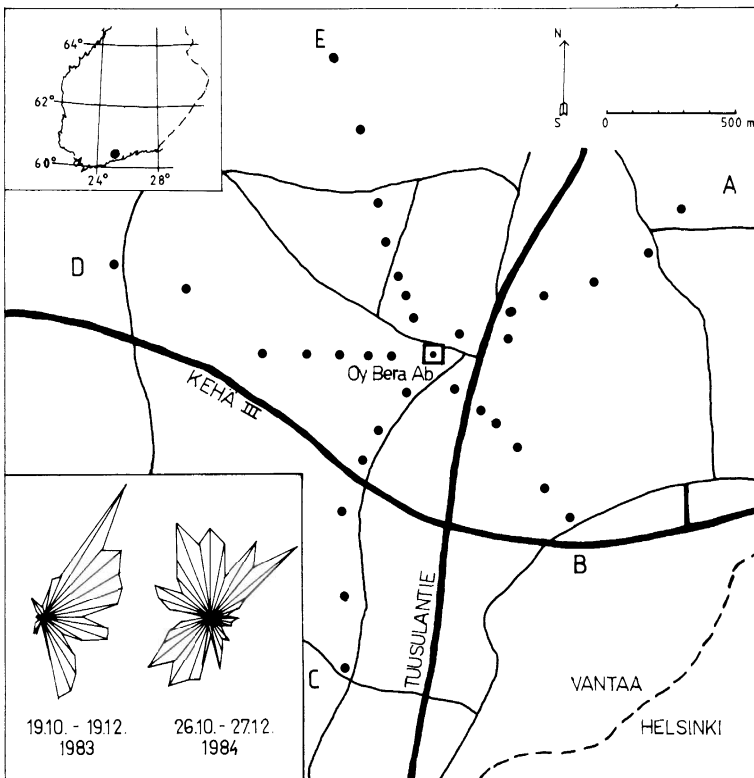
Sulatusprosessi oli kaksivaiheinen. Ensin murskattu akkuromu sulatettiin koksilämmitteisessä kuilu-uunissa, jossa romulyijyn muka-

na oleva orgaaninen jäte paloi koksien kanssa. Öljylämmitteisissä padoissa tapahtuvassa raffinoinnissa lyijystä poistui vielä kuonaa, ja siitä erotettiin mm. tinaa ja antimonia. Kuilu-uunisulatuksen päästöjen on todettu olevan useita kertoja raffinoinnista aiheutuvia päästöjä suurempia (Pesonen 1983). Kuilu-uunisulatuksen ollessa toiminnassa saatiin suodattimien vuosihuollon jälkeen normaalikapasiteetilla toimittaessa päästöiksi 30—170 kg Pb/kk. Tällöin on huomioitava, että mittauksia ei tehty kaikista päästökohteista (Pesonen 1983).

Kuilu-uunisulatus siirrettiin alihankkijalle maaliskuussa 1984, jonka jälkeen ainoastaan raffinointikelpoinen osa murskatusta akkuromusta (n. 30 %) käsitellään tehtaalla. Prosessin muutos tapahtui tutkimuskertojen välillä, jolloin voitiin välittömästi verrata muutoksen vaikutusta sammalpallojen lyijykertymään ja alueen kuormitukseen.

AINEISTO JA MENETELMÄT

Puhdistetusta ja happopestystä (0.5 M HCl p.a.) korpilahkasammalesta (*Sphagnum girgensohnii* Russ.) tehtiin n. 1 g kuivapainoa vastavia palloja (kuva 2), jotka ripustettiin nailonisissa nutturaverkkopusseissa kuvassa 1 esite-



Kuva 1. Tutkimusalueen sijainti. Tutkimuspisteet on esitetty linjoittain. Myös sammalpallo tutkimuksen aikaiset tuulensuuntatiedot on esitetty tuuliruusuina (aineisto Helsinki—Vantaan lentoasemalta).

Figure 1. Study area and location of study transects (points). Wind roses describing the wind directions during the moss bag study periods are also presented (data from Helsinki—Vantaa airport, 2 km north from the smelter).



Kuva 2. Sammalpalloja maastossa marraskuussa 1984. Kuva: H. Vasander.

Figure 2. A set of moss-bags (three replicates) in the field, November 1984. Photo: H. Vasander.

tyille tutkimuslinjoille. Taustapiste sijaitsi Vantaan Seutulassa. Pallot olivat maastossa 2 kk, 19. 10.—19. 12. 1983, 25. 10.—28. 12. 1984 ja 6. 11. 1985—6. 1. 1986. Niiden sijoittelu ja poisotto tapahtui kolmen päivän aikana. Kussakin näytestä oli kolme sammalpalloa. Ne ripustettiin siten, että tuuli pääsi vapaasti kulkemaan pallojen lävitse, mutta pallot eivät kietoutuneet toisiinsa. Ripustustelineinä olivat lehtipuiden oksat (lehdetön aika) tai aukeille paikoille rakennetut telineet.

Tutkimusaikojen säätiedot on saatu Helsinki—Vantaan lentoasemalta, joka sijaitsee kahden kilometrin päässä tehtaasta pohjoiseen. Vuoden 1983 tutkimusjakson aikana satoi lentoasemalla 121 mm, v. 1984 jakson aikana 162 mm ja vuoden 1985 jakson aikana 168 mm. Tuulten suunnat erosivat melko paljon eri vuosina (kuva 1). Tyynen sään osuudet olivat 1, 2 ja 4 % vv. 1983, 1984 ja 1985.

Maastosta sammalpalloja kerättiin polyeteleenipusseihin ja kuivattiin $+65^{\circ}\text{C}$:ssa. Sen jälkeen sammalpalloja poltettiin kokonaisina tavanomaisella HNO_3 -märkäpoltton menetelmällä ja liuos suodatettiin. Mittaliuoksesta lyijy määritettiin atomiabsorptiospektrofotometrin liekkimenetelmällä ja pienimmät pitoisuudet grafiittiuunin avulla. Lyijykertymä on ilmoitettu mg kuivaa sammalkiloa kohti kuukaudessa (mg Pb/kg/kk). Tuloksesta on vähennetty happopesun jälkeen sammaleeseen jäänyt taustapitoisuus, joten ilmoitetut lukuarvot kuvaavat suoraan sammalpallojen kuukaudessa keräämän lyijymäärän.

Sammalpalloja ripustettiin myös laskeuma- (SFS 3865) ja leijumakeräimien (SFS 3863) viereen. Leijuman suurtehokeräimiä oli kahdessa tutkimuspisteessä Vantaalla Tikkurilassa ja Hakunilassa s.o. kolmen ja seitsemän kilometrin päässä tehtaalta. Leijumaa kerättiin joka kolmas päivä vuorokauden ajan, joista las-

kettiin kuukausittaiset keskiarvot. Laskeumakeräimiä oli viidessä tutkimuspisteessä Vantaalla 1,5—9 km:n päässä tehtaalta. Lähinkin laskeuman tutkimuspiste oli siis kauempana kuin kauimmaisina sammalpalloista. Laskeuma mitattiin kuukauden kertymänä. Vuonna 1983 toimi Tikkurilassa vielä vanha Grönberg Oy:n lyijysulattamo n. 0,5 km:n päässä Tikkurilassa olleesta laskeuma- ja leijumamittauspisteestä.

Leijuvan lyijyn kuukausikeskiarvojen ($\mu\text{g Pb/m}^3$) ja laskeumakeräimistä saadun lyijylaskeuman ($\text{mg Pb/m}^2/\text{kk}$) sekä sammalpallojen lyijykertymän (ppm Pb/kk) välille laskettiin vastaavuussuhteet.

Tehtaan läheisyyteen laskeutuvan lyijyn kokonaismäärän arvioimiseksi analysoidiin lumen lyijypitoisuutta tehtaan ympäristössä ns. lumilaskeumatutkimuksella (esim. Jernelöv ja Wallin 1973, Soveri 1985). Luminäytteet otettiin maaliskuussa 1984, 1985 ja 1986 metrin mittaisella pleksiputkella ($\varnothing 8 \text{ cm}$) lumen pinnasta maan pintaan saakka ulottuvana näytteenä. Kussakin näytestä otettiin kolme toistoa siten, että samassa näytteessä oli yhdistettynä kaksi vertikaaliprofiilia. Näytesteet olivat sammalpalloisteiden vieressä vertailun mahdollistamiseksi.

Lumitutkimustulokset määritettiin laskeutuvan lyijyn määränä pinta-alaa ja kuukautta kohden ($\text{mg Pb/m}^2/\text{kk}$). Tutkimusalueen lyijykuormituksen arviointia varten piirrettiin jokaiselle tutkimuslinjalle laskeumaa etäisyyden funktiona kuvaava käyrä. Yhdistämällä linjojen laskeuma-arvot tuulitietoihin voidaan arvioida tehtaan ympäristön lyijykuormitus (menetelmästä tarkemmin, Leinonen ja Mikkola 1985).

Lumilaskeuman ja sammalpalloihin kertyneen lyijyn määrän välille laskettiin vastaavuussuhteet tutkimuslinjoittain. Tällöin on huomioitava, että menetelmien ajankohdat eivät olleet samoja, vaan perättäisiä. Sammalpalloja olivat maastossa syksystä alkutalveen ja lumitutkimuksen materiaali kertyi pääosin joulukuun lopun—maaliskuun aikana. Pääleikkäisyyttä oli yhteensä 164 lumivuorokauden (21. 12. 1984—14. 3. 1985, 25. 12. 1985—15. 3. 1986) aikana 20 päivää. Tarkoituksena oli selvittää, onko menetelmien välillä riippuvuutta. Sen tarkempaan selvittämiseen tarvittaisiin samanaikaisia jatkotutkimuksia. Tässä tarkastelussa on mukaan otettu vain kuilu-uunisulatuksen lopettamisen jälkeiset mittaukset, koska tuulien vaikutus korostui maksimipäästöjen aikana kuilu-uunisulatuksen vielä

ollessa toiminnassa. Kahden vuoden linjoittaisista tuloksista on sekä sammalpallojen että lumitutkimuksen osalta laskettu keskiarvot, joita käytettiin vastaavuussuhteen laskemisessa.

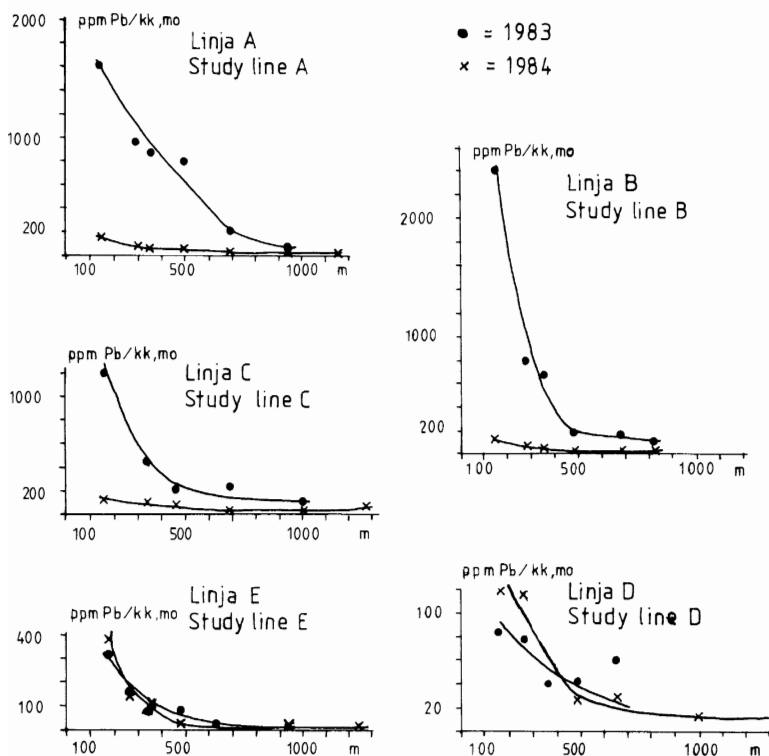
TULOKSET

Sammalpallojen lyijykertymät vähenivät selvästi siirryttäessä kauemmas tehtaasta (kuva 3). Vuonna 1983 (kuilu-uunisulatuksen käyttöaikana) kertymät olivat suurempia varsinkin lähellä tehdasta kuin v. 1984, jolloin kuilu-uuni ei enää ollut käytössä. Vuonna 1983 tehtaan lähistöllä saatiin useita yli 1000 ppm/kk -arvoja maksimin ollessa 2400 ppm/kk. Vuonna 1984 maksimikertymä oli 390 ppm/kk (kuva 3). Taustapisteessä Seutulassa lyijyn kertymä oli 4 ppm/kk.

Lyijyn leviämisalueen muoto oli myös erilainen eri vuosina. Vuonna 1983 länsi- ja lounaistuulet olivat vallitsevia, jolloin pääosa lyijystä kulkeutui tehtaan koillis- ja itäpuolelle. Vuonna 1984 syksyn tuulet jakautuivat huomattavasti tasaisemmin, mikä näkyi myös lyijyn leviämisessä. Erilainen tuulijakauma selittää tietysti myös osittain sammalpallojen lyijyn maksimikertymän erittäin voimakkaan alenemisen. Vuoden 1985 sammalpallo tulokset olivat tehtaan lähistöllä tasoltaan samantaisia v. 1984 tulosten kanssa.

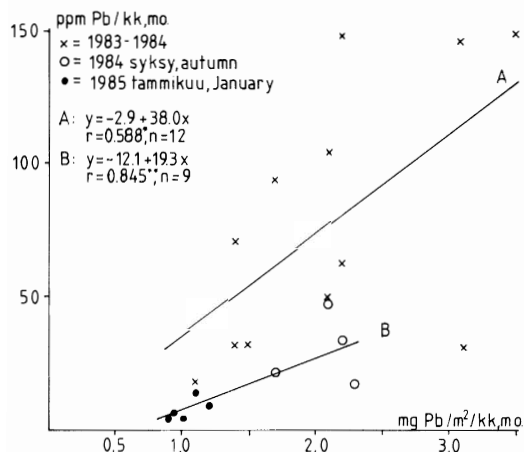
Kuukausittaisten lyijyn leijuma-arvojen ja sammalpallojen lyijykertymän välillä vallitsi Hakunilan mittauspisteessä erittäin merkitsevä suoraviivainen korrelaatio ($r=0.831^{**}$, $n=8$). Tikkurilan mittauspisteessä vastaavuutta ei ollut ($r=0.348$ n.s., $n=7$). Ero aiheutui luultavimmin siitä, että Tikkurilan tutkimuspiste sijaitsi vain puolen kilometrin päässä vanhasta Grönberg Oy:n sulatosta ja kolmen kilometrin päässä Bera Oy:stä. Tällöin tuulet vaikuttavat oleellisesti lyijyn raskaampaan fraktioon, joka kertyy sammalpalloihin, mutta ei tule mukaan leijumamittauksiin (\varnothing alle 10 μm , mittaukset 24 t joka kolmas päivä). Hakunilan mittauspiste sijaitsee kaukana sulatoista kahden suuren tien risteyksessä, jolloin pääosa lyijyn leijumasta on peräisin autoliikenteestä.

Myös lyijylaskeuman ja sammalpallojen lyijykertymän välillä vallitsi merkitsevä positiivinen korrelaatio (kuva 4). Korrelaatioisuuden kulmakerroin oli erilainen kuilu-uunisulatuksen käyttöaikana (A kuvassa 4) kuin sen lopettamisen jälkeen (B kuvassa 4). Kuilu-uunisulatuksen lopettaminen vaikutti, paitsi lyijykertymien laskuun kauempana tehtaasta sijaitseissa mittauspisteissä, myös parempaan vastaavuuteen laskeuma- ja sammalpallomenetelmän välillä (kuva 4). Tämä aiheutui luultavimmin tehtaan tasaisemmista päästöistä kuilu-



Kuva 3. Tutkimuslinjoilta mitatut sammalpallojen lyijykertymät vv. 1983 ja 1984.

Figure 3. The rates of lead deposition measured by the moss bags for each study transect in 1983 and 1984.



Kuva 4. Laskeumakeräimillä saadun lyijylaskeuman ja sammalpallojen keräämän lyijyn välinen vastaavuussuhde. Korrelaatiot laskettu erikseen kuilu-uunisulatuksen käyttöaikana (A, ristit) ja sen käytön lopettamisen jälkeen (B, ympyrät).

Figure 4. The relationship between the rate of lead deposition measured by the moss bag method and the standard collectors (SFS 3865). The relationship has been determined separately during the time of pit-furnace smelting (A, crosses) and after it ceased (B, points).

uunisulatuksen lopettamisen jälkeen. Luultavasti myös suurilla lyijyhiukkasilla, joita vapautuu maksimikäytön aikaan, on eroa kerääntymisessä rahkasammaleeseen ja laskeumakeräimiin.

Myös lumilaskeumassa näkyi selvästi kuilu-uunisulatuksen lopettamisen vaikutus. Talvikautena 1983—1984 todettu maksimipitoisuus oli 90 mg/Pb/m²/kk, 1984—1985 38 mg Pb/m²/kk ja 1985—1986 21 mg Pb/m²/kk. Arvioitaessa luminäytteiden perusteella laskeuman määrä tehdasta ympäröivällä 0,57 km²:n alueella, saatiin tulokseksi talvikaudelle 1984—1985 n. 1,2 kg Pb/kk. Edellisenä vuonna oli laskeuma 0,44 km²:n alueella n. 7 kg Pb/kk. Näin arvioiden oli ympäristön lyijykuormitus siis vähentynyt n. 15 %:iin kuilu-uunisulatuksen lopettamisen jälkeen. Talvikauden 1985—1986 tulokset olivat tasoltaan samanlaisia kuin kaudella 1984—1985.

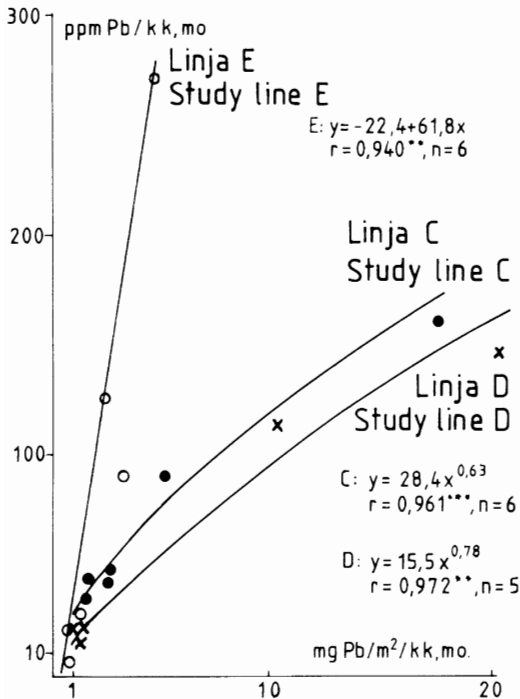
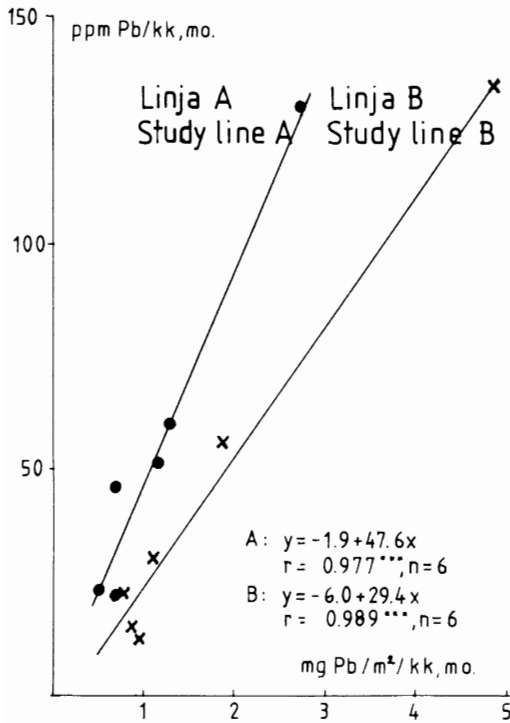
Lumilaskeuman ja sammalpallojen lyijykeräytymän välillä vallitsi kaikilla tutkimuslinjoilla erittäin merkitsevä korrelaatio (kuva 5). Vastaavuus oli yleensä suoraviivainen, mutta suurilla lumilaskeuman arvoilla tapahtui käyrissä taipumista (linjat C ja D kuvassa 5). Mikäli kuvassa 5 esitettiin korrelaatioihin sisällytettiin aiemmat kuilu-uunisulatuksen aikaiset mittaukset, hajonta kasvoi huomattavasti. Tämä aiheutui epätasaisemmista päästöistä, jolloin tuulilla on huomattava vaikutus leviämisen

alueen muotoon. On muistettava, että lumilaskeuma- ja sammalpallojen menetelmän tutkimusjaksot eivät olleet kuin osittain samanaikaisia.

TULOSTEN TARKASTELU

Sammalpallojen menetelmä on halpa, nopea ja tehokas pistemäisten lähteiden aiheuttamien päästöjen selvittämisessä. Sammalla on hyvä kationinvaihtokapasiteetti (esim. Clymo 1963, Tummuvuori ja Aho 1980) ja ne keräävät ilman hiukkasmaisia epäpuhtauksia karkean suodattimen tavoin. Tyynellä ja heikkotuulisella säällä sammalpallo keräävät lähinnä laskeutuvaa pölyä. Ilman kosteuden lisääntyessä sammal imee rahkasoluihinsa suuren vesimäärän ja sen mukana märkälaskeuman suoraan ilmasta kuten elävät sammat. Tällöin pallojen pinnalle kertyneet hiukkaset kostuvat ja alkavat rapautua kemiallisesti. Vapautuneet ionit kiinnittyvät solujen pinnalle ja rahkasolujen sisään. Ilman kuivussa pallo kevenee veden haihtuessa, mutta rahkasoluihin kiinnittyneet ionit ja useimmat hiukkaset pysyvät sitoutuneena sammaleeseen. Sateella osa hiukkasista huuhtoutuu palloissa syvemmälle samoin kuin elävissäkin sammalessa (Mäkinen 1984a).

Vielä ei ole täysin selvitetty, miten sääolot vaikuttavat sammalpallojen keräystehokkuuteen. On kuitenkin menetelmän kannalta huomionarvoista, että taustakertymät ovat olleet samansuuruisia eri tutkimuksissa. Nyt saatiin taustakertymäksi syksyllä 1984 Seutulassa Pohjois-Vantaalla 4 ppm/kk. Helsingin ulkoalueilla lyijykertymä oli syksyllä 1981 2—3 ppm/kk (Mäkinen ja Lodenius 1982). Espoossa Velskolan Pitkäjärvellä tausta-arvo oli syksyllä 1984 4 ppm/kk ja lounaisten merituulten vaikutuspiirissä olevassa Suvisaaristossa 2 ppm/kk (Kinnunen ym. 1985), mikä oli samaa suuruusluokkaa kuin mitä Mäkinen (1984b) on mitannut Pälkäneeltä. Sammалpallo eivät neljän kuukauden tutkimusajaksi kyllästyneet lyijyllä (Leinonen ja Mikkola 1985). Menetelmän käyttökelpoisuuden kannalta on tärkeää huomata, että sammalpallo keräsivät lyijyä myös tammikuun 1985 erittäin kylmän ajanjaksona (kuva 4). Myös Hynninen (1986) totesi sammalpallojen keräävän metalleja talven alhaisissa lämpötiloissa. Mikäli sammalpallojen koko ja materiaali standardoidaan, voitaneen laskeumakeräimistä saatujen arvojen suhteuttamisella sammalpallojen metallipitoisuuksiin arvioida myös alueellisia kuormi-



Kuva 5. Lumilaskeuman ja sammalpallojen keräämän lyijyn välinen vastaavuussuhde tutkimuslinjoittain (vrt. Kuva 1).

Figure 5. The relationship between the rate of lead deposition measured by the moss bag method and the vertical snow sampling for each study transect (cf. Fig. 1).

tusarvoja samalla tavoin kuin nyt laskimme lumilaskeuman avulla.

Leijumamittausten ja sammalpallojen pitouksien vertaamista haittasi, että leijumaa mitattiin vain joka kolmas päivä. Näistä laskettiin kuukausittaiset keskiarvot. Sammалpallojen sijaan olivat mittauspisteessä koko kuukauden. Tällöin korostuu tuulien vaikutus varsinkin pistemäisistä lähteistä aiheutuvan leijuman määrää arvioitaessa. Jos mitataan tasaisemmasta päästölähteestä aiheutuvaa leijumaa, antoivat suurtehokeräimet ja sammalpallojen tulostemme mukaan tästä huolimatta hyvin toisiaan vastaavia arvoja.

Myös laskeumamittausten ja sammalpallojen liijypitoisuuden välillä vallitsi merkittävä korrelaatio (kuva 4). Jäännöshajontaan eivät pelkästään vaikuta sammalpallojen ominaisuudet. On todettu, että tuulen voimakkuus vaikuttaa huomattavasti laskeumakeräimien tehokkuuteen. Jos tuulen nopeus on 5 m/s, niin vain 50 % maahan tulevasta lumilaskeumasta jää kerääjiin. Vastaava arvo tuulen nopeudelle 2 m/s on 80 % (Larson ja Peck 1974, Goodison 1978).

Vaikka lumilaskeuma- ja sammalpallojen tutkimukset ajallisesti olivat vain osittain samankaisia, oli menetelmien vastaavuus selkeä. Kuvassa 5 esitetty käyrän taipuminen suurilla lumilaskeuman arvoilla aiheutuu pihan pölyamisestä yms. suurista liijyhiukkasista liikutteluvista prosesseista. Suuret hiukkaset jäävät raskaina maahan, eivätkä nouse parin metrin korkeudelle ripustettuihin sammalpalloihin. Myös Ettala ym. (1986) saivat erittäin merkitsevän suoraviivaisen korrelaation ($r = 0.993^{***}$, $n = 8$) verrattessaan Outokumpu Oy:n Tornion tehtaiden vaikutusalueella lumen kromilaskeuman ja samoista pisteistä analysoitujen kerrossammalen (*Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G.) kolmen viimeisimmän vuosikasvaimen yhteenlaskettua kromipitoisuutta. On huomioitava, että tällöinkin talven osuus tutkimusajasta oli vain n. kuudesosa.

Sammalpallomenetelmällä saadaan tulostemme mukaan hyvin vertailukelpoisia arvoja muihin käytettävissä oleviin menetelmiin verrattuna. Tosin ilmeisesti ei voida esittää yhtä yleispätevää yhtälöä sammalpalloihin kertyvien metallien vastaavuudesta leijumaan, laskeumaan tai lumitutkimukseen. Ne vaihtelevat tapauskohtaisesti. Nyt meillä ei ollut laskeuma- tai leijumamittauksia aivan lähellä tehdasta, jolloin olisi voitu selvittää, säilyykö vastaavuuksien muoto lineaarisena myös suurilla laskeuman ja leijuman arvoilla.

Sammalpallo- ja lumilaskeumatutkimuksia voidaan tulostemme ja kokemustemme mukaan käyttää rinnan talvikautena. Kummatkin menetelmät soveltuvat alueellisten pistelähteiden tutkimiseen. Halpuutensa vuoksi ne mahdollistavat myös tiheään näyteverkon perustamisen, toisin kuin laskeuma- tai leijumakeräimiä käytettäessä. Sammalpallomenetelmä ei ole sidottu sammalien esiintymiseen, vuodenaikaan eikä talviseen lumitilanteeseen, vaikkakin sen käyttö merkitsee lumilaskeumatutkimusta enemmän esivalmisteluja. Näytteiden analysointi on myös helppoa, koska useimmat sammalpalloihin kertyneet metallit voidaan määrittää liekkimenetelmällä ainakin pahoin saastuneilla alueilla.

KIITOKSET

Vantaan kaupungin terveysturvaston valvontaosaston osastopäällikkö Nina Mäki-Petäys ja vesilaboratorion esimies Päivikki Raulos suhtautuivat koko ajan kannustavasti projektiimme, joka oli osa Vantaan ympäristöselvitystä. Vantaan kaupungin elintarvike- ja vesilaboratorion henkilökunta teki analyysit nopeasti ja luotettavasti. Ahti Mäkinen ja Juhani Päivänen kommentoivat rakentavasti aiempaa käsikirjoitusversiota. Ahti Mäkinen on myös aikaansa säästämättä neuvonut sammalpallo tutkimuksen problematiikassa. Petri Leinonen ideoi ja pohjusti tätä tutkimusta vv. 1983—1984. Mike Starr tarkasti tekstin englanninkieliset osat. Ippo Hakala auttoi kuvan 5 funktioiden laskeemisessa. Katri Kulmala-Braouyk piirsi kuvat puhtaiksi. Heille kaikille ja myös muille nimeltä mainitsemattomille tutkimuksessa auttaneille lämpimät kiitoksemme.

KIRJALLISUUS

- Clymo, R. S. 1963: Ion exchange in Sphagnum and its relation to bog ecology. — *Ann. Bot.* 27: 309—324.
- Ettala, M., Kukkamäki, E. & Tamminen, A. 1986: The use of vertical snow sampling as an indicator of some emissions from point sources. — *Aqua Fennica* 16: 91—108.
- Goodison, B. E. 1978: Accuracy of Canadian snow gage measurements. — *J. Appl. Meteor.* 17: 1542—1548.
- Goodman, G. T. & Roberts, T. M. 1971: Plants and soils as indicators of metals in the air. — *Nature* 231: 287—292.
- Hynninen, V. 1986: Monitoring of airborne metal pollution with moss bags near an industrial source at Harjavalta, southwest Finland. — *Ann. Bot. Fennici* 23: 83—90.
- Jernelöv, A. & Wallin, T. 1973: Air-borne mercury fall-out on snow around five Swedish chlor-alkali plants. — *Atmospheric Environment* 7: 209—214.
- Kinnunen, J., Veijola, H., Seppänen, M.T. & Holopainen, U. M. 1985: Lyijyn ja kadmiumin leviäminen Espoossa. — *Espoon ympäristönsuojelulautakunnan julkaisu* 1985(6): 1—45, 3 liitesivua.
- Larson, L. W. & Peck, E. L. 1974: Accuracy of precipitation measurements for hydrologic modeling. — *Water Resour. Res.* 10: 857—863.
- Leinonen, P. & Mikkola, J. 1985: Sammalpallo- ja lumilaskeumamenetelmän käyttö Vantaalla lyijyisulaton ympäristövaikutusten tutkimisessa. — *Ympäristö ja Terveys* 16: 298—305.
- Little, P. & Martin, H. 1974: Biological monitoring of heavy metal pollution. — *Environm. Pollution* 6: 1—19.
- Mikkola, J. & Vasander, H. 1985: Lyijylaskeuma Veromiehenkylän teollisuusalueella syksyllä 1984 ja talvella 1985. — *Vantaan kaupunki. Terveysturvaston julkaisu* ja 1986(1): 1—20.
- Mäkinen, A. 1977: Rahkasammal- ja turvepallot ilman saastemittareina. (Summary: Moss- and peat-bags in air pollution monitoring.) — *Suo* 28: 79—88.
- Mäkinen, A. 1984a: Sammalet ja sammalpallo bioindikaattoreina ilman epäpuhtauksien kartoituksessa. — *Teoksessa: Karhula, K. (toim.), Ilmansuojelun tutkijaseminaari* 1984. Suomen Akatemian julkaisuja 5. s. 191—197.
- Mäkinen, A. 1984b: Kyläsaaren jätteenpolttolaitoksen vaikutus ilman laatuun sammalpallomenetelmällä mitattuna. — *Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta. Raportti*. 49 s.
- Mäkinen, A. & Pakarinen, P. 1977: Raskasmetallilaskeumien seuranta sammalten ja jäkälien avulla. (Summary: Comparison of some forest and bog plants in heavy metal surveys). — *Ympäristö ja Terveys* 8: 170—180.
- Mäkinen, A., Heikkinen, S. & Toikka, A. 1980: Liikenteen ja teollisuuden vaikutus ilman puhtauteen Helsinki—Vantaan lentoaseman alueella. Vantaan ympäristönsuojeluyhdistys. Raportti. 54 s. +13 liitettä.
- Mäkinen, A. & Lodenius, M. 1982: Raskasmetallilaskeumat Helsingin itäisen kantakaupungin alueella syksyllä 1981. — *Helsingin kaupunki/YTV. Raportti*. 103 s.
- Pakarinen, P. 1982: Ombrotrofisten soiden pohjakerrokskasvien hivenaine- ja ravinne-ekologiasta. (Summary: On the trace element and nutrient ecology of the ground layer species of ombrotrophic bogs). — *Helsingin yliopiston kasvitieteen laitoksen julkaisuja* 12: 1—32.
- Pesonen, R. 1983: Lyijyisulaton aerosolit. Bera Oy. — *Vantaan kaupunki. Terveysturvaston valvontaosasto. Raportti*. 41+15 s.
- Soveri, J. 1985: Influence of meltwater on the amount and composition of groundwater in quaternary deposits in Finland. (Tiivistelmä: Sulamisen vaikutus pohjaveden määrään ja laatuun Suomen kvartaarimuodostumissa.) — *Publ. Water Research Institute* 63: 1—92.
- Tummavuori, J. & Aho, M. 1980: On the ion-exchange properties of peat. Part II: On the adsorption of alkali, earth alkali, aluminium(III), chromium(III), iron(III), silver, mercury(II) and ammonium ions to the peat. (Lyhennelmä: Turpeen ioninvaihto-ominaisuuksista osa II: Eräiden metalli-ionien adsorptio turpeeseen.) — *Suo* 31: 79—83.
- Vantaan kaupunki. Rakennusvirasto 1983: Yleinen liikennelaskenta Vantaalla 1979—82.

SUMMARY:

MONITORING LEAD EMISSIONS WITH MOSS BAGS NEAR A LEAD SMELTER IN SOUTHERN FINLAND

Although mosses growing *in situ* have long been used in the monitoring of air quality, it is not always possible to find suitable moss stands around point sources of pollution. In such cases, the only possibility is to use transplant methods, of which the moss bag method is one. Acid-washed mosses (here *Sphagnum*) contained in nylon-net bags are hung up at various locations in the study area. After a known period of time the bags are retrieved and the amount of heavy metals absorbed are analyzed for (e.g. Goodman and Roberts 1971, Little and Martin 1974, Mäkinen 1977, Hynninen 1986). Here we report the main results of a study concerning lead emissions around a lead smelter in southern Finland during 1983—1986. Besides studying lead contents in moss bags, we also compared moss bags with other methods used in studying emissions (deposition and suspension collectors, snow sampling).

The study was carried out around the lead smelter at Veromiehenkylä, Vantaa near Helsinki, in southern Finland (Fig. 1). The terrain is gently undulating with small coniferous woodlands so that the atmospheric distribution of lead into the surroundings is relatively easy. There is also heavy traffic in the area (approximately 120000 km/24 h).

In the smelting process, mainly car batteries and other lead-containing waste was smelted and cast into bars and other products. The annual amount of these was approximately 6000 tons, which was smelted from 12000 tons waste on an operating basis of 200 d/a. The lead waste was first smelted in a pit-furnace before being refined. Lead emissions from the pit-furnace smelting process have been found to be several times higher than from the refining process (Pesonen 1983). In March 1984 the pit-furnace smelting ceased thus enabling us to evaluate the effects of smelting on the distribution and deposition of lead.

Moss bags were made of *Sphagnum girgensohnii* Russ. . The acid-washed (0.5 M HCl) moss, corresponding to about 1g dry weight, was put into a nylon chignon net. The moss bags were suspended at about 2 m height at 33 locations along 5 study transects (Fig. 1).

There were three replicates at each location (Fig. 2). The hanging time was two months (19. 10.—19. 12. 1983, 25. 10.—28. 12. 1984 and 6. 11. 1985—6. 1. 1986). Lead content was analyzed with AAS-method and the results were calculated as ppm/month of lead absorbed by the moss bag.

Some moss bags were also suspended beside standard deposition collectors (SFS 3865) at five places and standard suspension collectors (SFS 3863) at two places. The deposition collectors were situated 1.5—9 km and the suspension collectors 3 and 7 km from the smelter. Deposition (mgPb/m²/month) was measured monthly and the lead particles suspended in the air (μgPb/m³) every three days for 24 h from which the monthly average was calculated.

Lead deposition during winter was analyzed by vertical snow sampling (e.g. Jernelöv & Wallin 1973, Soveri 1985, Ettala et al. 1986) in March 1984, 1985 and 1986 before the snow started to melt. Samples were taken with a one meter long transparent PVC-tube (Ø 8 cm in.dia.) from the top of the snow cover to the soil surface and the values calculated as mgPb/m²/month. Snow samples were taken near moss bag locations (NB, sampling periods were not the same, but consecutive).

The lead deposition per month in the area affected by the smelter was calculated from the snow samples according to the following procedure. A curve describing the relationship between lead deposition at each location and distance from the smelter for each transect was drawn. The deposition values of the different transects were then integrated with wind direction data. The wind directions (36 × 10°) at three hour intervals was recorded during the study period enabling us to draw 36-angled deposition roses for different deposition values. When these were summed we received the lead deposition for the surrounding area (Leinonen and Mikkola 1985).

Lead accumulation clearly decreased with increasing distance from the smelter (Fig. 3). In 1983 the accumulation values were clearly higher than in 1984 when pit-furnace smelting was discontinued. In 1985 the values were

similar with those of 1984. The distribution of lead between the years varied due to differences in wind directions. The background value measured in northern Vantaa was 4 ppm/month.

There was a high correlation between the lead absorption by the moss bags and the lead deposition to the standard deposition collectors (Fig. 4). The form of the equation and the correlation coefficient were different when the pit-furnace smelting was in use (A in Fig. 4), and when it ceased (B in Fig. 4). Deposition values were clearly smaller and the value of the correlation coefficient higher after pit-furnace smelting ceased.

There was also a highly significant linear correlation between the suspended lead in the air and the lead values in moss bags at one of the measuring points (Hakunila, $r=0.831^{**}$, $n=8$) while not at the other (Tikkurila, $r=0.348$ n.s., $n=7$). The latter measuring point was situated closer to the smelter than the former one, which was situated near two busy roads. As suspended lead was measured only every third day, wind has a greater effect on the heavier fraction of lead, which was absorbed by the moss bags but was not included in the suspended fraction (\varnothing less than $10\ \mu\text{m}$).

The correlation between snow deposition of lead and the lead values in moss bags was significant along each study transect (Fig. 5). When snow deposition became higher, the form of the relationship became curvilinear. This was probably due to large lead particles (dust from the smelter) not being absorbed by the moss bags suspended at approximately 2 m height. The data in Figure 5 are from the

winters 1985 and 1986 after the pit-furnace smelting had ceased. If the high deposition values of the winter 1984 were included in the data, dispersion became larger. Also Ettala et al. (1986) reported similar high correlations when they compared the snow deposition of chrome and the concentration of chrome in mosses around a steel factory in northern Finland. Also in their study the sampling periods were only partly the same (one winter for snow deposition, three years' growth of mosses).

Also by using snow deposition method we could notice the decrease in lead deposition. Maximum values before the cessation of pit-furnace smelting were approximately $90\ \text{mgPb/m}^2/\text{month}$ while they were $20\text{--}40\ \text{mgPb/m}^2/\text{month}$ afterwards. We estimated that in the winter 1984—1985 the lead deposition in an area of 57 hectares around the smelter was $1.2\ \text{kg/month}$. This represented about 15 % of the corresponding value in the previous year when pit-furnace smelting was still in operation.

It could be concluded that both moss bag and vertical snow sampling methods suit well for analyzing the effects of point sources to their surroundings. They are rapid and easy to use. Because of low price, both methods also enable a dense monitoring net when compared to the standard collectors. The moss bag method is not confined to the existence of mosses growing *in situ*, season or snow situation in the winter. It needs, however, a little more preparation than the vertical snow sampling method.

Received 26.VIII.1986

Approved 10.XI.1986