



Kaivoveden mangaani KAIMA-projekti

Anne Kousa, Birgitta Backman, Hannu Komulainen ja Sirpa Hartikainen


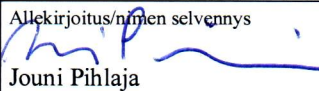




GEOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS

KUVAILULEHTI

Päivämäärä / Dnro

Tekijät Kousa Anne erikoistutkija, Backman Birgitta erikoistutkija, Geologian tutkimuskeskus GTK, Ympäristögeologia-yk- sikkö Komulainen Hannu, Tutkimusprofessori (emeritus), Terveiden ja hyvinvoinnin laitos (THL), Terveysturvalli- suusosasto, Kemikaalit ja terveystyksikkö Sirpa Hartikainen, Itä-Suomen yliopisto, Terveystieteiden tiedekunta, Farmasian laitos		Raportin laji Arkistoraportti 95/2016	
		Toimeksiantaja	
Raportin nimi Kaivoveden mangaani			
Tiivistelmä Kaivovesien, erityisesti kallioporakaivovesien, ongelmallisen korkeat mangaanipitoisuudet ovat Suomessa yleisiä. Man- gaanin alkuperä on pääosin geologinen, kallioperästä aiheutuva, mutta heikkolaatuinen putkimateriaali voi myös vähäisessä määrin olla mangaanin lähde. Talousveden mangaania on aiemmin pidetty ainoastaan teknisenä ja esteettisenä haittana. Kansainväliset väestötutkimukset ovat viime aikoina kuitenkin selkeästi osoittaneet, että altistuminen juomave- den korkeille mangaanipitoisuuksille aiheuttaa terveysriskin. Porakaivojen yleistymisen, ilmeneen mangaanin haitalli- suuden myötä talous-/juomaveden mangaanin terveyshaitat ovat nousseet esille viime aikoina Suomessa. Suomessa arvi- olta noin 500 000 henkilöä käyttää kaivovettä talousvetenä, joista porakaivovesien käyttäjiä on noin 200 000. Kaivove- den mangaanipitoisuudesta ja sen vaihtelusta tarvitaan lisää tietoa, jotta terveysriskinarviointia voidaan parantaa. Man- gaanin neurotoksisuus on tiedetty jo kauan, mutta sen haitallisuus juomavedessä on tullut esille vasta viimeaikaisissa tut- kimuksissa. Juomaveden mangaani on erityisesti haitallista lapsille aiheuttaen pysyviä oppimis- ja käyttäytymishäiriöitä, hienomotoriikan hidastumista ja äärimmäisenä vaikutuksena älykkyydosamäärän laskua. Tämän tutkimuksen tavoitteena on selvittää kaivoveden mangaanipitoisuuksien alueellista ja ajallista vaihtelua sekä siihen vaikuttavia tekijöitä terveys- riskinarvioinnin näkökulmasta. Tarvitaanko vedestä useita mittauskertoja esim. vuodenajan ja pohjavedenpinnan korkeu- den vaihtelun mukaan vai riittääkö kertamittaus arvion pohjaksi. Koska pohja-/kaivoveden mangaanipitoisuutta ei voi en- nustaa, se on aina määritettävä ja näiden määritysten tarve kasvaa merkittävästi. Tässä tutkimuksessa yhdistetään kahden eri tieteenalan, geologian ja terveystieteen, osaamista. Tämä tutkimuksen tulokset ovat myös hyödynnettävissä jatkossa uusien mangaaninpoistoteknologioiden kehitystyössä ja tutkimuksessa.			
Asiasanat (kohde, menetelmät jne.) Mangaani, pohjavesi, terveysriskinarviointi			
Maantieteellinen alue (maa, lääni, kunta, kylä, esiintymä) Koko Suomi			
Karttalehdet			
Muut tiedot Tutkimuksen rahoittaja: Erkki Paasikiven Säätiö Geologian tutkimuskeskus GTK, Terveiden ja hyvinvoinnin laitos THL, Itä-Suomen yliopisto UEF			
Arkistosarjan nimi GTK:n arkistoraportti		Arkistotunnus 95/2016	
Kokonaissivumäärä 40s	Kieli Suomi	Hinta	Julkisuus
Yksikkö ja vastuualue Ympäristögeologia 5040300041		Hanketunnus KAIMA 50404-40071	
Allekirjoitus/nimen selvennys  /Anne Kousa		Allekirjoitus/nimen selvennys  Jouni Pihlaja	



1 JOHDANTO	1
2 MANGAANIN GEOKEMIA	1
3 MANGAANIN LIUKENENMINEN	5
3.1 Analytiikka	5
3.2 Raja-arvot Suomessa ja muualla	5
4 TERVEYSRISKINARVIOINNIN PERIAATTEET	6
4.1 Terveysriskinarvioinnin rakenne	6
5 MANGAANIN TARVE JA HAITAT	7
6 AINEISTO JA MENETELMÄT	9
7 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	12
7.1 Mangaani kalliopohjavedessä	13
7.1.1 Kertanäytteet, kalliopohjavesi	13
7.1.2 Seurantanäytteet, kalliopohjavesi	17
7.2 Mangaani maaperän kaivoissa	22
7.2.1 Kertanäytteet, maaperän kaivot	23
7.2.2 Seurantanäytteet, maaperän kaivot	27
7.3 Kokonaismangaanin ja liukoisen mangaanin suhde	30
8 MANGAANI VESILAITOSVESISSÄ SUOMESSA	32
9 MANGAANIN POISTO VEDESTÄ	32
10 MANGAANIN AIHEUTTAMA TERVEYSRISKI	34
11 YHTEENVETO	34
12 AVAINTULOKSET JA SUOSITUKSIA	35
13 KIRJALLISUUS	37

Kuvailulehti



1 JOHDANTO

Noin puoli miljoonaa suomalaista saa talousvetensä vesiosuuskuntien jakamasta vedestä tai omasta kaivosta. Talousvedellä tarkoitetaan vesilaitosten jakamaa vettä tai kaivovettä, jota käytetään juomavetenä, ruoan valmistukseen, pesuvedenä jne. Suomessa jatkuvassa käytössä olevia yksityisiä kaivoja on arviolta n. 150 000–260 000 ja niistä porakaivoja 50 000–100 000. Loma-asutus mukaan lukien kaivojen arvioitu määrä on n. 750 000, joista porakaivoja 150 000 ja rengaskaivoja 600 000 (Vesterbacka ym. 2004, Komulainen ym. 2006). Kaivovesien, erityisesti kallioporakaivovesien, ongelmallisen korkeat mangaanipitoisuudet ovat Suomessa yleisiä. Mangaanin alkuperä on pääosin geologinen, kallioperästämme aiheutuva, mutta heikkolaatuinen hiiliteräsvesiputkisto materiaali voi myös olla mangaanin lähde. Hiiliteräs sisältää pieniä määriä mangaania. Hiiliterästä ei kuitenkaan enää käytetä vesiputkissa, mutta vanhoissa kohteissa sitä voi vielä olla (Ahola, 2014). Talousveden mangaania on aiemmin pidetty ainoastaan teknisenä ja esteettisenä haittana. Kansainväliset väestötutkimukset ovat viime aikoina kuitenkin selkeästi osoittaneet, että altistuminen juomaveden korkeille mangaanipitoisuuksille aiheuttaa terveysriskin. Porakaivojen yleistymisen ja ilmenneen mangaanin haitallisuuden myötä talousveden mangaanin terveyshaitat ovat nousseet esille viime aikoina Suomessa. Kaivoveden mangaanipitoisuudesta ja sen vaihtelusta tarvitaan lisää tietoa terveystieteen arviota varten. Mangaanin neurotoksisuus eli myrkyllisyys hermostolle, on tiedetty jo kauan. James Couper raportoi mangaanin neurotoksisuudesta jo vuonna 1837 (Couper 1837). Sen haitallisuus juomavedessä on tullut esille vasta viimeaikaisissa tutkimuksissa. Juomaveden mangaani on erityisesti haitallista lapsille aiheuttaen pysyviä oppimis- ja käyttäytymishäiriöitä, hienomotoriikan hidastumista ja äärimmäisenä vaikutuksena älykkyydosamäärän laskua.

Tässä tutkimuksessa aineistona käytetään Geologian tutkimuskeskuksen tietokannassa olevaa pohjavesiaineistoa. Tietokanta sisältää kemialliset analyysit sekä paikka- että ominaisuustietoja 4607 seurantanäytteestä ja 5326 kertanäytteestä.

Tämän tutkimuksen tavoitteena on selvittää kaivoveden mangaanipitoisuuksien alueellista ja ajallista vaihtelua sekä siihen vaikuttavia tekijöitä terveystieteen näkökulmasta. Tietoa tarvitaan luotettavan terveystieteen arvioinnin pohjaksi – riittääkö talousveden mangaanipitoisuuden kertamääritys vai vaihtelee pitoisuus esim. vuodenaikojen tai pohjavesipinnan korkeuden vaihtelun myötä niin paljon, että useampia määrittämiä tarvitaan. Koska kaivoveden mangaanipitoisuutta ei kyetä nykytiedon perusteella luotettavasti ennakoimaan, se on aina määritettävä ja näiden määrittäminen on tarpeen saattaa kasvaa merkittävästi. Tämän tutkimuksen tulokset ovat myös hyödynnettävissä jatkossa uusien mangaanipitoisuusteknologioiden kehitystyössä ja tutkimuksessa.

2 MANGAANIN GEOKEMIA

Mangaani on raudan ja titaanin jälkeen yleisin raskasmetalli maa- ja kallioperässä. Pääosa kallioperän mangaanista on tummissa päämineraaleissa, kuten pyrokseeneissa, amfiboleissa ja biotiitissa. Mangaania on maankuorella keskimäärin 630 mg/kg, ja esimerkiksi gabroissa 1500 mg/kg ja graniiteissa 400 mg/kg (Kuva 1). Mangaani erottuu kivilajista aikaisessa vaiheessa mafisten kivien kiteytyessä. Kiteytymisen edetessä mangaani muodostaa omia mineraaleja kuten fosfaatteja ja karbonaatteja pegmatiittisissa ja hydrotermisissä vaiheissa. Sedimenttisyntyisissä kivilajeissa mangaani esiintyy oksideina, silikaatteina ja karbonaatteina, jotka ovat mangaanimalmien tärkeimpiä malmimineraaleja. (Koljonen ym 1992)



Kuva 1. Mangaania sisältävä kivinäyte Geologian tutkimuskeskuksen kiviäyteenä: Vihreänharmaa litiofiliitti, sinivihreä vivianiitti ja ruskea rautamangaanifosfaatti. Kuortane, Kaatiala. ©Jari Väätäinen, Geologian tutkimuskeskus.

Vuosina 1990 – 1995 kerättiin koko maasta 6544 kalliönäytettä ja tämän litogeokemian aineiston mangaanipitoisuudet on esitetty kuvassa 2 (Rasilainen ym., 2007, Ruotoistenmäki 2016). Mangaanipitoisuuden mediaani on tässä litogeokemian aineistossa 285 mg/kg ja maksimiarvo 1410 mg/kg. Suomen kallioperässä arvot ovat pienempiä kuin maankuoressa keskimäärin.

Mn_ICPAES [ppm]

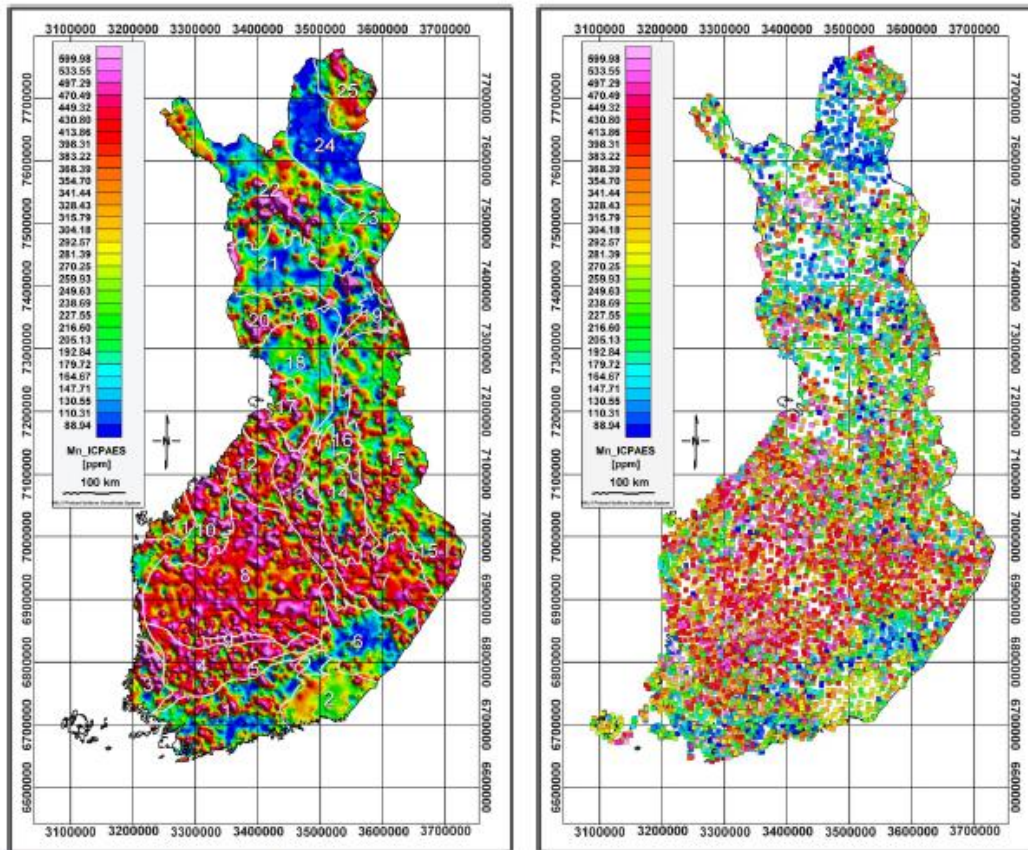
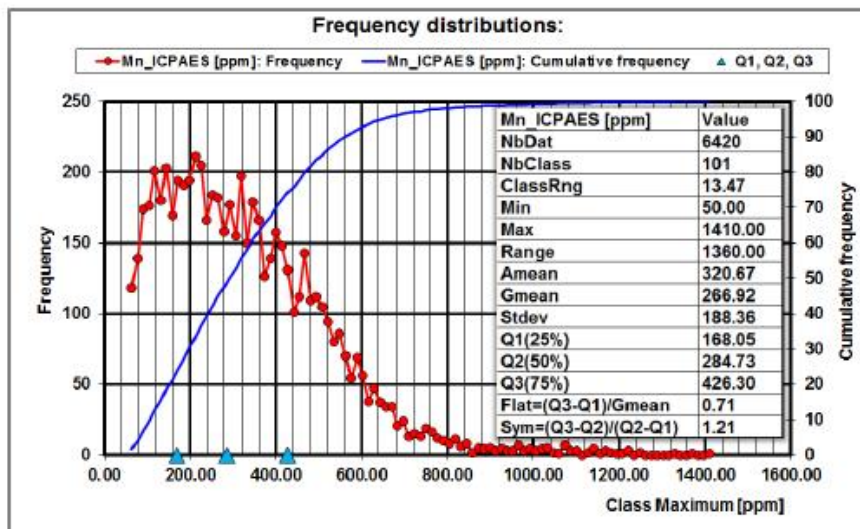
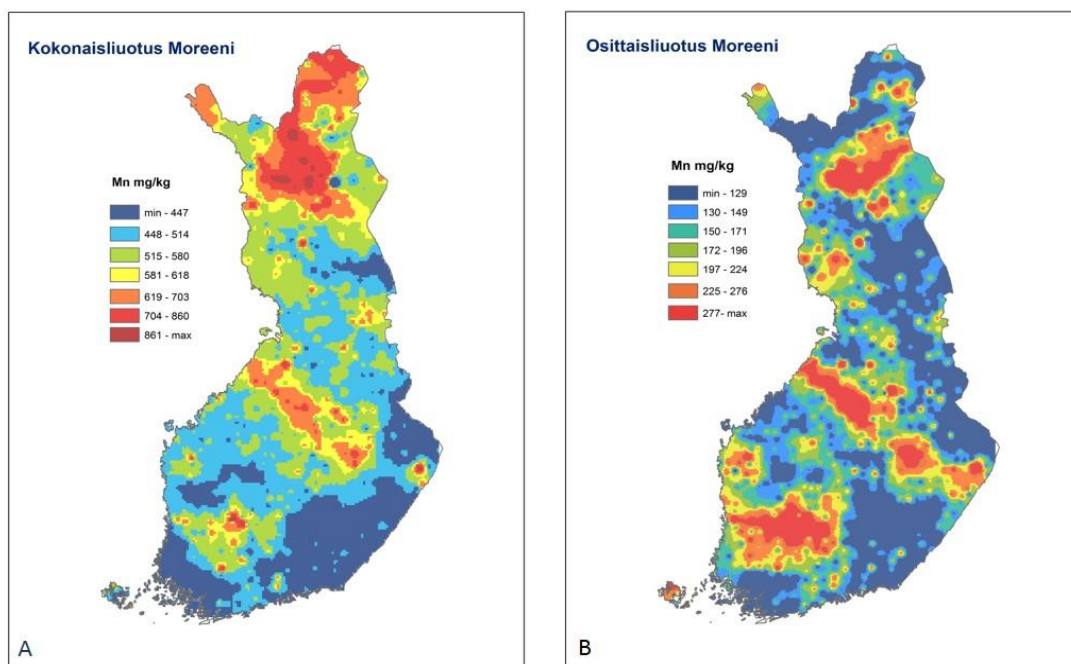


Fig. 93. Mn_ICPAES [ppm]: Colour and dot maps.



Kuva 2. Mangaanijakauma (mg/kg) ja tilastollisia tunnuslukuja Suomen litogeokemiallisessa aineistossa (Ruotoistenmäki 2016). Määritykset tehty ICP-AES-laitteella.

Suomen maaperässä mangaania on vaihtelevia määriä maalajista ja alueen kallioperästä riippuen. Yleisimmän maalajimme, moreenin geokemiallista koostumusta on tutkittu paljon. Kuvassa 3 on moreenin hienoaineksen mangaanipitoisuus koko maassa kahdella eri menetelmällä analysoituna. Kokonaisliuotusmenetelmällä on selvitetty mangaanin kokonaispitoisuus ja osittaisliuotuksella (tässä aineistossa käytetty kuningasvesiliuotusta) on selvitetty se pitoisuus, joka voi liueta luonnossa luontaisesti esiintyviin happoihin. Molemmilla menetelmillä suurimmat mangaani pitoisuudet ovat Pohjois-Suomessa vihreäkivialueilla sekä Laatokka-Perämeri vyöhykkeellä. Pienimmät pitoisuudet ovat alueilla, joissa kallioperä koostuu graniittisista kivistä. Osittaisliuotusmenetelmällä saadut tulokset ovat yhtenevät kokonaispitoisuuksien kanssa, vain pitoisuustasot ovat alhaisemmat. Laatokka-Perämeri vyöhykkeen sekä Etelä- ja Lounais-Suomen vulkaanissedimenttisen vyöhykkeen alueilla moreeneissa on enemmän helposti rapautuvaa ja siksi helpommin liukenevaa mangaania kuin Pohjois-Suomen vihreäkivivyöhykkeellä. Kuningasvesiliukoisen mangaanin määrä on noin 33 % kokonaispitoisuudesta, mikä osoittaa, että suurin osa mangaanista on vaikeasti hajoavassa muodossa. (Koljonen ym 1992).



Kuva 3. Moreenin hienoaineksen mangaanipitoisuus (mg/kg). A) kokonaisliuotus ja B) osittaisliuotus. Kuvien pitoisuus asteikot ovat erilaiset. (Koljonen ym, 1992).

Mangaania sisältävät silikaatit rapautuvat helposti. Rapautumisen tuloksena liuennut mangaani joko pysyy liuoksessa tai saostuu hapellisessa ympäristössä, usein raudan kanssa, vesipitoisina oksideina ja hydroksideina. Ympäristön hapetus-pelkistys olosuhteet, pH, humusaineiden määrä sekä bakteeritoiminta vaikuttavat mangaanin käyttäytymiseen luonnossa. Mangaanisaostumia tavataan kerroksina tai kuorina maaperässä sekä soiden ja järvien pohjilla suo- ja järvimalmeina. Helpoiten mangaani liukenee maannoksen humus- ja rikastumiskerroksen kiilteistä sekä sekundäärisistä mangaanihydroksideista. Mangaanin tavallisimmat hapetusluvut geokemiallisissa prosesseissa ovat +2 tai +4. Mangaani muistuttaa geokemiallisilta ominaisuuksiltaan rautaa, mutta sen pitoisuudet vedessä ovat kuitenkin lähes aina pienemmät kuin raudan pitoisuudet. (Kabata-Pendias & Pendias 1992, Koljonen ym 1992, Lahermo ym 1996, Lahermo ym. 2002).

3 MANGAANIN LIUKENENMINEN

3.1 Analytiikka

Mangaanin kuten myös raudan geokemia liittyy oleellisesti hapetus-pelkistys prosesseihin mineraalien rapautuessa. Luonnon vesissä mangaanilla on kolme hapetuslukua, joista vain kaksi on pysyviä +2 ja +4. Kun kahdenarvoinen mangaani vapautuu rapautumisen yhteydessä veteen, se on melko stabiili, stabiilimpi kuin rauta. Kun mangaani kuitenkin joutuu yhteyteen ilmakehän hapen kanssa ja kun pH arvo on riittävän korkea se alkaa saostua +4 arvoisena. pH alueella 4-7 mangaani on yleensä kahden arvoisena, mutta sitä korkeammalla pH-alueella mangaania saostavat bakteerit (metallogeniumbakteerit) alkavat toimia. Mangaanin saostumiseen vaikuttavat myös veden bikarbonaatti- ja sulfaattipitoisuus. Mangaanin kera saostuu usein myös muita raskasmetalleja. Pienetkin Mn-pitoisuudet (<20 µg/l) voivat aiheuttaa mangaanin kerrostumista vesiputkiin etenkin jos mangaanibakteereja on läsnä. Niukkahappisissa ja hapetomissa vesissä liukoista mangaania voi esiintyä haitallisen suuria määriä. Mangaanin poistaminen vedestä on hankalampaa kuin raudan poistaminen ja se vaatii erillisiä toimenpiteitä. (Lahermo ym. 1996, Valvira 2016)

GTK:n pohjavesitutkimuksissa analysoidaan veden mangaanin kokonaispitoisuutta sekä liukoista pitoisuutta. Kokonaispitoisuus määritetään suodattamattomasta vesinäytteestä, joka kestäväidään väkevällä typpihapolla, jota lisätään 12,5 ml HNO₃ / 50 ml vettä. Tällä happomäärällä ”märkäpoltetaan” eli hajotetaan veden yhdisteet ja partikkelit, jotta ne saadaan analysoitavaan muotoon. Liukoinen pitoisuus analysoidaan näytteestä, joka ensin suodatetaan 0,45 µm suodattimen läpi ja kestäväidään sen jälkeen 0,5 ml HNO₃ /100 ml vettä (Kuva 4). Liukoista pitoisuutta mitattaessa humukseen tai muihin partikkeleihin sitoutunut mangaani jää suodattimeen. Molemmilla tavoilla esikäsitellyt vesinäytteet analysoidaan ICP_MS/AES tekniikalla, jolla mangaanin määrittäysraja on <0,02 µg/l.



Kuva 4. Vesinäytteen kestäväinti väkevällä typpihapolla. ©Jari Väätäinen, Geologian tutkimuskeskus.

3.2 Raja-arvot Suomessa ja muualla

Talousveden mangaanille ei ole Suomessa eikä EU:ssa raja-arvoa eli terveysperusteista laatuvaatimusta. Suomessa talousveden mangaanille on laatusuositus 50 µg/l (STM 1352/2015), jota ei tulisi ylittää. Se

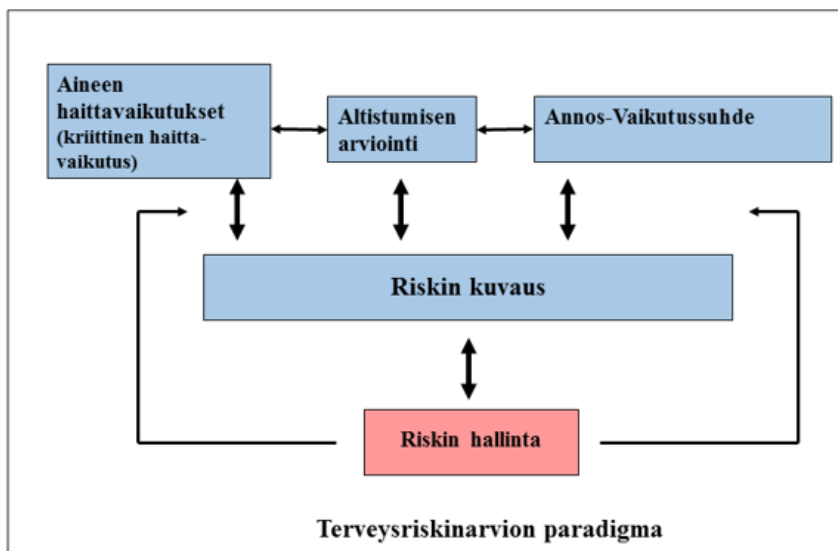
on asetettu teknis-esteettisin perustein. Mangaani aiheuttaa veteen maku- ja hajuhaittaa ja värjää pyykkiä ja saniteettikalusteita. Yksittäiset taloudet, jotka käyttävät omaa talousvesikaivoa, mangaanin suositeltu enimmäispitoisuus on 100 µg/l (STM 401/2001). Maailman terveysjärjestö WHO:lla on ollut talousveden mangaanille raja-arvosuositus 400 µg/l, mutta sen on poistettu (WHO 2011a). Arviota tehtäessä uusimpia tutkimustuloksia juomaveden mangaanin haitallisuudesta ei ole sisällytetty kyseiseen arvioon. WHO:n haitallisuuden arviointi on perustunut ravinnosta saatavaan mangaaniin. WHO:ta on vaadittu usealta taholta arvioimaan talousveden/juomaveden mangaani uudelleen, uusin tutkimustieto huomioiden (Komulainen 2014).

US EPA:n suositus mangaanin enimmäispitoisuudeksi on 50 µg/l (US EPA 2016). Suositus perustuu juomaveden epäpuhtauksien esteettisiin, kosmeettisiin ja teknisiin haittoihin. The Food and Drug Administration FDA:n suositus pullotetuille juomille on 50 µg/l (FDA 2017). Australiassa juomaveden terveysperusteinen raja-arvo mangaanille on 500 µg/l. Raja-arvo perustuu näkemykseen, ettei elinikäinen altistuminen mangaanille juomaveden kautta ei ole merkittävä terveysriski. Esteettisiin haittoihin perustuva ohje-arvo on 100 µg/l (Australian Drinking Water Guidelines 6, 2011). Makukynnys mangaanille on 100 µg/l.

4 TERVEYSRISKINARVIOINNIN PERIAATTEET

4.1 Terveysriskinarvioinnin rakenne

Terveysriskinarvioinnissa altisteen tai aineen pitoisuustietoa verrataan haitalliseksi tai haitattomaksi tiedettyyn tasoon, jonka perusteella päätellään riskin suuruus (Komulainen 2008). Terveysriskiarvioinnin rakenne perustuu yleisesti käytettyyn toksikologiseen terveysriskin arviointiin (Kuva 5). Prosessi on jaettu neljään eri vaiheeseen: vaaran tunnistaminen (hazard assessment), annovasteen kuvaus (dose-response), altistumisen arviointi (exposure assessment) ja riskin kuvaus (risk characterisation). Kaivovesien terveysriskiarvioinnissa vesinäytteiden alkuainepitoisuuksia verrataan yksityiskaivoja koskeviin asetuksen 401/2001 (STM) talousveden laatuvaatimuksiin ja suosituksiin ja muuhun tietoon haitalliseksi todetuista veden mangaanipitoisuuksista.



Kuva 5. Toksikologisen terveysriskinarvioinnin periaatteet (Komulainen 2008)

Vaaran tunnistaminen (Hazard assessment). Vaaran tunnistamisessa kuvataan ympäristössä esiintyvien altisteiden aiheuttamaa vaaraa ihmisille (Komulainen 2008). Altisteilla voi olla maksatoksisia, neurotoksisia, herkistäviä, syövyttäviä tai karsinogeenisia terveysvaikutuksia. Ihmisiä koskevaa tietoa on niukasti saatavilla ja se perustuu usein työperäiseen altistumiseen. Mangaanin tärkein ja pahin haitta on neurotoksisuus, haitalliset vaikutukset keskushermostoon. Raskauden aikana ja pienille lapsille se aiheuttaa pysyviä vaurioita ja haittaa aivoissa (Komulainen 2014).

Annosvaste (dose-response). Annos-vaste kuvauksella selvitetään, millä annoksella/altistustasolla haittavaikutus ilmenee ja kuinka vaste muuttuu altistumistason kasvaessa. (Komulainen 2008). Jos tietoa ihmisiin kohdistuvista vaikutuksista on saatavilla esim. epidemiologisista tutkimuksista, sitä tulisi käyttää ensisijaisesti annosvasteen arvioinnissa (Komulainen 2008). Juomaveden mangaanin suhteen oleellinen tieto on, millä juomaveden mangaanipitoisuuksilla haittoja ilmenee ja mitä ne ovat. Väestötason tutkimuksissa on todettu, että mangaanin haitat lapsille alkavat ilmetä kun juomaveden mangaanipitoisuus, pitkäaikaiskäytössä, ylittää pitoisuuden 100 µg/l. Haitat ovat vakavampia ja yleisempiä kun pitoisuus ylittää tason 300-400 µg/l (Komulainen 2014).

Altistumisen arviointi (exposure assessment). Altistumisen arvioinnilla selvitetään kuinka paljon ihmiset altistuvat ympäristössä oleville altisteille. Altistuminen voidaan esittää esim. juomaveden tai ravinnon pitoisuuksina. Niistä voidaan laskea elimistöön päätyvä osuus (Komulainen 2008). Tämä tutkimushanke tuottaa tietoa, missä määrin ja kuinka paljon altistuminen juomaveden mangaanille saattaa kaivovesissä vaihdella.

Riskinkuvaus (risk assessment). Riskinkuvausvaiheessa edellisten osioiden perusteella arvioidaan terveysriskin suuruus. Todettua pitoisuutta verrataan haitalliseksi todettuun tasoon. Mitä suuremmaksi todettun altisteen ja haitalliseksi tiedetyn tason väli jää, sitä suurempi turvamarginaali ja sitä pienempi riski on. Marginaali päätetään arviokohtaisesti, koska arvion epävarmuus on käytettävissä olevan tiedon perusteella otettava huomioon. Marginaali 100 on usein riittävä, mutta jos arvio perustuu luotettavaan ihmisdataan, saattaa turvamarginaali 10 olla riittävä. Riskinkuvauksessa vertaillaan myös altistumistasoa lakisääteisiin raja- ja ohjearvoihin (Komulainen 2008). Merkittävä kaivoveden mangaanin pitoisuusvaihtelu vaikuttaa myös aiheutuvaan terveysriskiin: ajoittain juomaveden mangaani voi olla haitallisella tasolla, vaikka keskimäärin haitallista tasoa ei ylitettäisikään. Tässä työssä on selvitetty, kuinka isoon osaan tutkimuksen kaivoista voi olettaa liittyvän terveysriskiä.

5 MANGAANIN TARVE JA HAITAT

Mangaani on elimistölle tärkeä hivenaine (WHO 2011b), joka toimii kofaktorina lukuisissa entsyymeissä (ATSDR 2012). Mangaani on välttämätön hivenaine normaalille kasvulle ja etenkin aivojen kehitykselle. Mangaanin päivittäinen saanti pohjoismaissa ruokavaliosta riippuen on 2-8 mg/päivä (Nordic Nutrition Recommendations 2012) ja EU:n alueella keskimäärin 3 mg/päivä (EFSA 2013). Suomalaisilla 3-18 vuotiaille lapsilla ja nuorilla mangaanin saanti vaihteli 3-7 mg päivässä (Bro ym. 1990). Mangaanipitoisuus 70 kg aikuisen kehossa on noin 10-20 mg, josta 25-40 % on luustossa. Ravinnosta saatavan mangaanin määrä vaikuttaa imeytymiseen elimistössä. Mangaanin saannin ollessa niukkaa, imeytyminen tehostuu. Elimistön rautatila vaikuttaa myös mangaanin imeytymiseen. Raudanpuuteanemia lisää mangaanin imeytymistä ja kertymistä elimistöön. Mangaanin imeytymisen ruoansulatuskanavan kautta on todettu olevan vähäisempää

miehillä kuin naisilla. Tämän oletetaan johtuvan miesten seerumin korkeammasta ferritiinitasosta (raudan varastomuoto elimistössä) (Finley 1999, EFSA 2013). Imeytyminen ruoansulatuskanavan kautta on noin 1-3 % (ATSDR 2012). Elimistössä mangaani ja rauta käyttävät osin samoja imeytymis- ja liikkumismekanismejä (Fitsanakis ym. 2010). Normaali mangaani-pitoisuus veressä vaihtelee 4 ja 15 µg/l välillä. Mangaani poistuu nopeasti verestä, jossa sen puoliintumisaika on alle kaksi tuntia. Kudoksista mangaani poistuu hitaammin puoliintumisaajan ollessa yli 50 päivää (O'Neal & Zheng 2015, katsausartikkeli). Mangaani ei kuitenkaan kerry pitkäaikaisesti mihinkään kudoksiin.

Suurina pitoisuuksina mangaani on toksinen keuhkoille, maksalle ja keskushermostolle. Yksilölliset ominaisuudet kuten ikä, sukupuoli, geneettiset tekijät, etninen alkuperä ja terveydentila vaikuttavat mangaanin terveysriskiin (O'Neal & Zheng 2015, katsausartikkeli).

Väestön altistuminen (työssä altistumattomat) mangaanille tapahtuu pääasiassa ruoansulatuskanavan kautta ravinnon ja juomaveden välityksellä. Mangaanin lähteitä ravinnossa ovat mm. tee, pähkinät, sienet, pinaatti, palkokasvit, kananmunan keltuainen ja vihreälehtiset kasvikset (Aschner 2000). Kasvinuojeluvälineistä saattaa myös päätyä mangaania pohjaveteen ja sitä kautta kaivoveteen (O'Neal & Zheng 2015, katsausartikkeli).

Työperäiselle mangaanille altistutaan useimmiten hengitysilman hiukkasten kautta (ATSDR 2012). Lisäksi hengitetty mangaani pystyy imeytymään nenän limakalvolta hajuhermojen kautta suoraan aivoihin (Roth 2006). Yksityiskohtaista tutkimustietoa mangaanin imeytymisestä keuhkojen kautta ei ole raportoitu (Aschner et al. 2005). Myöskään imeytymistä löylyveden kautta ei ole tutkittu (Komulainen 2014). Hengitetty mangaani voi kulkeutua suoraan aivoihin ja aiheuttaa pysyviä neurologisia muutoksia. Manganisiin liittyvät neurologiset oireet aikuisilla ovat Parkinsonin taudin kaltaisia ekstrapyramidaalioireita kuten vapinaa, jäykkyyttä ja liikkumisen toimintojen hidastumista (ATSDR 2012). Altistuminen ihon kautta on vähäistä. Mangaani erittyy pääasiassa (95%) sapen kautta ulosteisiin (ATSDR 2012).

Useat väestötutkimukset ovat raportoineet viime vuosina mangaanin juomaveden mangaaniin liittyvistä terveysriskeistä (Bouchard ym.2011, Khan ym. 2011, Wassermen ym. 2011, yhteenveto Komulainen 2014). Alle 12 vuotiaiden elinikäisen altistumisen yli 100 µg/l olevalle mangaanipitoisuudelle juomavedessä on todettu olevan yhteydessä käyttäytymishäiriöihin, oppimisvaikeuksiin ja hienomotoriikan hidastumiseen. Haittavaikutukset tulevat vielä selvemmin esille pitoisuuden ylittäessä 300-400 µg/l. Mangaani on ollut samalla tavalla haitallista lapsille myös mangaanin pilaamissa ympäristöissä, esim. asuttaessa mangaanirikastamoiden lähellä, jossa altistutaan mangaanipitoiselle pölylle ja maaperälle (Riojas-Rodríguez ym. 2010, Menezes-Filho ym. 2011, Torres-Agustín ym. 2013). Sen sijaan nykyisen tutkimustiedon perusteella ei ole osoitettu yhteyttä mangaanin ja kohonneen syöpäriskin välillä ihmisillä. Kansainvälinen syövän tutkimusjärjestö IARC ei ole luokitellut mangaania syöpävaaralliseksi aineeksi (IARC 2017).

Hiusten mangaanipitoisuutta pidetään parhaimpana indikaattorina kuvastamaan pitkäaikaista altistumista mangaanille. Veren mangaanipitoisuus kuvastaa ainoastaan aivan viime päivien altistumista (Bounds 2009, Komulainen 2014).

Ihmisillä mangaanin puutos on harvinaista koska mangaania saadaan ravinnosta. Muille eliöillä puutosta esiintyy vain alkalisessa maaperässä, koska siinä mangaani on heikosti liukenevassa oksidimuodossa. Hap-pamat maat sisältävät mangaania useimmiten riittävästi ja joskus joillekin eliöille liikaakin (Kauranne & Sillanpää, 1992). Mangaanin haitallisuus lapsille on korreloitunut juomavedestä saatuun mangaaniin, ei ravinnossa saatuun mangaaniin vaikka mangaania saadaan ravinnossa normaalisti huomattavasti enemmän kuin juomavedestä. Syytä tähän ei toistaiseksi tiedetä.

6 AINEISTO JA MENETELMÄT

GTK:n pohjavesitietokannassa on kaivovesistä otettuja kertanäytteitä, jolloin kohteesta on otettu näyte yhden kerran sekä seurantanäytteitä, jolloin samasta näytepaikasta on otettu useita näytteitä eri aikoina. Näytepaikoista on tallennettu paikka- ja ominaisuustiedot sekä vedenlaatutiedot. Kaikki GTK:n keräämät pohjavesinäytteet on tallennettu tietokantaan vuodesta 1969 lähtien. Vedenlaadun analysointi on vaihdellut eri vuosina ja laajimmillaan analyysi sisältää 54 eri vedenlaatumuuttujaa. GTK:n pohjavesinäytteet analysoitiin aiemmin GTK:n omassa laboratorioissa ja vuodesta 2007 lähtien Labtium Oy:ssä. Pisimmät näytesarjat ovat 37 vuoden pituisia yhtäjaksoisia aikasarjoja ja näytteitä on otettu 4-6 kertaa vuodessa. Tutkimusaineistossa on kaikkiaan 5326 eri kaivoista kerättyä kertanäytettä vuosilta 1992-2013 (Taulukko 1) ja 4607 seurantanäytettä vuosilta 1992-2009 (Taulukko 2). Seurantanäytteet on kerätty kohteista, joiden vedenlaatua on seurattu pitempiä aikoja keräämällä näytteet aina samasta kohteesta. Tähän tutkimukseen on valittu aineisto, joka on kerätty vuoden 1992 aikana ja sen jälkeen, koska silloin GTK:n laboratorioissa siirryttiin analysoimaan vesinäytteet ICP-MS/AES – tekniikalla.

Kerta- ja seurantanäytteitä on otettu sekä kalliopohjavedestä että maaperän pohjavedestä. Kalliopohjavesinäytteitä on otettu pääasiassa porakaivoista, mutta myös kairareijästä. Porakaivojen syvyys vaihtelee 1,3 – 600 m ja kaivoja on eri kivilajialueilla. Kalliopohjavesi on kallion raoissa ja ruhjeissa, itse kivi on niin tiivistä että siinä ei ole vettä. Maaperän pohjavesinäytteitä on otettu kuilu- eli rengaskaivoista, lähteistä ja lähdekaivoista sekä maaputkikaivoista ja pohjaveden havaintoputkista (Lahermo ym. 2002, Lahermo ym. 1990). Kaivoja on kaivettu moniin eri maalajeihin, koska kaivo perinteisesti on tehty omaan pihapiiriin. Tämän aineiston syvin maaperän kaivo on hiekka-alueella oleva 86 metrin syvyinen kaivo. Pohjaveden kannalta paras maalaji on hiekka ja sora, joihin sade ja sulamisvedet pääsevät hyvin imeytymään ja jossa vedelle on runsaasti tilaa varastoitua maarakeiden väleissä. Suomen yleisin maalaji on moreeni, ja siihen kaivetut kaivot ovat myös useimmiten veden tuoton kannalta hyviä. Hienorakeisiin maalajeihin, silttiin ja saveen, kaivetut kaivot ovat vedentuotoltaan huonoja, koska ne ovat niin tiiviitä, ettei niissä ole paljon tilaa vedelle. Suomessa, etenkin rannikon läheisyydessä on harjuja, joiden liepeet ovat savikerrosten peittämiä. Näiden savikerrosten läpi on kaivettu tai juntattu usein syviäkin rengaskaivoja tai maaputkikaivoja hiekkakerrokseen asti. Näiden kaivojen vesi on usein vähähappista ja vedessä on korkeat rauta- ja mangaanipitoisuudet. Suomessa käytetään talousvetenä huomattavasti enemmän maaperän pohjavettä kuin kalliopohjavettä.

Taulukko 1. Kertanäytteiden jakauma kaivotyyppin mukaan.

Kaivotyyppi	lkm	%
Lähde	555	10.4
Lähdekaivo	323	6.1
Kuilukaivo	1943	36.5
Maaputkikaivo	107	2.0
Porakaivo	2383	44.7
Kaivotyyppi puuttuu	15	0.3
Yhteensä	5326	100

Tässä tutkimuksessa seurantanäytteitä on analysoitu kaiken kaikkiaan 4607 kappaletta ja ne on kerätty 141 eri seurantakohteesta. Seurantanäytteistä 4227 on maaperän kaivoista ja 380 kallioporakaivoista.

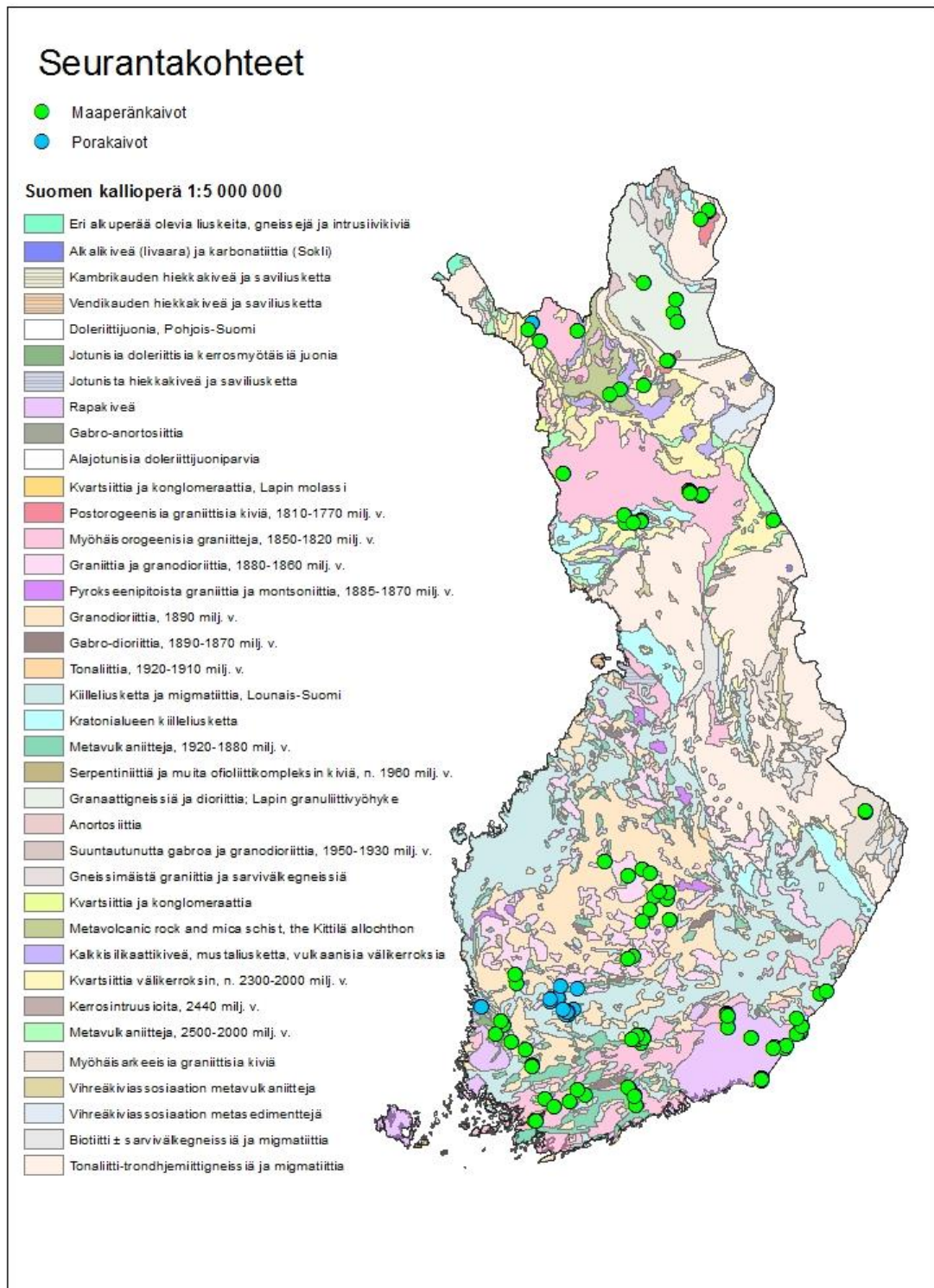
Kohteista on eripituisia aikasarjoja. Pisimmät aikasarjat ovat 1960-luvun lopusta lähtien (Hatakka ym. 2007, Backman, 2004; Backman ym 1999, Backman, 1993).

Taulukko 2. Seurantakohteiden jakauma kaivotyyppin mukaan

Kaivotyyppi	lkm (kaivoa)	%	lkm (havaintoa)	%
Lähde	51	36.2	1668	36.2
Lähdekaivo	9	6.4	339	7.4
Kuilukaivo	23	16.3	838	18.2
Havaintoputki	32	22.7	1247	27.1
Maaputkikaivo	4	2.8	135	2.9
Porakaivo	22	15.6	380	8.2
Yhteensä	141	100	4607	100

Tähän tutkimukseen on valittu seurankohteet niin, että seurantasarjat edustaisivat riittävän pitkiä ajanjaksoja eri vuodenojilta ja eri vuosilta. Eri vuosien erilaiset sademäärät ja lämpötilat vaikuttavat pohjaveden muodostumiseen ja pohjavedenpinnan korkeuteen ja tämä vaikuttaa pohjavedenlaatuun. Myös erilaisten geologisten ympäristöjen ja erilaisten kaivotyyppien edustus on pyritty saamaan kattavaksi. Seurantakohteita ei kuitenkaan ole koskaan ollut kattavasti koko maasta. Seurantanäytteitä happamilta sulfaattimailta ei ole mukana tässä tutkimuksessa. GTK:n seurantakohteiden sijainti on esitetty kuvassa 6.

Mangaania esiintyy yleisesti Suomen maaperässä, mutta erityisesti Länsi-Suomen rannikkoalueella happamilta sulfaattimailta pitoisuus pohjavesissä on korkea. Happamat sulfaattimaat muodostuvat kun kuivana ajanjaksona happosuolet ja metallit varastoituvat maaperään. Sateiden tai sulamisvesien mukana sulfaattimaiden vedet huuhtoutuvat vesistöihin. Pahimmillaan valumien pH voi olla alle 3 (Peter Edénin haastattelu, Geofoorumi 2009). Happamuuden seurauksena mangaani huuhtoutuu vesistöihin (Roos ja Åström 2005). Pohjaveden pinnan laskiessa joko ojituksen, ruoppauksen tai maan kaivamisen seurauksena, hapen kanssa tekemisiin joutuvan sulfidisaven sisältämät rikkiä sisältävät mineraalit hajoavat ja muodostavat rikkihappoa. Rikkihappo on tehokas syövyttäjä ja liottaa maaperästä sen luontaisesti sisältämiä metalleja mm. mangaania (Peter Edénin haastattelu, Geofoorumi 2009). Hapan sulfaattimaa koostuu pääsääntöisesti hienoainessedimentistä, kuten savesta, hiesusta tai hienosta hiedasta ja on tyypillisesti liejupi-toista (Auri ym 2012).



Kuva 6. Geologian tutkimuskeskuksen pohjaveden seurantakohteiden sijainti. Kohteita on yhteensä 141 (GTK, pohjavesitietokanta 2016). Taustalla yleistetty Suomen kallioperäkartta 1: 5 000 000 (GTK).

Tutkimuksessa käsitellään erikseen maaperän ja kallioperän pohjaveden mangaanipitoisuus ja sen riippuvuus muista tekijöistä. Molemmissa näissä ryhmissä on sekä kertainäytteitä että seurantanäytteitä ja nämä käsitellään myös erikseen. Aineisto on näin ryhmitelty neljään ryhmään ja kaikissa näytemäärät ovat niin suuria, että tuloksilla on tilastollista merkitsevyyttä. Aineistoista tehtiin korrelaatioanalyysit, laskettiin erilaisia tilastollisia tunnuslukuja ja jakaumia sekä eri vedenlaatuparametrien ja muiden parametrien (esim. kaivon syvyys) riippuvuuksia. Tulokset esitettiin erilaisina graafisina kuvina ja aikasarjakuvaajina. Tutkimusaineistojen tilastomatemattinen käsittely ja graafiset esitykset toteutettiin IBM® SPSS® Statistics version 24 –ohjelmistolla. Tulokset on esitetty luvussa 7. Korrelaatioanalyysissa tarkasteltiin porakaiden ja maaperän kaivojen analyysitulokset erikseen kerta-aineostojen pohjalta, tulokset ovat liitteinä (Liitteet 1 ja 2). Kaikki kartat on tuotettu ArcMap 10.3 ohjelmistolla ja osassa kartoja on tausta-aineistoina käytetty GTK:n tuottamaa kallioperäkarttaa.

7 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Tuloksissa käsitellään erikseen kalliopohjavedet ja maaperän pohjavedet, koska pohjaveden geokemiallinen koostumus on näissä muodostumissa erilainen. Pohjaveden geokemialliseen koostumukseen vaikuttaa vahvasti veden viipymä eli se aika, jonka vesi on kontaktissa geologisen materiaalin kanssa. Maaperän pohjavesi on usein lyhyen kierron vettä eli viipymä on lyhytaikainen ja kallioperässä vesi on pitkän viipymän vettä ja vesi on ehtinyt liuottaa ympäröivää materiaalia kauemmin ja kemiallinen koostumus on muuttunut. Tulokset käsitellään myös erikseen sen suhteen onko näyte otettu kaivosta kerran vai onko kaivon veden laatua seurattu pidemmän aikaa ottamalla useita näytteitä eri aikoina. Taulukkoon 3 on koottu yleisluonteisesti kalliopohjaveden ja maaperän pohjaveden mangaanipitoisuuden mediaaniarvot kaivotyypeittäin yhdistettynä kerta- ja seurantanäytteet. Taulukosta näkyy hyvin, kuinka eri tasolla mangaanipitoisuudet ovat kalliopohjavedessä ja maaperän pohjavedessä. Seuraavissa luvuissa mangaanipitoisuutta ja sen riippuvuutta eri tekijöistä tarkastellaan yksityiskohtaisemmin.

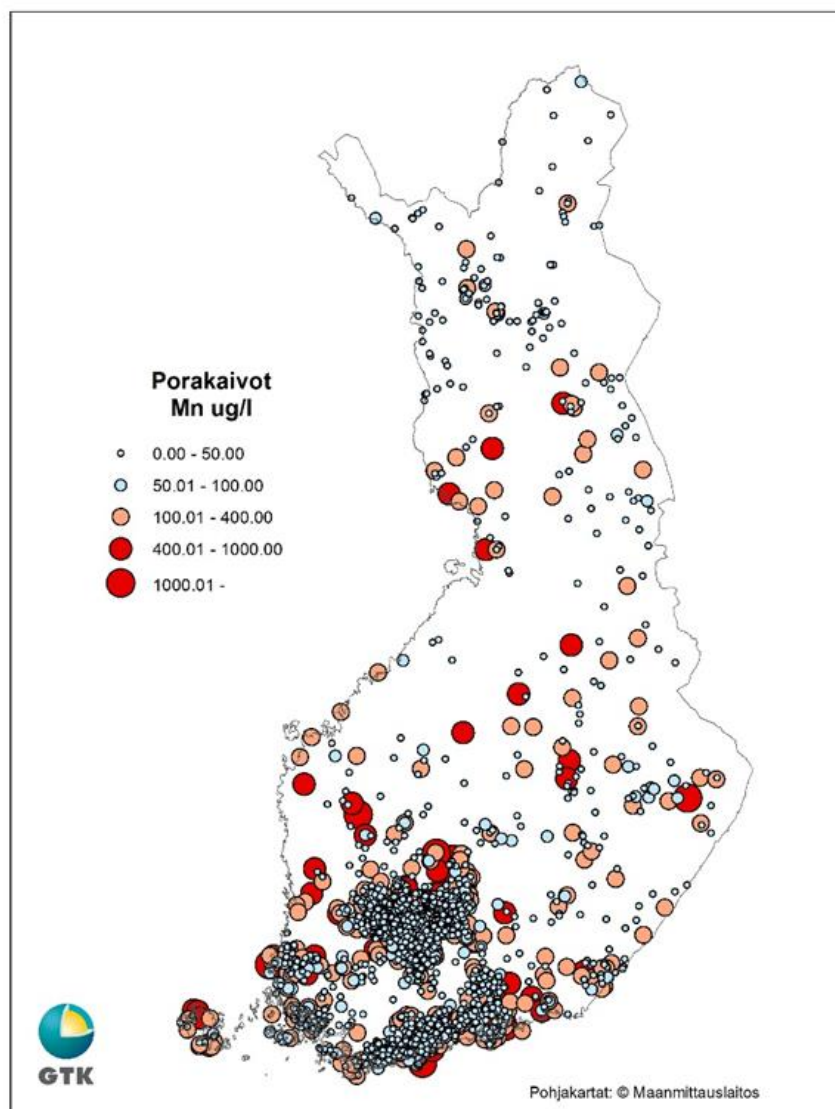
Taulukko 3. Kerta- ja seurantanäytteiden mangaanipitoisuuden mediaanit ja näytteiden lukumäärät kaivotyypeittäin.

Pohjavesi	Mangaani µg/l mediaani	Näytteiden luku- määrä
Maaperän pohjavesi		
Lähteet	0,56	2195
Lähdekaivot	1,59	657
Havaintoputket	0,97	1242
Maaputkikaivot	2,49	241
Kuilukaivot	5,93	2771
Kalliopohjavesi		
Porakaivot	26,8	2671

7.1 Mangaani kalliopohjavedessä

7.1.1 Kertanäytteet, kalliopohjavesi

GTK:n pohjavesitietokannassa on 2291 vuoden 1992 jälkeen otettua porakaivovedestä otettua kertanäytettä. Porakaivovesissä anomaaliset mangaanipitoisuudet jakautuvat melko tasaisesti ympäri maan (Kuva 7). Porakaivovesien mangaanipitoisuuden vaihteluväli on suuri, mikä näkyy mediaaniarvon ja keskiarvon suurena erona sekä suurena keskihajontalukuna. Mangaani korreloi mm. raudan Fe ($r=0.468^{**}$), magnesiumin Mg ($r=0.461^{**}$) ja kalsiumin Ca ($r=0.365^{**}$) kanssa (Liite 1). Taulukossa 4 on esitetty porakaivovesien Mn, Fe, pH ja O₂ tunnuslukuja.



Kuva 7. Porakaivojen kertanäytteiden sijainti ja mangaanipitoisuus (µg/l) pallosymbolein esitettynä.

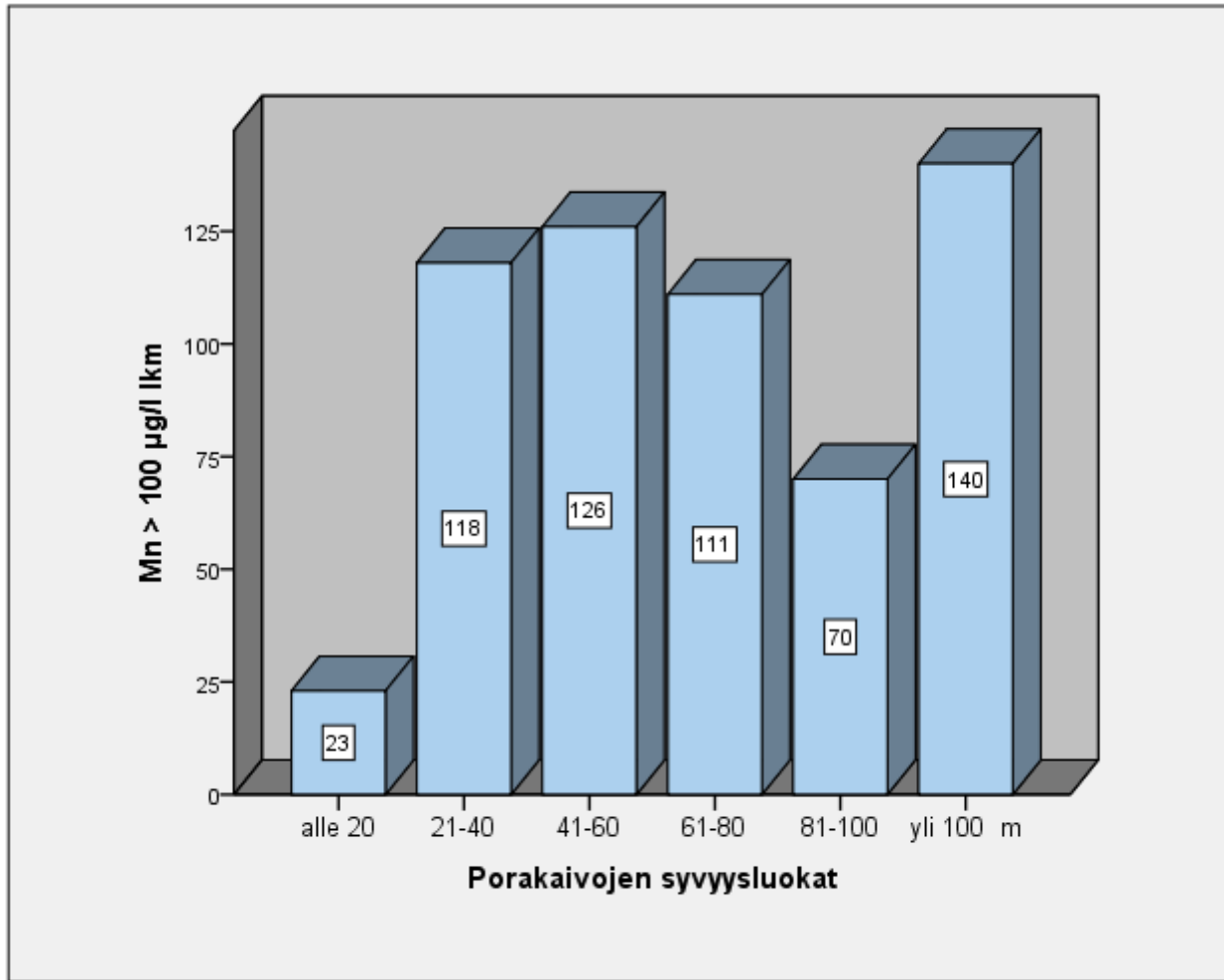
Taulukko 4. Mangaanin (Mn), raudan (Fe), happamuuden (pH) ja happipitoisuuden (O₂) tunnuslukuja kerta-äytteenä otettujen porakaivovesissä.

Porakaivo	Mn µg/l	Fe mg/l	pH (kenttä)	O ₂ % (kenttä)
2 %	0,25	0,01	5,8	8,5
Mediaani	28,4	0,04	7,30	47,6
Keskiarvo	100	0,46	7,27	49,1
Keskihajonta	224	1,75	0,77	26,2
98 %	638	5,2	8,84	104
Maksimi	5800	39,9	9,50	143
N	2291	2291	1331	1134

Mangaanin ja raudan ja toisaalta mangaanin ja happipitoisuuden keskinäinen riippuvuus näkyy hyvin ryhmittelyssä, jossa aineisto on jaettu neljään luokkaan mangaanipitoisuuden mukaan (Taulukko 5). Veden rautapitoisuus nousee mangaanipitoisuuden myötä mediaanin ollessa yli 400 µg/l Mn-pitoisuusluokassa 0,75 mg/l Fe (750 µg/l). Keskimäärin rautapitoisuus tässä aineistossa on 0,04 mg/l (40 µg/l). Talousveden rautapitoisuuden laatusuositus on 200 µg/l (STM 1352/2015). Veden happipitoisuus on keskimäärin 49 % ja se laskee Mn-pitoisuuden noustessa. pH-arvoissa ei näy selvää riippuvuutta mangaanipitoisuuteen. Vesi on keskimäärin hiukan happamampaa korkean Mn-pitoisuuden luokassa, jossa pH on 7.16, mutta erot ovat kaikkiaan pieniä. Tässä luokassa pH-arvojen vaihteluväli on hyvin pieni eli vedet ovat tässä luokassa pH:n osalta hyvin samankaltaisia. Talousveden laatusuositus (tavoitetaso) happamuudelle on 6.5 - 9.5 ja kalliopohjavesi täyttää tämän vaatimuksen hyvin, koska vesi on useimmiten neutraalia tai hieman alkalista.

Taulukko 5. Porakaivovesien raudan (Fe), happamuuden (pH) ja ja happipitoisuuden (O₂) mediaani, keskiarvo, keskihajonta, vaihteluväli (suurimman ja pienimmän arvon väli) ja lukumäärä mangaanin eri pitoisuusluokissa (kertanäytteet).

Mn-luokat		Fe mg/l	pH (kenttä)	O ₂ % (kenttä)
Mn < 50 µg/l	Mediaani	0,03	7,30	56,2
	Keskiarvo	0,06	7,27	56,0
	Keskihajonta	0,15	0,88	26,3
	Vaihteluväli	2,63	9,40	144
	n	1346	792	666
Mn 51-100 µg/l	Mediaani	0,09	7,50	39,2
	Keskiarvo	0,34	7,36	40,0
	Keskihajonta	0,87	0,60	23,2
	Vaihteluväli	7,86	3,60	126
	n	293	166	141
Mn 101-400 µg/l	Mediaani	0,24	7,30	35,7
	Keskiarvo	1,11	7,26	39,1
	Keskihajonta	2,45	0,56	22,8
	Vaihteluväli	28,5	4,00	118
	n	534	297	262
Mn > 400 µg/l	Mediaani	0,75	7,20	39,2
	Keskiarvo	2,32	7,16	38,1
	Keskihajonta	4,97	0,46	20,1
	Vaihteluväli	39,9	2,90	107
	n	113	71	61



Kuva 8. Porakaivovesistä otettujen kertanäytteiden lukumäärät syvyysluokittain kun aineistona ovat näytteet, joissa mangaanipitoisuus oli yli 100 µg/l. Näytteiden lukumäärä on numerona kussakin histogrammipylväessä.

Kalliopohjaveden mangaanipitoisuudella on selvä riippuvuus kaivon syvyyteen. Syvällä kallioperässä veden koostumus on erilainen kuin lähellä maanpintaa. Lukumääräisesti eniten korkeita mangaanipitoisuuksia esiintyi syvimmissä, yli 100 m syvissä porakaivoissa. 24 % korkeista, yli 100 µg/l- pitoisuuksista, oli syvissä kaivoissa ja vain 4 % matalissa, alle 20 m syvissä kaivoissa (Kuva 8). Syvissä porakaivoissa on pohjavettä, joka on viipynyt pitkään kallioperän raoissa ja ruhjeissa. Vedessä on usein runsaasti kalliosta liuenneita aineita mm. mangaania ja happi on usein kulunut loppuun.

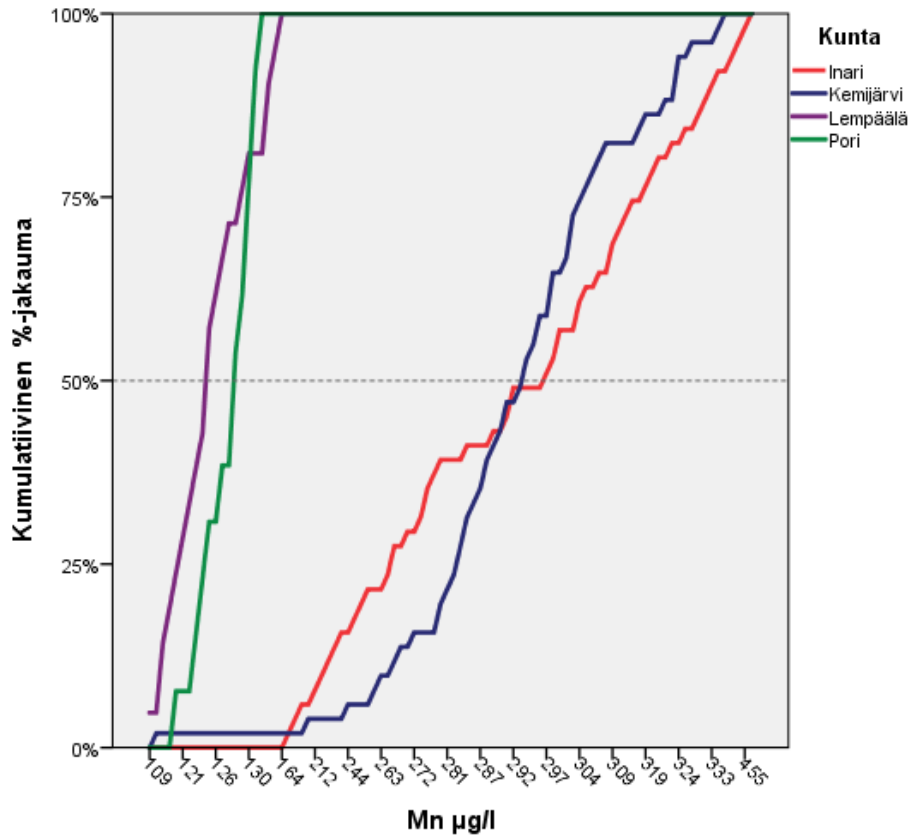
7.1.2 Seurantanäytteet, kalliopohjavesi

GTK:n tietokannassa on 22 porakaivoa, joiden vedenlaatua on seurattu eripituisia aikoja. Kaivoista suurin osa sijaitsee Pirkanmaalla (kuva 6). Vesinäytteitä on yhteensä 380 (Taulukko 6).

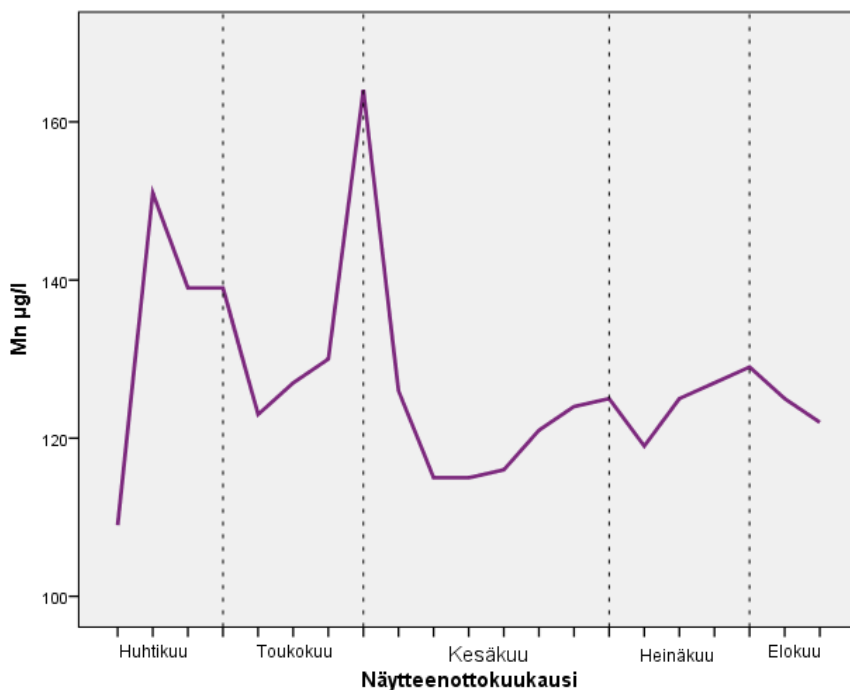
Taulukko 6. Porakaivoista (22 kaivoa) otettujen seurantanäytteiden (380 mittausta) jakautuminen Mn-pitoisuusluokittain.

Mn µg/l	Mittausten lkm	%	Kum. %
alle 50	219	57.6	57.6
51-100	3	0.8	58.4
101-400	152	40.0	98.4
yli 400	6	1.6	100.0
Yhteensä	380	100.0	

Korkeita, yli 100 µg/l Mn pitoisuuksia, havaittiin neljässä porakaivossa (kuva 9). Kaksi porakaivoa sijaitti Suomen pohjoisosassa Inarissa ja Kemijärvellä ja kaksi eteläisessä Suomessa Porissa ja Lempäälässä. Inarin kaivo on paragneissiin porattu 76 metrin syvyinen kaivo, jossa vedenlaatu on vaihdellut paljon (Hatakka ym. 2007; Backman ym. 1999). Kemijärven kaivo on 83 metrin syvyinen graniittiin porattu kaivo, vedenlaadussa näkyy pientä vuodenaikaisvaihtelua. Porin kaivo on erittäin syvä kaivo, kokonais-syvyys on 600 metriä. Kaivo on GTK:n teettämä ja kaivon teon tarkoituksena oli lävistää Satakunnan Jotunilainen hiekkakivi, mutta muodostuman pohjaa ei saavutettu. Kaivo on arteesinen eli siitä vesi nousee maanpinnalle omalla paineella. Lempäälän kaivon syvyyttä ei tiedetä, mutta se on hyvin antoisa ja veden kemiallinen koostumus vastaa pitkän viipymän vettä, vedessä ei myöskään ole minkäänlaista pintaveden vaikutusta. Tämä viittaa siihen että kaivo on syvä. Etelässä olevien kaivojen veden mangaanipitoisuudet eivät ole vaihdelleet seurantajakson aikana vaan ovat pysyneet samalla tasolla koko seurannan ajan, mikä näkyy kumulatiivisen käyrän jyrkässä pystymuodossa. Molemmissa Pohjois-Suomen näytepaikoissa pitoisuudet olivat selvästi suurempia ja pitoisuuden vaihtelu oli suurta. Esimerkiksi Inarin kohteessa noin 50 % näytteistä ylittää 300 µg/l Mn-pitoisuuden (Kuva 9). Tämä näkyy kumulatiivisen prosenttijauman loivassa muodossa. Kumulatiivisessa prosenttijaumassa on summattu kyseisen kohteen pitoisuuksien prosentuaalinen lukumäärä. Käyrään tulee porrasmainen rakenne, jos esim. pitoisuus 120 µg/l on saatu usealla eri analyysikerralla.

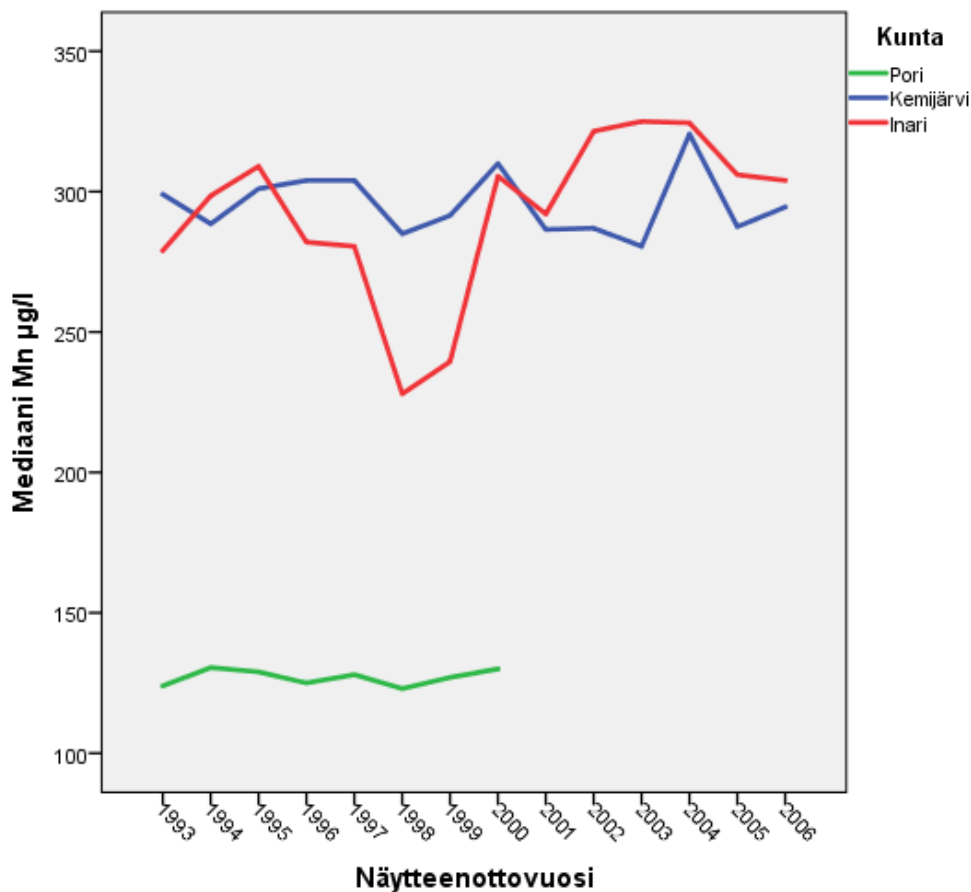


Kuva 9. Mangaanin kumulaatiivinen prosenttijakauma seurantakohteiden porakaivoissa, joissa pitoisuudet yli 100 µg/l.

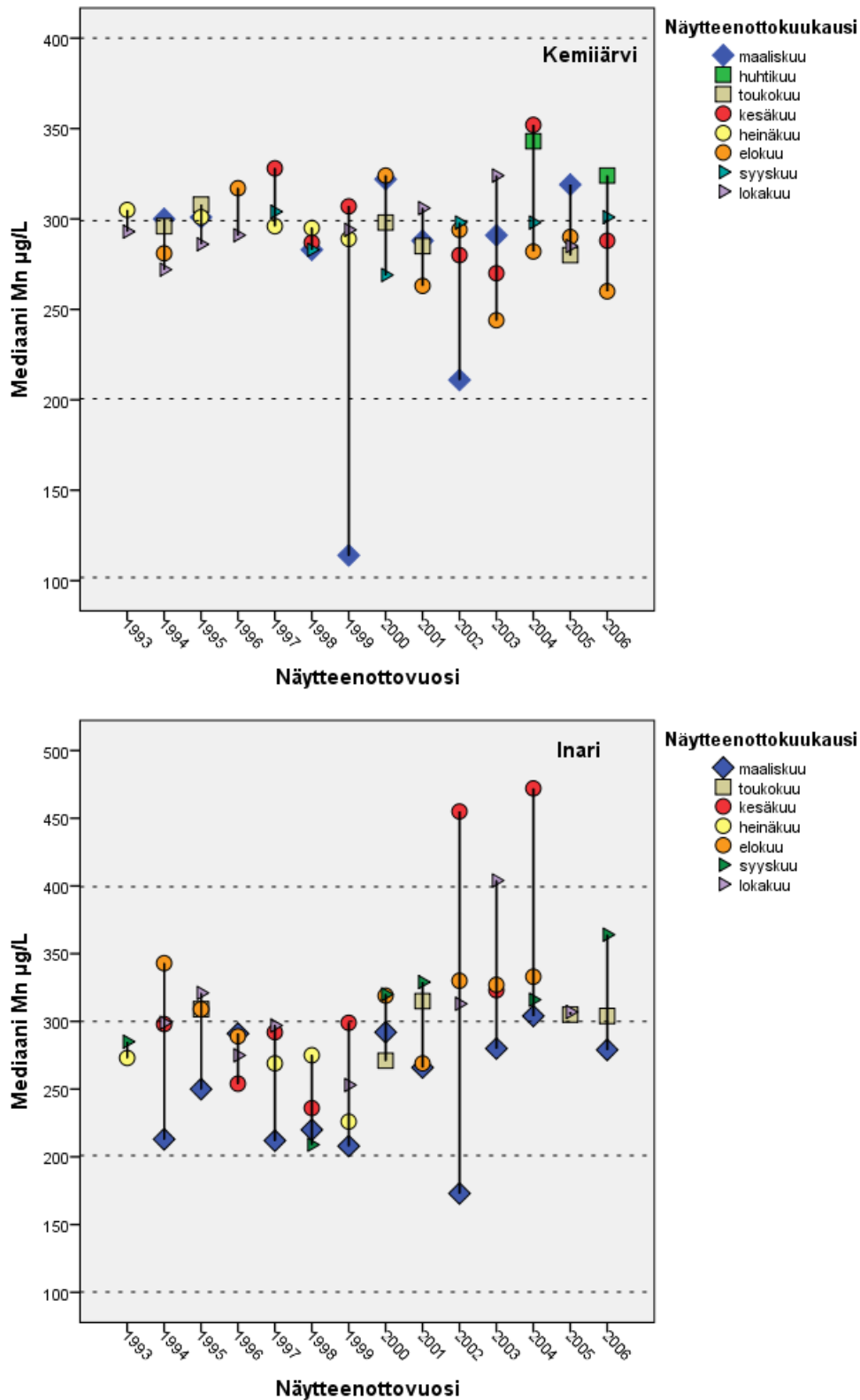


Kuva 10. Mangaanipitoisuuden vaihtelu Lempäälässä olevan kaivon vedessä kevät- ja kesäkuukausina v. 2005. Veden Mn-pitoisuus oli koko seurannan ajan suurempi kuin 100 µg/l.

Lempäälässä sijaitsevan kaivon vedenlaatua seurattiin vuonna 2005 huhtikuusta elokuuhun tiheään otetuvin vesinäyttein (Backman ym. 2006.) (Kuva 10). Veden mangaanipitoisuus oli koko seurannan ajan yli 100 µg/l ja pitoisuusvaihtelu oli melko pientä vaikka pumppaustehoa kasvatettiin. Kolmessa muussa seuranta-kohteessa seuranta-aika on ollut useita vuosia ja näytteitä on otettu 4 kertaa vuodessa (Kuva 11). Kuvaajissa mangaanipitoisuus on laskettu vuosimediaaniksi. Porin kohteessa veden mangaanipitoisuus on vaihdellut hyvin vähän, mutta Kemijärven ja Inarin kohteissa vuosimediaaniarvo on vaihdellut enemmän. Kemijärven kohteessa mangaanin pitoisuus vaihteli eri mittauskerroilla 114 ja 352 µg/l välillä ja Inarin kohteessa vastaavasti 173 ja 472 µg/l välillä.



Kuva 11. Mangaanipitoisuuden vuosittainen vaihtelu vuosimediaanina kalliopohjaveden havainnoissa, joissa pitoisuudet ylittävät 100 µg/l.

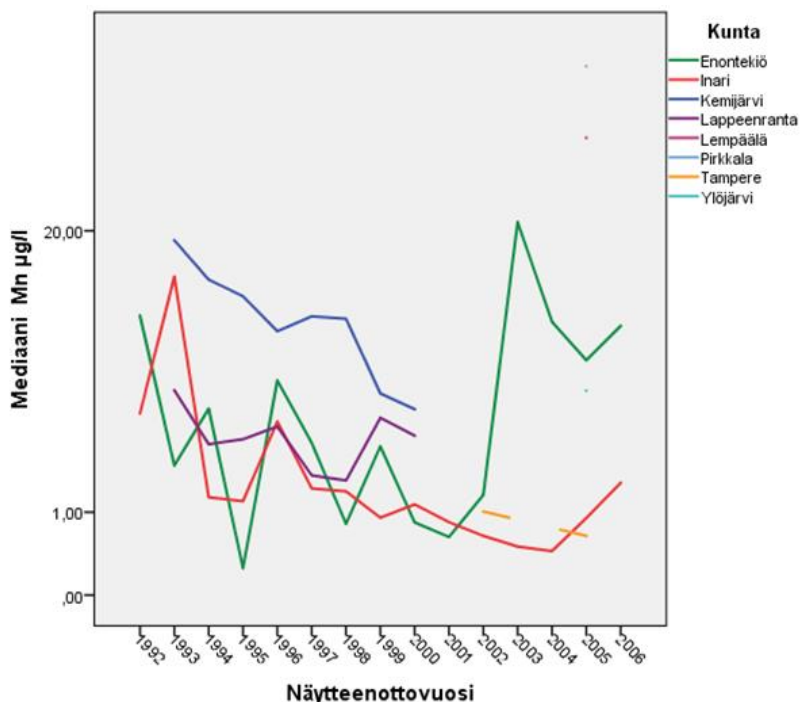


Kuva 12. Mangaanipitoisuuden vaihtelu vuosittain ja kuukausittain Kemijärven (114-352 Mn µg/l) ja Inarin (173 – 472 Mn µg/l) alueen kallioporakaivoissa. Kaivojen mangaanipitoisuudet ylittävät koko ajan 100 µg/l.



Kuvassa 12 on Kemijärven ja Inarin kaivojen veden mangaanipitoisuus esitetty näytekaukausittain. Kemijärven kohteessa veden mangaanipitoisuus on alkuvuosina vaihdellut vähemmän kuin myöhemmin. Maaliskuussa 1999 veden mangaanipitoisuus on ollut poikkeuksellisen pieni, tässä näytteessä myös kaikki muut vedenlaatuominaisuudet ovat olleet poikkeavan pieniä, mutta syytä tähän ei ole selvitetty (Hatakka ym. 2007). Veden pumppausmäärät eivät ole tiedossa. Inarin kohteessa vaihtelut ovat olleet suurempia koko seurannan ajan, mutta myös tässä kohteessa vaihteluväli on kasvanut vuoden 2002 jälkeen. Molemmista kuvista näkyy, että veden mangaanipitoisuus on kesällä otetuissa näytteissä suurempi kuin talvikuukausina otetuissa näytteissä. Yleensä kalliopohjavedessä ei kovin hyvin näy vuodenaikaisvaihtelu. Näissä kahdessa kaivossa pitoisuusvaihtelua selittää kesän pienempi vesimäärä, alhainen pohjavedenpinta, mikä väkevöittää vesien koostumusta. Syksysateiden jälkeen suurempi vesimäärä laimentaa vesiä ja pitoisuudet laskevat. Inarissa sijaitsevan kaivon vedessä on selvä riippuvuus Mn:n ja pH välillä. Kun pH-arvo laskee, niin mangaanipitoisuus nousee.

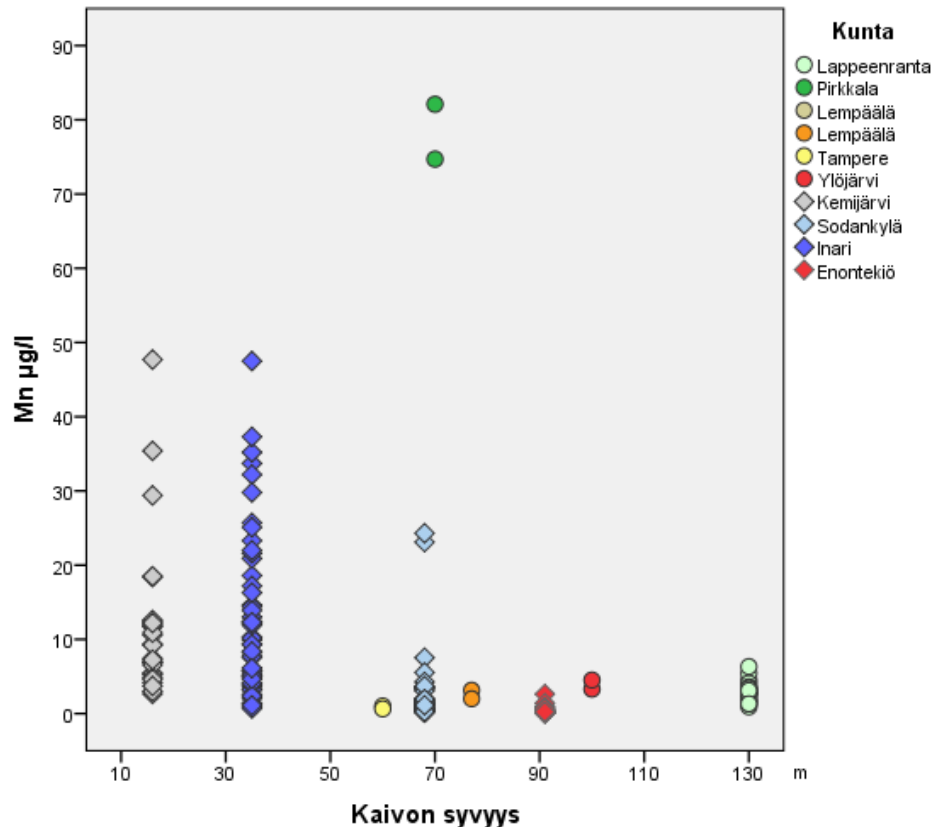
Kohteissa, joissa mangaanipitoisuudet ovat olleet alle 100 µg/l, on nähtävissä sama tilanne kuin kuvassa 11 eli joidenkin kaivojen veden Mn-pitoisuus vaihtelee suuresti ja joissakin pitoisuus pysyy vakaasti kohteelle ominaisella tasolla (Kuva 13). Tällaisella pitoisuusvaihtelulla ei ole käytännön merkitystä. Selitystä tälle on vaikea antaa, kun kaivosta pumpattavan veden määrää ei tiedetä. Suurimmat pitoisuudet ja suurimmat vaihtelut ovat kaivossa, joka sijaitsee Enontekiöllä. Tämän 35 metrin syvyisen kaivon vedenlaadun vuodenaikaisvaihtelua on ollut jonkin verran ja vaikuttaa, että matalaan kaivoon saattaa päästä pintavesiä.



Kuva 13. Mangaanipitoisuuden vuosittainen vaihtelu kalliopohjavedessä, havainnoissa joissa pitoisuudet ovat alle 100 µg/l.

Kaivon syvyyden vaikutusta mangaanipitoisuuksiin on vaikea tarkastella kaivoissa, joiden mangaanipitoisuus on yli 100 µg/l, koska Lempäälän kohteen kaivosyvyyttä ei tunneta ja Porin kohde on poikkeuksellisen syvä.

Kaivoissa, joiden veden Mn-pitoisuus oli alle 100 µg/l, kaivon syvyyden tarkastelu on esitetty kuvassa 14. Suurimmat vaihtelut olivat matalissa, alle 40 metrin syvyisissä kaivoissa (Kuva 14). Matalissa kaivoissa saattaa olla suurempi riski siihen, että kaivoon pääsee pintavesiä. Usein kallioperän raot ulottuvat maanpintaan asti ja tällöin vesiä voi suotautua rakoihin, joista kaivon vesi saadaan.



Kuva 14. Mangaanipitoisuuden vaihtelu kalliopohjavedessä syvyyden mukaan havainnoissa, joissa pitoisuudet alle 100 µg/l.

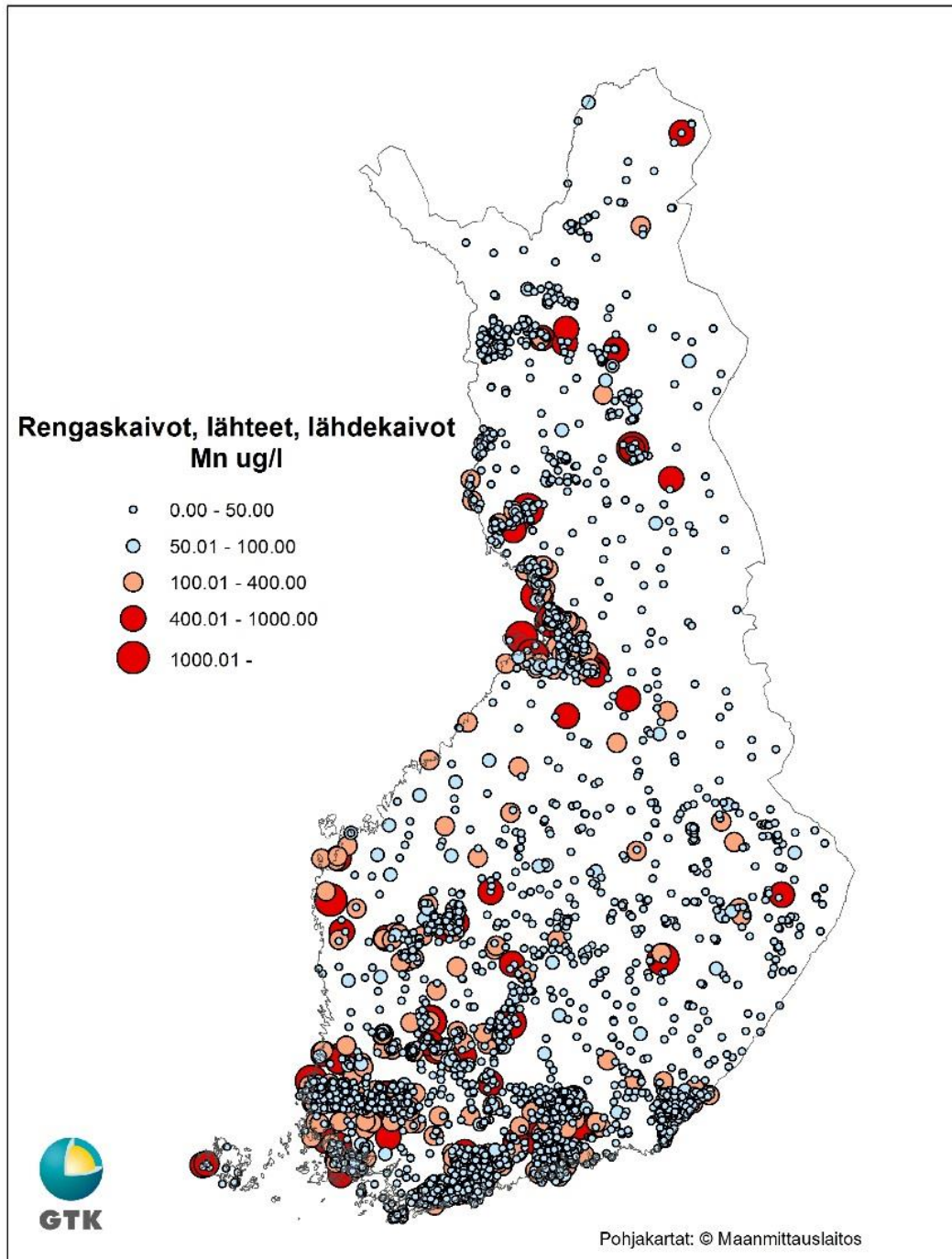
7.2 Mangaani maaperän kaivoissa

Maaperän pohjaveden mangaaniaineistojen tulokset on käsitelty myös erikseen sen suhteen onko näyte otettu kaivosta kerran vai onko kaivon veden laatua seurattu pidemmän aikaa ottamalla useita näytteitä eri aikoina. Aineisto on myös ryhmitelty kaivotyyppin mukaan.

7.2.1 *Kertanäytteet, maaperän kaivot*

GTK:n pohjavesitietokannassa on 2928 vuoden 1992 jälkeen otettua maaperän pohjavedestä otettua kertanäytettä. Kaivovesissä anomaaliset mangaanipitoisuudet jakautuvat melko tasaisesti ympäri maan (Kuva 15).

Maaperän kaivovesien mangaanipitoisuuden vaihteluväli on suuri, mikä näkyy mediaaniarvon ja keskiarvon suurena erona sekä suurena keskihajontalukuna (Taulukko 7). Maaperän kaivojen mangaani korreloi merkittävämmiin koboltin ($r=0.563^{**}$) ja raudan kanssa ($r=0.502^{**}$) (Liite 2). Taulukossa 7 on esitetty maaperän kaivo- ja lähdevesien Mn, Fe, pH ja O₂ tunnuslukuja. Maaperän pohjavedessä mangaanipitoisuudet ovat selvästi matalammalla tasolla kuin kalliopohjavesien pitoisuudet (vrt Taulukot 4, 5, 6 ja 7), Mangaanipitoisuus kasvaa veden viipymän kasvaessa. Lähdevesissä mangaanipitoisuus on pieni. Lähteen vesi on usein, etenkin pienillä valuma-alueilla, sadeveden kaltaista laimeaa vettä, ja myös Mn-pitoisuus on pieni. Mitä kauemmin vesi on maaperässä sitä enemmän siihen liukenee ainesosia.



Kuva 15. Mangaanipitoisuudet (µg/l) maaperän kaivoissa.

Taulukko 7. Mangaanin (Mn), raudan (Fe), happamuuden (pH) ja happipitoisuuden (O₂) tunnusluvut maaperän kaivoissa.

Kaivotyyppi		Mn µg/l	Fe mg/l	pH (kenttä)	O ₂ (kenttä)
Lähde	2 %	0,02	0,00	5,2	23,0
	Mediaani	0,98	0,03	6,60	84,5
	Keskiarvo	24,9	0,21	6,60	85,4
	Keskihajonta	153	0,99	0,78	29,6
	98 %	292	1,78	8,3	145
	Maksimi	2920	11,6	9,00	156
	N	530	530	505	394
Lähdekaivo	2 %	0,05	0,00	5,2	8,18
	Mediaani	2,70	0,03	6,10	75,4
	Keskiarvo	31,1	0,12	6,16	76,2
	Keskihajonta	163	0,44	0,52	32,5
	98 %	388	1,46	7,4	145
	Maksimi	2530	5,27	8,50	156,1
	N	318	318	309	281
Kuilukaivo	2 %	0,41	0,01	5,4	8,77
	Mediaani	8,23	0,04	6,30	64,1
	Keskiarvo	65,9	0,22	6,36	65,1
	Keskihajonta	404	1,09	0,54	34,2
	98 %	521	1,67	7,6	131
	Maksimi	14900	31,1	9,00	700
	N	1933	1932	1688	1534
Maaputki	2 %	0,00	0,01	5,46	5,37
	Mediaani	49,1	0,08	7,00	38,2
	Keskiarvo	468	5,29	6,96	47,6
	Keskihajonta	1153	20,7	0,59	29,6
	98 %	5710	121	8,02	116
	Maksimi	6560	133	8,20	133
	N	107	107	79	90
Yhteensä	2 %	0,07	0,01	5,3	7,26
	Mediaani	5,83	0,03	6,30	68,3
	Keskiarvo	69,5	0,39	6,40	68,8
	Keskihajonta	414	4,20	0,62	34,6
	98 %	553	2,14	7,9	137
	Maksimi	14900	133	9,00	700
	N	2891	2890	2582	2314

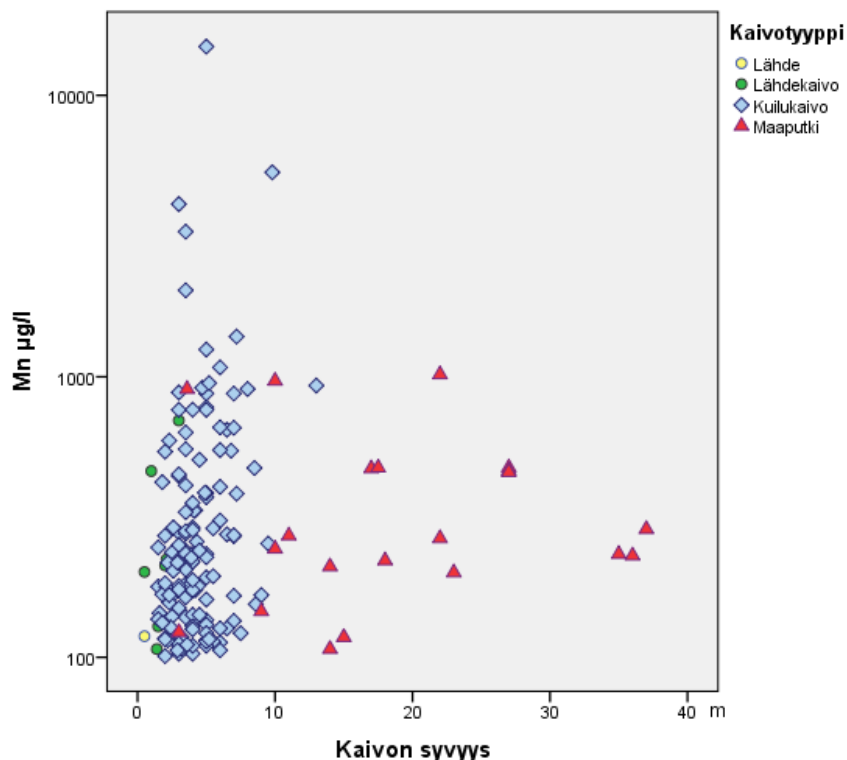
Taulukko 8. Juomaveden mangaanin pitoisuussuosituksen ylitykset maaperän kaivotyypeittäin.

Kaivotyyppi	50 µg/l* ylitys %	100 µg/l** ylitys %	400 µg/l# ylitys %
Lähde	6	4	1
Lähdekaivo	9	6	2
Kuilukaivo	19	12	4
Maaputki	49	44	20
Kaikki maaperän kaivot	17	11	3

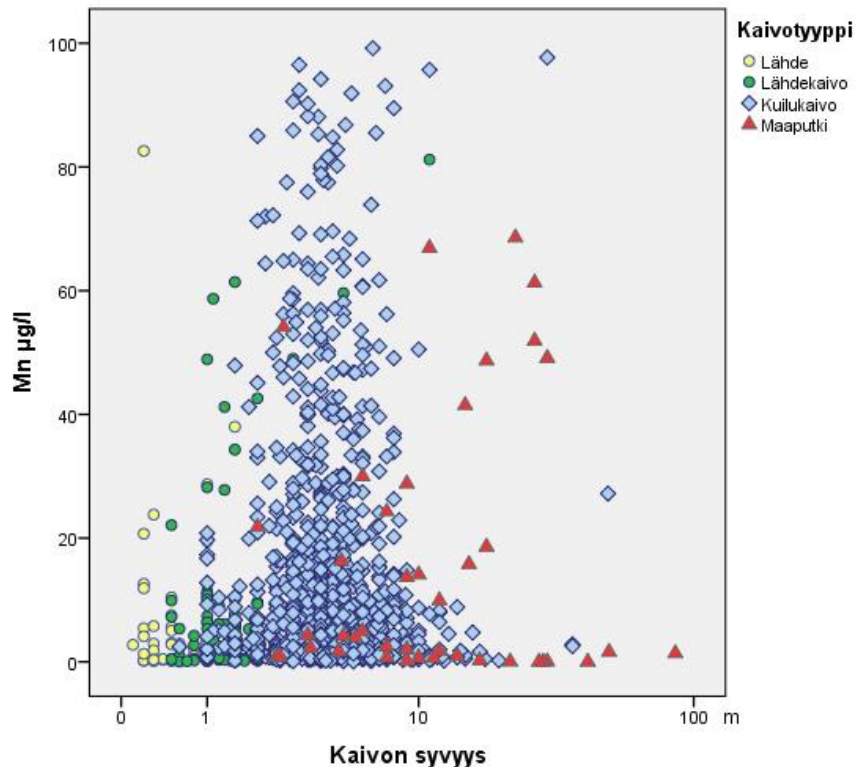
*STM 1352/2015, ** STM 401/2001, yksittäiset taloudet, # WHO 2011

Maaperän kaivovesien mangaanin riippuvuus viipymästä näkyy hyvin myös siinä miten paljon mangaanisuositus ylittyi eri kaivotyyppien mukaan ryhmitellyssä aineistossa. Eniten ylityksiä oli pitkän viipymän vesissä, maaputkista otetuissa näytteistä (Taulukko 8).

Kuvissa 16 ja 17 on esitetty kaivon syvyyden suhde mangaanipitoisuuteen. Suurimmat mangaanipitoisuudet on kuilukaivoissa. Vaikka maaputkikaivot ovat keskimäärin syvempiä kuin muut maaperäkaivot, niissä ei todettu kuilukaivoista poikkeavia Mn-pitoisuuksia.. Korkeita Mn-pitoisuuksia on myös matalissa kaivoissa ja lähteissä, joten selkeää syvyyden ja mangaanipitoisuuden riippuvuutta ei voida nähdä.



Kuva 16. Mangaanipitoisuudet kaivon syvyyden mukaan maaperän kaivoissa, joissa pitoisuus yli 100 µg/l.



Kuva 17. Mangaanipitoisuudet syvyyden mukaan maaperän kaivoissa, joissa pitoisuus alle 100 µg/l.

7.2.2 Seurantanäytteet, maaperän kaivot

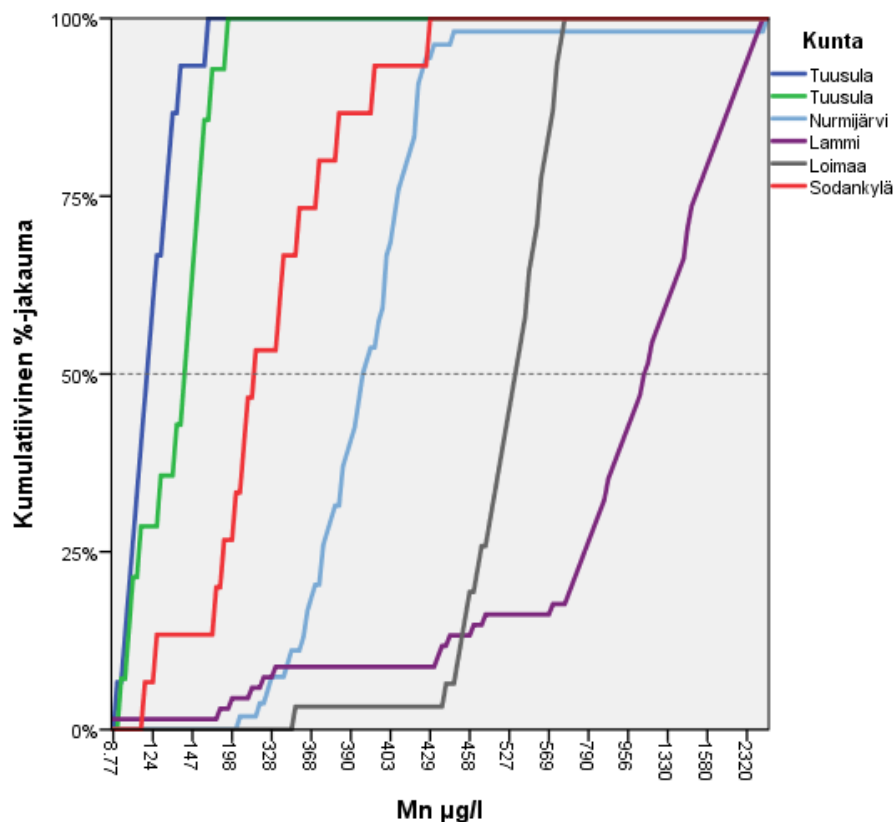
Maaperän pohjaveden seuranta on tehty useissa eri kohteissa useiden vuosien ajan. Kohteet, joiden vedessä Mn-pitoisuudet ovat olleet yli 100 µg/l, on esitetty kuvissa 18 ja 19. Osassa seurantakohteista veden Mn-pitoisuus on pysynyt vakaasti samalla tasolla mikä näkyy käyrän jyrkkänä muotona ja osassa kohteista pitoisuus on vaihdellut vuosien varrella, mikä näkyy käyrän loivana muotona. Suurinta Mn-pitoisuuden vaihtelu on ollut Lammilla sijaitsevan 3,3 metrin syvyisen kuilukaivon vedessä. Kaivon valuma-alueella on maataloustoimintaa, joka selvästi vaikuttaa veden laatuun. Vedenlaatu on kokonaisuudessaan heikkoa.

Enontekiöllä sijaitsevan kuilukaivon veden Mn-pitoisuustaso on muuttunut jyrkästi seurannan aikana (Kuva 20). Muutos johtuu siitä, että kaivoa syvennettiin 5,5 metriseksi vuonna 1994, jolloin veden laatu heikkeni. Veden pH-arvo laski ja Fe- ja Mn-pitoisuudet nousivat. pH oli alimmillaan 5, Mn-pitoisuus 1020 µg/l ja Fe-pitoisuus 1,04 mg/l. Syventäminen mahdollisesti ulottui kerrokseen, jossa oli pelkistynyttä vettä tai kaivaminen puhkaisi aiemmin muodostuneen Fe-Mn saostuma kerroksen. Kaivoveden rautapitoisuus laski muutaman vuoden päästä kaivon syventämisestä, mutta mangaanipitoisuus jäi aikaisempaa korkeammalle tasolle.

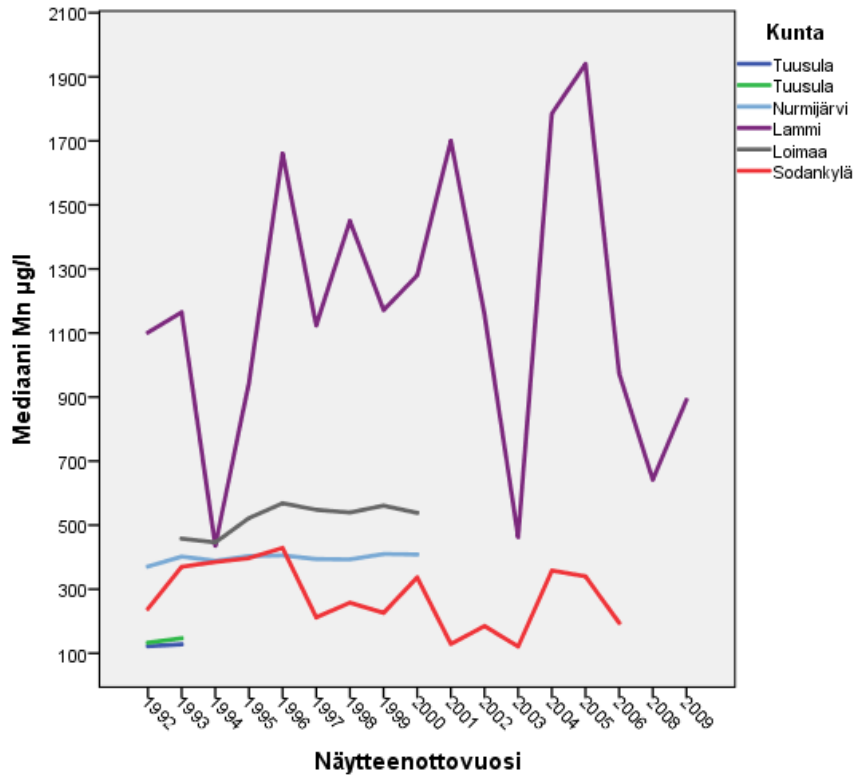
Savenalaisissa maakerroksissa pohjavesi on pitkän kierron vettä ja veden happivaranto vähenee ja mangaania liukenee veteen keskimäärin suurempia määriä kuin hapellisissa oloissa (Taulukko 9).

Taulukko 9. Mangaanin tunnuslukuja seurantakohteiden eri maakerroksissa.

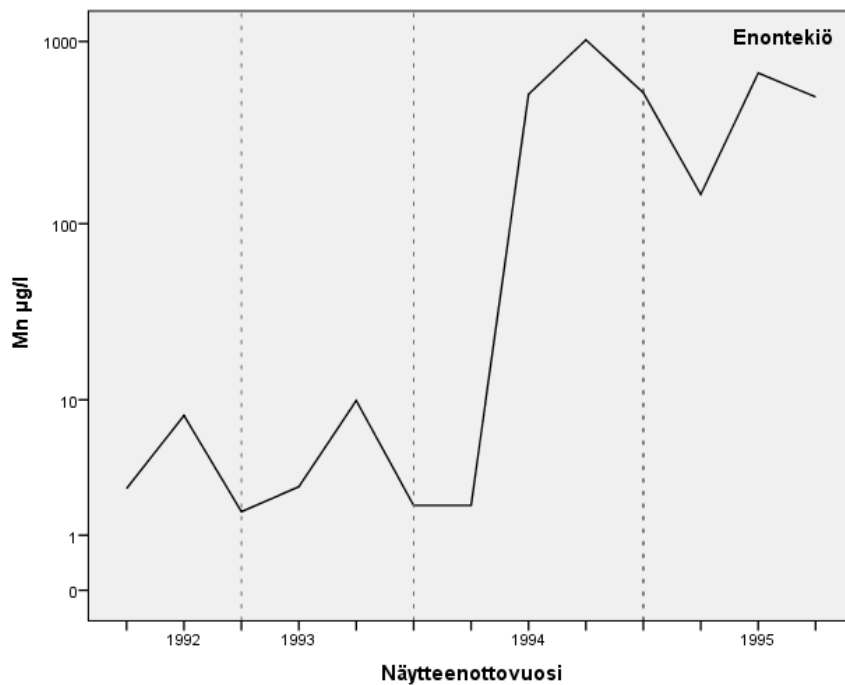
Maaperän kaivot			
Mn µg/l	Savenalainen kaivo	Kaivo moreenimaassa	Kaivo hiekkamaassa
Minimi	0,02	0,01	0,00
2 %	0,03	0,05	0,04
Mediaani	1,85	0,86	0,9
Keskiarvo	49,1	34,6	14,6
Keskihajonta	135	180	99,1
98 %	561	714	358
Maksimi	583	1660	3760
N	437	1135	2248



Kuva 18. Mangaanin kumulatiivinen prosenttijakauma seurantakohteiden maaperän kaivoissa, joissa pitoisuudet yli 100 µg/l. (jossakin kaivossa myös sekä yli ja alle 100 µg/l pitoisuus).



Kuva 19. Mangaanipitoisuuden vuosittainen vaihtelu maaperän kaivossa, joissa pitoisuudet ylittävät 100 µg/l.



Kuva 20. Mangaanipitoisuuden vuosittainen vaihtelu moreenipitoisen maaperän rengaskaivossa Enontekiöllä.

Seurantanäytteistä suurin osa kuuluu luokkaan, jossa Mn-pitoisuus on alle 50 µg/l ja vain 5,8% näytteistä kuuluu luokkiin, joissa pitoisuudet ovat tätä suurempia (Taulukko 10).

Taulukko 10. Seurantanäytteiden maaperän kaivojen mangaanipitoisuuksien jakaantuminen pitoisuusluokittain.

Mn µg/l	Analyysien lkm	%	Kum. %
alle 50	3970	94,2	94,2
51-100	30	0,7	94,9
101-400	94	2,2	97,1
yli 400	122	2,9	
Yhteensä	4216	100	100

7.3 Kokonaismangaanin ja liukoisen mangaanin suhde

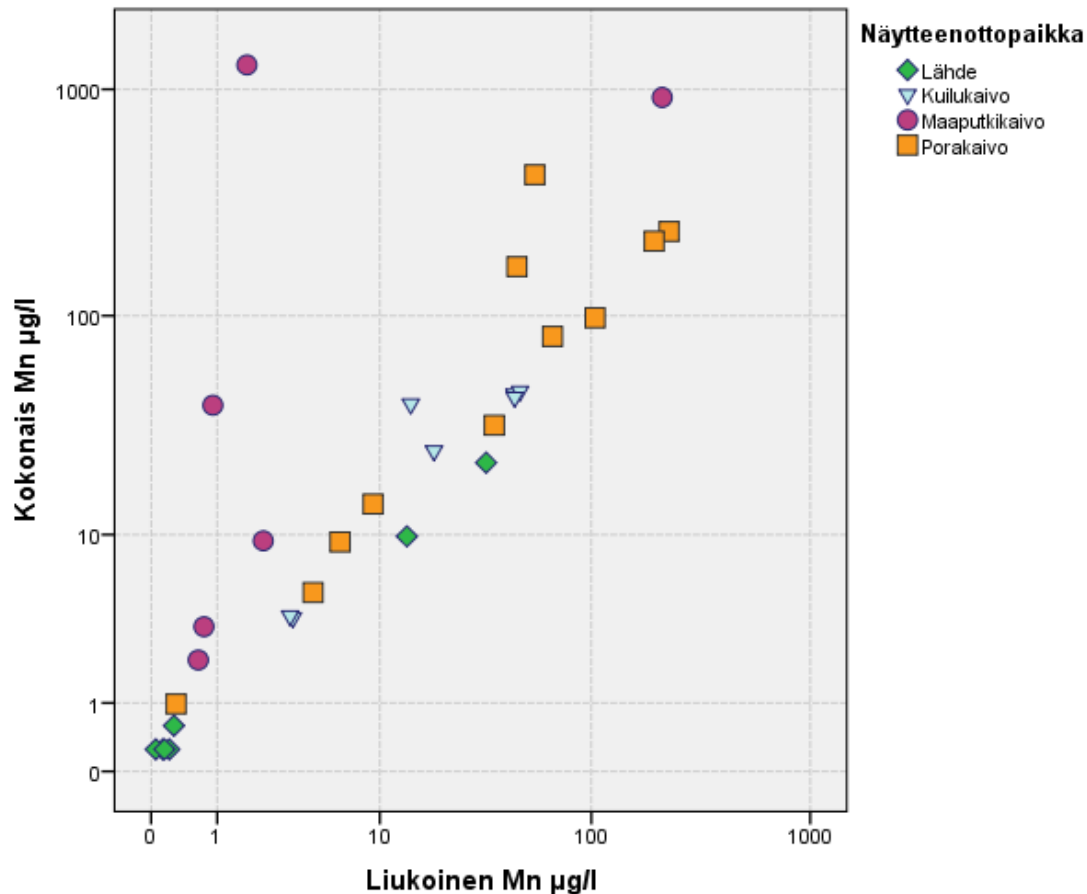
GTK:n pohjavesinäytteenottostandardin mukaan näytteet on vuosien ajan otettu niin, että näyte suodataan jo kentällä ja kestäväidään näytteenottopäivän iltana. Tavoitteena on ollut analysoida veden liukoiset komponentit, ei saostumiin kertyneitä pitoisuuksia. Kokeiluluontoisesti on joidenkin tutkimusten yhteydessä analysoitu myös kokonaispitoisuuksia. Siksi kokonaispitoisuuksien määrittämisä on määrällisesti hyvin vähän. Kokonaismangaanimääritysten tulokset on koottu taulukkoon ja verrattu niitä liukoisten mangaanipitoisuuksien tuloksiin (Taulukko 11). Näytemäärät ovat ryhmissä erilaiset, eikä tuloksia siksi voi käsitellä tilastollisesti, mutta tuloksista näkyy, että pohjavesien mangaani ei aina ole liukoisessa muodossa vaan usein partikkeleissa.

Tulokset on käsitelty myös pareittain niiden näytteiden osalta, joista on määritetty sekä liukoinen että kokonaispitoisuus. Suurimmassa osassa näytepareista näytteen kokonaismangaanipitoisuus on samaa suuruusluokkaa kuin liukoinen mangaani eli kaikki mangaani on liukoisessa muodossa (kuva 21). Tämä näkyy erityisesti lähteistä ja kuilukaivoista otetuissa näytteissä. Osassa maaputkikaivojen ja porakaivojen vedestä kaikki mangaani ei kuitenkaan ole liukoisena vaan sitoutuneena partikkeleihin.

Näytteiden, joista on määritetty sekä liukoinen että kokonaismangaani, lukumäärä on pieni (31 näytettä), mutta kuitenkin riittävä sen johtopäätöksen tekoon, että erityisesti maaputkikaivo- ja porakaivovesistä on tarpeen analysoida myös kokonaismangaanipitoisuus. Kuilukaivo- ja lähdevesissä liukoisen mangaanin määrittäminen riittää. Useimmiten kaupalliset laboratoriot tarjoavat talousvesianalyysipaketissaan kokonaismangaanipitoisuuden määrittäksen, mutta analysoivat pyydettyä myös liukoisen mangaanin pitoisuuden.

Taulukko 11. Kokonais- ja liukoinen mangaani maaperän pohjavesinäytteissä ja kalliopohjavesinäytteissä.

	2 %	Mediaani	Keski-arvo	Keskijajonta	98 %	N
Maaperän pohjavesi						
Mn_150X µg/l, kokonais Mn	0,25	9,57	125	339	-	20
Mn_14XX µg/l, liukoinen Mn	0,07	5,83	69,5	414	554	2891
Kalliopohjavesi						
Mn_150X µg/l, kokonais Mn	0,98	89,9	116	132		11
Mn_14XX µg/l, liukoinen Mn	0,25	28,4	100	224	638	2291



Kuva 21. Kokonaismangaanin (µg/l) suhde liukoiseen mangaaniin (µg/l) ryhmiteltyinä näytepaikan mukaan.

8 MANGAANI VESILAITOSVESISSÄ SUOMESSA

Talousvettä valmistetaan sekä pohja- että pintavedestä. Vesilaitosten jakamasta talousvedestä noin 60 % on pohjavettä tai tekopohjavettä. Korkeita mangaanipitoisuuksia tavataan pääasiassa yksityiskaivoissa, etenkin kallioporakaivoissa. Vesilaitosvesissä ei mangaaniongelmaa juurikaan esiinny. Esimerkiksi Kuopion Veden verkostoon pumpatun veden Mn-pitoisuus vaihteli tammi-elokuun 2016 välisenä aikana 16–26 µg/l välillä (Kuopion Vesi 2016). Kuopiossa talousveden laatua tutkitaan viranomaisvalvonnan lisäksi vesilaitoksen laboratoriossa päivittäin. Raakavesikaivoista, verkoston varrelta ja vesilaitoksilta otetaan vuosittain yli 1500 vesinäytettä ja näytteistä tehdään yli 14 000 analyysiä.

Vuonna 2014 Suomessa oli 154 suurta, juomavesidirektiivin 98/83/EY raportointikriteerit täyttävää ns. EU-laitosta. Laitokset toimittivat talousvettä noin 4,4 miljoonalle käyttäjälle, joka vastaa noin 80 % väestöstä (Zacheus 2014). Yhteenvedossa suurten, EU:lle raportoitujen laitosten talousveden valvonnasta ja laadusta vuonna 2014 - raportissa todetaan, että tavoitetason (suositus) mangaanin osalta saavutti 99,7 % valvontatutkimustuloksista (Zacheus 2014). Suurin mangaanipitoisuus oli 200 µg/l. Yhdeksän laitoksen vedessä todettiin laatuhäiriö mangaanin suhteen.

9 MANGAANIN POISTO VEDESTÄ

Mangaani on raudan ohella Suomen pohjavesien yleisin haitta-aine. Korkea mangaanipitoisuus aiheuttaa teknisiä ja esteettisiä haittoja talousvedelle kuten mustia saostumia veteen, epämiellyttävää makua ja kerrostumia saniteetti- ja talouskalusteisiin (Vesilaitosyhdistys 2013, Lapinlampi ym. 2001). Mangaanipitoinen vesi tahraa myös pyykkiä. Aina veden aiheuttamat haitat eivät kuitenkaan johdu kaivovedestä vaan vesijärjestelmään kertyneestä liasta ja bakteereista. Mangaanibakteerien kasvustot voivat kerätä vedestä mangaania itseensä. Jo 20 µg/l mangaanipitoisuudet voivat aiheuttaa vedenjakelulaitteisiin saostumia, joiden syntyä mangaanibakteerit edesauttavat. Painemuutosten seurauksena saostumat lähtevät liikkeelle muodostaen nokimaisia hiutaleita tai rasvamaisia muodostumia, joiden tahraava vaikutus on voimakas. Kasvustoista irronnut mangaani värjää veden tumman harmaaksi ja voi aiheuttaa pahaa makua.

Mangaanin poisto vedestä on hidasta, tarkkuutta ja pH-arvojen tarkkailua vaativa toimenpide. Pelkkä veden ilmastaminen ei useinkaan riitä, mutta kun saadaan veden pH-arvo riittävän korkeaksi, yli 7,5 ja mieluiten 8,0 – 8,5, niin mangaani saostuu ja se voidaan suodattaa pois. Veden pH-arvo voi olla korkea luontaisesti tai sitä voidaan keinotekoisesti nostaa esimerkiksi kalkkia lisäämällä. Saostuneen mangaanin voi suodattaa vedestä joko massasuodatuksella tai mikrosuodatuksella keraamisella tai muovisilla kalvilla. Mikäli suodatinta käytetään, pitää varmistaa, että vedessä ei ole bakteereja. Suodattimet toimivat herkästi bakteerien kasvualustana, jolloin bakteerien lisääntyminen voi olla hyvin nopeaa. Veden liukoinen, kahden arvoinen mangaani pitää ensin hapettaa jollakin hapettimella, jotta se saadaan saostumaan. Hapettimena voidaan käyttää esimerkiksi klooria tai otsonia. Saostettu mangaani suodatetaan vedestä pois. Veden mangaanin saostaminen on tarkkuutta vaativaa ja käytettävien kemikaalien annostus pitää olla valvottua, joten tätä menetelmää käytetään vain vesilaitosvesiä käsiteltäessä.

Mangaanin poistoon kotitalouksissa on saatavissa kaupallisia laitteita, joita myyvät vedenpuhdistuslaitteita myyvät yritykset. Lisätietoja mangaanin poistosta talousvedestä on saatavissa mm. Ympäristö.fi-sivustolla (http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Rakentaminen/Rakennushanke/Talotekniset_jarjestelmat_LVI/Ve-

denhankinta_kaivosta/Kaivoveden_kasittely). STM, THL, Valvira ja SYKE (9.12.2013 Tietoa mangaanista, Valvira 2016) ovat antaneet v. 2013 suositukset mangaanin poistosta talousvedestä. Suositukset on esitetty taulukossa 12.

Taulukko 12. Mangaanin vaikutukset ja poistosuositukset talousvedestä (Valvira 2016).

Pitoisuus (µg/l)	Vaikutus ja toimenpide
20	Voi aiheuttaa saostumia vedenjakelulaitteisiin
50	Aiheuttaa saostumia ja makua veteen, värjää saniteettikalusteita ja pyykkiä. Talousvesiasetuksen laatusuosituksen enimmäisarvo talousvettä toimittavien laitosten jakamalle talousvedelle. <i>Suositus: mangaanin poisto laitosten vedenkäsittelyssä</i>
100	Aiheuttaa saostumia ja makua veteen, värjää saniteettikalusteita ja pyykkiä, ja joidenkin tutkimusten mukaan voi aiheuttaa terveyshaittaa (neurologisia oireita). Pienen talousvesiasetuksen laatusuosituksen raja-arvo kaivovedelle. <i>Suositus: mangaanin poisto</i>
400	Maailman terveysjärjestön (WHO) terveysperusteinen enimmäisarvo. <i>Suositus: vettä ei käytetä talousvetenä ilman mangaanin poistoa.</i>

Jos kaivoveden mangaanipitoisuus on suuruusluokkaa 100 – 150 µg/l, on vedestä tarpeen teettää uusinta-analyysi mangaanipitoisuuden varmistamiseksi (Karppinen ym. 2012). Tämän tutkimushankkeen tulosten perusteella uusinta-analyysi kannattaisi tehdä kesällä (loppukesästä) otetusta vesinäytteestä, erityisesti porakaivoista, koska useissa kaivoissa veden mangaanipitoisuus oli kesällä korkeampi kuin muina vuodenaikoina. Kesällä pohjaveden pinta on yleensä matalalla ja vesimäärä on pieni, sen vuoksi vesi väkevöityy ja mm. mangaanipitoisuus kasvaa. Jos uusinta-analyysi on edelleen samaa tasoa, lisätoimenpiteisiin ei välttämättä ole tarpeen ryhtyä, sillä tämän tason mangaanipitoisuuksiin liittyvä terveysriski on todennäköisesti vielä pieni. Veden mangaanipitoisuuden ollessa yli 300 – 400 µg/l, käyttöä juomavetenä ja ruoanlaitossa ei suositella. Tällöin talousvedestä tulisi poistaa mangaani. Puhdistetun veden mangaanipitoisuus tulisi analysoida ennen käyttöä (Karppinen ym 2012).

10 MANGAANIN AIHEUTTAMA TERVEYSRISKI

Korkeita mangaanipitoisuuksia havaitaan useammin porakaivoissa kuin maaperänkaivoissa. Tässä tutkimuksessa kertonäytteiden porakaivoista 41 % ylitti STM:n laatusuosituksen 50 µg/l mangaanille, 28 % ylitti 100 µg/l (pienet yksiköt), jota taulukon 12 mukaan pidetään laatusuosituksena yksityiskaivoissa ja mangaanin poiston suositusrajana talousvedestä ja 5 % ylitti 400 µg/l pitoisuuden. Kertonäytteiden maaperän kaivoista 17 % ylitti 50 µg/l, 11 % ylitti 100 µg/l ja 3 % ylitti 400 µg/l. Tulokset ovat hyvin samansuuntaisia kuin on todettu aikaisemmin muissa kaivovesianalyysiaineistoissa. Kainuun maakunnan alueella 26 % (Karppinen ym. 2012) ja Tuhat kaivoa-projektin aineistossa 25 % (Lahermo ym.2002) porakaivoista ylitti 100 µg/l mangaanipitoisuuden. Siten tämän tutkimuksen aineisto vastasi veden mangaanipitoisuuksien osalta porakaivoissa hyvin aikaisempia tutkimuksia. Yksityisten maaperän kaivojen ja kallioportaivojen vettä käyttää talousvetenä noin 500 000 ihmistä Suomessa (Vesterbacka ja Vaaramaa 2013). Lisäksi yksityiskaivojen vettä käytetään vapaa-ajanasunnoissa. Arviolta noin 200 000 henkilöä käyttää porakaivojen vettä talousvetenä (Vesterbacka ja Vaaramaa 2013). Tämän tutkimuksen perusteella teoriassa noin 56 000 henkilöä käyttää porakaivovettä (0,28 x 200 000), joka ylittää 100 µg/l. Todellinen terveysriski riippuu niellyn veden mangaanipitoisuudesta, päivittäin juodun veden määrästä ja säännöllisyydestä (kestosta kuukausissa, vuosissa) ja riski on kaivo/yksilökohtaisesti arvioitava. Tämänkin aineiston perusteella voidaan todeta, että osalle altistuneista juomaveden mangaani on potentiaalinen terveysriski. Ongelma on suurin perheille, jotka eivät tiedä juovansa hyvin mangaanipitoista vettä.

Toistaiseksi ei ole tutkittua tietoa, onko löylyveden mangaani terveysriski. Työperäisenä hengitetyn mangaanin tiedetään olevan haitallista. On siten suositeltavaa, että runsaasti mangaania sisältävää vettä ei käytettäisi löylyvetenä (Karppinen ym 2012). Tarkkaa mangaanin pitoisuusrajaa löylyvedelle ei nykytiedon valossa voida antaa, mutta suositusta kannattaa noudattaa ainakin kuin mangaanipitoisuus ylittää 1 000 µg/l (1 mg/l). Hyvin mangaanipitoista vettä ei voida suositella käytettäväksi edes pesuvedenä. Vaikka mangaani ei juurikaan imeydy terveen ehjän ihon läpi, hyvin mangaanipitoisen veden kaikki käsittely lisää altistumista esim. iholta käsiin ja käsistä suuhun (Karppinen ym 2012).

Korkeat mangaanipitoisuudet juomavesissä on maailmanlaajuinen ongelma. Esimerkiksi Bangladeshissa yli 60 miljoonaa ihmistä juo vettä, jossa on yli 400 µg/l Mn. USA:ssa 2167 kaivosta eri puolilta maata noin 5 % tutkituista kaivoista ylitti terveysperustaisen raja-arvon 300 µg/l (O'Neal ja Zheng 2015).

11 YHTEENVETO

Tutkimuksessa tarkasteltiin 5326 kaivo- ja lähdeveden mangaanipitoisuutta ja sen riippuvuutta muista vedenlaatu tekijöistä. Tavoitteena oli saada tietoa, missä määrin ja kuinka paljon veden Mn-pitoisuus vaihtelee vedessä. Tarkastelussa oli kertonäytteitä sekä seurantanäytteitä kohteista, joiden vedenlaatua on seurattu useiden vuosien ajan. Näytepaikkoina oli poraivoja, kuilu- eli rengaskaivoja, lähdekaivoja, lähteitä ja maaputkikaivoja. Tarkasteluun valittiin aineistot, jotka oli kerätty ja analysoitu vuoden 1992 alun jälkeen, josta lähtien GTK:n vesinäytteet on analysoitu ICP-MS/AES tekniikalla, jolla vesien Mn:n määrittämissä raja on 0,02 µg/l.

Mangaanipitoisuudet olivat yksittäisissä kaivoissa hyvinkin suuria. Tutkituista porakaivovesistä 41% ylitti talousveden laatusuosituksen 50 µg/l ja 28 % pitoisuuden 100 µg/l, mikä on laatusuositus yksityiskaivoille. Vastaavat luvut maaperän kaivovesissä olivat 17 % ja 11 % (Taulukko 8). Nämä tulokset ovat

kertanäytteistä. Suurimmat mangaanipitoisuudet olivat porakaivovesissä ja maaperän syvien maaputkikaivojen vesissä. Suurin porakaivovesien Mn-pitoisuus oli 5800 µg/l ja maaperän kaivovesien suurin pitoisuus oli 14900 µg/l.

Seuranta-aineistojen perusteella sekä porakaivoissa että maaperän kaivoissa on kahdenlaisia kohteita. Suurimmassa osassa kohteita veden mangaanipitoisuus (suuri tai pieni) pysyi varsin vakaana. Vuosi- ja vuodenaikaisvaihtelu kaivoissa, joissa oli yli 100 µg/l Mn, oli kymmenien µg/l puitteissa. Kaivoissa, joiden Mn-pitoisuus oli alle 100 µg/l, vaihtelu oli µg/l luokkaa. Kuitenkin oli yksittäisiä kaivoja, joissa Mn-pitoisuuden vaihtelu eri vuosina ja vuoden ajankohdina oli hyvin suurta (maksimissaan 300 µg/l). Syy tälle vaihtelulle ei ole toistaiseksi tiedossa. Seurantatutkimuksessa olleita kaivoja oli suhteellisen vähän ja ne sijoittuivat rajatulle alueelle Suomea, joten tuloksia on pidettävä alustavina. Kahdessa esimerkkipitovossa mangaanipitoisuuden vaihtelu oli suurta. Koska veden mangaanipitoisuus vaihteli näin paljon, kaivokohtaisesta pitoisuuden vaihtelusta porakaivoissa tarvitaan lisää tietoa laajemmalla otoksella Suomessa.

GTK:n pohjavesitutkimuksissa on määritetty yleensä liukoinen mangaani, mutta joidenkin tutkimusten yhteydessä on myös määritetty kokonaismangaani. Tämän tutkimuksen perusteella voidaan suositella, että erityisesti maaputkikaivo- ja porakaivovesistä olisi tarpeen analysoida kokonaismangaanipitoisuus, koska liukoisen ja kokonaismangaanin pitoisuuksissa voi olla suuri ero. Kuilukaivo- ja lähdevesissä liukoisen mangaanin määrittäminen periaatteessa riittää, mutta kokonaismangaanimäärityksellä saadaan tietoa voiko kyseessä olla riskikaivo. Toistaiseksi ei ole tietoa, liittyykö sakassa saatuun mangaaniin vähäisempi terveysriski kuin liukoisen mangaanin riski on. Terveysriski on syytä arvioida veden kokonaismangaanipitoisuuden perusteella. Jos kaivoa syvennetään tai sitä muuten merkittävästi muutetaan, mikä vaikuttaa pohjarakenteisiin ja vedentuloon, vedestä on syytä tehdä uusi Mn-määrittäminen jonkin ajan kuluttua. Veden Mn-pitoisuus voi muutosten myötä muuttua.

12 AVAINTULOKSET JA SUOSITUKSIA

- Kaivoveden mangaanipitoisuus on tarpeen ajoittain määrittää. Erityisesti silloin, kun kaivon rakenteita muutetaan, veden pumppausmäärää muutetaan tai kaivon ympäristössä tapahtuu muutoksia.
- Maaperäkaivojen mangaanipitoisuudet olivat keskimäärin pienempiä kuin kallioperän kaivoissa. Mn-pitoisuus kasvaa veden viipymän kasvaessa.
- Tutkituista porakaivovesistä 41% ylitti talousveden laatusuosituksen 50 µg/l ja 28 % pitoisuuden 100 µg/l, mikä on laatusuositus yksityiskaivoille.
- Tutkituista maaperän kaivovesistä 17 % ylitti talousveden laatusuosituksen 50 µg/l ja 11 % pitoisuuden 100 µg/l.
- Maaperän kaivoista suurimmat Mn-pitoisuudet olivat kuilu- eli rengaskaivojen vedessä. Maaputkikaivot ovat syvimpiä kaivoja ja niissä veden viipymä on pitkä ja niiden vedessä on keskimäärin korkeimpia Mn-pitoisuuksia. Savenalaisissa maakerroksissa vesi on usein vähähappista ja mangaanipitoisuus on korkea.

- Korkea mangaanipitoisuus on usein yhteydessä korkeaan rautapitoisuuteen. Kun veden Mn-pitoisuus oli yli 400 µg/l, veden Fe-pitoisuus nousi selkeästi.
- Veden pitkän viipymän vuoksi veden happipitoisuus (O₂) vähenee ja useita geologista alkuperää olevia haitta-aineita mm. mangaania liukenee veteen.
- Eniten suuria Mn-pitoisuuksia oli syvissä porakaivoissa.
- Veden mangaanin ja pH:n välillä ei tullut tässä tutkimuksessa esille selkeää riippuvuutta.
- Seuranta-aineistojen perusteella mangaanipitoisuudet vaihtelivat kahdella eri tavalla: Osassa kaivoja veden mangaanipitoisuus pysyi samalla tasolla koko seurannan ajan riippumatta siitä, oliko pitoisuustaso korkea vai matala. Toisissa kohteissa mangaanipitoisuus vaihteli voimakkaasti vuoden aikojen mukaan. Seurantakaivojen suurimmat pitoisuudet todettiin usein kesällä, talvikuukausina pitoisuudet olivat pienempiä.
- Matalissa porakaivoissa, joissa mangaanipitoisuus oli alle 100 µg/l, oli kohteita joissa on syytä epäillä mahdollista pintavesikontaminaatiota.
- Tutkittujen kallioporakaivojen vesissä osassa oli suuria Mn-pitoisuuksien vaihtelua
- Joissakin kaivoissa (maaputki- ja porakaivoja) veden kokonaismangaanipitoisuus (liukoinen Mn + Mn-sakka) oli suurempi kuin veden liukoinen Mn-pitoisuus. Kaivovedestä kannattaa tehdä, jos mahdollista, kokonaismangaanipitoisuusmääritys kaivon mangaanitilanteen selvittämiseksi. Terveysriski on syytä arvioida veden kokonaismangaanipitoisuuden perusteella, koska sakkana olevaan mangaaniin liittyvää terveysriskiä erikseen ei tiedetä.
- Tulokset osoittavat kokonaisuudessaan, että erityisesti yksittäisissä kallioporakaivoissa veden mangaanipitoisuus saattaa vaihdella vuosien ja vuodenaikojen puitteissa turvallisena pidettävästä pitoisuudesta haitalliseen, ja puhdistusta vaativaan pitoisuuteen. Havainto on alustava ja vaatii laajemman lisäselvityksen.
- Jos kaivosta on mitattu lievästi enimmäisohjearvon (100 µg/l) ylittävä Mn-pitoisuus, varmistava uusintamittaus (kokonaismangaanipitoisuus) kannattaisi tehdä mieluiten loppukesällä otetusta vesinäytteestä, koska pitoisuus todennäköisesti on tällöin suurimmillaan.

13 KIRJALLISUUS

Ahola, S. 2014 Putkimateriaalien kestävyys LVI-materiaaleissa. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Insinööriyö. p 44.

Aschner M. 2000. Manganese: brain transport and emerging research needs. *Environmental Health Perspectives*. 108(Suppl 3):429-432. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10852840>

Aschner M, Erikson KM, Dorman DC. 2005. Manganese dosimetry: species differences and implications for neurotoxicity. *Crit Rev Toxicol* 35: 1-32.

Aschner M, Guilarte TR, Schneider JS, Zheng W. Manganese: recent advances in understanding its transport and neurotoxicity. *Toxicol Appl Pharmacol* 2007;221:131-47.

Auri J, Edén P, Martinkauppi A ja Rankonen E. 2012. Työohje happamien sulfaattimaiden kartoitukseen (1:250 000). Geologian tutkimuskeskus.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2012. Toxicological profile for Manganese. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Australian Drinking Water Guidelines 6, 2011. Version 3.2. Updated Feb 2016

Backman, B., Luoma, S., Ruskeeniemi, T., Karttunen, V., Talikka, M. & Kaija, J. 2006. Natural Occurrence of Arsenic in the Pirkanmaa region in Finland. Tiivistelmä ja yhteenveto suomeksi, Luontaisen arseenin esiintyminen Pirkanmaalla. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. 82 s.
Saatavilla: <http://www.gtk.fi/projects/ramas/index.php?lang=en>

Backman, B. 2004. Groundwater quality, acidification, and recovery trends between 1969 and 2001 in South Finland. Geologian tutkimuskeskus, Bulletin 401.

Backman, B. 1993. Lammin – Kosken (HI) alueen pohjaveden seurantatutkimus. Vuosien 1969-1990 tulokset. Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti 118, Espoo.

Backman, B., Lahermo, P., Väisänen, U., Paukola, T., Juntunen, R., Jarhu, J., Pullinen, A., Rainio, H., ja Tanskanen, H. 1999. Geologian ja ihmisen toiminnan vaikutus pohjaveteen. Seurantatutkimuksen tulokset vuosilta 1969-1996. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. Tutkimusraportti 147.

Bouchard M.F. ym. 2011. Intellectual impairment in school-age children exposed to manganese in drinking water. *Env. Health. Perspect.*, 119:138-143.

Bounds SVJ. 2009. A Toxicokinetic Assessment for the Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals, Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH). ©Manganese REACH Administration (MARA).

Bro S, Sandstrom B, Heydorn K. Intake of essential and toxic trace elements in a random sample of Danish men as determined by the duplicate portion sampling technique. *J Trace Elem Electrolytes Health Dis*. 1990 Sep;4(3):147-55.

Chang, Louis W. Toxicology of metals. New York and London. CRC Press, 1996.

Couper, J. 1837. "Sur les effets du peroxide de manganèse". *Journal de chimie médicale, de pharmacie et de toxicologie*. 3: 223-225.

Cooperative Research Centre for Water Quality and Treatment (CRC WQT). Fact Sheet. Manganese in drinking water. Käytettävissä 19.5.2017. <http://www.waterra.com/>



- EFSA. 2013. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for manganese. EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). EFSA Journal 2013;11(11):3419
- FDA 2017. U.S. drug and Food Administration. Electronic Code of Federal Regulations (eCFR).
- Finley, J.W. 1999. Manganese absorption and retention by young women is associated with serum ferritin concentration. *Am. J. Clin. Nutr.* 70, 37–43.
- Fitsanakis VA, Zhang N, Garcia S and Aschner M, 2010. Manganese (Mn) and iron (Fe): interdependency of transport and regulation. *Neurotoxicity Research*, 18, 124-131.
- Geofoorumi 2. 2009. P. Edénin haastattelu. Happamien sulfaattimaiden haitat halutaan kuriin. Geologian tutkimuskeskus.
- Hatakka, T. ja Väisänen, U. 2007. Geologian ja ihmistoiminnan vaikutus pohjaveteen – seuranta tutkimuksen tulokset vuoteen 2004 asti. Geologian tutkimuskeskus, Espoo, Tutkimusraportti 165.
- International Agency for Research on Cancer 2017. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–118. Päivitetty 13.4. 2017. Käytettävissä 28.5.2017.
- Kabata-Pendias, A., & H. Pendias. 1992. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Karppinen H, Komulainen H, Kousa A, Nikkarinen M Tornivaara Anna. 2012, Haitalliset alkuaineet Kainuun kaivovesissä: loppuraportti - hanke 2/2011 - 12 /2012. Kainuun maakunta-kuntayhtymä, Osa D : 54, p. 89.
- Kauranne K ja Sillanpää Mikko. 1992. Alkuaineiden esiintyminen elollisessa luonnossa ja niiden käyttöteollisuudessa. Teoksessa Koljonen T (ed): Suomen Geokemian Atlas. Osa 2. Moreeni. Geologian tutkimuskeskus. Espoo.
- Khan K, Factor-Litvak P, Wasserman GA, Liu X, Ahmed E, Parvez F, ym. 2011. Manganese Exposure from Drinking Water and Children's Classroom Behavior in Bangladesh. *Environ Health Perspect*
- Koljonen T. (ed). 1992. Suomen Geokemian Atlas. Osa 2. Moreeni. Geologian tutkimuskeskus. Espoo.
- Komulainen H., Kurttio P., Muikku M. 2006. Altistuminen veden vierasaineille. *Ympäristö ja Terveyslehti* 10:46-53
- Komulainen, H. 2008. Terveysriskinarvioinnin yleiset periaatteet. In. Nikkarinen M. et al. (eds) Metallien yhdenmety kohdekohtainen riskinarviointi. Kuopion yliopiston ympäristötieteiden laitosten monistesarja 3, 34-35.
- Komulainen H. 2014. Juomaveden mangaaniin liittyy terveysriski. *Ympäristö ja Terveyslehti* 2. vsk 45. ss. 20-24.
- Kuopion Vesi 2016. Veden laatutiedot kuukausittain 2016. <http://www.kuopionvesi.fi/web/kuopionvesi/veden-laatu>
- Lahermo, P., Tarvainen, T., Hatakka, T., Backman, B., Juntunen, R. Kortelainen, N. Lakomaa, T., Nikkarinen, M., Vesterbackma, P., Väisänen, U. ja Suomela, P. 2002. Tuhat kaivoa – Suomen kaivovesien fysiikaalis-kemiallinen laatu vuonna 1999. Geologian tutkimuskeskus, Espoo, Tutkimusraportti 155.
- Lahermo P, Väänänen P, Tarvainen T, Salminen R. 1996. Suomen Geokemian Atlas, osa 3: Ympäristögeokemia – purovedet ja sedimentit.
- Lahermo, P., Ilmasti, M., Juntunen, R. ja Taka, M. 1990. Suomen pohjavesien hydrogeokemiallinen karttointi. Suomen Geokemian Atlas, osa 1. Geologian tutkimuskeskus.

- Lapinlampi T., Sipilä A., Hatva T ym. 2001. Kysymyksiä kaivoista - Frågor om brunnar . Suomen Ympäristökeskus.
- Menezes-Filho J.A. ym. 2011. Elevated manganese and cognitive performance in schoolaged children and mothers. Environ. Res. 111:156-163.
- Nordic Nutrition Recommendations 2012. Integrating nutrition and physical activity. 5th edition. Manganese. Nordic Council of Ministers. pp. 613-616. <https://www.norden.org/en/theme/former-themes/themes-2016/nordic-nutrition-recommendation/nordic-nutrition-recommendations-2012>
- O'Neal SL and Zheng W. 2015. Manganese Toxicity Upon Overexposure: a Decade in Review. Curr Environ Health Rep.2(3):315-28
- Rasilainen, K., Lahtinen, R., ja Bornhorst, T. 2007. The Rock Geochemical Database of Finland. Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti 164. Espoo.
- Riojas-Rodríguez H: ym. 2010. Intellectual function in Mexican children living in mining area and environmentally exposed to manganese. Env. Health. Perspect.118:1465-1470.
- Roth J.A. 2006. Homeostatic and toxic mechanisms regulating manganese uptake, retention, and elimination. Biol. Res. 39:45-47.
- Roos, M. & Åström M. 2005. Hydrochemistry of rivers in an acid sulphate soil hotspot area in western Finland. Agricultural and Food Science 14, 24-33.
- Ruotoistenmäki, T. 2016. Lithochemical maps (Atlas) of Finland. Geologian tutkimuskeskus. Opas 62. Espoo. http://tupa.gtk.fi/julkaisu/opas/op_062.pdf
- STM 2015. Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista (1352/2015)
- STM 2001. Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön asetus pienten yksiköiden talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista (401/2001)
- Torres-Agustín R. ym. 2013. Effect of environmental manganese exposure on verbal learning and memory in Mexican children. Environmental research, 121:39-44.
- USEPA 2016. Secondary Drinking Water Standards: Guidance for Nuisance Chemicals. <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/secondary-drinking-water-standards-guidance-nuisance-chemicals> (linkki päivitetty 06.01.2016, käytettävissä 11.10.2016).
- Valvira 2016. Talousvesiasetuksen soveltamisohje. Osa III: Enimmäisarvojen perusteet. Ohje 12/2016. p 43. http://www.valvira.fi/documents/14444/22511/Tietoa_mangaanista_2013_korjattu.pdf/d7c93602-00e1-4373-a165-676657dc3e5d
- Wasserman GA, Liu X, Parvez F, Factor-Litvak P, Ahsan H, Levy D, ym. 2011. Arsenic and manganese exposure and children's intellectual function. Neurotoxicology.
- Vesterbacka P, Mäkeläinen I, Tarvainen T, Hatakka T, Arvela H. 2004. Kaivoveden luonnollinen radioaktiivisuus – otantatutkimus 2001. Säteilysuojelukeskus. STUKA199/Toukokuu
- Vesterbacka P. ja Vaaramaa K. 2013. Porakaivoveden radon- ja uraanikartasto. STUK-A256, Helsinki,

59 s.

WHO (World Health Organization). 2011a. Guidelines for Drinking-Water Quality. Fourth edition. Geneva.

WHO 2011b. Manganese in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. © World Health Organization 2011.

Zacheus O. 2014. Yhteenveto suurten, EU:lle raportoivien laitosten talousveden valvonnasta ja laadusta vuonna 2014. Vesi- ja terveisyksikkö THL.



Country	Region	Continents																				Continents 2017	Continents 2018	Continents 2019	Continents 2020																	
		AF	AS	EU	NA	OC	SA	UN	EU	NA	OC	SA	UN	EU	NA	OC	SA	UN	EU	NA	OC					SA	UN															
ALB	Population	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040
	Population (M)	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040
	Population (M)	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040
	Population (M)	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040
AND	Population	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040
	Population (M)	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040
	Population (M)	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040
	Population (M)	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040

* Continents is specified at the EU level.
 Continents is specified at the EU level.
 Continents is specified at the EU level.