

KaiHali & DROMINÄ – hankkeiden loppuseminaari

Metallien ympäristöriskin arvioiminen mallintamalla

Matti Leppänen, SYKE

4.12.2018



Kestävä kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Osatehtävän 3 (Biologiset vasteet) tavoitteet

Pintavesien riskinarviointi

- Demonstroida yksinkertaisten bioligandimallien soveltamista kaivosvesiä vastaanottavissa vesistöissä; mallien valinta ja rajoitukset
- Demonstroida metallien yhteisvaikutusmallin periaatteet
- Tuottaa toksisuustestiaineistoa BLM-mallien validointiin ja kehittämiseen
- BLM mallin kaavojen käyttö VEMALA mallinnuksessa

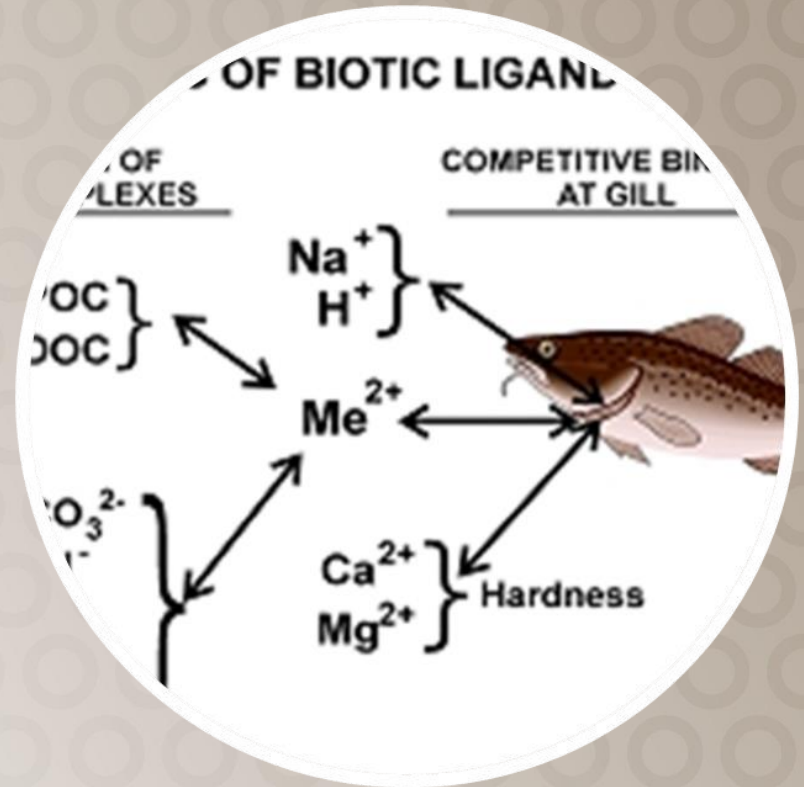


Osatehtävän 3 (Biologiset vasteet) tavoitteet

Sedimenttien riskinarviointi

- Demonstroida SEM-AVS-uuton käyttö
- Yhteisvaikutusmallin soveltaminen sedimenteissä

Käyttäjystävälliset bioligandimallit, perusteet, valinta ja rajoitukset



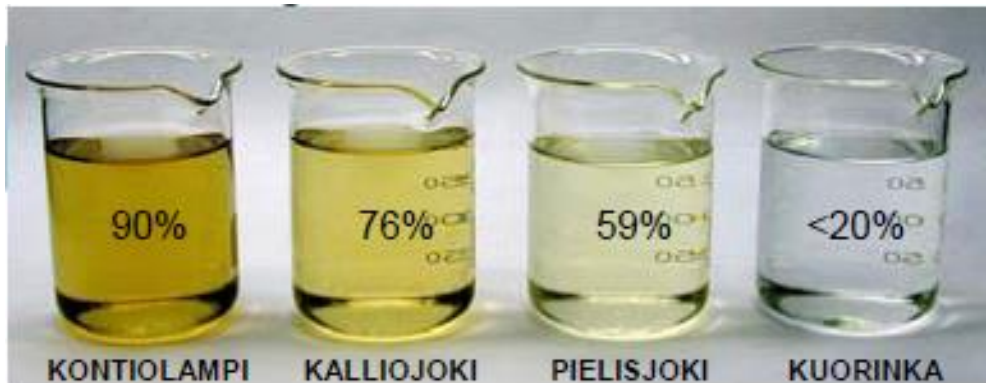
- Riskinarviointi perustuu raja-arvoihin, haitattomiin pitoisuuksiin = ympäristölaatunormeihin (EQS)
- Metallien osalta Suomessa seurataan EUn direktiivejä
 - Asetus 1090/2016
 - Biosaatavat pitoisuudet

| | | | | | | |
|-------------------------------|-----------|---------------------|-----|------|------|----|
| lyijy ja lyijy-yhdisteet | 7439-92-1 | 1,2 ⁽¹³⁾ | 1,3 | 14 | 14 | |
| elohopea ja elohopeayhdisteet | 7439-97-6 | | | 0,07 | 0,07 | 20 |
| naftaleeni | 91-20-3 | 2 | 2 | 130 | 130 | |
| nikkeli ja nikkeli-yhdisteet | 7440-02-0 | 4 ⁽¹³⁾ | 8,6 | 34 | 34 | |



Biosaatavuus

- Miksi mukana?
 - Vedenlaatu vaihtelee
 - Useat haitta-aineet reagoivat vedenlaatuun sitoutumalla
 - ”Vapaaksi” eli biosaatavaksi jäänyt osuus vaihtelee
- yksi EQS ei voi kattaa kaikkia vesiä



... ja työtä -ohjelma

...voimaa
U:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Biosaatavuuden huomioiminen

- Liukoinen eli suodatettu ei vastaa biosaatavaa
 - Kokonaispit. \approx liukoinen pit. \neq biosaatava pit.
- Suora biosaatavuuden analytiikka metalleilla vaikeaa mutta mallitus vedenlaatutekijöiden avulla mahdollista

Mallit kaksiosaisia

- Vapaan metalli-ionin eli biosaatavan osuuden määrittäminen sekä
 - Bioligandiin eli eliöön sitoutumisen arvioiminen
- Bioligandimallit (Biotic Ligand Models; BLMs)


Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Bio-met tool (ver. 4)– aloitussivu/Excel www.bio-met.net Ni, Cu, Zn, Pb



"User-friendly" Biotic Ligand Model Version 2.3 - December 2013

Please register at www.bio-met.net to ensure you're using the most recent version of the tool

| | |
|---------------------------------|--|
| Start | <h3>About this tool</h3> <p>This software tool estimates the potential risk to the aquatic environment posed by copper, nickel and zinc after considering bioavailability. The tool will calculate Local EQS values and Bioavailable Metal Concentrations based on information on local water physicochemistry. This tool has been developed as part of the <i>bio-met project</i> and has been designed to operate in Microsoft Excel 2007 and 2010. A web-based version of this tool, together with a fuller description of the science underpinning the tool, a description of the tool's operation and validation, case studies and comprehensive guidance on its use are available at www.bio-met.net.</p> <p>This software tool is based on calculations from Biotic Ligand Models. It is currently only applicable for use in European freshwaters and is intended to be used as part of tiered risk assessment or as an early tier in compliance assessment.</p> |
| Help | |
| Glossary | |
| Generic EQS Bioavailable | |
| Login | |

Hints and Tips



You can enter data for up to 2000 samples. Make sure that each sample is entered on a separate row. You can paste data in from another spreadsheet, so long as it is **laid out in the same order** as in the bio-met tool.

The tool will not work if

How to use this tool

Please read these instructions carefully before you start. Further guidance on using this tool can be obtained by visiting www.bio-met.net

1. To use this software tool, you must ensure that macros are "enabled" in this workbook. Either click the **"options button"** in the security warning that may have appeared above this worksheet and select **"enable this content"**, or click the **"Microsoft Office Button"** in the top left of the screen and select the following options: **>>Excel Options, >>Trust Centre, >>Trust Centre Settings, >>Macro Settings, >>Enable all macros**
2. Now click the green **Start** button. This will open the main Date Entry and Results sheet.
3. This sheet contains an empty table (if it isn't empty, click the **Clear Data** button to empty it).



ian unioni
uekehitysrahassto

Bio-met mallin käyttö; Ni

| Required | Required | Required | Local EQS (dissolved) [µg/L] | BioF |
|----------|------------|-----------|------------------------------|------|
| pH | DOC [mg/L] | Ca [mg/L] | | |
| 6,5 | 20 | 1 | 28,93 | 0,14 |

5 ug/L/0,14 ~ 36 ug/L

| Optional | Optional | Required | Required | Required | RESULTS (Nickel) | | | | |
|---|---------------------------------------|----------|------------|-----------|------------------------------|------|---------------------------------|------|-------|
| Measured Nickel Conc (dissolved) [µg/L] | Measured Zinc Conc (dissolved) [µg/L] | pH | DOC [mg/L] | Ca [mg/L] | Local EQS (dissolved) [µg/L] | BioF | Bioavailable Nickel Conc (µg/L) | RCR | Notes |
| 22 | | 6,5 | 20 | 1 | 28,93 | 0,14 | 3,04 | 0,76 | Y |

Ohjeet: Vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita koskevan lainsäädännön soveltamisesta. YMRa19/2018

BLM tool for calculation of bioavailability of metals

© Deltares

Home

Start

Background

Guide

About us

Contact

Exit

PNEC-pro

PNEC-pro is a user-friendly, state-of-the-art tool for professionals dealing with the assessment of surface water quality. It calculates local, watertype-specific no-effect concentrations (PNEC) of copper, nickel, zinc, and lead based on Biotic Ligand Models (BLMs). Local PNECs are used for compliance checks in higher-tier risk assessments. *PNEC-pro* is offered free of charge on the website www.pnec-pro.com.

What's NEW in this version?

- A simplified BLM routine for lead (Pb);
- Refined, up-to-date functions for nickel (Ni);
- Export functions for graphs.

See *Background* for more info.

Data input

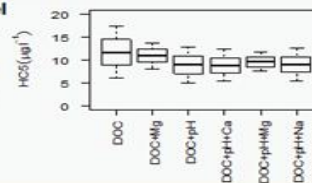
PNEC-pro processes surface water monitoring data and automatically selects the most reliable calculation method for the available monitoring parameters. The minimum data requirement is DOC. Additional parameters such as pH, Ca, Mg and Na may be used to improve the reliability of the predicted PNEC.

Output and graphs

PNEC-pro generates local PNECs, Risk Characterization Ratios (RCR), and the probability that local concentrations exceed the local PNECs. Frequency distributions of monitoring parameters and PNECs are generated and visualized as graphs, and a statistical summary of the dataset is produced.

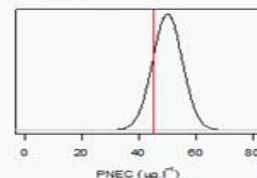
Selection of best model

Reliability is expressed with the prediction interval. The most reliable model is selected for the available input data.



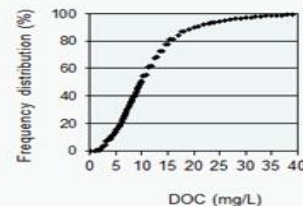
Risk: probability (p)

The likelihood that measured concentrations (red line) exceed local PNEC (black line) is computed from the probability density function. P is a valuable support in decision making.



Statistics & frequency distributions

Statistical routines process input and output data, showing ranges and distributions, including a statistical summary. Graphs can be saved as pictures in a format of choice.



PNEC Pro V6 inputs

PNEC-pro V6

© Deltares

Home Start Background Guide About us

Calculation *Graphs* *Statistics*

Run *INPUT*

| | | | Required | Optional (mg/L) | | | | Metals (µg/L) | | | |
|----|-------------|------|----------|-----------------|----|----|----|---------------|----|----|----|
| ID | Sample name | Date | DOC | pH | Ca | Mg | Na | Cu | Ni | Zn | Pb |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

Kestävää kasvua ja työtä

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



BL-mallien validaattiorajat

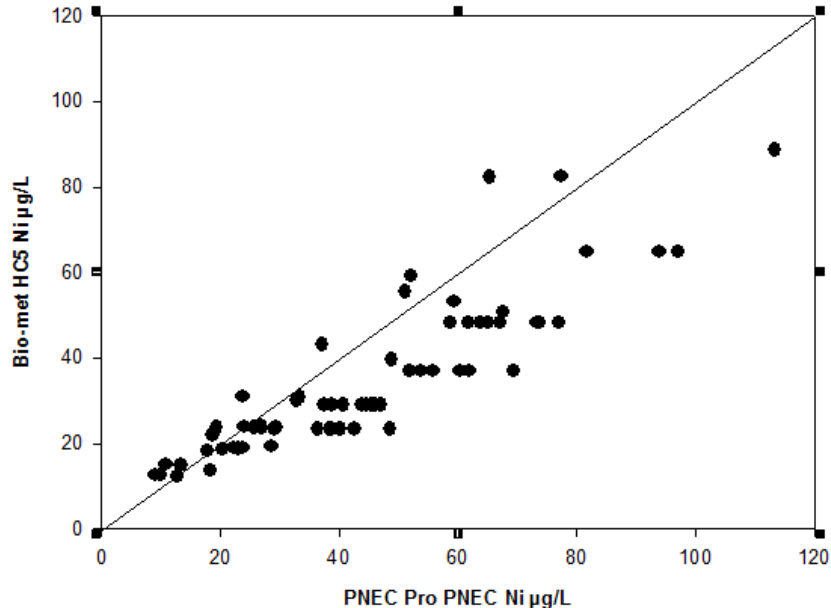
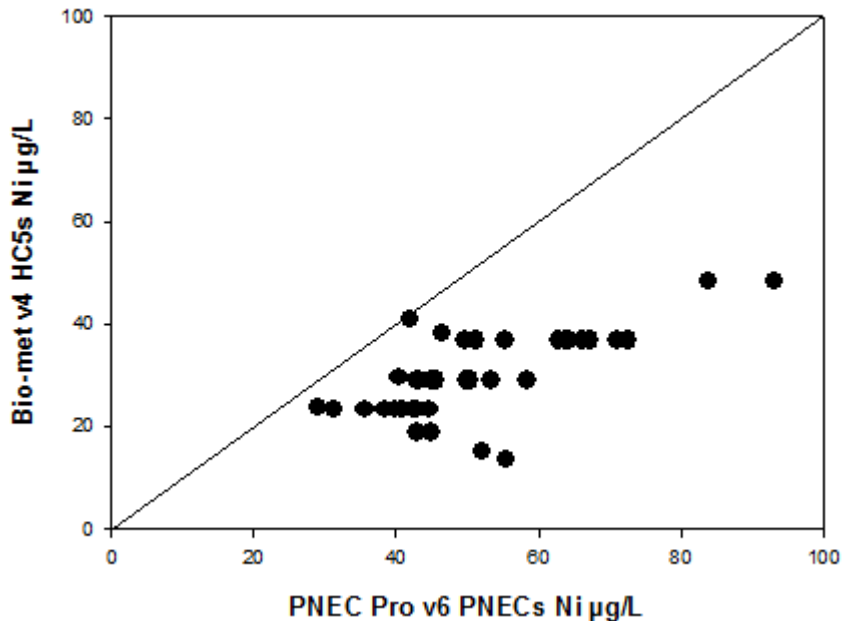
Table 4.2 Calibration ranges of water parameters for user friendly tools.

| Parameters | Tool | Copper | Lead | Nickel | Zinc |
|----------------|----------|-----------------|-----------------|---------------------|----------------------|
| pH | Bio-Met | 6.0-8.5 | 6.3-8.4 | 6.5-8.7 | 5.5-8.5 |
| | PNEC-pro | 6.0-8.5 | 6.3-8.4 | 5.9-8.7 | 6.0-8.3 |
| Calcium (mg/L) | Bio-Met | 3.1-129 | 3.6-204 | 2.0-88 ¹ | 5.0-160 ¹ |
| | PNEC-pro | 4.9-160 | 3.6-204 | 2.4-83 | 4.9-156 |
| DOC (mg/L) | Bio-Met | 30 ² | 30 ² | 30 ² | 30 ² |
| | PNEC-pro | 0.5-20.4 | 2.1-22.4 | 2.5-25.8 | 0.3-22.9 |

- pH ja kovuus (Ca) merkittävät Suomessa
- DOC laatu (fulvohapot)

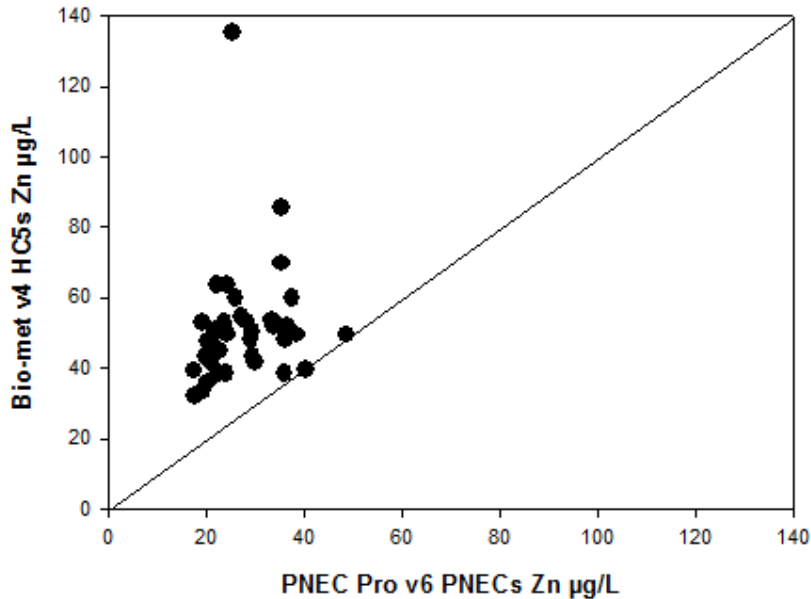
"Turvalliset" nikkeliipitoisuudet Lumijoella 2015 – 2017 & Foregs 2005 aineistossa

Mallien vertailu AA-EQS

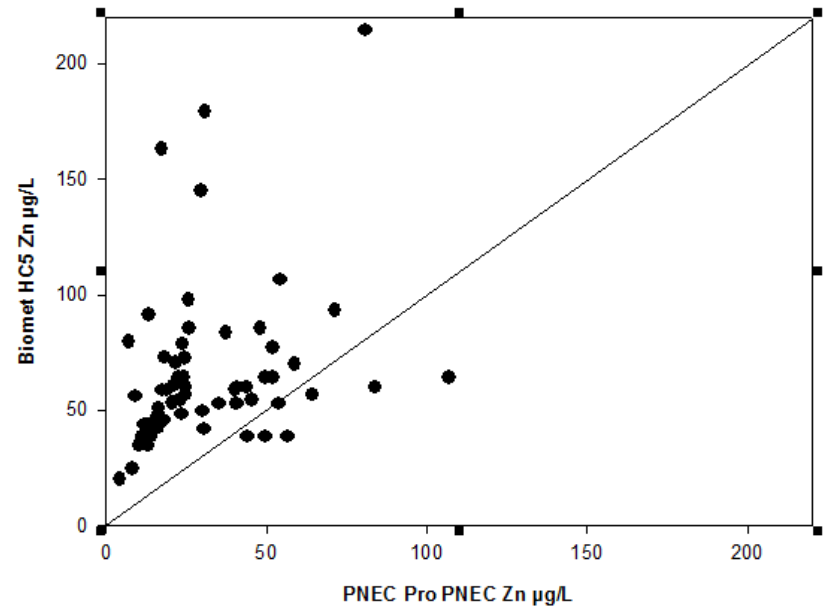


“Turvalliset” sinkkipitoisuudet Lumijoki 2015 – 2017 & Foregs data; Jokivedet 2005

Mallien vertailu AA-EQS

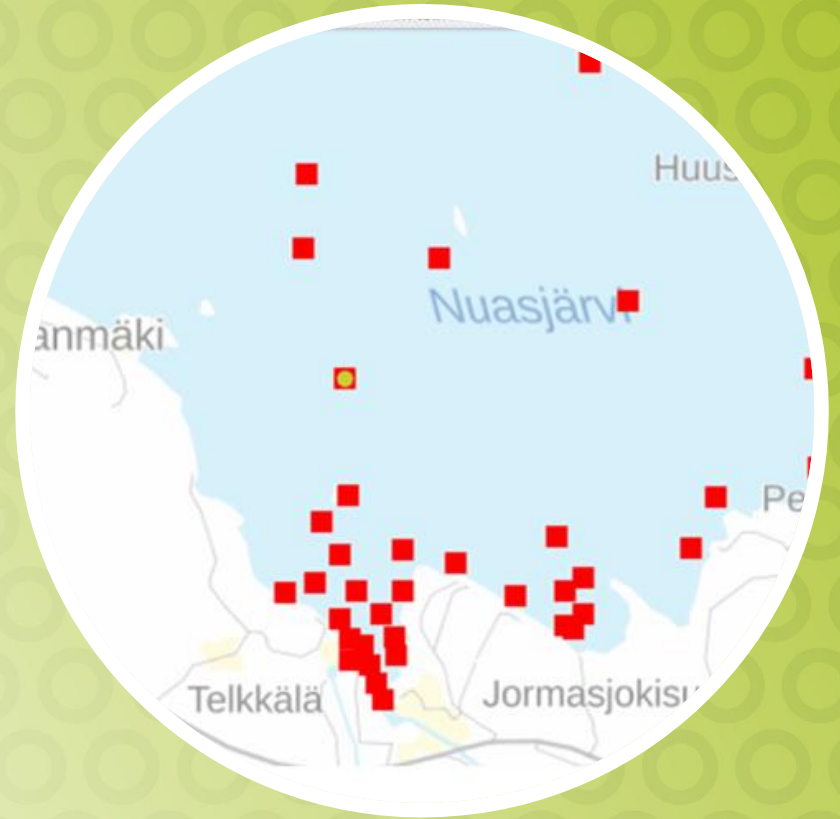


Lumijoki



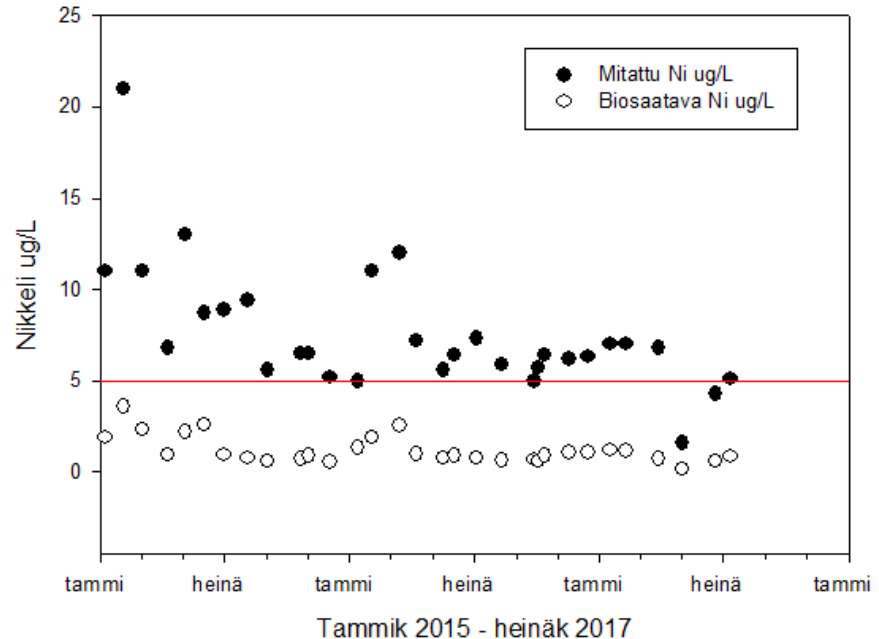
Foregs (GTK) data

Bio-met mallinnus- esimerkkejä Talvivaarasta



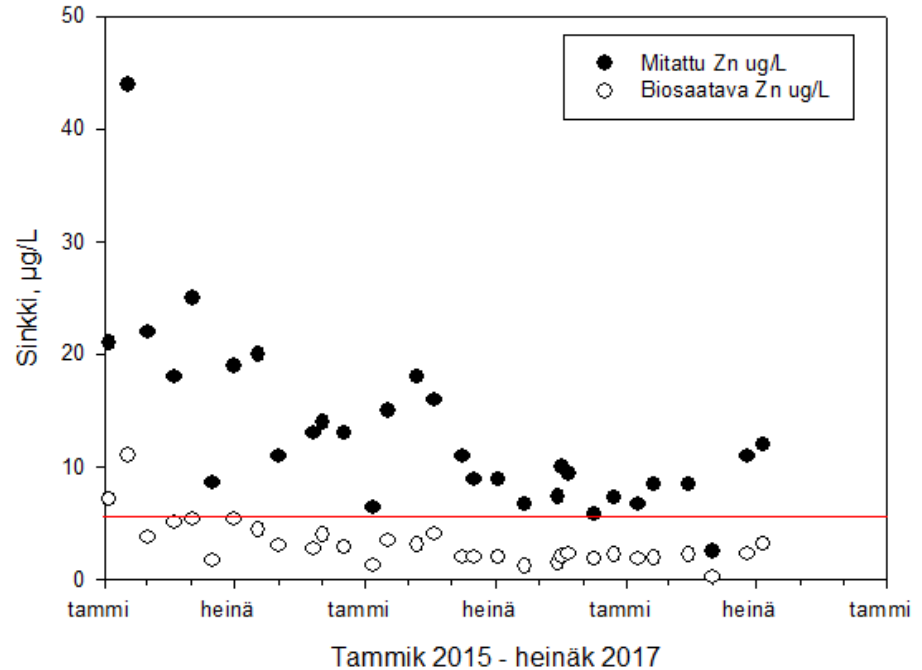
Lumijoki Ni 2015 -2017

- Ramboll/Eurofins ym. Monitorointi dataa ympäristöhallinnon Hertta-tietokannassa
- Nikkelin AA-EQS ei ylity 2015-2017



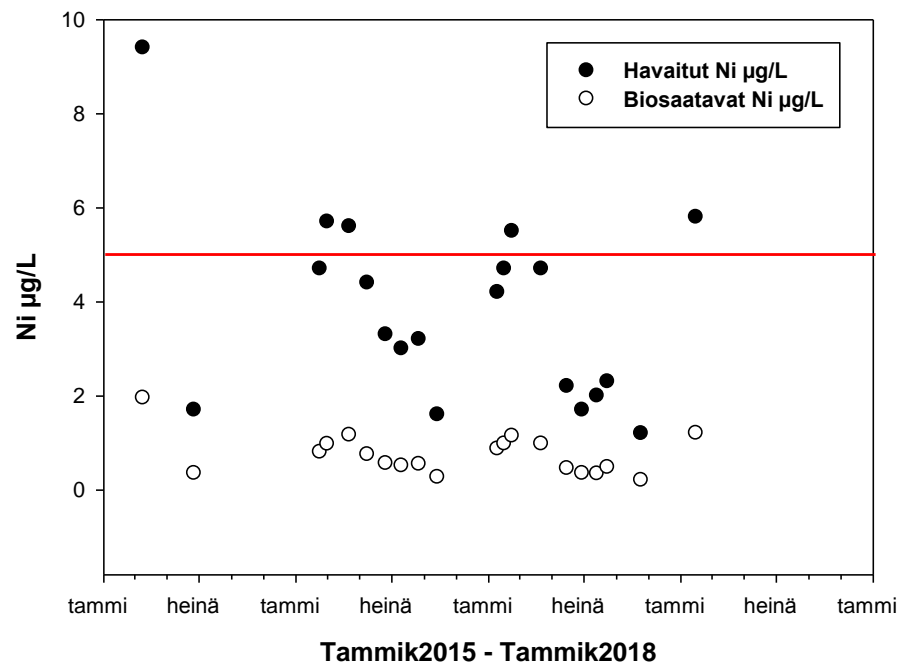
Lumijoki Sinkki 2015 - 2017

- Ramboll/Eurofins ym. Monitorointi dataa ympäristöhallinnon Hertta tietokannassa
- Normina Ruotsin AA-EQS (5,5 µg/L)
- Sinkin AA-EQS ei ylity 2015-2017
- 2015 riskikerroin 0,86



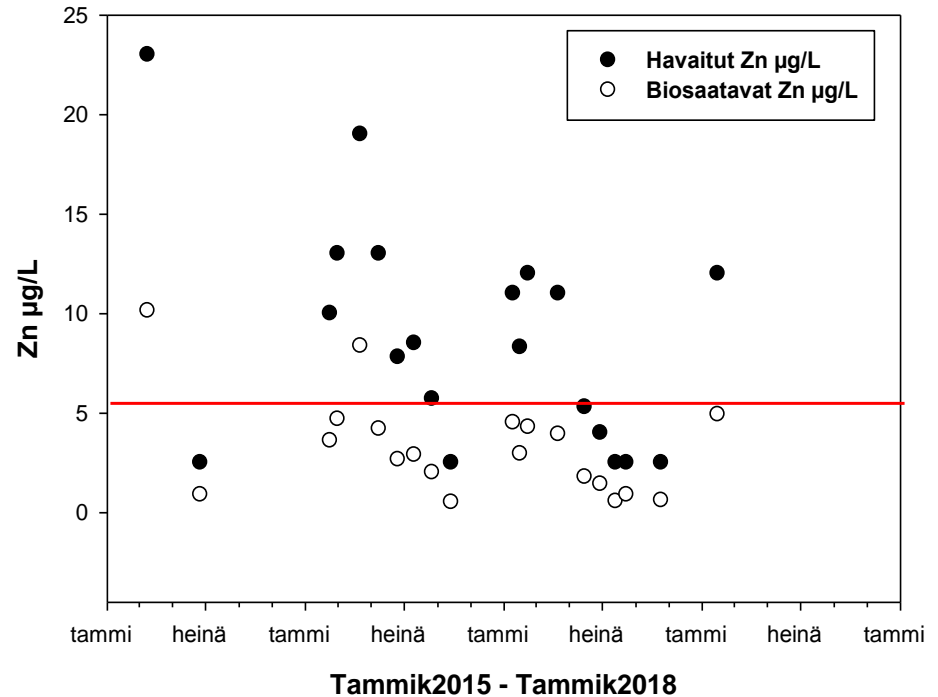
Nuasjärven nikkelpitoisuudet 2015 – 2018 purkuputken edustan syvännä (Nj23)

- Ramboll/Eurofins ym. Monitorointi dataa ympäristöhallinnon Hertta tietokannassa
- Nikkelin AA-EQS ei ylity 2015-2017
- Vuodenaikaisvaihtelua

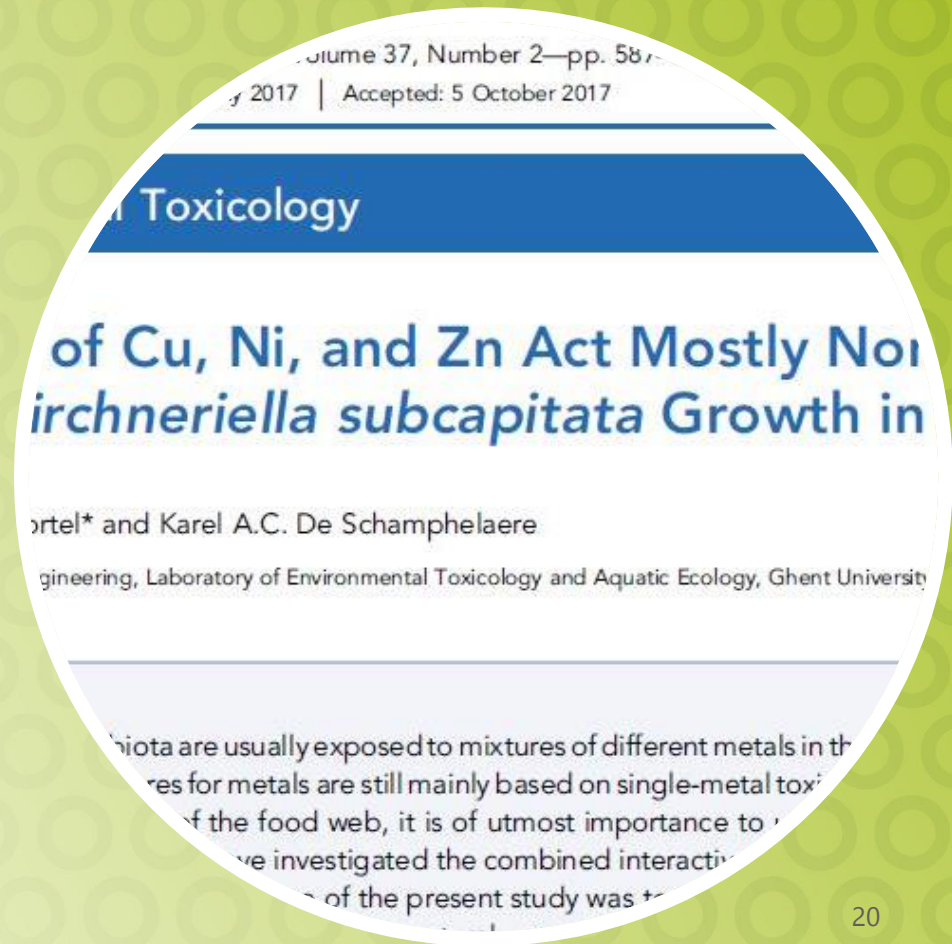


Nuasjärven sinkkipitoisuudet 2015 – 2018 purkuputken edustan syväne

- Ramboll/Eurofins ym. Monitorointi dataa ympäristöhallinnon Hertta tietokannassa
- Sinkin AA-EQS ei ylity 2015-2017
- Vuodenaikaisvaihtelua
 - Ilman sekoittumista....



Yhteisvaikutusmallit Kehittyvä riskinarviointi



Yhteisvaikutusmallit/teoriat

- Konsentraatioadditiivisuus (concentration addition)
 - 1+1=2
 - Eivät vaikuta toisiinsa
 - Sama vaikutusmekanismi
- Itsenäinen vaikutus (independent action)
 - Eivät vaikuta toisiinsa
 - Eri vaikutusmekanismi
- Synergismi ja antagonismi mahdollista
 - Vaikuttavat toisiinsa

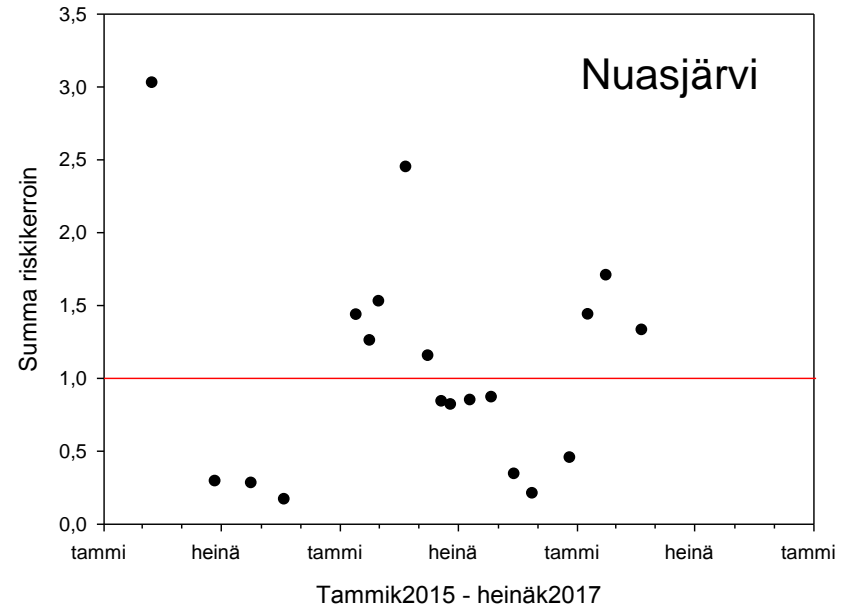
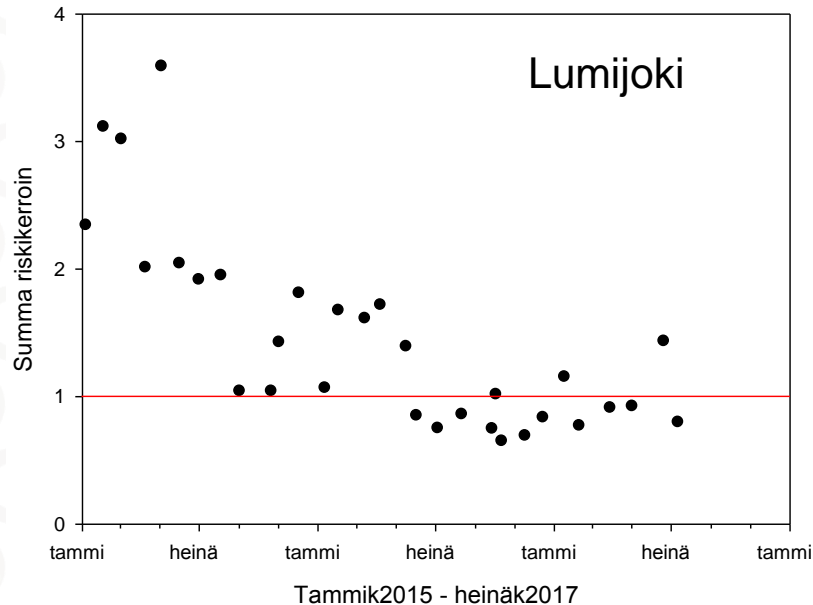
$$\sum_i \frac{PEC_i}{PNEC_i} \leq 1$$



Summariskikertoimet Lumijoen ja Nuasjärven syvänteessä 2015 - 2017

Ni, Zn, Cu, Cd

$$\sum_i \frac{C_i}{EQS_i} = \frac{C_{Cd}}{EQS_{Cd}} + \frac{C_{Cu}}{EQS_{Cu}} + \frac{C_{Pb}}{EQS_{Pb}} + \frac{C_{Ni}}{EQS_{Ni}} + \frac{C_{Zn}}{EQS_{Zn}}$$



Sedimenttien riskinarviointi

SEM-AVS ja yhteisvaikutusmalli

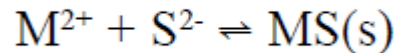
otus

270P
Alkuaineiden määrittäminen SEM-AVS-liuotuksessa

| | 270P | 270P | 270P | 270P |
|--|-------|-------|-------|-------|
| | Co | Cu | Ni | Pb |
| | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg |
| | 0.02 | 0.01 | 0.03 | |
| | | | | |
| | | 0.802 | 9.29 | |
| | | 1.71 | | |

Metallien sitoutuminen sedimentissä (1/5)

- Kuten pintavesissäkin, myös sedimentissä metallit ovat reaktiivisia
- Hapellisissa olosuhteissa orgaaninen hiili, raudan ja mangaanin oksidit sitovat metalleja
- Hapettomissa olosuhteissa sulfideilla on merkittävä rooli
- Yleensä vain sedimentin pintakerros on hapellinen
- Sulfidi- ja hiilisitoutumista voidaan käyttää hyödyksi arvioitaessa biosaatavaa metallimäärää

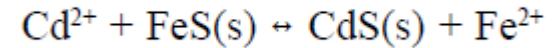


Metallien sitoutuminen sedimentissä (2/5)

- Metallisulfidien liukoisuusvakio määrää sitoutumisen ”voimakkuuden”

Table 2-2. Metal sulfide solubility products

| Metal Sulfide | $\text{Log}_{10}K_{\text{sp},2}^{\text{a}}$ |
|-------------------|---|
| FeS | -3.64 |
| NiS | -9.23 |
| ZnS | -9.64 |
| CdS | -14.10 |
| PbS | -14.67 |
| CuS | -22.19 |
| Ag ₂ S | -36.14 |



Metallien sitoutuminen sedimentissä (3/5)

- SEM = Simultaneously Extracted Metal
- AVS = Acid Volatile Sulfide
- 1 N suolahappo uutto
- Määritetään uuttuvat metallit ja rikki
- Periaate 1 mooli metallia sitoo 1 moolin rikkiä

$\sum_i [M_T]_i < AVS$ Ei haitallista

$\sum_i [M_T]_i > AVS$ Mahdollisesti haitallista

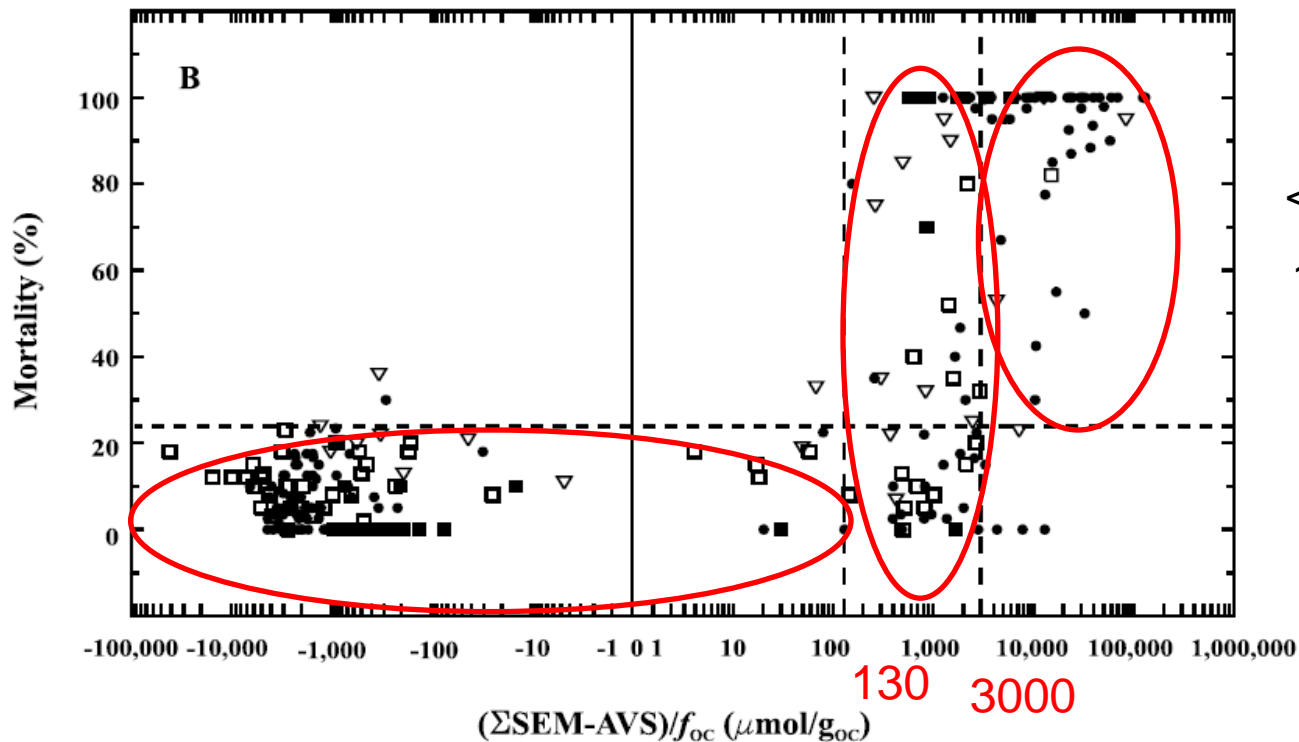


Metallien sitoutuminen sedimentissä (4/5)

| GTKn data/Jari Mäkinen | | | |
|------------------------|----------------|---------------|-----------------|
| 2007/Labtium | | | |
| | | Pyhäjärvi | Pyhäjärvi |
| | | Pyhäsalmi | Junttiselkä |
| | umol/g dw | | |
| | AVS | 2,5 | 330 |
| | SEM Ni | 0,14 | 0,12 |
| | SEM Zn | 2,1 | 6,7 |
| | SEM Cd | 0,0066 | 0,021 |
| | SEM Pb | 0,05 | 0,12 |
| | SEM Cu | 0,21 | 0,71 |
| | | 2,5066 | 7,671 |
| | SEM-AVS | 0,0066 | -322,329 |
| | foc | 0,0781 | 0,0846 |
| | SEM-AVS/ | 0,08451 | -3810,04 |

| Kivijärvi Helmikuu 2018 | | | |
|-------------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | | | |
| | umol/g | | |
| | AVS | 4,05 | 4,93 |
| | SEM Ni | 0,158 | 0,161 |
| | SEM Zn | 0,156 | 0,152 |
| | SEM Cd | 0,00025 | 0,00025 |
| | SEM Pb | 0,0021 | 0,0021 |
| | SEM Cu | 0,013 | 0,0269 |
| | | 0,32935 | 0,34225 |
| | SEM-AVS | -3,72065 | -4,58775 |
| | foc | 0,21 | 0,21 |
| | SEM-AVS/ | -17,7174 | -21,8464 |

Metallien sitoutuminen sedimentissä (5/5)



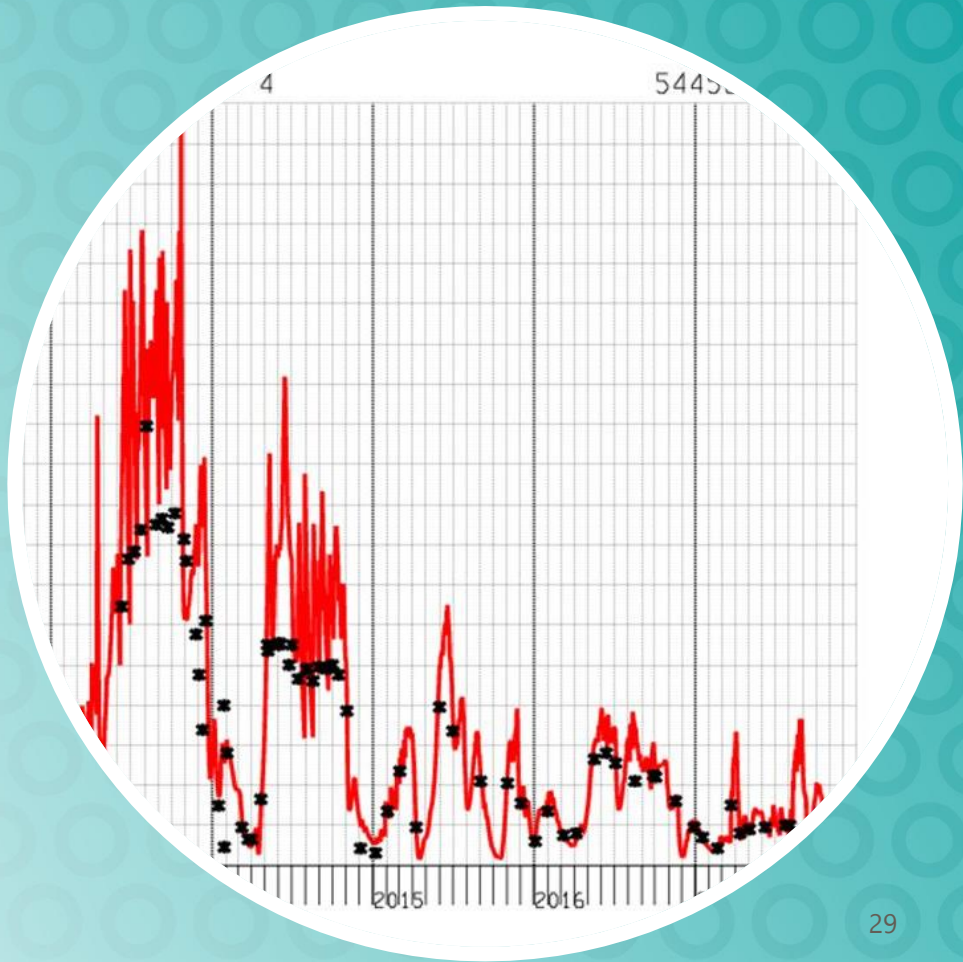
- Tarkennus malliin;
hiilen osuus (f_{OC})

< 130 $\mu\text{mol/g}_{\text{OC}}$ tod. haitaton

130 – 3000 Mahd. haitallinen

> 3000 tod. haitallinen

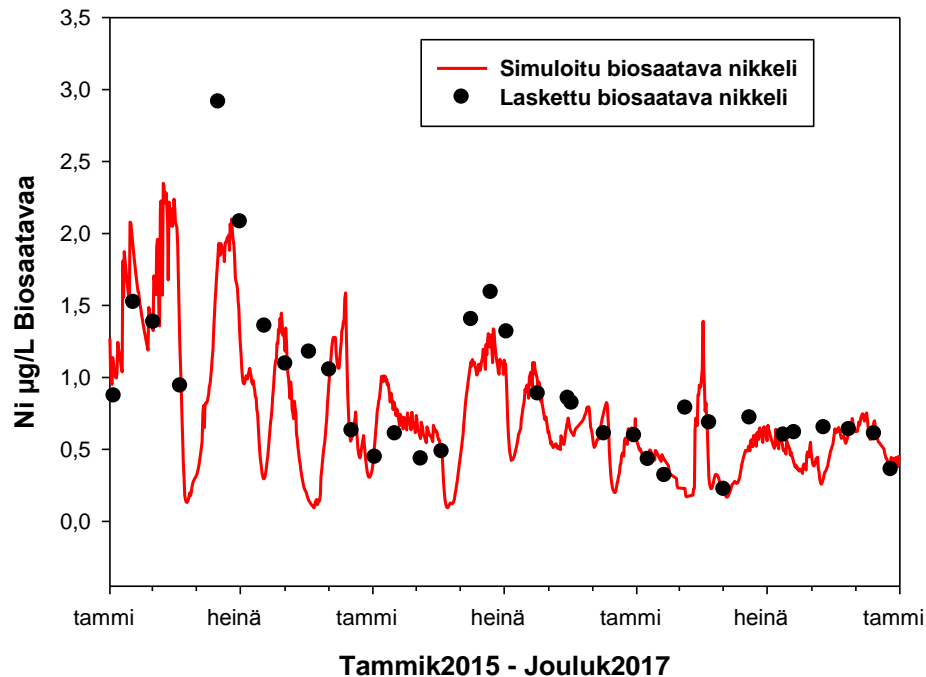
VEMALA mallin simulaatiot ja BLM mallinnus



Kivijoen biosaatavat nikkelpitoisuudet 2015 - 2017

VEMALA BLM vertailu

- VEMALA simuloi pH, DOC, Ca ja metallipitoisuudet
 - Syöttöarvoina Bio-met malliin
 - Arvioi suoraan biosaatavat metallipitoisuudet
- Vertailuna monitorointidata Bio-met mallissa



Yhteenveto/ Biologiset vasteet

- KaiHali on osaltaan mahdollistanut tärkeän lisäaineiston tuottamisen mallien kehitystyöhön, myös EU tasolla
- BLM mallit helppokäyttöisiä ja kaikkien saatavissa
- SEM-AVS malli sopii screening työkaluksi
- VEMALA ja BL-mallien yhdistäminen on merkittävä uusi työkalu riskien arviointiin
- Suomessa pitäisi selvittää/tukea
 - sinkin ja kuparinkin laatunormin asettamista pintavesissä
 - Yhteisvaikutusmallin käyttöä riskinarvioimisessa
 - Laatunormien asettamista sedimenttien haitta-aineille