

Metallien biosaatavuus – merkitys riskin arvioinnissa

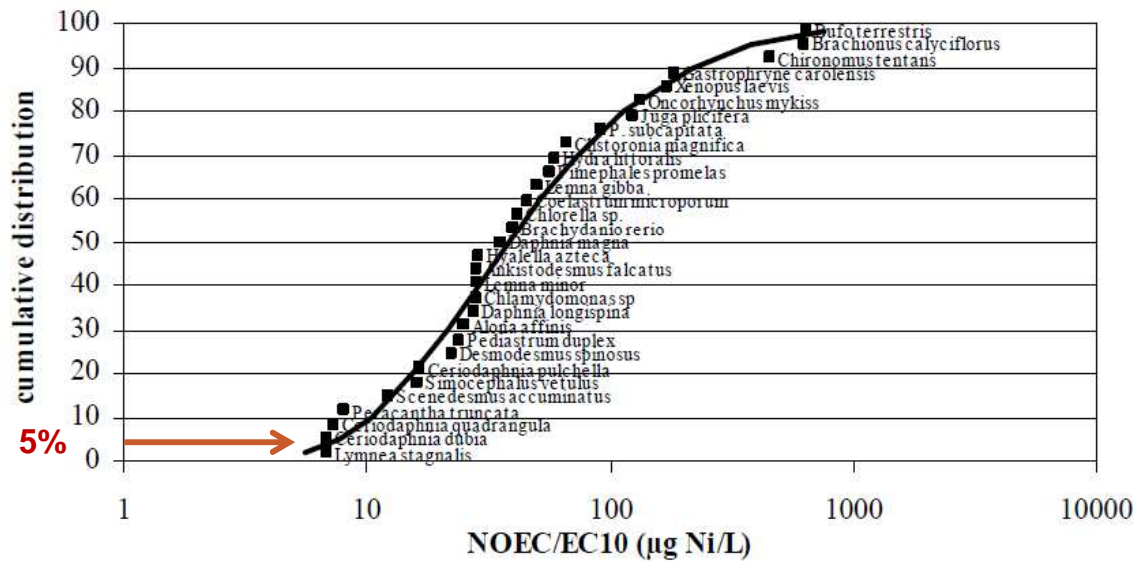
Matti Leppänen, SYKE,
Mutku-seminaari, 21.11.2013

Miten arvioida metallipitoisuuksien haitallisuutta?

EU direktiivit (+ maakohtaisia ohjeita; USA, Can)

- "Ympäristölaatuohjelmadirektiivi" 2008/105/EY
 - Tavoitteena pilaantumisen ja päästöjen ehkäisy
 - Määrittää vuosikeskiarvoja (AA-EQS) ja maksimiarvoja (MAC-EQS) 33:lle prioriteettiaineelle pintavesissä
 - EQS = Environmental Quality Standard = ympäristölaatuohjelma
- Perustuvat laboratoriotoksisuustesteihin ja niistä laskettuihin "Hazard Concentration 5" arvoihin
 - Pitoisuus, joka suojelee 95% lajeista

Kumulatiivinen vastejakauma laatunormien perustana



Nykyiset raja-arvot

- ”Ympäristölaatu normidirektiivi” 2008/105/EY
- Vuosikeskiarvot sisämaan pintavedet:
 - Nikkeli 20 $\mu\text{g/L}$
 - Lyijy 7,2 $\mu\text{g/L}$
 - Kadmium 0,08 $\mu\text{g/L}$

Ja uudet (2015) biosaatavat pitoisuudet

- ”Ympäristölaatu normidirektiivi” 2013/39/EY
- Vuosikeskiarvot sisämaan pintavedet:
 - Nikkeli 4 $\mu\text{g/L}$
 - Lyijy 1,2 $\mu\text{g/L}$

Biosaatavuus?

- Biosaatavapitoisuus
 - ≠ liuennut metallipitoisuus (suodatus 0,45 µm)
 - ≠ kokonaispitoisuus
- Osuus, pitoisuus, metallin muoto, mikä voi siirtyä vedestä eliöön
- Vapaa, ionisoitunut metalli (Cu²⁺)
 - (joskus epäorgaaninen metalliyhdiste; CuOH)

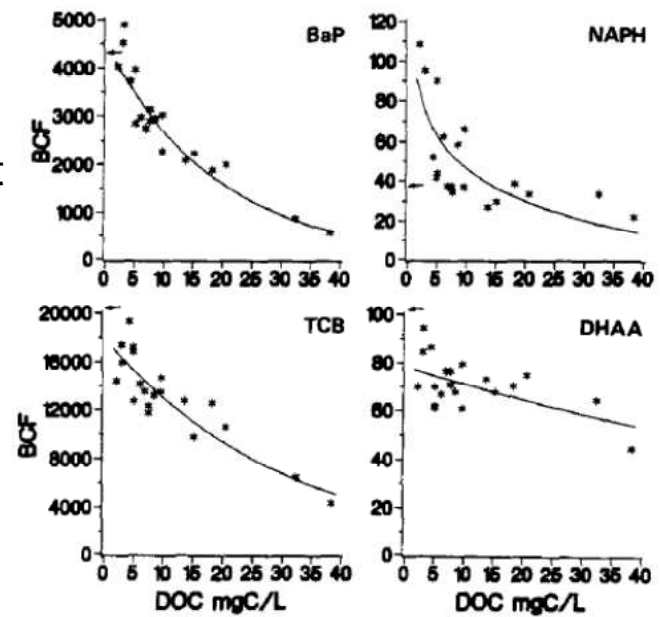
Biosaatavuus vs. kokonaismäärä vanha juttu



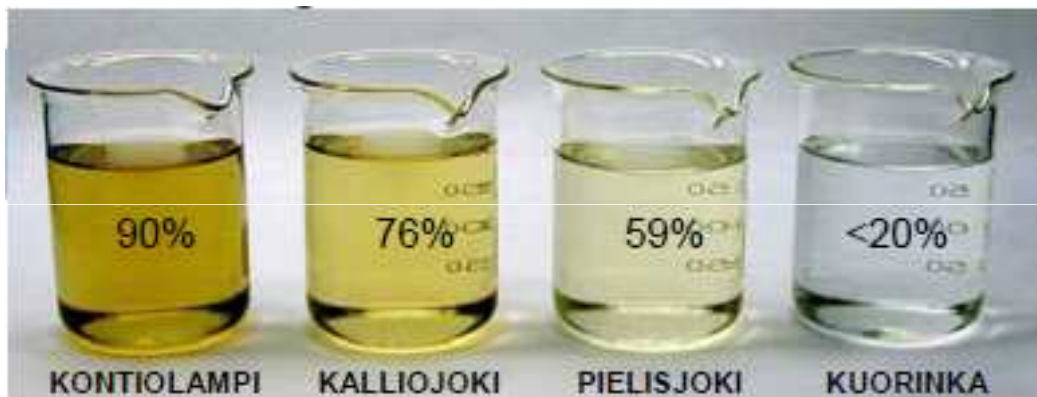
- Luonnonvesissä aina ”epäpuhtauksia”
 - Liuennut orgaaninen aines/hiili (DOC)
 - Ionit (karbonaatit, sulfaatti yms.)
 - Hiukkaset

Biosaatavuus**Liuennot orgaaninen aine; humus**

- Biokertyminen laskee kun orgaanisen hiilen määrä nousee
- Monet orgaaniset myrkyt ja metallit



Kukkonen ja Oikari 1991 Wat. Res. 25

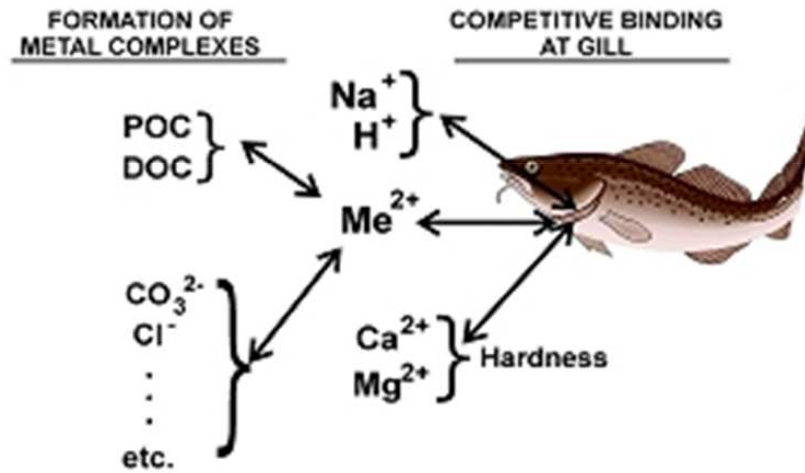
Biosaatavuus**Sitoutuneen bentso[a]pyreenin prosenttiosuus suomalaisissa vesissä**

Akkanen, J. Itä-Suomen yliopisto

Metallien biosaatavuuden ja vaikutusten arvioiminen

Biotic Ligand Models (BLM)

SCHEMATIC OF BIOTIC LIGAND MODEL



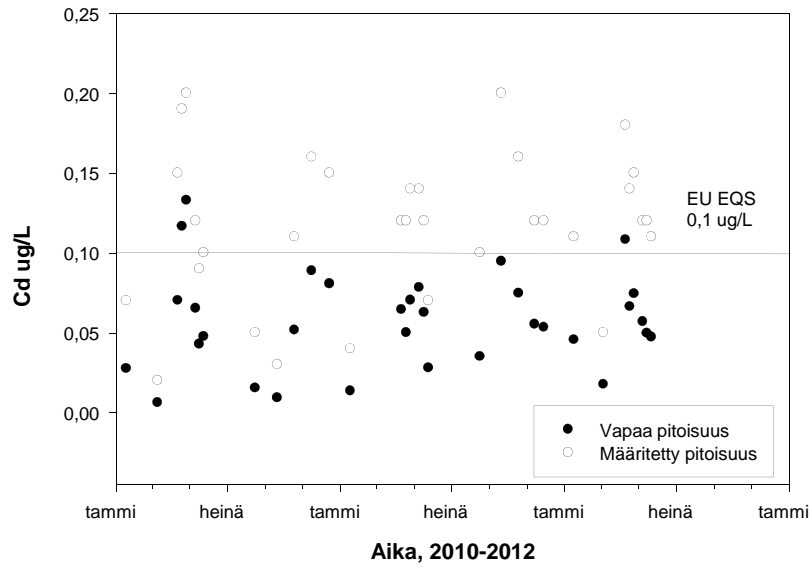
Metallien biosaatavuus

Biotic Ligand Models

- Full BLM mallit vaativat useita parametreja
- Hydroqual Inc. BLM malli ja validointirajat

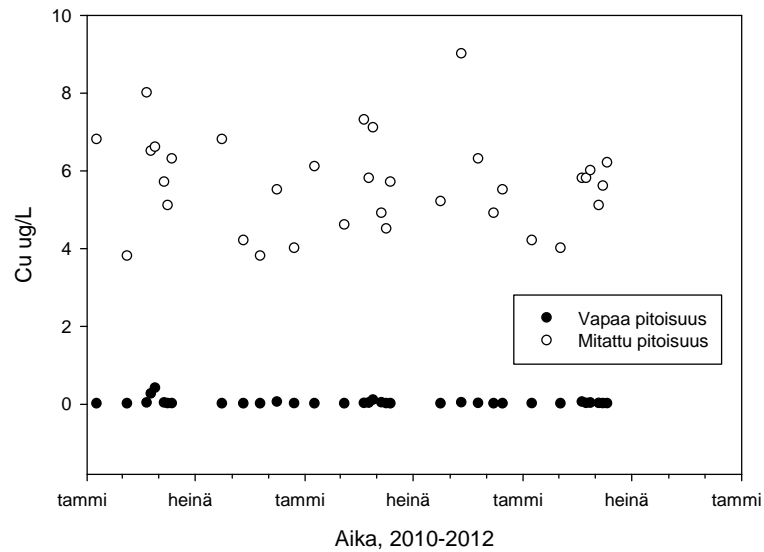
PARAMETER	LOWER BOUND	UPPER BOUND
Temperature (°C)	10	25
pH	4.9	9.2
DOC (mg/L)	0.05	29.65
Humic Acid Content (%)	10	60
Calcium (mg/L)	0.204	120.24
Magnesium (mg/L)	0.024	51.9
Sodium (mg/L)	0.16	236.9
Potassium (mg/L)	0.039	156
Sulfate (mg/L)	0.096	278.4
Chloride (mg/L)	0.32	279.72
Alkalinity (mg/L)	1.99	360
DIC (mmol/L)	0.056	44.92
Sulfide (mg/L)	0	0

Kadmiumpitoisuudet Kyrönjoen Skatilassa 2010-2012



Vapaa Cd²⁺ on noin 50% mitatusta kokonaispitoisuudesta

Kuparipitoisuudet Kyrönjoen Skatilassa 2010-2012



Vapaa Cu²⁺ on noin 0,1-1% mitatusta kokonaispitoisuudesta

”User-friendly” BLM malli viranomaiskäyttöön Bio-met

- ”User-friendly” = muutama vedenlaatuparametri
 - DOC
 - Ca
 - pH
- Cu, Ni, Zn
- Laskee vapaanpitoisuuden ja ympäristölaatunormin



www.bio-met.net

Metalliteollisuuden hanke

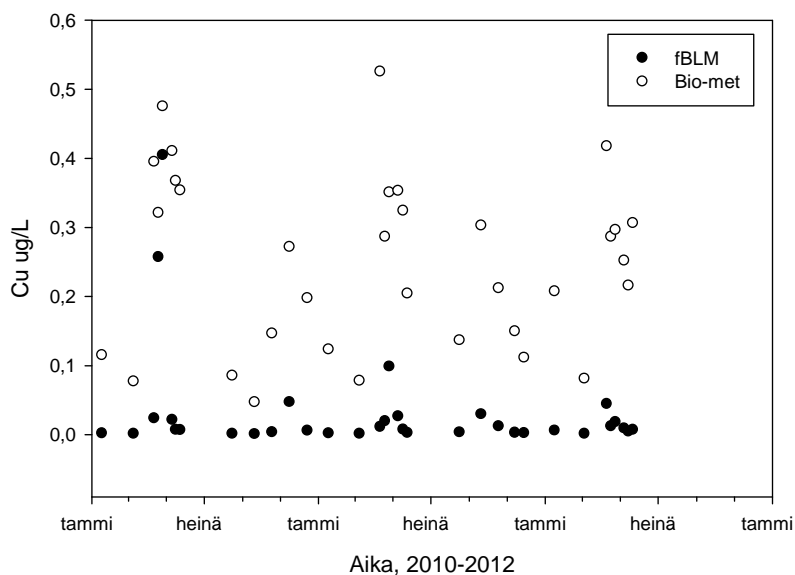
Bio-met malli

- Validaatio
 - fBLM; Hollantilaiset ja UK:n vedet
 - Cu: pH 6 – 8,5; Ca 3,1 – 93,02 (mg/L)
 - Ni: pH 6,5 – 8,2; Ca 3,8 – 88 (mg/L)

Bio-Met malli Biosaatavat osuudet luonnonvesissä

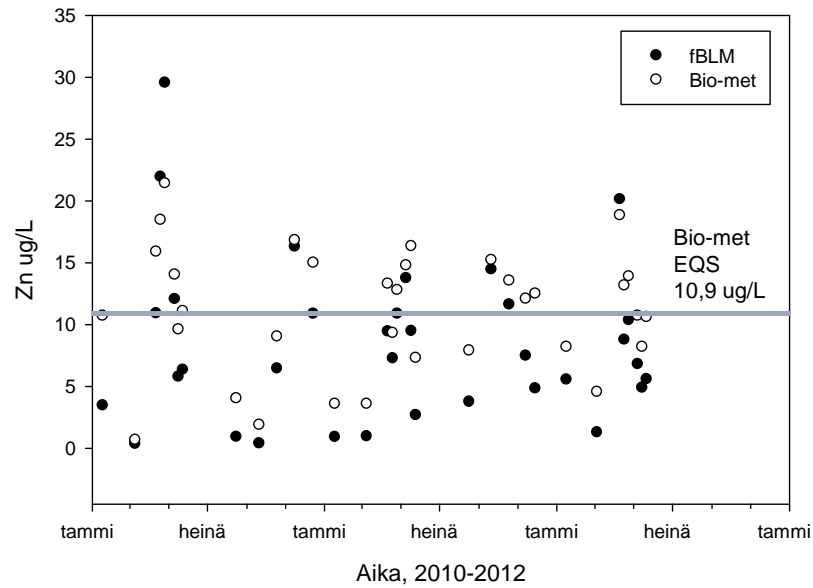
Paikka	BioF Cu	BioF Ni	BioF Zn
Säkkilänjärvi	0.05	0.33	0.62
Rukajärvi	0.03	0.30	0.41
Kirmanjärvi	0.02	0.18	0.21
Niemisjärvi	0.01	0.10	0.11
Referenssi MV	0.20	0.49	1.00
Liuhanpuro	0.01	0.08	0.10
Välipuro	0.01	0.08	0.12
Kontiolampi	0.02	0.14	0.16
Höytiäinen	0.03	0.30	0.34
Kuorinka	0.10	0.37	0.63
Päijänne	0.02	0.21	0.23
Kyrönjoki	0.01	0.13	0.18
Vöyrinjoki	0.01	0.09	0.06

BLM -mallien vertailu Kuparin vapaapitoisuus Skatilassa



Bio-Met mallin pitoisuudet ovat noin 45x fBLM mallia korkeammat

BLM -mallien vertailu Sinkin vapaapitoisuus Skatilassa

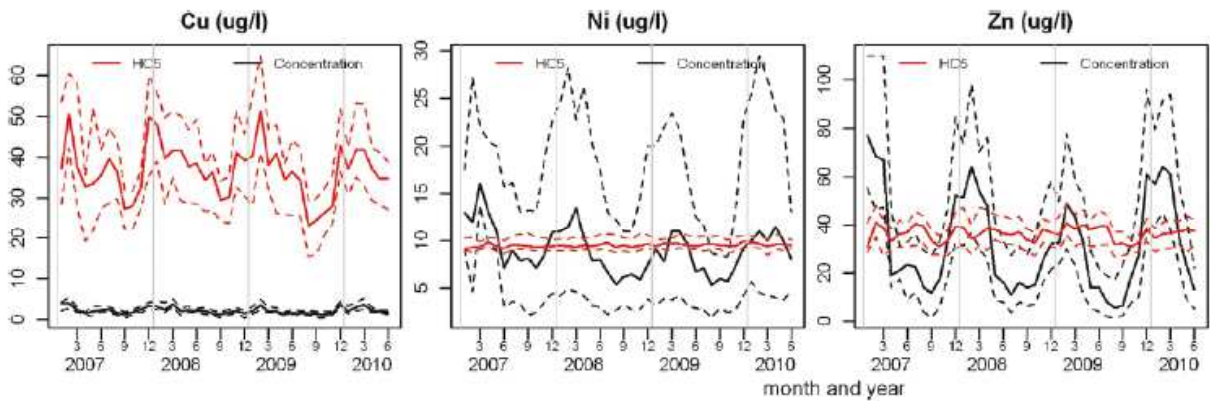


Bio-Met mallin pitoisuudet ovat noin 2x fBLM mallia korkeammat

BLM mallit Paikalliset ympäristölaatuunormit

- Ympäristölaatuunormi (EQS)
 - Paikallinen EQS; minimipitoisuus joka suojelee 95% lajeista
 - Toteutuu kun paikallinen biosaatavapitoisuus vastaa yleistä EQS arvoa (Esim. EU raja-arvoa)

Paikalliset ympäristölaatumormit vs. EU EQS (liuennut pitoisuus)

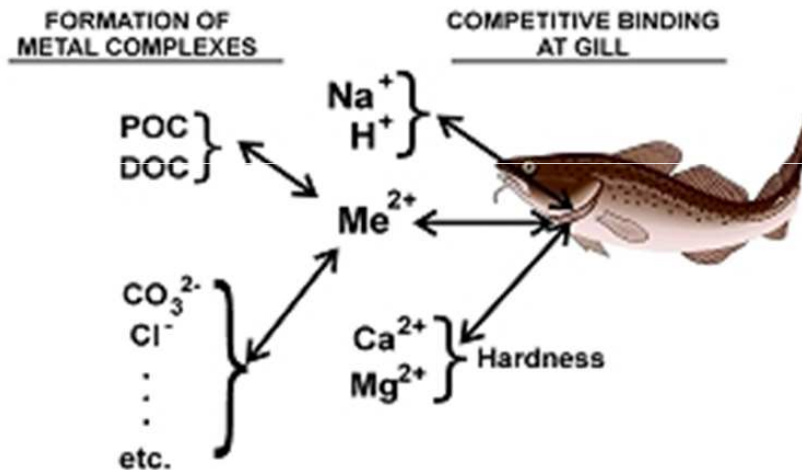


Sites at risk (%)

	Cu	Ni	Zn
Generic EQS:	85	8	61
Site-specific HC5:	0	17	20

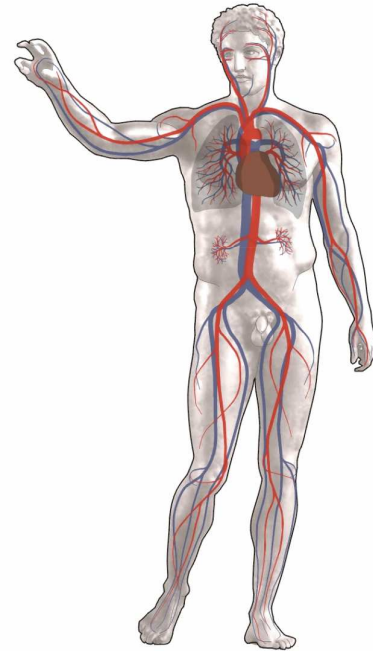
Entäpä biologia?

SCHEMATIC OF BIOTIC LIGAND MODEL



Aineen pitoisuus reseptorissa ratkaisee

- Lääkeaineen terapeuttisen vaikutuksen
- Haitta-aineen toksisen vaikutuksen
- Annos jakautuu kehossa eri kohteisiin, vain osa terapeuttisesti vaikuttavassa reseptorissa
- Analogia:
 - Keho = ympäristö
 - Veri = vesi
 - Reseptori = eliö

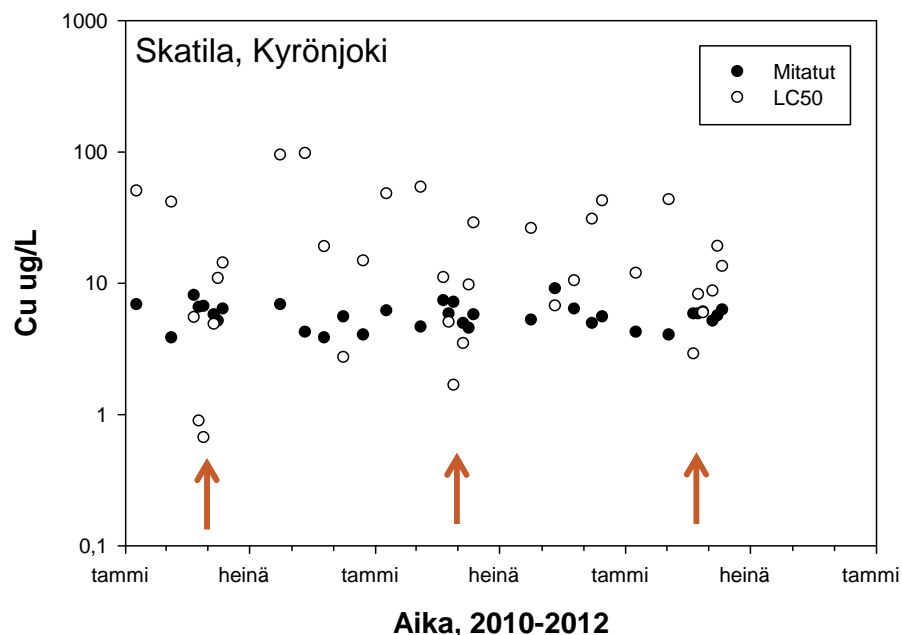


BLM laskee biokertymisen ja vaarallisen vesipitoisuuden

Kudos- eli reseptoripitoisuuteen perustuva riskin arvio

Esimerkki: Vesikirppu *Daphnia pulex*, Cu + CuOH LA50: **0,04 nmol/g**

fBLM malli laskee paikallisen toksisen vesipitoisuuden jolla LA50 toteutuu



Entäpä sekoitteet?

- Yhteisvaikutusten arviointiin vasta alustavia BLM malleja kirjallisuudessa
- Biotestit
 - Testataan olosuhteet valitulla lajilla laboratoriossa tai kentällä
 - Mikä laji?
 - Mikä vaste?
 - Testipatteri



Kuva: AK Karjalainen

23

Biosaatavuus metallien ympäristöriskin arvioinnissa

- Biosaatava osuus ns. liuennon määrän sijaan
 - BLM mallit
 - Paikkakohtaiset EQS arvot
- Vaikuttava kudospitoisuus täydentäväksi mittariksi
 - Lajikohtainen
- Biotestit
 - Klaaraavat sekoitteet eli yleiset riskitilanteet
- Metallien ympäristökohtalo
 - → biosaatava + sitoutunut



Kiitos!

24