

Paula Jantunen, FM (väit.)

MUTKU-päivät, Hämeenlinna 31.3.2011

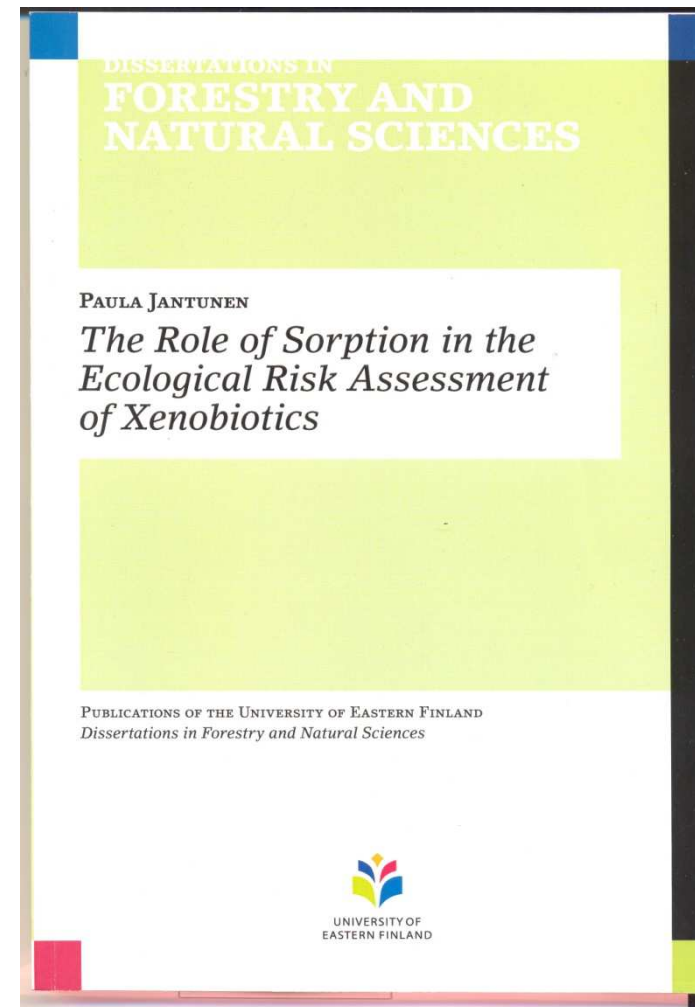
Sorption merkitys kemikaaliriskinarvioinnissa



ITÄ-SUOMEN YLIOPISTO

Taustani

- Ympäristötieteen FM 1999 (Kuopion yliopisto)
- European Master in Risk Analysis and Risk Assessment 2005 (Università degli Studi di Milano)
- Jatko-opinnot Joensuun ja Itä-Suomen yliopistossa biologian laitoksella, ekotoksikologian tutkimusryhmässä
- Väitös 29.10.2010 (Sorption merkitys vierasaineiden ekologisessa riskinarvioinnissa)
- Tällä hetkellä kemikaaliturvallisuusasiantuntija joensuulaisessa ympäristökonsulttiyrityksessä Linnunmaa Oy



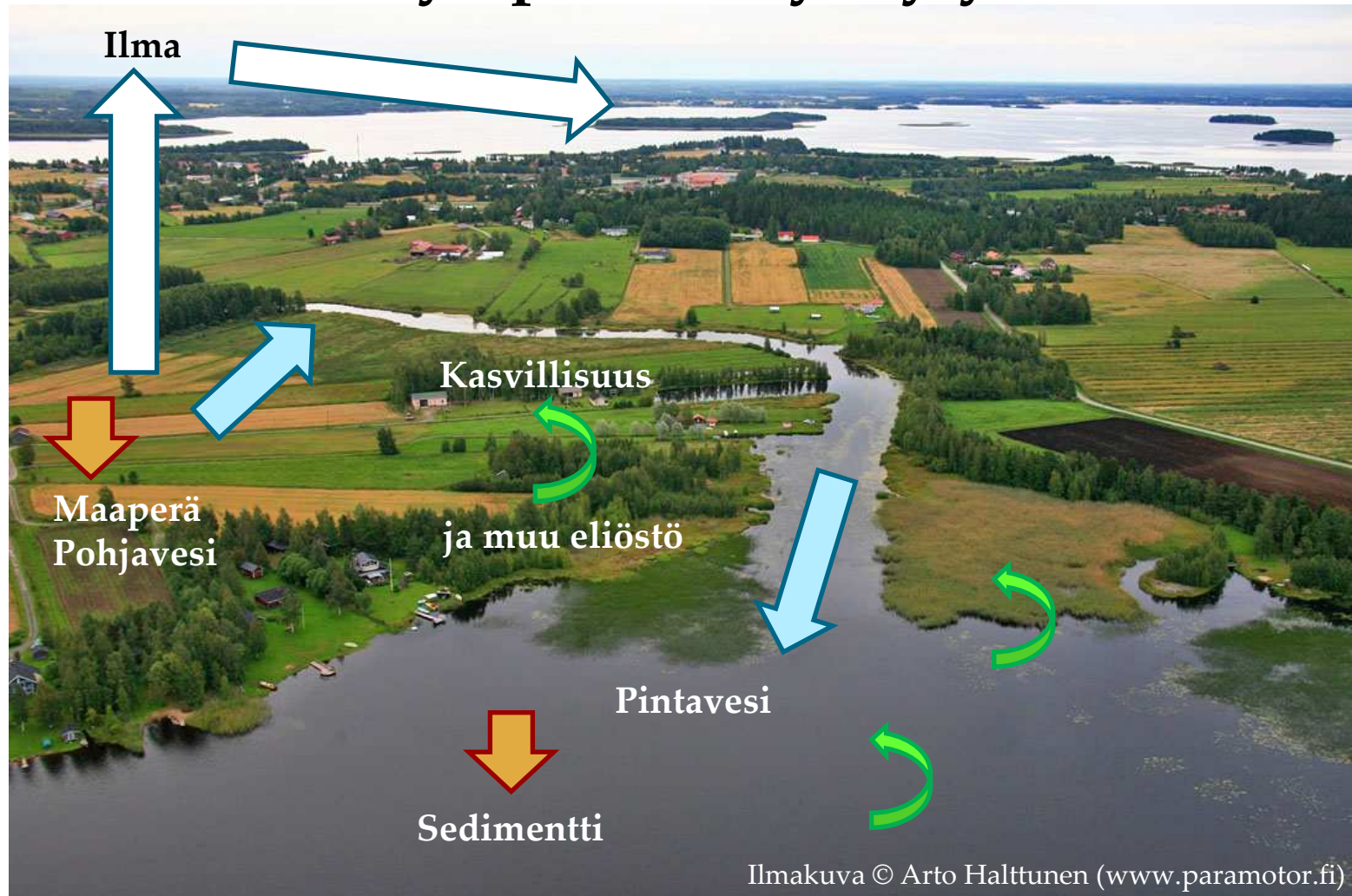
Sorptio: terminologiaa

Molekyylien vuorovaikutus kiinteän aineen kanssa

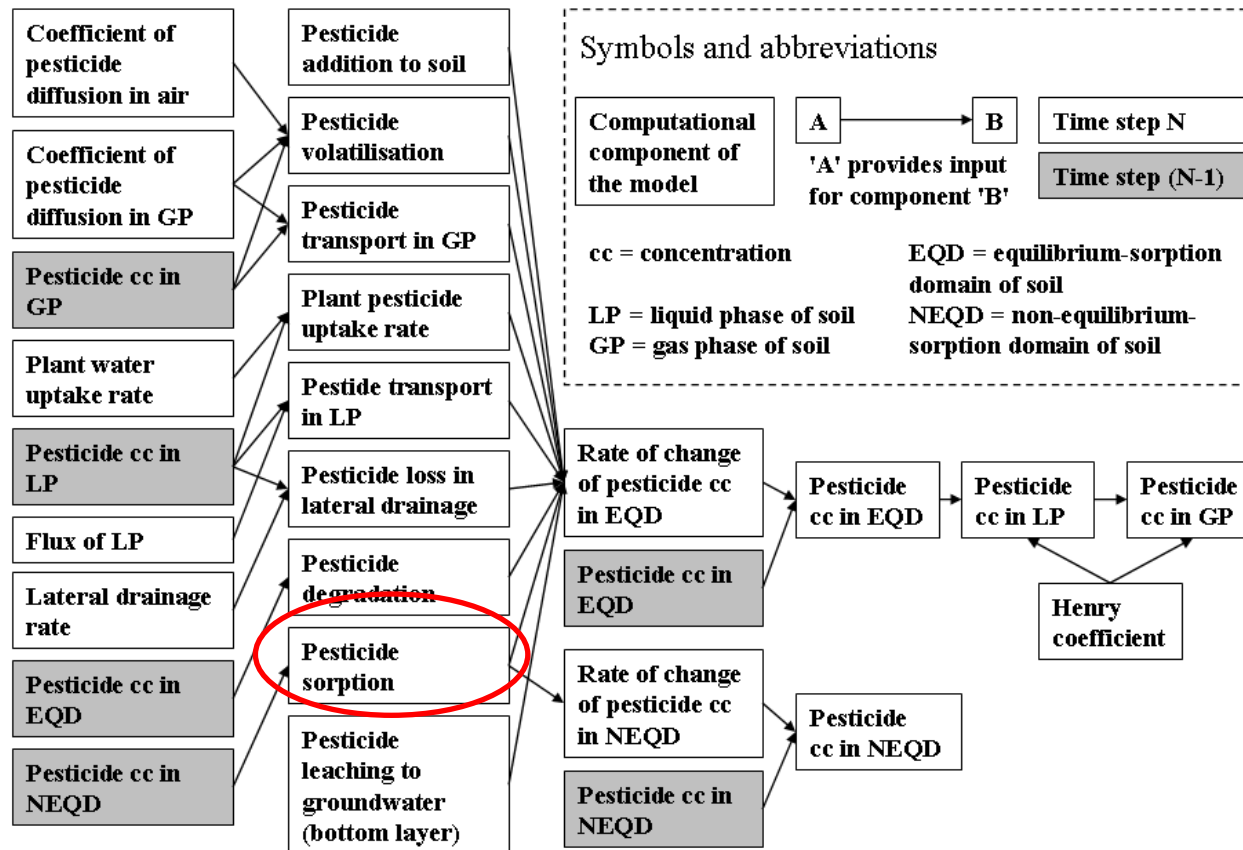
- *Absorptio*: molekyyli menee kiinteän aineksen sisään ("imeytyminen" / "liukeneminen")
- *Adsorptio*: molekyyli tarttuu aineksen pintaan
- *Desorptio*: molekyyli irtoaa kiinteästä aineksesta esimerkiksi veteen



Kemikaalien ympäristökäyttäytyminen



Sorptio kemikaalien ympäristökäyttämisen mallinnuksessa

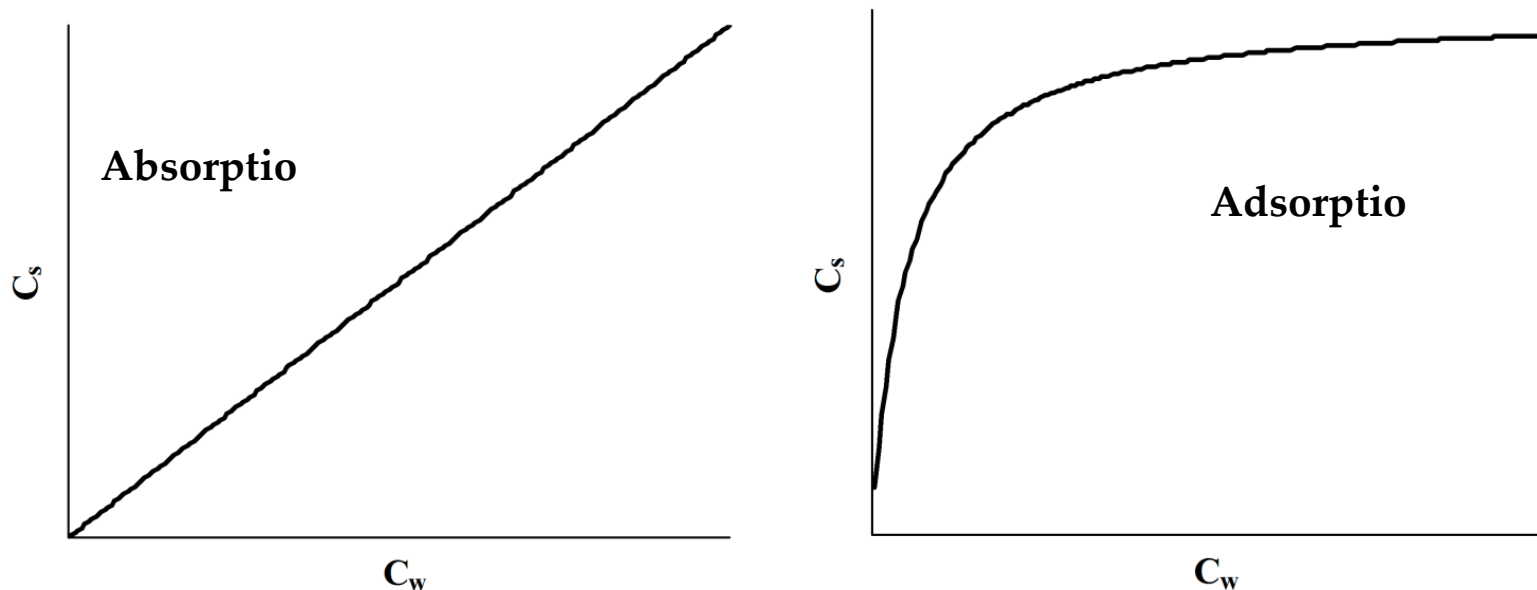


Sorptio: havainnollistava kertaus

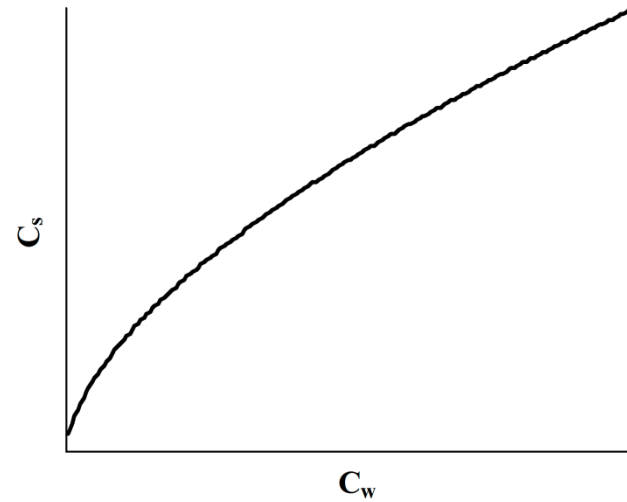


Absorptio ja adsorptio: sorptioisotermit

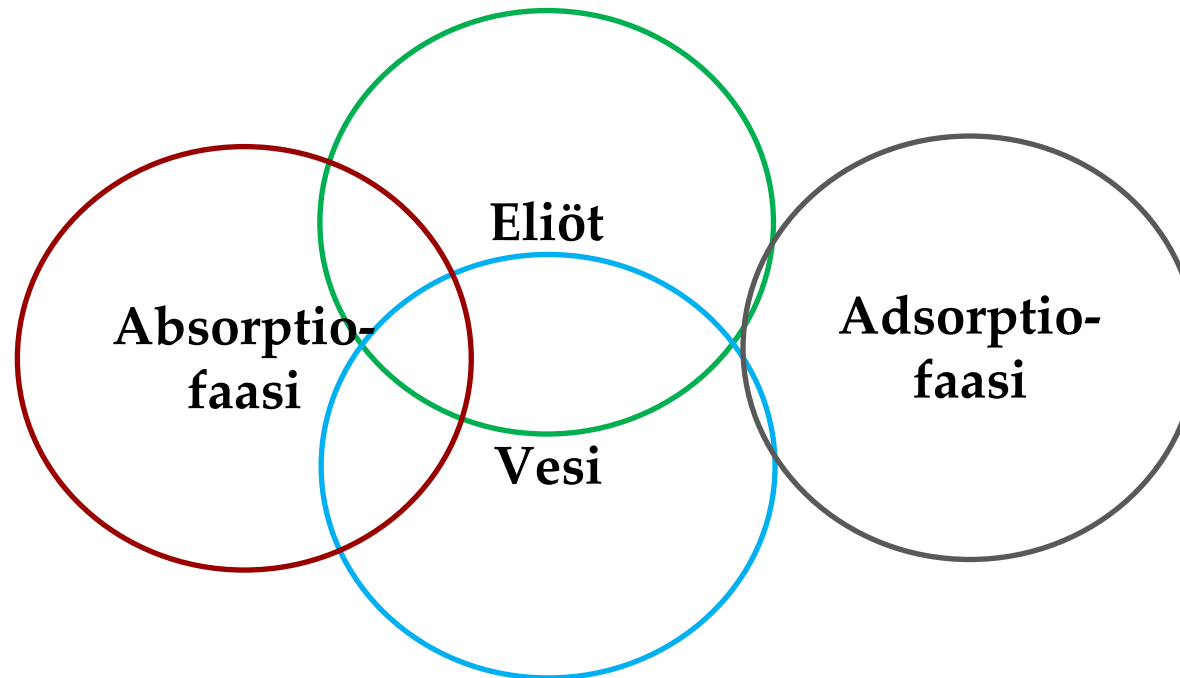
Sorptioisotermit: (Ad/ab)sorboitunut pitoisuus vesipitoisuuden funktiona vakio­lämpötilassa



Sorptio reaaliympäristössä

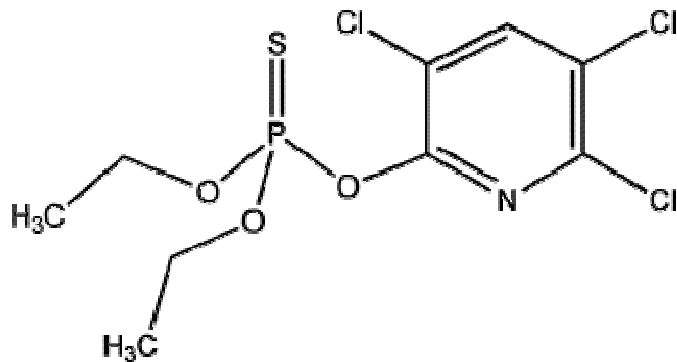


Absorptio ja adsorptio: biosaatavuus



Adsorptio - milloin?

- Vaatii yhteen sopivan kemikaalin ja sorbentin
- Esimerkkejä:
 - ”Musta hiili” + planaariset aromaattiset HOC-yhdisteet (PAH- ja PCB-yhdisteet, dioksiinit, furaanit...)
 - Savi + jotkut orgaaniset kemikaalit kuten torjunta-aineet
 - Tuntemattomat ainekset + satunnaiset kemikaalit:



Sorptio ja kemikaalien riskinarviointi

- Erilaiset sorptiotyypit vaikuttavat eri tavoin:
 - kemikaalien pitoisuuksiin ympäristön eri osissa
 - kemikaalien biosaataavuuteen (-> toksisuuteen)
- Riskinarvioinnin kohteesta riippuu, mikä ympäristöpitoisuus kiinnostaa
 - Yleensä vesi – mutta ei aina
- Riskinarvioinnin olisi alkuvaiheessa (haarukointi, screening) oltava **konservatiivinen** eli sopivasti **yliarvioitava** riskit
 - Mahdolliset riskitilanteet lähempään tarkasteluun
 - Käytännössä yliarvioitava kiinnostava pitoisuus / toksisuus



Miten sorptiota mallinnetaan riskinarvioinnissa?

Suhteellisen rasvaliukoisten orgaanisten kemikaalien sorptio

- Tasapainojakaantumisteoria: K_{OC} ja BSAF
 - K_{OC} on tietylle kemikaalille vakio ja arvioitavissa K_{ow} :in perusteella (esim. $\log K_{OC} = \log K_{ow} - 0,21$)
 - Biokertyvyyskerroin $BSAF \approx 2$
- Orgaanisen aineen osuuden ja kemikaalin rasvaliukoisuuden katsotaan määrävän sorption ja biokertymisen riittävällä tarkkuudella
- Käytännössä oletetaan pelkästään absorptiota



Standardimenetelmät ja riskinarvioinnin konservatiivisuus: K_{OC}

- Jos kiinnostuksen kohteena *vesipitoisuus*, K_{OC} on konservatiivinen ... jos se on oikein (riittävän matalaksi) arvioitu!
 - K_{OC} :n kirjallisuusarvoissa usein huomattavaakin vaihtelua, myös alaspäin (ei selity adsorptiolla)!
 - Syynä ilmeisesti orgaanisen materiaalin laadun vaihtelu (mitä vanhempaa ja hajonneempaa, sitä vahvempi sorbentti)
- Jos kiinnostuneen kohteena pitoisuus maa-aineksessa tai sedimentissä, K_{OC} ei ole konservatiivinen
- Adsorboitunut kemikaali reagoi ja hajoaa hyvin vähän
 - Voi olosuhteiden muuttuessa olla taas biosaatavaa!

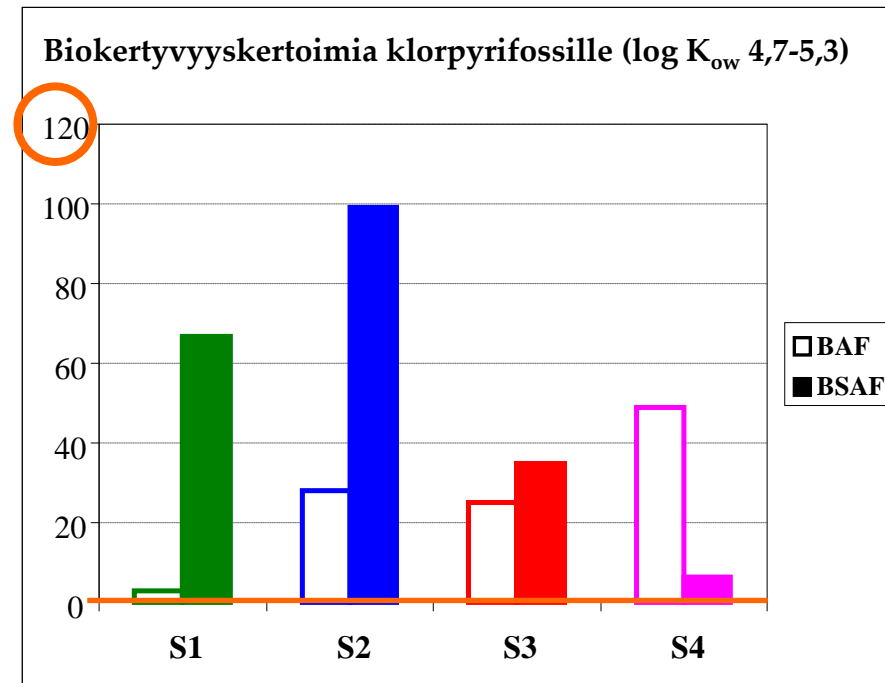
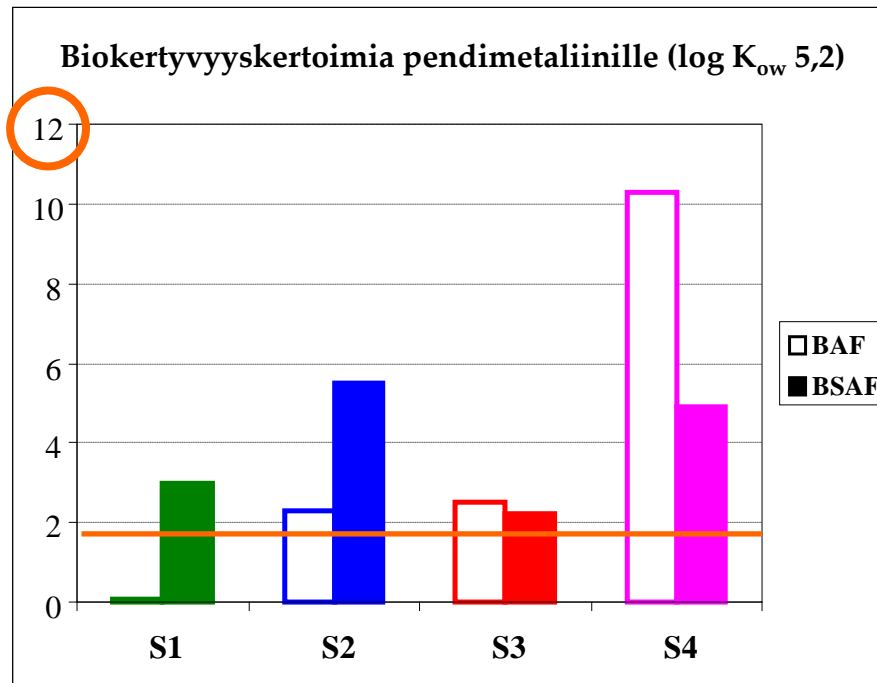


Standardimenetelmät ja riskinarvioinnin konservatiivisuus: BSAF

- Tasapainojakaantumisteoria perustuu tiettyihin oletuksiin:
 - Kemikaali jakaantuu ympäristössä käytännössä maan/sedimentin orgaanisen aineksen ja eliön rasvakudosten kesken
 - Veden ja orgaanisen aineksen välillä pätee pitoisuudesta riippumaton K_{OC}
 - Ei kemikaalin hajoamista eikä metaboloitumista
- Kun oletukset pätevät (riittävän hyvin), $BSAF \approx 2$ (keskim. 1,7)
- Kun oletukset eivät päde...
 - Adsorptio alentaa BSAFia eli vähentää biokertymistä, jolloin $BSAF \approx 2$ on konservatiivinen oletus
 - Entä muut poikkeamat?



Rasvaliukoiset orgaaniset kemikaalit ja BSAF: käytännön esimerkki

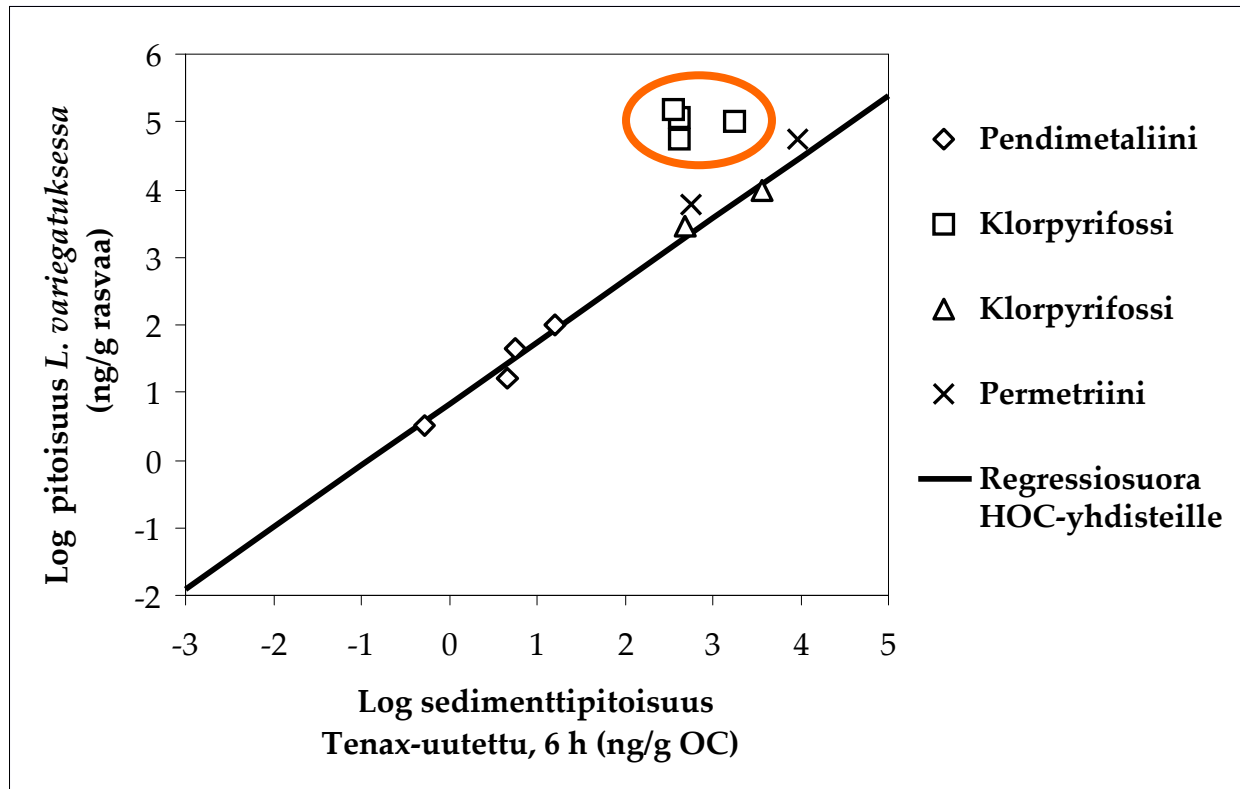


- Samat sedimentit (S1-S4) ja samat koejärjestelyt, *Lumbriculus variegatus*
- Klorpyrifossille BSAF jopa 100 -> tasapainojakaantumisoletus aliarvioi riskin, syy nykytiedoilla tuntematon

Vaihtoehtoja tasapainojakaantumismenetelmälle?

- Tapauskohtaiset kokeelliset biosaatavuuden tai toksisuuden määritykset
- Tapauskohtaiset epäsuorat biosaatavuuden määritykset
 - Esim. desorptiokokeet (Tenax-uutto), kemikaalin huokosvesipitoisuus
- Mallinnus?
 - (Ad)sorptioisotermien mallinnus
 - Toistaiseksi lähinnä planaaristen aromaattisten yhdisteiden adsorptio mustaan hiileen

Desorptio ja biosaataavuus



- Vaikuttaa melko hyvältä mittarilta rasvaliukoisten orgaanisten kemikaalien biosaataavuudelle
- Biosaataavuuden ja riskin aliarvioiminen kuitenkin mahdollista



Sorptioisotermimallinnus

- Tavoitteena lineaarisesta absorptioisotermista poikkeavien sorptioisotermien mallintaminen sorbentin ja kemikaalin perustietojen pohjalta
 - Sorption mekaniikkaan perustuvat mallit
- Absorptio + adsorptio -> mahdollista laskea K_{OC} ($/K_d$) tai BSAF eri pitoisuuksilla
- Toistaiseksi käyttökelpoinen menetelmä lähinnä kokeellisen sorptiodatan mallinnukseen ja tulkintaan
- “Tapaus Freundlich”:
 - Jo melko pitkään sorptiodatan mallinnukseen käytetty ei-lineaarinen isotermimalli
 - Täysin empiirinen malli; parametriarvoja ei voi johtaa perustiedoista tai juurikaan soveltaa yksittäistä tapausta laajempaan käyttöön



Sorptioisotermimallinnuksen soveltaminen

Adsorptiomalli kaksois-Langmuir:

$$BSAF = \frac{K_{lipid}}{K_{AOC} + \frac{f_{CG}}{f_{TOC}} \left(\frac{Q_{max,1} b_1}{1 + b_1 C_w} + \frac{Q_{max,2} b_2}{1 + b_2 C_w} \right)}$$

Adsorptiomalli Polanyi-Dubinin-Manes:

$$BSAF = \frac{K_{lipid}}{K_{AOC} + \frac{f_{CG}}{f_{TOC}} \frac{Q_{max} \exp \left[- \left(\frac{RT \ln(S/C_w)}{Z} \right)^d \right]}{C_w}}$$



Yhteenveto

- Lähtötason riskinarviointiin ei toistaiseksi juuri vaihtoehtoja perinteisille menetelmille
 - jakaantumiskerroin- ja BSAF-oletuksia voi joissakin tapauksissa säätää konservatiivisempaan suuntaan
- Epävarmuustekijöistä on hyvä olla tietoinen
- Riskinarvioinnin hienosäädössä esimerkiksi adsorptioisotermimallinnuksesta voi olla hyötyä
 - Tuotetun datan tulkinta
 - Yksittäistapaukset



Kiitos!



ITÄ-SUOMEN
YLIOPISTO

www.uef.fi