



Liukoisuustestit riskinarvioinnissa

Timo Tarvainen (Geologian tutkimuskeskus)

Auli Kuusela-Lahtinen VTT, Birgitta Backman ja

Pekka Hänninen GTK, Jussi Reinikainen ja

Kaisa Niskala SYKE



www.gtk.fi

Metallilla pilaantuneiden maiden liukoisuuskokeet-hanke 2012

- Pilottihanke: kirjallisuusselvityksiä ja olemassa olevien pilaantuneiden maiden liukoisuustestiaineistojen tilastollista vertailua
- VTT, GTK, SYKE toteuttajina
- VTT:ltä lisätietoja: Margareta Wahlström
- Rahoittajina lisäksi ympäristöministeriö, Liikennevirasto, Rautaruukki Oyj, Ovako Ab ja Erityisjäte Oy
- Ohjausryhmässä lisäksi Outokumpu Oyj, Helsingin kaupunki, Ramboll Finland Oy, Golder Associates Oy, Ekokem-Palvelu Oy, ÅF-Consult Oy
- VTT Tutkimusraportti VTT-R-06935-12



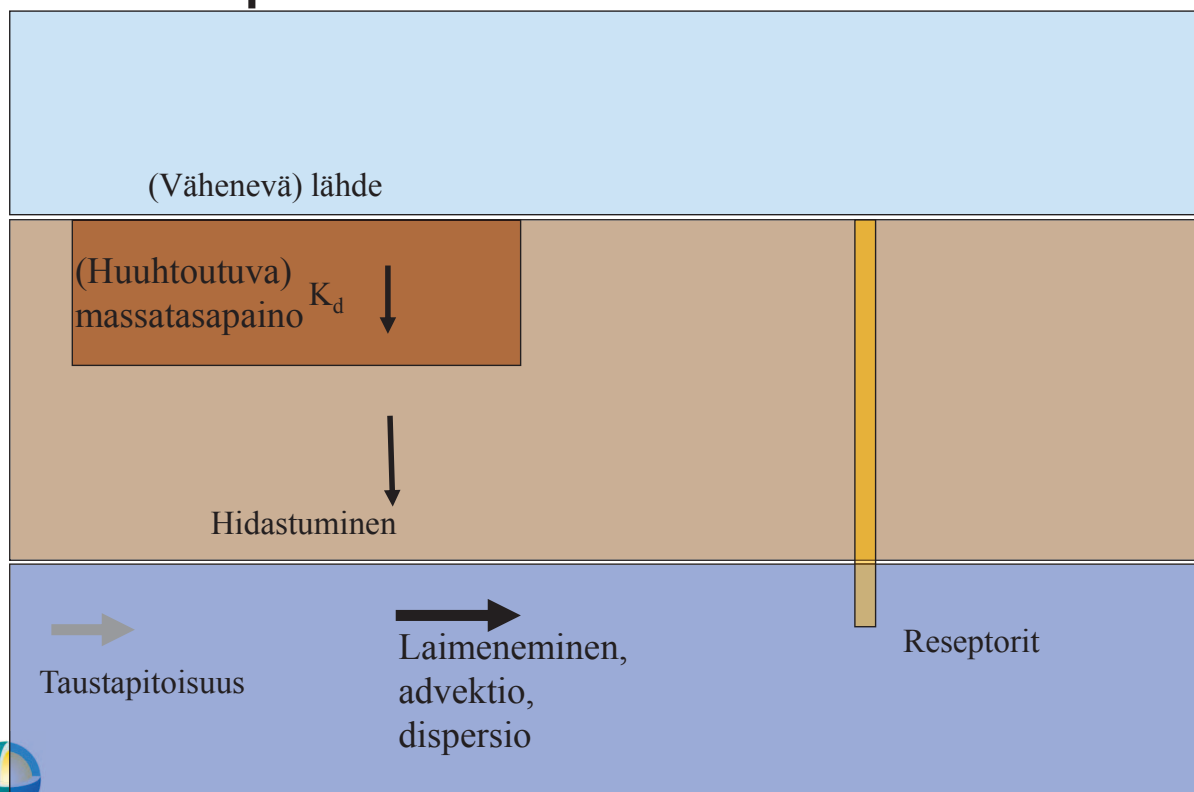
www.gtk.fi

Liukoisuustestit riskinarvioinnissa

- Liukoisuustestejä käytetään yleisesti jätteiden (mukaan lukien pilaantuneet maa-ainekset) kaatopaikkakelpoisuuden ja teollisuuden sivutuotteiden ympäristökelpoisuuden osoittamiseen
- Sovellettu myös PIMA-maiden tutkimus- ja kunnostushankkeissa:
 - PIMAn paikalliset riskit
 - maan hyödyntäminen uudessa kohteessa (uutta ohjeistusta laaditaan)
- PIMA-asetuksen ohjearvot eivät (aina) sisällä liukenevien haitta-aineiden pohjavedelle aiheuttamaa riskiä



Konseptuaalinen malli



Muualla sanottua

- Saksalainen 'Sickerwasserprognose' vuosina 2000 – 2007: Pohjaveteen kohdistuvien riskien arviointi pitäisi perustua liukoisuustesteihin. Riskinarviossa olisi hyvä tarkastella maksimaalista liukoisuutta.
- Ruotsissa 2000-luvun puolivälissä laaja projekti liukoisuustestien käytöstä pilaantuneen maan terveys- ja ympäristöriskien arvioinnissa.
- Suomessa ei ole yhtenäistä ohjeistusta sille, miten liukoisuustestien tuloksia pitäisi soveltaa riskinarvioinnissa.



Liukoisuuteen (ja kulkeutumiseen) vaikuttavat tekijät

- Maa-aineksen raekokojakauma → maan vesipitoisuus, veden reagointiaika ja aineksen reagoiva pinta-ala
- Lämpötila: Ensimmäisen metrin vuoden keskilämpötila on 3 – 6°C, lämpötila harvoin alle 0 tai yli 10°C.
- pH ja redox: Suomen maaperä on tyypillisesti hapanta. Useimpien metallien liukoisuus kasvaa happamuuden lisääntyessä ja olosuhteiden muuttuessa pelkistäviksi.
- Orgaaninen aines sitoo mm. kromia, rautaa, lyijyä ja elohopeaa. Metallit voivat kulkeutua orgaaniseen ainekseen sitoutuneena. Lisäksi muita kompleksinmuodostajia.



PIMA-asetuksen metallien/puolimetallien suhteellinen kulkeutumiskyky

Kulkeutumis- kyky	Hapettavat olosuhteet	Hapan ympäristö	Neutraali tai emäksinen
Erittäin suuri			V
Suuri	V, Zn	Co, Cu, Hg, Ni, V, Zn	
Keskin- kertainen	Cd, Co, Cu, Hg, Ni	As, Cd	As, Cd
Pieni	Pb, Sb	Pb, Sb	Pb, Sb
Hyvin pieni	Cr	Cr	Co, Cr, Cu, Hg, Ni

Lähde: Plant ja Raiswell 1983



www.gtk.fi

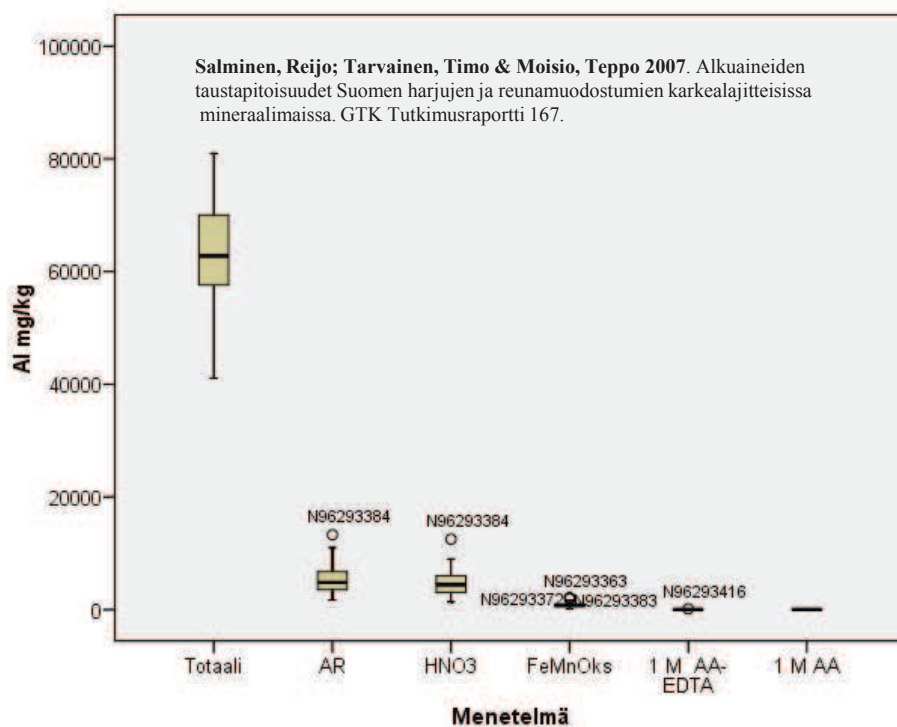
Metallien pitoisuuden määrittäminen maaperänäytteestä

- Kentällä tehty määrittäminen kannettavalla XRF-laitteella: periaatteessa todellinen kokonaispitoisuus, todellisuudessa erityisesti näytteen kosteus voi alentaa mitattua pitoisuutta, määrittämissarjat usein liian suuret
- Todellinen kokonaispitoisuus: XRF, vahvat happouuttosarjat
- Kuningasvesiliukoinen pitoisuus (PIMA-ohjearvot, kynnysarvot)
- Väkevä typpihappoliuos
- Heikkouutot mm. ammoniumasetaatti
- Uuttosarjat: aloitetaan hyvin heikolla uutolla ja vaiheittain erotetaan eri faaseihin sitoutuneet metallit

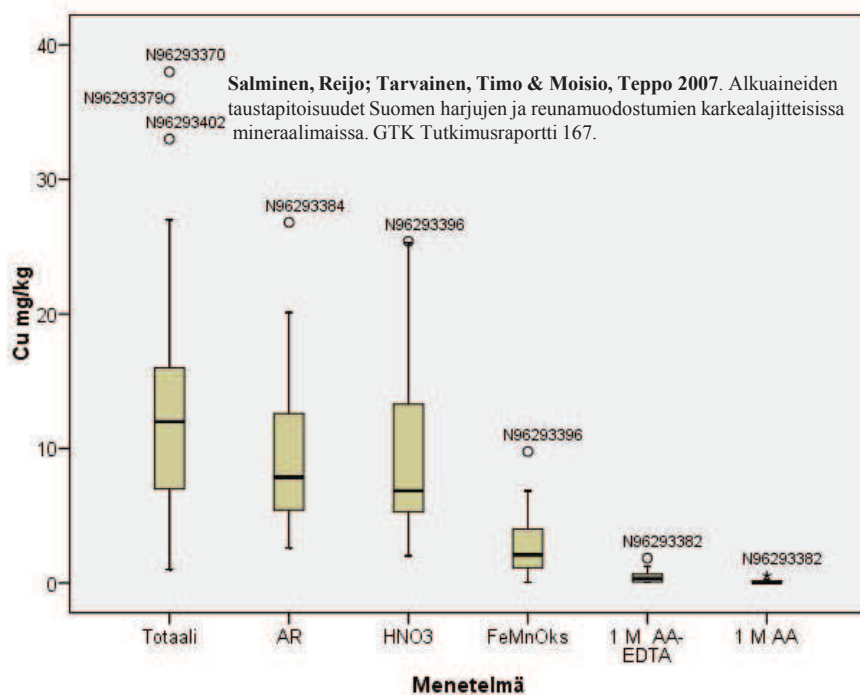


www.gtk.fi

Hiekkojen Al-pitoisuus



Hiekkojen Cu-pitoisuus



Liukoisuuskoetyypit: Läpivirtaustesti (kolonnitesti)

- Liukoisuus lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä
- L/S-suhde 0,1 – 10. L = kolonnista kerätty vesimäärä, S = sen kanssa kontaktissa ollut kiinteä tutkittava aines
- Yleisin CEN/TS 14405 jossa ionivaihdettua vettä suodatetaan hitaasti läpi kolonnin, joka on pakattu testimateriaalilla
- Seitsemän liuosfraktiota (L/S-suhteet 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 ja 10 l/kg) kerätään analysoitavaksi
- Maaperälle sopisi paremmin ISO/TS 21268-3 jossa ionivaihdetun veden tilalla kalsiumkloridi CaCl_2 . Hieman suurempia liukoisuuksia.



Läpivirtaustesti

- Testin aikana materiaali koko ajan kyllästytneenä, ei huomioi hapettumisen vaikutusta materiaaleissa
- Ei sovellu materiaaleille joilla on pieni veden läpäisevyys (alle 10^{-9} m/s) tai jolla on pelkistäviä ominaisuuksia (Wahlström ja Laine-Ylijoki 1996)
- Soveltuu sulfidimineraaleja sisältäville materiaaleille kun arvioidaan vedellä kyllästytneisiin oloihin sijoitettavia materiaaleja (Wahlström ja Kaartinen 2005)
- Kuvastaa kiviaineksesta lähinnä murskauksesta syntyneiltä tuoreilta mineraalipinnoilta liukenevien alkuaineiden määriä, ei pitkällä aikavälillä rapautumisessa vapautuvia alkuaineita



Kaksivaiheinen ravistelutesti

- Ravistelutestejä käytetään pitkän aikavälin liukoisuuden tutkimiseen ja niillä voidaan selvittää eri parametrien vaikutusta liukoisuuteen
- Halvempi ja nopeampi kuin läpiviertaustesti
- Mitä aineita liukenee veden ja kiinteän faasin L/S-suhteella 2 l/kg ja 10 l/kg? (kumulatiivinen liuennut määrä/näytteen määrä)
- EN 12457-3: Soveltuu suurimmalle osalle murskattavissa olevalla materiaalille
- Jättemaailmassa: Materiaali karakterisoidaan sekä läpivirtaustestillä että ravistelutestillä. Materiaalin seuranta ravistelutesteillä.



www.gtk.fi

Yksivaiheiset ravistelutestit

- Materiaaleille, jotka sisältävät paljon vettä jo testin alussa
- L/S-suhde 10 (EN 12457-2)
- L/S-suhde 2 (EN 12457-1)
- Maamateriaaleille vastaavat ISO/TS 21268-1 ja 2, joissa käytetään veden sijaan heikkoa kalsiumklodiliuosta



www.gtk.fi

Suomalainen vertailututkimus: kokonaispitoisuus vs liukoisuustesti

- Aineisto: 124 kpl pilaantuneiden maiden kunnostuskohteista kaivettuja maa-aineksia, joista on tehty sekä 'kokonaispitoisuusmäärittäminen' (kuningasvesi) että yksi- tai kaksivaiheinen ravistelutesti
- Tutkittavat aineet: As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Hg, Pb, Sb, Zn
- Vertaillaan kynnys- ja ohjearvoihin sekä kaatopaikkasijoituksen liukoisuusraja-arvoihin
- Yksittäisnäytteitä ja kokoomanäytteitä, joskus tulos on ilmoitettu useamman näytteen keskiarvona
- pH noin 80 näytteestä, usein DOC, joskus TOC, rakeisuus noin 40 näytteestä, PIMAn ikätieto harvoin



Maaperän pitoisuusmääritykset ja kaksivaiheiset ravistelutestit

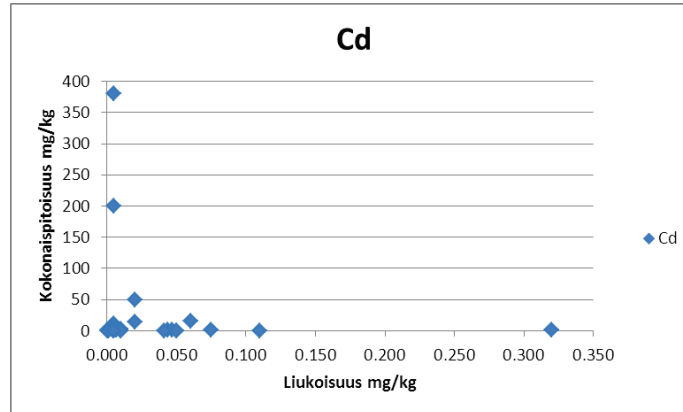
- Yksinkertaisessa riskinarviossa voidaan verrata alkuaineen kokonaispitoisuutta alempaan tai ylempään ohjearvoon, mutta useiden alkuaineiden osalta ohjearvot eivät ota huomioon mahdollista pohjavesivaikutusta
- Liukoisuustestit tuovat oleellista lisäarvoa riskinarvioon ja hyödyntämiskelpoisuuden arviointiin. Tässä työssä liukoisuusarvoja on verrattu jätteiden kaatopaikkakriteereihin. Kaatopaikkakriteerit perustuvat oletukseen kaatopaikan pohjarakenteista yms. joten jätteiden kaatopaikkakriteerit eivät ole oikein yksittäistapausten kulkeutumisriskin arviointiin.



Kadmium: 122 näytettä

Kokonaispitoisuus: kynnysarvo 1 mg/kg ylittyi 32 kertaa, AO 7 kertaa, YO 3 kertaa

Ei korrelaatiota,
Iso liukoisuus vain
jos pH matala
(3 – 5)



Pysyvän jätteen liukoisuusraja ylittyi 5 näytteessä,
niistä neljässä kokonaispitoisuus oli alle kynnysarvon

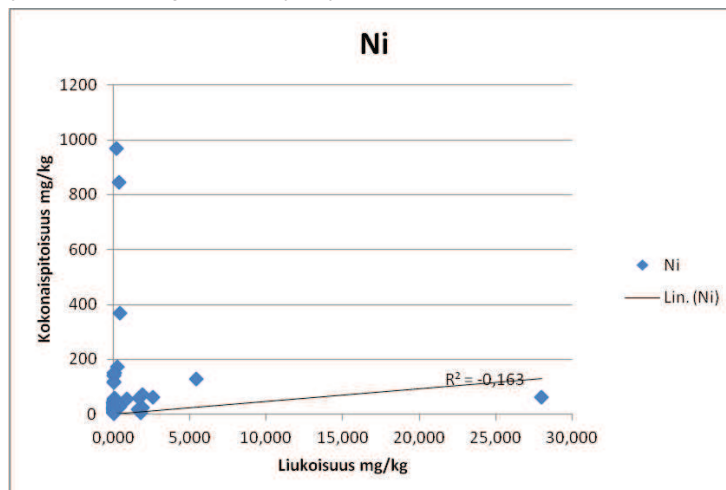


www.gtk.fi

Nikkeli: Kokonaispitoisuus alle kynnysarvon, liukoisuus suuri

Näytteitä 119. Kynnysarvon ylityksiä 20, alemman ohjearvon ylityksiä 11
ja ylemmän ohjearvon ylityksiä 6

Ei korreloi,
ei myöskään
pH:n kanssa



Pysyvän jätteen liukoisuusraja-arvo ylittyi 11 näytteessä, joista neljässä
kokonaispitoisuus alle kynnysarvon, 5:ssä kynnysarvo - AO



www.gtk.fi

Tulosten epävarmuudesta

- Ei tarkkaa tietoa yksittäisistä kohteista
- Näytteet voivat olla epähomogeenisia
- Kokonaispitoisuus on saatettu analysoida eri näytteestä kuin liukoisuustestin näyte
- Esikäsittelyn ja analytiikan mahdolliset virhelähteet
- Korrelaatiokertoimet voivat kuvastaa vain muutamien suurten pitoisuuksien merkitystä



Miten kokonaispitoisuudet ja liukoiset pitoisuudet korreloivat?

Korrelaatiokerroin	Suomi	Ruotsi
$r > 0,7$	Sb, Cr	As, Ba, Cd, Sb, Hg, Mo
$0,3 < r < 0,7$	Ba, Pb	Cr, Ni
$r < 0,3$	As, Cd, Cu, Mo, Ni, Zn	Cu, Pb, Zn

Ruotsi: Naturvårdsverket

Samaa mieltä: Antimoni korreloi, kupari ja sinkki ei

Ruotsalaiset tulokset paljolti samanlaisia. Ruotsalaisessa aineistossa keskimäärin suurempia pitoisuuksia, suomalaisessa enemmän tapauksia, joissa metallipitoisuudet olivat luonnollista alkuperää.

Ruotsissa erilainen jakauma toimialojen osalta.



Suhteessa eniten liukoisuusraja-arvojen ylityksiä

Suomi	Ruotsi
1. Sb (37%, yht. 83 näytettä)	1. Sb (83%, yht. 12 näytettä)
2. Pb (13%, yht. 122 näytettä)	2. As (39%, yht. 118 näytettä)
3. Ni (9%, yht. 119 näytettä)	3. Pb (32%, yht. 99 näytettä)

Samaa mieltä: Antimonilla ja lyijyllä useimmin liukoisuusraja-arvojen ylityksiä.

Suhteessa vähiten ylityksiä Suomessa Hg, Ba, As, Ruotsissa Ba, Cr, Cu.



www.gtk.fi

Pieni kokonaispitoisuus, suuri liukoisuus

- Näytteet, joissa
 - kokonaispitoisuus alittaa kynnysarvon
 - liukoisuus ylittää pysyvän jätteen kaatopaikan liukoisuusraja-arvon
 - Suomi (yhteensä 14 kpl): **Ni** (4 kpl), **Cd** (4 kpl), **Zn** (2 kpl), **Cu** (2 kpl), **Sb** (1 kpl), **Pb** (1 kpl)
 - Ruotsi (yhteensä 15 kpl): **Sb** (5 kpl), **Cd** (2 kpl), **Cr** (2 kpl), **Cu** (2 kpl), **Ni** (2 kpl), **Zn** (1 kpl)



www.gtk.fi

Aika pieni kokonaispitoisuus, suuri liukoisuus

- Näytteet, joissa
 - kokonaispitoisuus kynnysarvon ja alemman ohjearvon välillä ('kynnysarvomaat')
 - liukoisuus ylittää kaatopaikan jonkun liukoisuusraja-arvon
- Suomi (yhteensä 15 kpl): **Sb** (18? kpl), **Ni** (5 kpl), **Zn** (1 kpl)
- Ruotsi (yhteensä 14 kpl): Cr (3 kpl), As (2 kpl), Cd (2 kpl), Pb (2 kpl), **Zn** (2 kpl), **Sb** (1 kpl), **Ni** (1 kpl), Hg (1 kpl)



Maa-maavesi-jakaantumiskerroin

- $K_d [L/kg] = C_s / C_l$, missä
 - C_s = alkuaineen (kuningasvesiliukoinen) pitoisuus [$\mu g/kg$]
 - C_l = alkuaineen pitoisuus huokosvedessä [$\mu g/L$]
- Voidaan laskea esim.
 - Kohdekohtaisella K_d -määrittelyksellä (MTT, GTK)
 - Kaksivaiheisen ravistelutestin tuloksista eri L/S-suhteilla
 - Läpivirtaustestin tuloksista



Kohdekohtainen K_d (MTT, GTK)

- Tuorenäytteet suoraan pintamaasta (valolta suojattuina), säilytetään viileässä ennen analysointia.
- Maaperän alkuaineiden 'kokonaispitoisuudet' määritetään kuivatusta ja <2 mm raekokolajitteeseen seulotusta näytteestä kuningasvedellä uutetuista näytteistä ICP-MS:llä tai ICP-AES:llä.
- Maaperänäyte kyllästetään vedellä (noin 1 vrk), vesi suodatetaan ja syntyneen 'huokosveden' pitoisuudet määritetään ICP-MS:llä
- $K_d [L/kg] = C_s / C_l$, missä
 - C_s = alkuaineen kuningasvesiliukoinen pitoisuus [$\mu g/kg$]
 - C_l = alkuaineen pitoisuus huokosvedessä [$\mu g/L$]
- Joskus kuningasveden sijaan joku heikompi uutto



K_d:n laskeminen kaksivaiheisen ravistelutestin tuloksista

- Yleensä liukoisen metallin määrä ilmoitetaan lopputuloksessa yksikössä mg/kg L/S-suhteella 10
- $K_d [L/kg] = C_s / C_l$, missä
 - C_s = alkuaineen kuningasvesiliukoinen pitoisuus [$\mu g/kg$]
 - C_l = alkuaineen pitoisuus huokosvedessä, joka lasketaan jakamalla liukoinen metallin määrä uuttosuhteella 10 [$\mu g/L$]
- Joskus käytetään myös testin välituloksia eli L/S-suhdetta 2 tai 8
- Kirjallisuudessa on suositeltu käyttämään riskiarviossa L/S-suhdetta 2 vastaavaa veden pitoisuutta koska suuri osa metalleista liukenee nopeasti testin alussa
- Mansikkakuopan haulikkoradan näytteissä edellä mainittu ei pitänyt paikkaansa



Esimerkki: Mansikkakuopan haulikkorata



www.gtk.fi

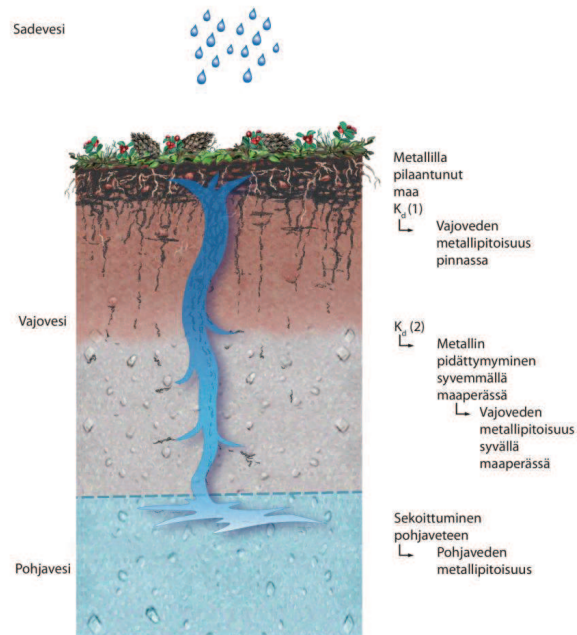
Mansikkakuopan haulikkoradan mallinnettu vajoveden pitoisuus eri Kd-arvoilla

	Antimoni	Arseeni	Lyijy
	mg/l	mg/l	mg/l
Kohteellinen Kd	0,29	0,083	8,98
Ravistelutestin Kd	0,48	0,18	1,84
Läpivirtaustestin Kd			0,0075
Kirjallisuuden Kd	0,26	0,068	6,24



www.gtk.fi

Riskinarvioon tarvittaisiin kaksi Kd-arvoa



Johtopäätöksiä

- Tuloksissa on useita tapauksia joissa liukoisuus on suhteellisen suuri vaikka kokonaispitoisuus on alle kynnysarvon tai kynnysarvon ja alemman ohjearvon välissä
- Antimonin kokonaispitoisuudet korreloivat parhaiten liukoisuustulosten kanssa
- Tuloksissa on epävarmuuksia
- pH ei juuri korreloi
- Antimonilla, lyijyllä, nikkelillä ja sinkillä eniten liukoisuusraja-arvojen ylityksiä. Bariumilla ja elohopealle ei ollenkaan.

Johtopäätöksiä

- Suositellaan että näytteistä selvitetään sekä 'kokonaispitoisuus' että liukoisuus, lisäksi pH ja raekoko. Tarvittaessa näytteen ja /tai suodoksen sähkönjohtavuus, redox-potentiaali ja orgaanisen hiilen määrä
- Jatkotutkimus: Valitaan kohde jossa metallipitoisuudet ovat kynnysarvoa suuremmat ja alempaa ohjearvoa pienemmät, tehdään erilaiset liukoisuustestit samoista näytteistä joista myös kokonaispitoisuusmääritykset



www.gtk.fi



Timo Tarvainen
Geologian tutkimuskeskus
Timo.Tarvainen@gtk.fi



www.gtk.fi