# OPASNET: Sedimenttien ekologinen riskinarviointi

# Kysymys

Miten ympäristön ja eliöiden metalliriskien luonnehdinta toteutetaan sedimenteille? Mitä laskentakaavoja käytetään numeeriseen laskentaan? Miten riskin suuruus päätellään ja arvioidaan?

# Vastaus

Alla esitetään vaiheittain etenevä arviointi menettely, jossa riskit tunnistetaan, määritetään ja kuvataan sekä arvioidaan niiden hyväksyttävyys. Tämän arviointi menettelyn vaiheet ovat (1) perusarviointi ja (2) tarkennettu arviointi.

# 1. Perusarviointi

## 1.1 Vaaranarviointi ruoppaus- ja läjitysmassojen laatukriteereiden perusteella

Sedimenttien metallipitoisuuksien raja-arvoina voidaan soveltaa ympäristöministeriön ohjetta ruoppaus ja läjitysmassojen laatukriteereistä [1]. Sedimentin haitta-ainepitoisuudet normalisoidaan standardisedimentin pitoisuuksiksi ja verrataan ruoppausmassojen laatukriteereihin tasoon 1 ja 2 (Taulukko 1).

Taulukko 1. Ruoppausmassojen laatukriteerit normalisoiduille (korjatuille) metallipitoisuuksille (mg/kg k.a.) [1]

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Aine | Lyhenne | Taso 1 | Taso 2 |
| Elohopea | Hg | 0.1 | 1 |
| Kadmium | Cd | 0.5 | 2.5 |
| Kromi | Cr | 65 | 270 |
| Kupari | Cu | 50 | 90 |
| Lyijy | Pb | 40 | 200 |
| Nikkeli | Ni | 45 | 60 |
| Sinkki | Zn | 170 | 500 |
| Arseeni | As | 15 | 60 |

Metallipitoisuudet korjataan vastaamaan standardisedimentin pitoisuuksia seuraavalla muunnoskaavalla:

Ckorj.= C (mg/kg k.a.) × ((a+b×25+ c×10))/((a+b×savi(%)+C×orgaaninen aines(%)))

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| SYÖTTEET |  |  |
| Parametri | Kuvaus | Yksikkö |
| Ckorj. | pitoisuus standardisedimentissä | mg/kg k.a. |
| C | mitattu pitoisuus sedimentissä | mg/kg k.a. |
| k.a. | kuiva-ainetta |  |
| savi | mitattu saven (< 2 μm) osuus kuivapainosta | % |
| orgaaninen aines | mitattu orgaanisen aineksen osuus kuivapainosta1 | % |

1 Kaavassa orgaanisen aineksen osuus voi olla korkeintaan 30%. Jos orgaanisen aineksen osuus on suurempi kuin 30%, metallien muunnoskaavaan sijoitetaan orgaanisen aineksen osuudeksi 30.

Taulukko 2. Vakiot a, b, c eri metalleille.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Metalli | a | b | c |
| As | 15 | 0,4 | 0,4 |
| Cd | 0,4 | 0,007 | 0,021 |
| Cr | 50 | 2 | 0 |
| Cu | 15 | 0,6 | 0,6 |
| Hg | 0,2 | 0,0034 | 0,0017 |
| Ni | 10 | 1 | 0 |
| Pb | 50 | 1 | 1 |
| Zn | 50 | 3 | 1,5 |

Sedimentin mitattuja haitta-aineiden pitoisuuksia verrataan ruoppausmassojen laatukriteereihin, jolloin saadaan pitoisuuksista aiheutuvat riskiluvut (RCR);

RCRsediment = Csediment korj. (mg/kg k.a)/ ruoppausmassojen laatukriteeri (mg/kg k.a)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| SYÖTTEET |  |  |
| Parametri | Kuvaus | Yksikkö |
| RCRsediment | haitta-aineen riskiluku (ruoppausmassassa) | - |
| Csediment korj. | haitta-aineen pitoisuus standardisedimentissä | mg / kg |

Jos perusarvioinnissa saatu vaarasuhde HQ = PECsediment/ruoppausmassan laatukriteerit tulos on > 1, vaaran arviointia tulee tarkentaa kemikaalin biosaatavuuden arvioinnilla.

## 1.2 Vaaranarviointi maaperän haitallisten aineiden ohjearvopitoisuuksien perusteella (PIMA-asetus)

Sedimentin haitta-aineen riskilukuRCR arvioidaan vertaamalla sedimentin pitoisuuksia PIMA ohjearvoihin (VNa 214/2007, Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista) (Ympäristöministeriö 2007)[2].

RCRsediment = total Csediment (mg/kg k.a.)/ PIMA ohje-arvot (mg/kg k.a.)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| SYÖTTEET |  |  |
| Parametri | Kuvaus | Yksikkö |
| RCRsediment | haitta-aineen riskiluku (maaperässä) | - |
| total Csediment | haitta-aineen kokonaispitoisuus | mg / kg k.a. |
| PIMA ohje-arvot | maaperän ohjearvot (kts. Metalliyhdisteiden ekologisten riskien luonnehdinta maaekosysteemeille) | mg / kg |

Jos perusarvioinnissa saatu vaarasuhde RCR = PECsediment/PIMA -ohjearvot tulos on > 1, vaaran arviointia tulee tarkentaa kemikaalin biosaatavuuden arvioinnilla.

# 2. Tarkennettu arviointi

Jos perusarvioinnissa saatu vaarasuhde (HQ) on > 1, vaaran arvioimista tulee tarkentaa vaiheittaisella tarkennuksella (ECHA 2008)[3]:

1) Tasapainokerroin (Kd - sedimentti:vesi –jakautumiskerroin)

2) Yleisen PNEC arvon johtaminen sedimenteille

3) Biosaatavuuserojen korjaus: kohdekohtaisen PNEC arvon johtaminen

Vaihe 1: Kd - sedimentti:vesi -jakautumiskerroin

Jos vesistöjen pohjasedimenttille ei ole saatavilla luotettavaa toksisuustietoa, sedimentin PNEC arvo voidaan laskea tasapainokertoimen avulla käyttämällä pintaveden PNEC arvoa ja pahimman tilanteen sedimentti : vesi –jakautumiskerrointa (Kd):

PNECsediment (mg/kg) = PNECfreshwater (mg/L)\* Kd( L/kg)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| SYÖTTEET |  |  |
| Parametri | Kuvaus | Yksikkö |
| PNECsediment | sedimentin haitaton pitoisuus | mg / kg |
| PNECfreswater | makean veden haitaton pitoisuus | mg / L |
| Kd | metallin tasapainokerroin sedimentin ja veden välillä | L / kg |

Pääsääntöisesti jakautumiskerroin määritetään sedimenttin ja huokosveden metallipitoisuuden tasapainosuhteesta:

Kd= Cs (mg/kg dw)⁄Caq (mg/L)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| SYÖTTEET |  |  |
| Parametri | Kuvaus | Yksikkö |
| Cs | metallin kokonais(saatava)pitoisuus sedimentissä | mg / kg dw |
| Caq | metallin pitoisuus huokosvedessä | mg / L |
| dw | kuiva paino (dry weight) |  |

Vaihe 2: Yleinen PNEC -arvo sedimenteille

Jos tasapainokerroinmenetelmällä saatu riskiluku (RCR) on >1, vaaran arvioimista tulee tarkentaa käyttämällä sedimenttieliöiden toksisuustestejä ja johdetaan yleinen PNEC arvo sedimentille joko arviointikertoimella (AF) tai lajien välisestä herkkyysjakaumasta (SDD jakauma) kuten on esitetty vesistöjen ja maaperän ekologisten riskien arviointien kohdalla.

Arviointikertoimen avulla PNEC johdetaan seuraavasti:

PNEC= NOECalin ⁄ AF

|  |  |
| --- | --- |
| Taulukko 4. Arviointifaktorin (AF) määräytyminen johdettaessa PNECvesistö arvoa | |
| Käytettävissä oleva data | AF |
| Vähintään yksi lyhytaikainen (L/E)C50 jokaiselta trofiatasolta (kalat, Daphnia, levät) | 1000 |
| Yksi kroonisenajan NOEC arvo (kalat/Daphnia) | 100 |
| Kaksi kroonisenajan NOEC arvoa kahdelta trofiatasolta (kalat ja/tai Daphnia ja/tai levät) | 50 |
| Kroonisenajan NOEC arvoja vähintään kolmelta lajilta (kalat, Daphnia ja levät) edustaen kolmea trofiatasoa | 10 |
| Lajien välinen herkkyysjakauma SSD | 5 - 1 |
| Mitattu data tai malliekosysteemi | tapauskohtainen |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| SYÖTTEET | | | |  |
| Parametri | Kuvaus | Yksikkö | Lähde | |
| NOECalin | Pienin vaikutukseton pitoisuus tietyn trofiatason eliöillä pitkän aikavälin toksisuuskokeista | µg/L tai mg/kg | eri tietokannat/ kirjallisuus | |
| AF | Arviointikerroin riippuen toksisuustiedon määrästä ja laadusta | - | ECHA/TGD | |
| TULOS | | | |  |
| Parametri | Kuvaus | Yksikkö | Käyttötarkoitus | |
| PNECsedimentti | Johdettu vaikutukseton pitoisuus kyseisen trofiatason eliöstä | µg/L tai mg/kg | Riskinarviointi/RCR lukujen johtaminen | |

PNEC arvo voidaan laskea käyttäen lajien välistä herkkyysjakaumaa (SSD-jakauma), jolloin PNEC lasketaan perustuen Aldenberg & Slob (1993) yhtälöön:

PNEC= (5%SSD \* 50%c.i.) ⁄ AF

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| SYÖTTEET | | | | |
| Parametri | Kuvaus | | Yksikkö | Lähde |
| NOEC | Vaikutuksettomat pitoisuudet kaikista kerätyistä pitkän aikavälin toksisuuskokeista eri trofiatasoilta | | µg/L tai mg/kg | tietokannat ja kirjallisuus |
| AF | Arviointikerroin (1-5) | | - | ECHA/TGD |
| 5 % SSD | pitoisuus jossa 5 % lajeista ilmenee | | µg/L tai mg/kg | SSD Generator, EPA |
| 50% c.i. | 50 % luottamusväli siitä pitoisuusjoukosta, joka sisältyy 5 %:iin | | | Generator, EPA |
| TULOS | | | | |
| Parametri | | Kuvaus | Yksikkö | Käyttötarkoitus |
|  | |  |  |  |
| PNECsedimentti | | Johdettu vaikutukseton pitoisuus jakaumasta, herkin trofiataso kyseiselle metallille | µg/L tai mg/kg | Riskinarviointi/RCR lukujen johtaminen |

Vaihe 3: Biosaatavuuserojen korjaus: kohdekohtaisen PNEC -arvon johtaminen

Normalisointi orgaanisella hiilellä

NOEC/EC10 oc, normalized (mg/g OC) = NOEC/EC10total (mg/kg dw)/ fOC

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| SYÖTTEET |  |  |
| Parametri | Kuvaus | Yksikkö |
| NOEC/EC10 total | kemikaalin havaittu toksisuus eliölle | mg Me / kg dw |
| fOC | orgaanisen hiilen (TOC) osuus | % |
| NOEC/EC10oc, normalized | orgaanisella hiilellä normalisoitu toksisuustaso | mg / g OC |

Archen kehittämä SOILPNEC laskentaohjelma (http://www.arche-consulting.be/metal-csa-toolbox/soil-pnec-calculator/) on luotu maaperän metallipitoisuuksien riskinarviointiin ennustamaan PNEC-, PEC- ja RCR -arvot sekä PAF %. PAF% kuvastaa sitä prosenttiosuutta maaekosysteemin eliölajeista, jonka ennustetaan olevan haitallisten vaikutusten alaisena. Sedimenteille ei ole kehitetty vastaavaa työkalua, mutta sitä voidaan soveltaa tässä yhteydessä riskinarviointiin esimerkiksi jos suunnitellaan sedimenttimassan käyttöä maantäyteaineena.

# PERUSTELUT

1. Perusarviointi

1.1 Vaaranarviointi ruoppaus- ja läjitysmassojen laatukriteereiden perusteella

Sedimenttien metallipitoisuuksille ei ole vielä olemassa tai asetettu yhteisöllisiä tai kansallisia ympäristönlaatunormeja (EQS -arvoja) tai raja-arvoja. Sedimenttien metallipitoisuuksien raja-arvoina voidaan soveltaa ympäristöministeriön ohjetta ruoppaus ja läjitysmassojen laatukriteereistä [1]. Laatukriteerit koskevat ensisijaisesti läjityskelpoisuuden arviointia meriympäristössä, mutta niitä on sovellettu myös sisävesien ruoppausmassoille. Sedimentin haitta-ainepitoisuudet normalisoidaan standardisedimentin pitoisuuksiksi ja verrataan ruoppausmassojen laatukriteereihin tasoon 1 ja 2 (Taulukko 1). Laatukriteerin taso 1 arvot vastaavat haitatonta tasoa ja tason 2 arvot ovat pilaantunutta massaa, joka sisältää haitta-ainetason puolesta mereen läjityskelvotonta ainesta. Tasojen 1 ja 2 välille jääviä pitoisuuksia luokitellaan harmaaksi alueeksi eli mahdollisesti pilaantuneeksi ruoppausmassaksi, jonka haitallisuus on aina selvitettävä tapauskohtaisesti. Haitallisten aineiden laatukriteerejä eli pitoisuusraja-arvoja ei ole tarkoitettu käytettäväksi normiluonteisesti, vaan paikalliset olosuhteet tulee aina ottaa huomioon.

Sedimentin metallipitoisuuksien normalisointi standardisedimentin pitoisuuksiksi

Lähtökohtana on, että metallit kiinnittyvät sedimentin hienoimpiin fraktioihin saveen ja orgaaniseen ainekseen. Rakenteeltaan erilaiset sedimentit saadaan vertailukelpoiseksi muuntamalla niistä mitatut pitoisuudet tietyn standardisedimentin pitoisuuksiksi. Suomessa normalisoinnissa käytetään samaa menetelmää kuin Hollannissa. Sedimentin mitatut metallipitoisuudet normalisoidaan vastaamaan pitoisuutta standardisedimentissä, jossa saven (eli < 2 µm aineksen) osuus on 25% ja orgaanisen aineksen 10% .[1]

1.2 Vaaranarviointi maaperän haitallisten metallien ohje-arvopitoisuuksien perusteella (PIMA)

Jos ruoppaussedimenttiä suunnitellaan maalle läjitettäväksi tai käytettäväksi maanparannusaineena, sedimentin pilaantuneisuutta voidaan arvioida maaperän kynnys- ja ohjearvojen perusteella (VNa 214/2007, Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista) (Ympäristöministeriö 2007)[2]. Asetuksen ohjearvot eivät koske sedimenttiä vaan ainoastaan pilaantunutta maa-ainesta.

2. Tarkennettu arviointi

Jos perusarvioinnissa saatu vaarasuhde (HQ) on > 1, vaaran arvioimista tulee tarkentaa vaiheittaisella tarkennuksella (ECHA 2008)[3]:

Vaihe 1: Kd - sedimentti:vesi -jakautumiskerroin

Jos vesistöjen pohjasedimenttille ei ole saatavilla luotettavaa toksisuustietoa, sedimentin PNEC arvo voidaan laskea tasapainokertoimen avulla käyttämällä pintaveden PNEC arvoa ja pahimman tilanteen sedimentti : vesi –jakautumiskerrointa (Kd). Koska metallien jakautumiseen vesiympäristössä vaikuttavat monet tekijät eikä ainoastaan orgaanisen aineksen määrä, jakautumiskerroin vaihtelee runsaasti eri ympäristöissä. Tasapainokertoimeen perustuva menettely ei korvaa sedimenttieliöiden toksisuustietoja ja sitä tulee käyttää ainoastaan seulomaan ne aineet, jotka vaativat lisätutkimusta. Perustellussa pahimmassa tilanteessa käytetään 10. persentiilin Kd arvoja. Jos adsorptiolla on merkitystä, niin ylimääräinen arviointikerroin 10 tulisi lisätä riskilukuun, jotta arviointi huomioisi ravinnonkautta altistumisen.

Vaihe 2: Yleinen PNEC -arvo sedimenteille

Jos tasapainokerroinmenetelmällä saatu riskiluku (RCR) on >1, vaaran arvioimista tulee tarkentaa käyttämällä sedimenttieliöiden toksisuustestejä ja johdetaan yleinen PNEC arvo sedimentille joko arviointikertoimella (AF) tai lajien välisestä herkkyysjakaumasta (SDD jakauma) kuten on esitetty vesistöjen ja maaperän ekologisten riskien arviointien kohdalla.

Vaihe 3: Biosaatavuuserojen korjaus: kohdekohtaisen PNEC -arvon johtaminen

Sedimentin metallien biosaatavuuden laskemiseen ei ole tällä hetkellä olemassa valmiita työkaluja (bioottisia ligandi,BLM -malleja), joten korjaus voidaan tehdä vain kemikaalin biosaatavuudelle. Erilaiset ligandit/prosessit (kuten orgaaninen hiili, sulfidit, rauta- ja mangaani oksihydroksidit sekä redox-potentiaali) säätelevät metallien biosaatavuutta sedimenteissä ja näiden sidosfaasien suhteellinen tärkeys voi vaihdella riippuen metallien sitoutumiskyvystä ja yleisestä käyttäytymisestä. Biosaatavuuden arvioinnissa tulisi arvioida orgaanisen aineksen, Fe-Mn-oksidien ja sulfidien keskinäistä roolia metallien pidättymisessä ja tarkastella metallipitoisuuksien normalisoimista useamman tekijän suhteen (Finmerac 2008)[4]

Normalisointi orgaanisella hiilellä

Orgaaniseen hiileen tehokkaasti sitoutuville metalleille on hyödyllistä testata onko havaitun toksisuustason ja orgaanisen hiilen välillä lineaarista suhdetta. Jos lineaarinen suhde voidaan havaita, niin toksisuusarvojen vaihtelua, joka johtuu orgaanisen hiilen pitoisuusvaihteluista, voidaan pienentää normalisoimalla jokainen NOEC/EC10 arvo seuraavalla kaavalla (ECHA 2008):

# TARKISTUSLISTA

Tarkista, että kaikki tämän listan asiat on käyty läpi ennen kuin julistat arvioinnin valmiiksi.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Asia | Ohjesivu | Kohdekohtaiset tiedot | Kuka hoitaa | Valmistuttava pvm | Hoidettu? | Kuvaus |
| Riskin arvioimistarpeen tunnistaminen | Arviointitarpeen tunnistaminen |  | Projekti-vastaava |  |  |  |
| Perusarvio | Perusarvio |  |  |  |  |  |
| Tarkennettu arvio | Kd-laskenta ja PNEC |  |  |  |  |  |
|  | Yleisen PNECin johtaminen |  |  |  |  |  |
|  | Biosaatavuus korjaus |  |  |  |  |  |

# ARVIOINNIN MUUT SIVUT

OSA1:

OSA3:

# KOHDEKOHTAISET TIEDOT ????

Lisää tähän kohdekohtaisia tietoja, joita tarvitaan laskennassa. Korvaa esimerkkisisältö tapauskohtaisilla tiedoilla. Voit poistaa ja lisätä rivejä tarpeen mukaan.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Parametri | Lyhenne | Yksikkö | Arvo | Kuvaus |
| Kaivoksen nimi | nimi | - | Kulta-kaivos |  |
| Pääasiallinen tuote | tuote | - | Kulta |  |
| Sijainti | sijainti | Lo/La | 27.12345,63.12345 |  |
| Louhintamäärä | louhinta | Mton /a | 100 |  |
| Tuotanto | tuotanto | ton /a | 40 |  |

# LASKENTA

1. ARVIOINTITARPEEN TUNNISTAMINEN

|  |
| --- |
|  |
|  |

2. PERUSARVIOINTI

Sedimentin metallipitoisuuksien normalisointi standardisedimentin pitoisuuksiksi

Ckorj.= C (mg/kg k.a.) × ((a+b×25+ c×10))/((a+b×savi(%)+C×orgaaninen aines(%)))

Sedimentin haitta-aineen vaarasuhde (HQ)- ruoppausmassojen laatukriteeri

HQsediment = Csediment korj. (mg/kg k.a)/ ruoppausmassojen laatukriteeri (mg/kg k.a)

Sedimentin haitta-aineen vaarasuhde HQ - PIMA ohjearvot maaperän pilaantuneisuudelle

HQsediment = total Csediment (mg/kg k.a.)/ PIMA ohje-arvot (mg/kg k.a.)

3. TARKENNETTU ARVIOINTI

Vaihe 1: Kd-jakautumiskertoimen määrittäminen

Kd-jakautumiskertoimen määrittäminen sedimentin ja huokosveden metallipitoisuuden tasapainosuhteesta:

Kd= Cs (mg/kg dw)⁄Caq (mg/L)

PNECin johtaminen Kd –jakautumiskerrointa käyttämällä

PNECsediment (mg/kg) = PNECfreshwater (mg/L)\* Kd( L/kg)

Vaihe 2: Yleinen PNEC -arvo sedimenteille

Vaihe 3: Biosaatavuuserojen korjaus: kohdekohtaisen PNEC -arvon johtaminen

# VIITTEET