

Miljørisikovurdering av utslipp av fri cyanid til Ranfjorden fra Glencore Manganese Norway



Hovedkontor

Gaustadalléen 21
0349 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internett: www.niva.no

NIVA Region Sør

Jon Lilletuns vei 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 37 04 45 13

NIVA Region Innlandet

Sandvikaveien 59
2312 Ottestad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 62 57 66 53

NIVA Region Vest

Thormøhlensgate 53 D
5006 Bergen
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 55 31 22 14

Tittel Miljøriskovurdering av utslipp av fri cyanid til Ranfjorden fra Glencore Manganese Norway	Løpenr. (for bestilling) 6912-2015	Dato 25.09.2015
	Prosjektnr. Undernr. 15229	Sider Pris 22
Forfatter(e) August Tobiesen André Staalstrøm	Fagområde Oseanografi	Distribusjon Åpen
	Geografisk område Nordland	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Glencore Manganese Norway ved Geir Ove Storheil	Oppdragsreferanse
---	-------------------

<p>Sammendrag</p> <p>Modellering av innlagingsdyp viser at utslippet hovedsakelig trenger gjennom til overflaten. Modellering av hvordan utslippet fortynnes i resipienten viser at tilstrekkelig fortykning oppnås innen maksimalt 150 m fra utslippspunktet. Vannvolum med fri cyanidkonsentrasjon >PNEC-verdien vil ha en oppholdstid på maksimalt 30-40 minutter. Varigheten av eksponeringen er så vidt kort at man ikke forventer noen akutte effekter på planktonorganismer som eksponeres. I strandsonen nær utslippet (maksimalt 150 m fra utslippspunktet) vil fastsittende organismer kunne være permanent eksponert utsatt for konsentrasjoner >PNEC-verdien. Nivåene av målte metalcyanidkomplekser og thiocyanat bidrar relativt sett lite til den toksiske belastningen av utslippet.</p>
--

<p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Ranfjorden 2. Avløpsvann 3. Utslippsvurdering 4. Cyanid 	<p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Ranfjord 2. Wastewater 3. Recipient study 4. Cyanide
--	---



August Tobiesen

Prosjektleder



Kevin Thomas

Forskningsleder

Miljørisikovurdering av utslipp av fri cyanid til Ranfjorden
fra Glencore Manganese Norway

Forord

NIVA gjorde i 2014 en miljørisikovurdering av cyanidutslipp til Ranfjorden fra Glencore Manganese Norway (NIVA rapport 6665-2014) basert på fortynning og innleiring ved hjelp av Visual Plumes, og miljørisiko basert på EUs PNEC-verdier. Vurderingen ble den gang basert på målinger av total cyanid målt av Molab i henhold til metode NS4796. Denne metoden måler alle former for cyanid, også eventuelle metallocyanidkomplekser som er mye mindre giftige enn fri cyanid. Siden september 2014 har bedriften i tillegg målt mengden fri cyanid på ukebasis. I perioden uke 3 til uke 11 i 2015 er det også analysert for mengden thiocyanate i de samme prøvene. I NIVAs vurdering fra 2014 ble det ut fra et konservativt utgangspunkt antatt at totalt målt cyanid tilsvarte fri cyanid. Bedriften ønsker en revurdering basert på de nye målingene av fri cyanid. Denne reviderte rapporten gir en presentasjon av de nye målingene av fri cyanid og thiocyanat, og gjennomfører en miljørisikovurdering basert på de nye målingene av fri cyanid.

Oslo, september 2015

August Tobiesen

Innhold

Sammendrag	5
Summary	6
1. Innledning	7
2. Cyanid	8
2.1 Cyanid kjemi	8
2.2 Cyanid kilder	9
2.3 Industriell bruk	9
2.4 Registrerte historisk utslipp av cyanid ved Glencore til Ranfjorden	9
2.5 Økotoksikologiske effekter av cyanid (EQS og PNEC)	11
2.6 Degradering av Cyanid i vann	13
2.7 Karakterisering av utslippet	13
3. Hydrografi og strømforhold	15
4. Beregning av innlagringsdyp og fortynning	17
5. Miljøriskovurdering av cyanid i Ranfjorden	21
6. Referanser	22

Sammendrag

Bedriften Glencore Managanese Norway AS ligger på området til Mo Industripark i Mo i Rana innerst i Ranfjorden. Avløpet fra Glencore Managanese Norway AS inneholder fri cyanid og cyanidforbindelser.

Cyanid er et biologisk aktivt kjemikalie med generell effekt på organismer ved at det hemmer produksjon av energi i mitokondrier ved å hemme enzymet cytochrome C oxidase.

Konsentrasjonen av fri cyanid i avløpsvannet varierte mellom 16 og 37 µg/L i perioden september 2014 til mai 2015. Andelen fri cyanid i forhold til total cyanid varierte mellom 20 og 42 %. Basert på målinger av total cyanid fra mai 2012 til mai 2015, og det høyeste forholdstallet mellom fri og total cyanid, så er et høyt estimat av middelverdien av fri cyanid i utslippet 50 µg/L. PNEC (Predicted No Effect Concentration) er av EU (<http://echa.europa.eu>) vurdert til 1 µg/l. Det er derfor behov for at avløpet fortynnes 50 ganger for å oppnå nivåer mindre enn PNEC.

Modellering av innlagringsdyp, viser at utslippet hovedsakelig trenger gjennom til overflaten. Dette skyldes den store vannmengden, den svake sjiktningen i utslippsdypet samt at utslippet går ut i et endehull uten diffusor. Det hadde vært mer heldig om utslippet ble innlagret dypere ned i vannsøylen, siden biologisk liv i strandsonen ansees som mer verdifullt. Dette utslippet vil hovedsakelig spres horisontalt i overflatelaget.

Modellering av hvordan utslippet fortynnes i resipienten viser at tilstrekkelig fortynning oppnås innen maksimalt 150 m fra utslippspunktet. Beregningene viser også at utslippsvannet i hovedsak vil trenge gjennom til overflaten. Vannvolumer med konsentrasjoner >PNEC-verdien vil ha en oppholdstid på maksimalt 30-40 minutter. Varigheten av eksponeringen er så vidt kort at man ikke forventer noen akutte effekter på planktonorganismer som eksponeres. I strandsonen nær utslippet (maksimalt 150 m fra utslippspunktet) vil fastsittende organismer kunne være permanent utsatt for konsentrasjoner >PNEC-verdien.

Både metallcyanider og thiocyanat har mye lavere toksisitet ovenfor akvatiske organismer enn fri cyanid, tilstedeværelse av disse gruppene har derfor kun et lite bidrag til toksisiteten til utslippet. Thiocyanate er et metabolismeprodukt hos organismer eksponert for fri cyanid.

Fri cyanid vil i sjøvann hovedsakelig opptre som HCN som har et høyt fordampningstrykk. Avdampning til luft (halveringstid 55 timer) vil derfor være viktigste tapsvei for cyanid i Ranfjorden.

Summary

Title: Miljørisikovurdering av utslipp av fri cyanid til Ranfjorden fra Glencore Manganese Norway

Year: 2015

Author: August Tobiesen André Staalstrøm

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 978-82-577-6647-4

Glencore Manganese Norway AS is situated in Mo i Rana in the innermost part of Ranfjorden and has an effluent that contains free cyanide and cyanide compounds.

Cyanide is a biologically active chemical with a general toxic effect on organisms by inhibiting ATP production in the mitochondria through inhibition of the enzyme cytochrome C oxidase.

Free cyanide concentrations in the effluent varied within a range of 16-37 µg/l in the period September 2014 to May 2015. The proportion of free cyanide to total cyanide varied between 20 and 42 %. Based on measured total cyanide in the period May 2012 to May 2015, and using the high proportion of free cyanide of 42 % a median value of free cyanide of 50 µg/L is used as input for dilution modelling in the recipient water. The PNEC (Predicted No Effect Concentration) as defined by the EU (<http://echa.europa.eu>) to be 1 µg/l. This requires that the discharge is diluted 50x in order to reach levels below the PNEC.

Model calculations show that the effluent discharge at 30 m is mixed into the surface layer throughout most of the year. This is due to that the discharge has a high flow with no diffuser. Under more optimal discharge conditions achieving a subsurface mixing would be more environmentally advantageous as organism density is highest towards the surface.

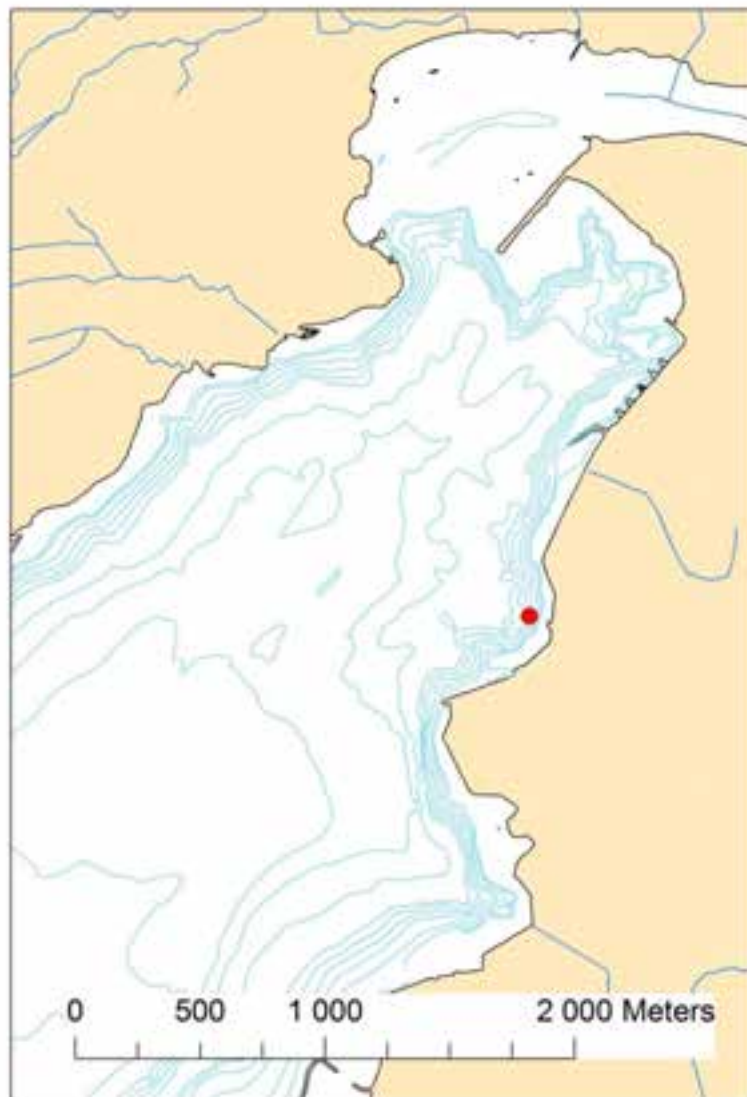
The model calculations show that the necessary dilutions are achieved at a maximum distance of 150 m from the outlet point. Water volumes with cyanide levels above PNEC value has a maximal retention time of 30-40 minutes. The duration of exposure time for planktonic organisms is too short to give acute effects. However the shoreline within 360 m of the outlet point will have a more permanent exposure of cyanide above the PNEC.

Both metal cyanides complexes and thiocyanate has a much lower toxicity against aquatic organisms than free cyanide and with the present levels of these compounds they add only little to the overall toxicity of the effluent from Glencore Manganese. Thiocyanate is also a detoxification product from organisms exposed to free cyanide.

Free cyanide in seawater is mainly in the form of HCN which has a high vapor pressure. Cyanide will vaporize into the air compartment with a half time of 55 hours and therefore is the main loss route of cyanide from the Ranfjord.

1. Innledning

Bedriften Glencore Manganese Norway AS ligger på området til Mo Industripark i Mo i Rana innerst i Ranfjorden. Glencore Manganese overtok verket fra Vale Manganese i 2012. Vale Manganese overtok verket fra Elkem i 2003. Den nåværende bedriften har i sin produksjon behov for å slippe ut avløpsvann som inneholder Cyanid, og er av Miljødirektoratet blitt pålagt å vurdere miljøkonsekvensen av sitt utslipp av cyanid. Utslippet er koblet til det samlede utslippet fra industriparken. Utslippspunktet ligger på 30 m dyp omtrent 80 meter fra land (N 66° 19.1677' Ø 14° 7.8824'). Figur 1 viser dybdeforholdene innerst i fjorden, og utslippspunktet er vist som en rød prikk.



Figur 1. Kart over innerste del av Ranfjorden hvor Ranselva har sitt utløp. Dybdekonturer er angitt med lyseblå linjer, mens mindre bekker er angitt med mørkeblå linjer. Utslippspunktet som ligger omtrent 80 meter fra land og på 30 meters dyp er angitt med en rød prikk.

2. Cyanid

2.1 Cyanidkjemi

Cyanid er et biologisk aktivt kjemikalie med generell effekt på organismer ved at det hemmer produksjon av energi i mitokondrier ved å hemme enzymet cytochrome C oxidase.

Cyanid kan opptre i mange forbindelser, både som fri cyanid (HCN, CN⁻), cyanidsalter (NaCN, KCN) og koblet som metall-cyanid-komplekser. Fri cyanid er summen av tilstedeværelse av HCN- og CN⁻ ion.

Kjemisk måling av total cyanid vil måle fri cyanid samt eventuell tilstedeværelse av mange metall-cyanid-komplekser. Det er fri cyanid som gir toksiske effekter, mens metall-cyanid-kompleksene er mindre giftige (Gensemer et al 2006). Det er Molab som har hatt ansvaret for måling av cyanid i utslippet.

Analysemetode er NS 4796 «måling av total cyanid i vann» med deteksjonsgrense 0,005 mg/l.

Analysemetode for fri cyanid er Hach lange LCK 315, NS-ISO 14403 «måling av fri cyanid i vann» med deteksjonsgrense 0.001 mg/l.

Fri-cyanid-analysemetoden måler fri cyanid pluss cyanid-komplekser som frigjøres i varm løsning ved pH 4.5. Totalmetoden måler det samme som fri-cyanid-metoden men inkluderer også metallkomplekser som løses i meget varm løsning ved pH<1. Metodene detekterer ikke cyanates, thiocyanates, cyanogen, cyanogen chloride, chloramines, de fleste organo-cyanide forbindelser, og de fleste gull, platina, jern og koboltkomplekser.

Cyanid vil trolig finnes i flere former i utslippsvannet. I denne vurderingen vil fokus være på formene HCN og CN⁻ fordi det er disse som gir høyest giftighet, det er en vesens forskjell på disse to formene i forhold til damptrykk.

-NaCN med CAS no 143-33-9 er vannløselig (370g/l) med meget lavt damptrykk

-HCN med CAS no 74-90-8 er vannløselig med damptrykk på 830 hPa

Hvilken form cyanid finnes i sjøvann er bestemt av pH, ved pH 9,3-9,5 vil det være likevekt mellom CN⁻ anionet og HCN. Ved pH 11 så er 99 % i form av CN⁻ anionet og ved pH 7 så er 99 % til stede som HCN. I marint miljø er pH rundt 8, og er det mye brakkvann nærmer pH seg 7. Det betyr at hvis avløpsvannet innlagrer seg nær overflaten, vil fordampning av cyanid fra overflaten være en viktig tapsvei for cyanid.

Cyanid danner mer eller mindre stabile komplekser med metaller som gull, kvikksølv, kobolt, jern og andre metaller, dog ved direkte UV-ståling kan noen av de mer sterke jernkompleksene løses opp igjen for så og redannes i mørke. Cyanid kan reagere med sulfat som gir thiocyanat. I Tabell 1 er dannelseskonstanten for en rekke metallcyanider presentert. Høy log K angir lav løselighet i vann.

Tabell 1. *Dannelses konstant log K for metal-cyanid-forbindelse (Teis et al 1994)*

Metalcyanid form	Log K	Metalcyanid form	Log K
HCN	9,2	Co(CN) ₆ ³⁻	64,0
CdCN ⁺	5,6	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	35,4
Cd(CN) ₂	11	Fe(CN) ₆ ³⁻	43,6
Cd(CN) ₃ ⁻	15	Ni(CN) ₄ ²⁻	31,8
Cu(CN) ₂ ⁻	18,8	ZnCN ⁺	5,3
Cu(CN) ₃ ²⁻	23,5	Zn(CN) ₂	11,1
Cu(CN) ₄ ³⁻	30,3	Zn(CN) ₃ ⁻	16

2.2 Cyanidkilder

Cyanid er en forbindelse som både kan dannes og brytes ned biologisk av organismer. Høye konsentrasjoner finnes blant annet i vann fra hydrothermal vents. Høye konsentrasjoner finnes i noen planter, blant annet i frø fra en del stenfrukter som mandel og aprikos, men også andre vekster som limabønner, spinat, bambus, kassava og mais for å nevne noen.

Cyanid kan oppstå ved ufullstendig forbrenning av plastmaterialer som inneholder nitrogen slik som acrylonitriles. Men finnes også i mindre mengder i avgass fra forbrenning av ved og tobakk.

2.3 Industriell bruk

Cyanid har stor anvendelse innen plastikk-industrien og kjemikalie-industrien, som både produserer cyanid og bruker cyanid som utgangsstoff i fremstilling av organiske stoffer. Glencore benytter ikke cyanid i produksjonsprosessen. Produksjonsprosessen med reduksjon av manganrik malm gir opphav til ulike dannelsesmekanismer for cyanid. Cyanid dannes i smelteovner ved nedsmelting av råmaterialer som inneholder alkalimetaller.

2.4 Registrerte historisk utslipp av cyanid ved Glencore til Ranfjorden

Historiske data for utslipp av total cyanid fra Glencore i Ranfjorden er hentet fra Norske utslipp (<http://www.norskeutslipp.no>). I figur 1 er årlig total cyanid utslipp i perioden 2004-2014 i området 5-11 tonn/år, unntatt for året 2012. Forklaringen til det høye utslippet i 2012 skyldes alene en rapportert høy verdi for februar 2012, slik det fremkommer i Tabell 2. Geir Ove Storheil ved Glencore gir følgende kommentar til 201-målingene:

«Sammenliknet med tidligere og påfølgende analyseresultater, samt vurdering av driftssituasjonen i aktuelle tidsrom, er denne enkeltmålingen mest sannsynlig ikke representativ for datautvalget. Dette vil heller ikke kunne gjenstas siden vi nå opererer med ukentlige analyser.»

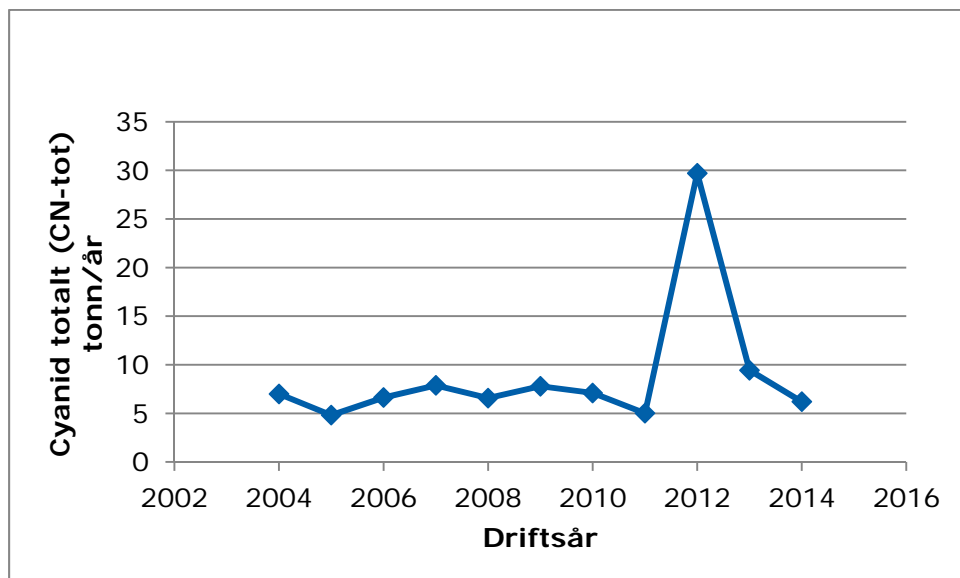
Månedlig total cyanid-konsentrasjoner i utslippet er presentert i Tabell 2 og gjennomsnitt og totalutslippet av total cyanid er gitt i Tabell 3 for årene 2012 til 2015.

Tabell 2. Total cyanidkonsentrasjon (mg/L) målinger i utslippet fra Glencore målt i henhold til NS 4796 av Molab for årene 2012 og 2015.

År	Jan	Feb	Mars	April	Mai	Juni	Juli	Aug	Sept	Okt	Nov	Des
2012	0.21	3.24	0.18	0.03	0.05	0.33	0.03	0.01	0.06	0.28	0.13	0.18
2013	0.16	0.15	0.17	0.15	0.17	0.40	0.09	0.11	0.06	0.03	0.06	0.06
2014	0.17	0.12	0.05	0.07	0.07	0.10	0.05	0.05	0.10	0.10	0.08	0.09
2015	0.13	0.11	0.11	0.12	0.05							

Tabell 3. Årgjennomsnitt for målt total cyanid (mg/l) med standardavvik. Totalt utslipp av cyanid (t/år) er beregnet fra målt cyanidkonsentrasjon og rapportert utslipp av vann.

År	Gjennomsnitt	Standard avvik	Total cyanid t/år
2012	0.394	0.902	29.7
2013	0.134	0.097	9.4
2014	0.088	0.035	6.2
2015	0.11	0.030	



Figur 2. Historiske data for totalutslippet av Cyanid til Ranfjorden i perioden 2004-2013, basert på månedlig måling av cyanid til og med 2012, senere basert på ukeprøver.

Måling av fri cyanid

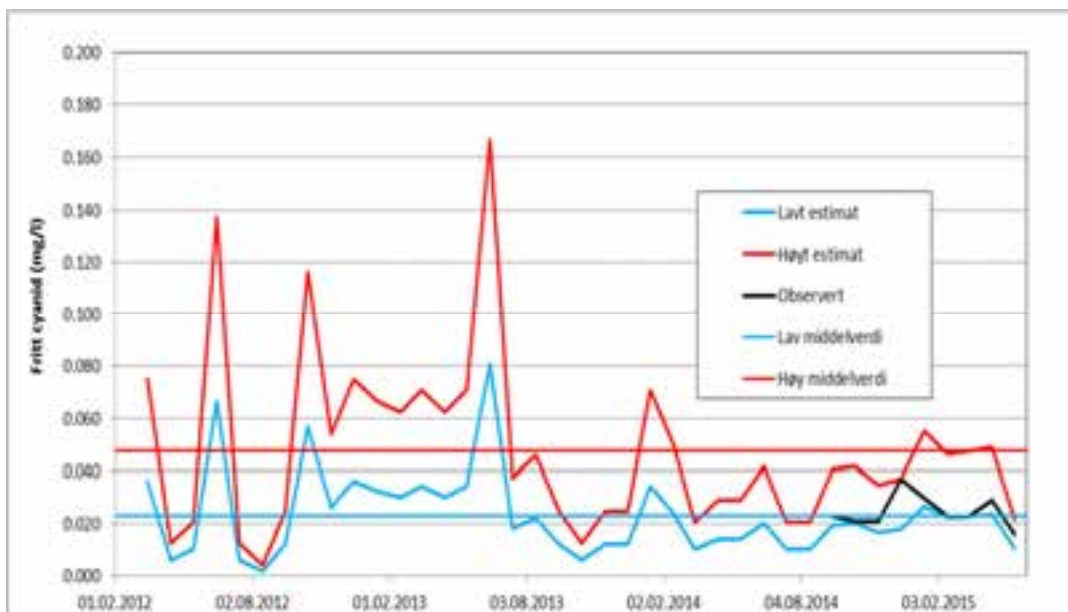
Glencore Manganese har siden september 2014 også målt fri cyanid som vist i Tabell 4. Det går frem av tabellen at fri cyanid utgjør 20-42 % av total cyanid, med gjennomsnitt på 25 %. Videre kan man da anta at det som ikke er fri cyanid er i form av tungløselige metallcyanid-komplekser. Det blir derfor behov for å vurdere akvatisk giftighet av disse kompleksene for å avklare deres bidrag til miljørisikoen.

Tabell 4. Måling av totalt og fri cyanid (mg/l) i utslippet fra Glencore Manganese i perioden september 2014 til mars 2015.

Mg/l	2014				2015				
	September	Oktober	November	Desember	Januar	Februar	Mars	April	Mai
Total cyanid	0.097	0.100	0.084	0.089	0.132	0.111	0.114	0.12	0.052
Free cyanid	0.023	0.021	0.021	0.037	0.030	0.023	0.023	0.03	0.016
% free	24	21	25	42	23	21	20	25	31

Beregnet fri cyanid-nivå benyttet i spredningsmodell

Konsentrasjonen av fri cyanid i avløpsvannet varierte mellom 16 og 37 µg/L i perioden september 2014 til mai 2015 (Tabell 4). Andelen fri cyanid i forhold til total cyanid varierte mellom 20 og 42 %. I **Figur 3** er variasjon i fri cyanid beregnet for perioden mai 2012 til mai 2015, basert på henholdsvis 20 % for lavt estimat og 42 % for høyt estimat. Som et konservativt utgangspunkt for spredningsmodellen er middelverdien lik 50 µg/L for de høye estimatene benyttet som utgangspunkt, det er den røde vannrette streken i **Figur 3**.



Figur 3. Estimert konsentrasjon av fri cyanid.

Måling av Thiocyanat (CAS Nr. 540-72-7)

I perioden uke 3-11 i 2015 ble det målt thiocyanat fire ganger i utslippsvannet fra Glencore Manganese (Tabell 5). Nivået av målt thiocyanat er ca 10x høyere enn for fri cyanid. Gjennomsnittet av de fire målingene er 0,33 mg/L.

Tabell 5. Måling av thiocyanat (mg/l) i utslippet fra Glencore Manganese i perioden uke 3-11 i 2015.

Prøve	Thiocyanat mg/l
1	0.470
2	0.224
3	0.265
4	0.343

2.5 Akvatisk toksisitet av cyanid (EQS og PNEC)

Cyanid er et biologisk aktivt kjemikalie med generell effekt på organismer ved at det hemmer produksjon av energi i mitokondrier ved å hemme enzymet cytochrome C oxidase. US EPA etablerte i 1985 en CMC (Criterion Maximum Concentration) og CCC (Criterion Chronic concentration) for sjøvann, begge på 1 µg/L. Det er senere foreslått å øke dette til henholdsvis 23 µg/l og 4.8 µg/l, men dette er ikke implementert av EPA. EU har etablert PNEC_{aquatic}-verdier for Sodium Cyanide for kronisk belastning i sjøvann lik 1µg/L og for midlertid belastning lik 5 µg/L. PNEC_{aquatic} tilsvarer EQS-verdien i Vanndirektivet. PNEC_{aquatic} er etablert ved å foreta en SSD (Species Sensitivity Distribution)-analyse av NOEC-verdier for 16 akvatiske organismer. Det som er karakteristisk for cyanid er at sensitive organismer er likt fordelt uansett trofisk nivå (alger, krepsdyr og fisk), og at dose-responskurven er bratt, dvs. at det er liten forskjell på innslagspunkt for kroniske effekter og akutte effekter. Det er ingen indikasjon på at cyanid overføres via fødekjeden eller langtidseffekter for organismer som har vært utsatt for subletale konsentrasjoner. Effekter på organismer i miljøet vil derfor være begrenset til de som oppstår umiddelbart i forbindelse med en forhøyet konsentrasjon.

2.6 Akvatisk toksisitet av metalcyanider

Det er generelt minimalt med artikler med toksisitetstester på metalcyanider. Men en Cyanid-evalueringspublikasjon fra Australske myndigheter (Australia Gov, 2010) inkluderer oversikt også over

noen metallcyanider. Disse er gjengitt i Tabell 6 og Tabell 7. I Tabell 6 har de gruppert ulike cyanidformer og tilegnet dem en toksisitet basert på verdier funnet for en eller flere i gruppen. Av tabellen fremkommer det at HCN og KCN har verdier sammenlignbar med fri cyanid. Mens en rekke av de lett løselige metallcyanidene har verdier ca 2-10x høyere. Mer komplekse jerncyanider har betydelig høyere verdier. I Tabell 7 er de samme organismene eksponert for både fri cyanid og jerncyanider. Vi ser at for musling er det relativt liten forskjell, mens for fisk og alge er det stor forskjell på fri og kompleksbundet cyanid. Det er derfor ikke uvesentlig hverken hvilke metallkomplekser som er til stede eller hvilke organismer som blir eksponert. I punkt 2.1 ble det indikert at analysemetoden for fri cyanid inkluderte lett løselige komplekser, trolig innebærer det at både de lett løselige, svake komplekser og moderate komplekser i Tabell 6 er inkludert i analysen av fri cyanid, mens sterke komplekser inngår i total cyanid-målingen. Toksisiteten til sterke komplekser er ca 100x mindre toksisk enn fri cyanid og bidrar derfor i liten grad til toksisiteten til utslippet.

Tabell 6. *Akutt giftighet av metallcyanider ovenfor fisk (mg CN/l) (Australian Gov, 2010)*

Cyanid form	Kompleks form	LC50
Fri	CN	≈0.1,
	HCN,	0,05-0,18
Lett løslig	KCN	0,02-0,08
	NaCN.2H ₂ O, Ca(CN) ₂ , CuCN Zn(CN) ₂ , Ni(CN) ₂	0.4-0.7
Svake komplekser	Cd(CN) ₄ ²⁻ Zn(CN) ₄ ²⁻	0,18
Moderate sterke komplekser	Ni(CN) ₄ ²⁻ Cu(CN) ₃ ²⁻ Cu(CN) ₂ ¹⁻ Cu(CN) ₄ ³⁻ Ag(CN) ₂ ¹⁻	0,42-0,71
Sterke komplekser	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	35(lys), 860-940(mørkt)
	Fe(CN) ₆ ³⁻	35(lys), 860-1210(mørkt)
thiocyanat	SCN	50-200 mg/l som SCN

Tabell 7 *Akutt giftighet av jerncyanider sammenlignet med fritt cyanid (NaCN) hos ulike organismer. (Australian Gov, 2010)*

Organisme	NaCN	K ₃ Fe(CN) ₆	K ₄ Fe(CN) ₆	LC50/EC50/NOEC mg/l
Fisk: Australian bass	109	2830	285000	96h LC50
Musling	29	128	686	48h EC50
Minachlamys asperina	5	15	40	48h NOEC (larva devel)
Algae: N.closterium	57	1227	267	72h Growth inhib

2.7 Akvatisk toksisitet av thiocyanat CAS Nr. 540-72-7

I Tabell 8 er det gjengitt akvatiske toksisitetsverdier for thiocyanat tatt fra Pan pesticide database (2015). ECHA har gjennomført en miljørisikovurdering og har da plukket «Key studies» eksemplifisert i Tabell 8. På bakgrunn av disse studiene har ECHA beregnet PNEC-verdiene nederst i tabellen. Grunnet dårlig tilgang på studier er det foretatt «read across» fra lignende stoffer. Vi ser at thiocyanat er en faktor 100x mindre giftig enn fri cyanid, og selv om thiocyanat-nivåene er 10x høyere enn fri cyanid vil thiocyanat i liten grad bidra til økt giftighet av utslippet. Thiocyanat er et avgiftnings-metabolismeprodukt som skilles ut av dyr som eksponeres for cyanid.

Tabell 8. Økotoxikologisk informasjon for thiocyanat (CAS Nr. 540-72-7)

Organisme	endepunkt	LC50/EC50/NOEC mg/l
Pan pesticide database		
Alg: Duckweed	vekst	NOEC 1080
Krepsdyr: Aesop shrimp	mortalitet 48h	LC50 6,2
Fish: fathead minnow	mortalitet 96h	LC50 10
ECHA		
Algae: P.subcapitata	vekst inhibering	EC20 150
Krepsdyr: Daphnia magna	reproduction	NOEC 1,25
Fish P.promales	mortalitet 128 dager	NOEC 1,8
PNEC aquatic freshwater=0.095 mg/l PNEC aquatic seawater =0.0095 mg/l.		

2.8 Degradering av Cyanid i vann

Cyanid kan hydrolysere til ammonium og CO₂ ved lav pH, men dette er en meget langsom prosess ved naturlige pH-nivåer og vil derfor ikke ha noen betydning for de estimerte nivåene i modellkjøringen. Photokjemisk nedbrytning av cyanid (Deepak Bhakta et al., 1992) er også benyttet i rensing av cyanidavfall. Bionedbrytning av cyanid er vist å være betydelig i nærvær av adapterte bakteriekulturer i henhold til litteratur, og benyttes i noen tilfeller for rensing av cyanidkontaminert avløp (Dash et al., 2009). ECHA (<http://echa.europa.eu>) oppgir at cyanid vurderes som lett nedbrytbar på grunnlag av QSAR-modellen BIOWIN 1, med primær halveringstid på dager og full nedbrytning i løpet av uker. Men bionedbrytning er likevel så vidt langsom at den ikke vil ha vesentlig betydning for cyanidkonsentrasjonene i Ranfjorden. Cyanid i formen HCN har et høyt damptrykk og vil være den dominerende cyanidformen ved pH mellom 7-8. Man kan derfor anta at fordampning fra vannoverflaten vil være viktigste tapsvei for cyaniden i Ranfjorden. I henhold til EPI Suite (EPA, 2008), gir fordampning en halveringstid på 55 timer for cyanid i vann.

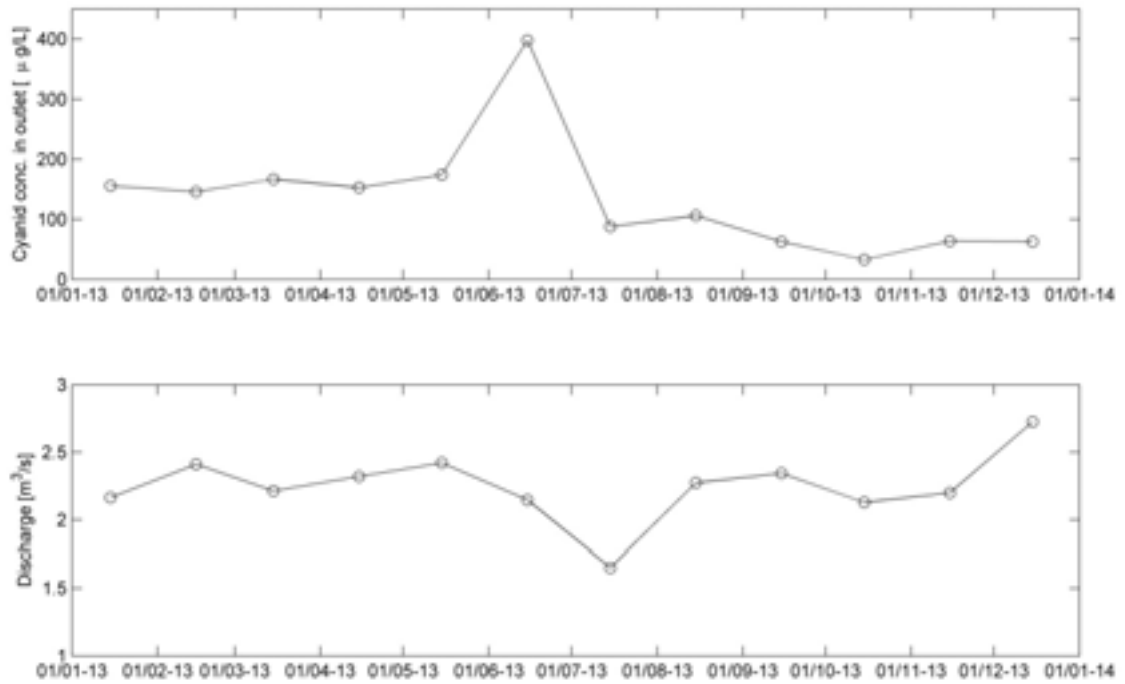
2.9 Karakterisering av utslippet

I henhold til opplysninger oppgitt via e-mail er utslippet fra Glencore på ca 4 000-8 000 m³/mnd. Dette blir fortynt til 5 000 000-8 000 000 m³/mnd fra øvrig utslipp fra industriparken til Ranfjorden. Før fortykning har avløpet en pH i området 9,58-10,48. Hvis vi antar at øvrig industriutslipp har en pH på 7 så vil pH ha blitt redusert til under 8 før det slippes til sjøen. Total cyanidkonsentrasjon, pH og avløpsvolum for vannet som ledes til fjorden for året 2013 er gitt i **Tabell 9**. Cyanid måles i henhold til NS 4796 Cyanid total. Det er visse begrensinger på hvilke cyanidforbindelser som detekteres med denne metoden slik det er oppgitt i punkt 2.1. Avløpet ledes i et åpent rør med 60 cm diameter til 30 m dyp.

Tabell 9. Oppgitte målinger av Cyanid, pH og vannvolumet av utslippet til Ranfjorden for 2013.

	Jan	Feb	Mars	April	Mai	Juni	Juli	Aug	Sept	Okt	Nov	Des
Total cyanid mg/l	0.16	0.15	0.17	0.15	0.17	0.40	0.09	0.11	0.06	0.03	0.06	0.06
pH	10.5	10.3	10.48	10.33	9.9	10.22	9.75	9.58	9.58	9.58	9.64	9.6
10 ⁶ m ³ /mnd	5.80	5.83	5.93	6.01	6.48	5.57	4.42	6.09	6.08	5.70	5.70	7.30

Mengden vann som slippes ut er betydelig. Vannmengde i utslippet og konsentrasjon av cyanid midlet for hver måned i 2013 er vist i **Figur 4**. Gjennomsnittlig vannmengde i løpet av 2013 var 2.25 m³/s. Denne verdien er antatt også å være relevant i de senere år. For 2014 har man i **Figur 3** beregnet en middels konsentrasjon av fri cyanid på 50 µg/L.



Figur 4. Data for det samlede utslippet fra industriparken for hver måned i 2013. Øverst vises konsentrasjon av cyanid i utslippet, og under vises vannføringen i utslippet.

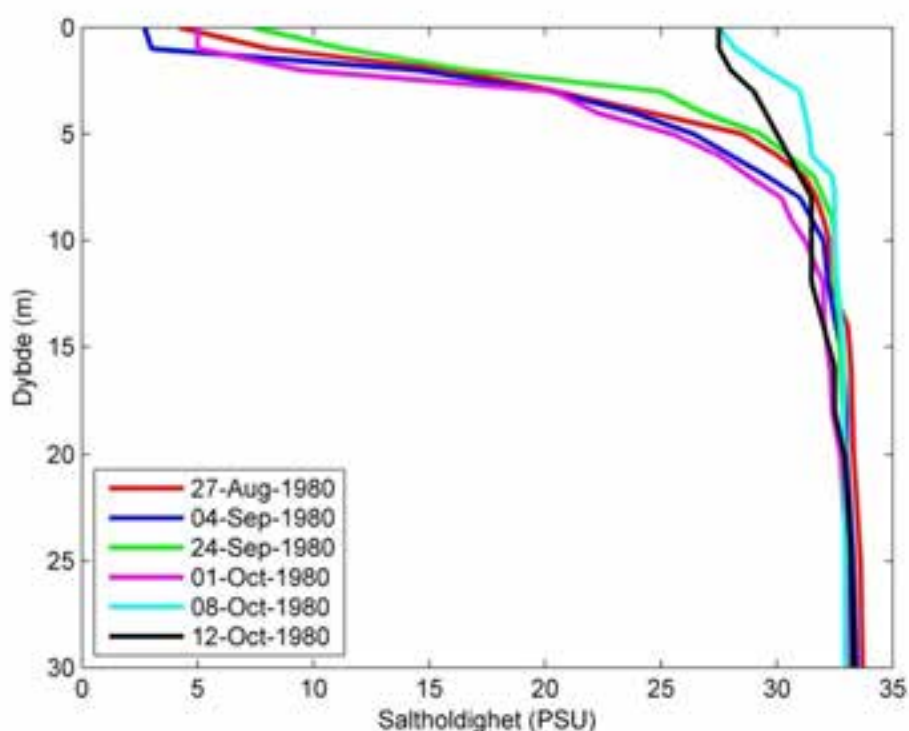
Fri-cyanid-konsentrasjonen i avløpet er høyere enn PNEC=1 µg/L-verdien gjennom hele året. For å illustrere hvordan utslippet fortynnes og innleires i Ranfjorden har vi foretatt en modellering av utslippet i Ranfjorden. Som utgangspunkt for modelleringen har vi benyttet gjennomsnittsverdier fra året 2014, slik de er presentert i **Tabell 10**.

Tabell 10. Data om utslippet brukt i beregningene.

Vannføring i utslippet	2.25 m ³ /s
Konsentrasjon av cyanid i utslippet	50 µg/L

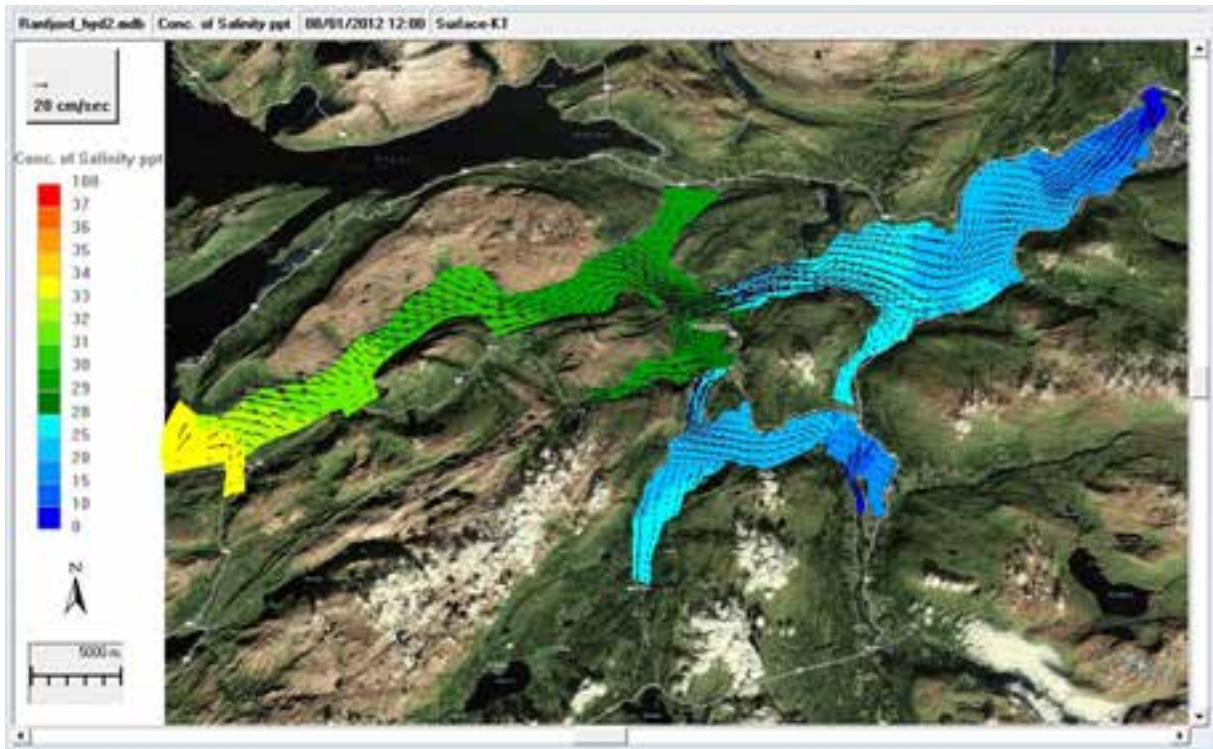
3. Hydrografi og strømforhold

Når det er høy vannføring i elva vil dette påvirke saltholdigheten i overflatelaget, som blir betydelig ferskere. Ved lavere vannføring blir endringen av saltholdigheten med dypet mye mindre. Saltholdigheten bestemmer sammen med temperaturen til vannet egenvekten, eller tyngden til vannet. Vanligvis er det saltholdigheten som er styrende for egenvekten til sjøvann, mens temperaturen har mindre betydning. Lettere vann vil alltid legge seg over tyngre vann, hvis det ikke er kraftige strømmer som flytter vannet vertikalt. I **Figur 5** har vi plukket ut seks profiler av saltholdighet målt i fjorden utenfor utslippspunktet. Disse profilene fanger opp det variasjonsmønsteret som kan være i saltholdighetsprofilene. Legg merke til at alle profilene har relativt liten variasjon i saltholdighet fra omtrent 10 m og ned til utslippsdypet på 30 m.

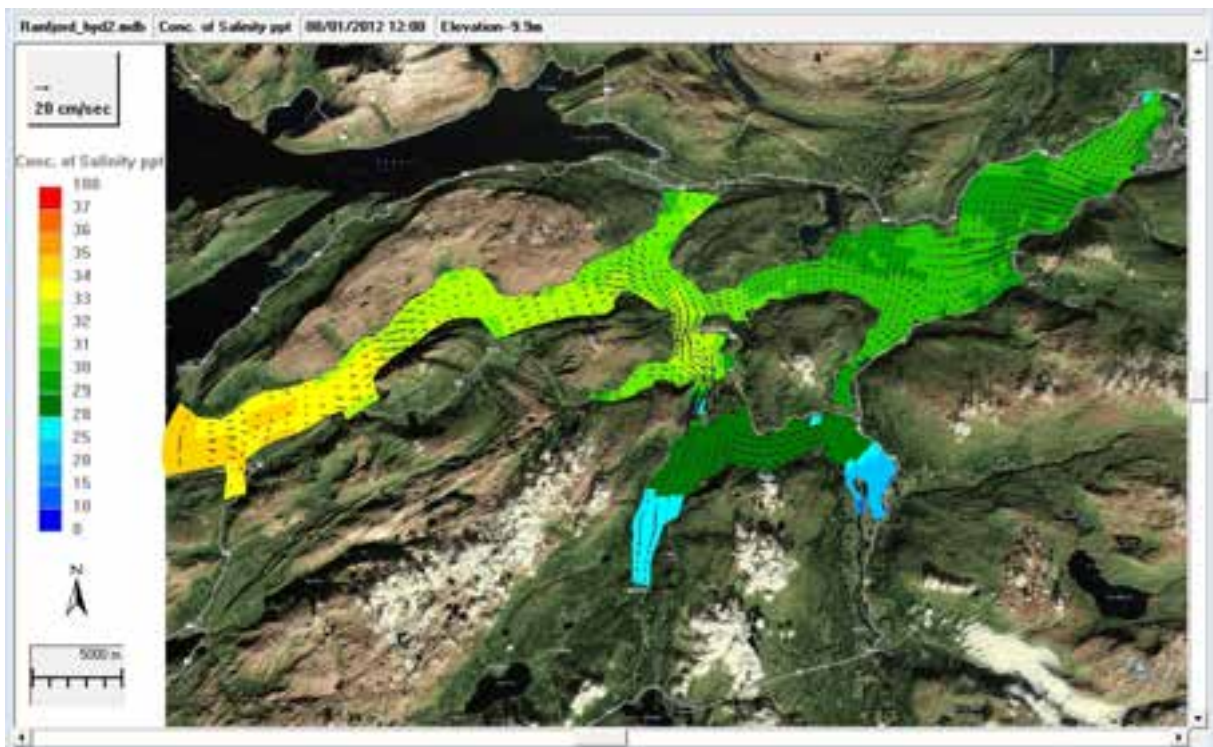


Figur 5. Et utvalg av profiler for saltholdighet målt rett ved utslippet. Dette utvalget er tatt ut fordi det representerer hele variasjonsspekteret som vil forekomme i løpet av et år, med sterk sjiktning ved høy vannføring i Ranselva, og mindre sjiktning når vannføringen er mindre.

Strømforholdene i dette området har i et tidligere prosjekt blitt modellert med modellen GEMSS. På grunn av den vannrike Ranselva vil overflatelaget hovedsakelig strømme utover i området. Lenger ned i vannmassene er strømmen betydelig påvirket av tidevannet som får vannet til å gå frem og tilbake, og det kan her opptre strømmer både utover i fjorden og innover. **Figur 6** viser et eksempel på strømforholdene i overflatelaget, mens **Figur 7** viser eksempel på strømforholdene på 10 meters dyp. I beregningene av spredning av avløpsvannet har vi benyttet modellert strøm på en stasjon nær utslippet vist i **Figur 1** for et helt år. Den midlere strømstyrke er 18 cm/s i overflata, men minker raskt til 9 cm/s på 3 m dyp, og 7 cm/s i 9 m dyp. Ved utslippsdypet er strømstyrken 3 cm/s.



Figur 6. Det mest vanlige er overflatestrøm utover fjorden. Her er det et eksempel på dette i overflata fra 1. august 2012. Ferskvannstilførselene dominerer i de innerste områdene. Saltgehalten øker utover fjorden.

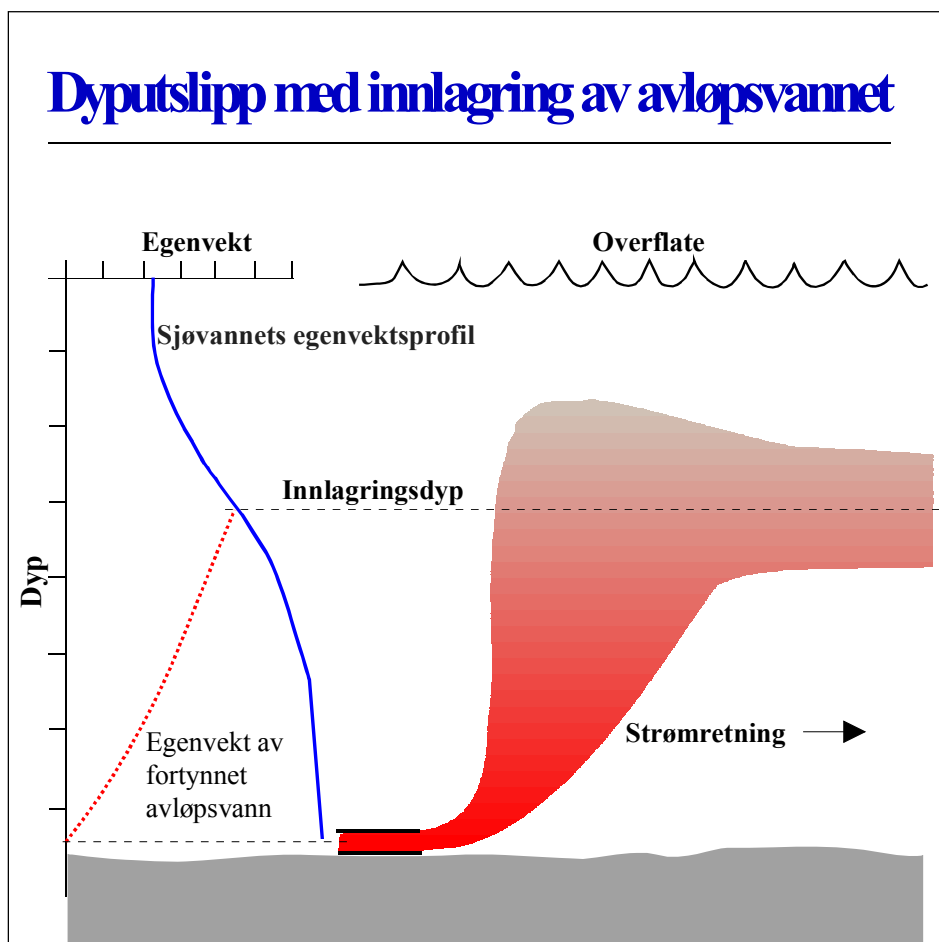


Figur 7. Under overflaten er strømmene sterkt påvirket av tidevannet. Her er et eksempel på strøm 1. august 2012 på 10 m dyp. Ferskvannpåvirkningen er betydelig mindre enn i overflaten.

4. Beregning av innlagringsdyp og fortynning

Avløpsvannet, som er lettere enn vannet i resipienten, vil stige oppover. I dette tilfellet er resipienten sjøvannet i Ranafjorden, og avløpsvannet er ferskvann. Avløpsstrålen vil ha positiv oppdrift, men samtidig vil sjøvann blandes inn, og avløpsstrålens egenvekt øker. Ofte er resipienten lagdelt. Det betyr at egenvekten minker oppover i vannsøylen, noe som betyr at egenvekten til sjøvannet rundt avløpsstrålen blir mindre og mindre, mens avløpsstrålen stiger oppover. Når egenvekten til avløpsstrålen er lik tettheten til vannet rundt på grunn av innblanding, har ikke lenger avløpsstrålen positiv oppdrift. Avløpsvannet vil likevel stige et stykke oppover, helt til all bevegelsesenergien i strålen er brukt opp, og den vil synke noe ned igjen til den når laget med samme egenvekt. Vi sier at avløpsvannet har nådd sitt innlagringsdyp.

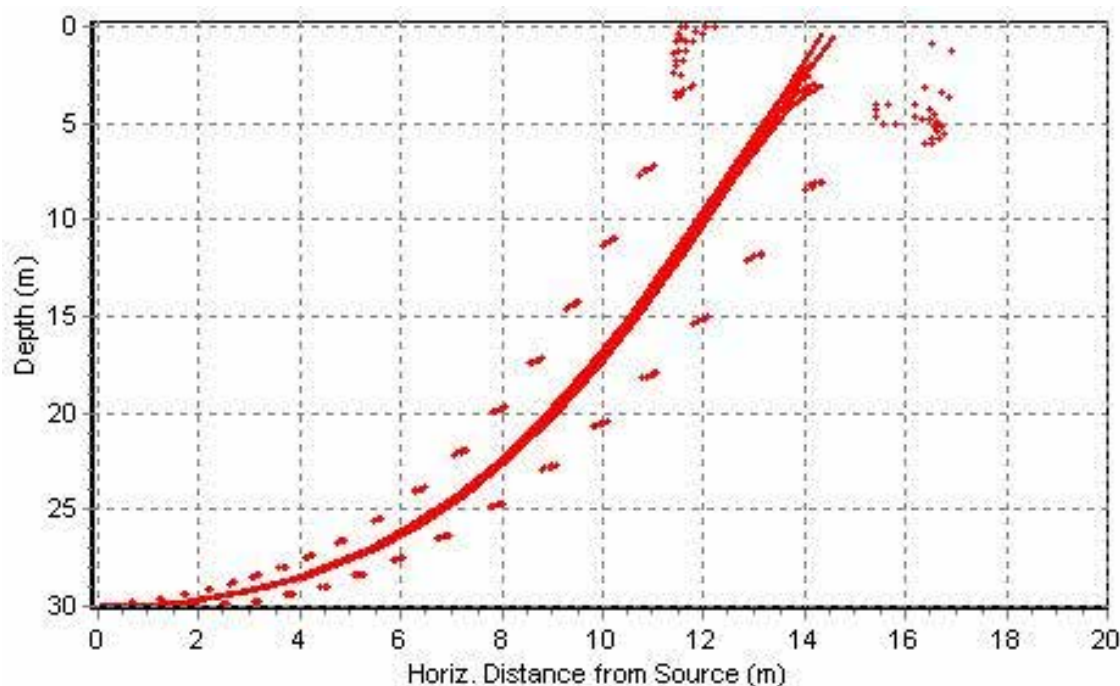
Figur 8 illustrerer dette, hvor stigende avløpsvann når sitt innlagringsdyp, og siden spres horisontalt. Til venstre for skissen av avløpsskyen, vises to grafer som henholdsvis viser egenvekten til resipienten (blå linje) og avløpsvannet (rød stiplet linje). Innlagringsdypet vil være omtrent hvor de to kurvene krysser hverandre. Vi kan merke oss at hvis vannmassen er veldig homogen, det vil si at den blå kurven er nesten vertikal, så vil det bli vanskelig å oppnå et innlagringsdyp under overflaten. Vi kan også merke oss at avløpsskyen kommer et betydelig stykke forbi det punktet hvor de to kurvene krysser hverandre.



Figur 8. Prinsippskisse som viser hvordan et dyputslipp av avløpsvann fungerer i forhold til innlagring. En forutsetning for innlagring er at egenvekten for fjordvannet øker med dypet (vertikal sjiktning).

I denne rapporten har vi benyttet programmet Visual Plumes (Frick med fler, 2001) for å beregne innlagringsdyp og fortytning. Et utslipp med vannføring som beskrevet i **Tabell 10** er lagt inn på 30 m. Det er antatt at den midlere strømprofilen beskrevet tidligere fører utslippet vekk fra utslippsrøret. De seks profilene med saltholdighet som er vist i **Figur 5** har blitt benyttet for å beregne resipientens egenvekt.

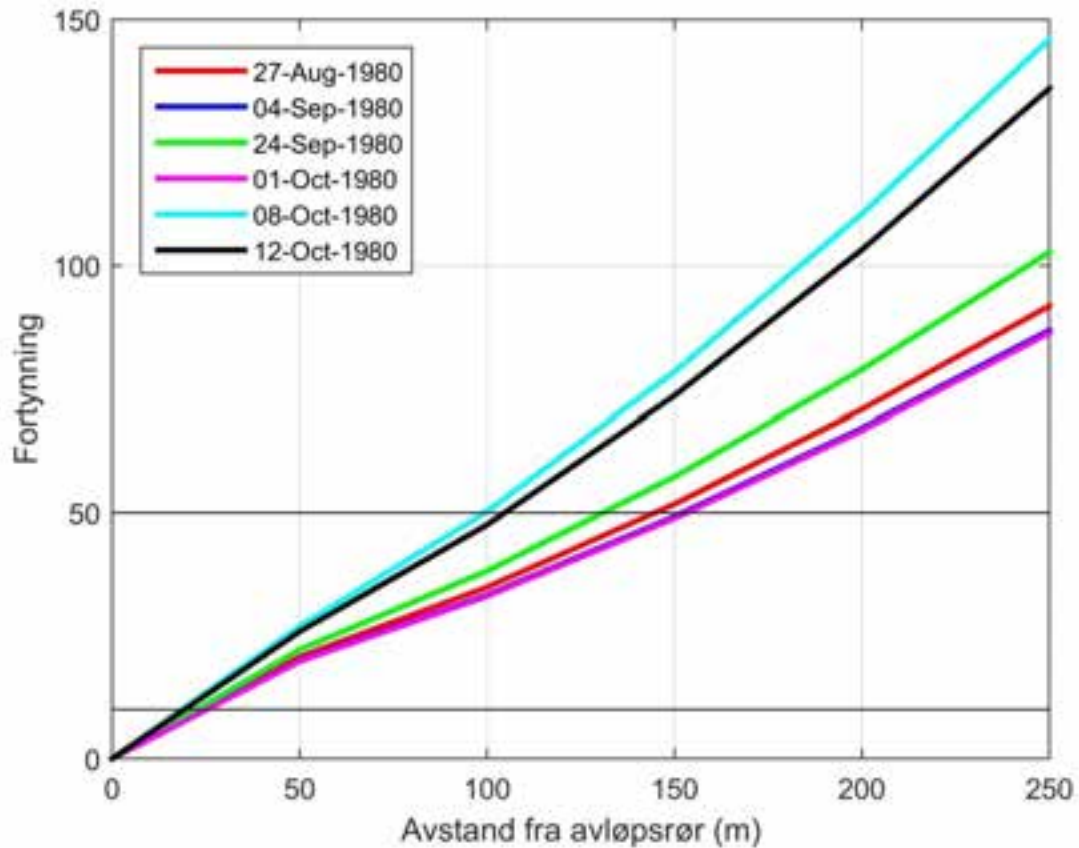
Figur 9 viser resultatet av beregning av innlagringsdyp. På grunn av den høye vannmengden i utslippet og den relative svake sjiktningen i utslippsdypet, så vil utslippet trenge gjennom til overflata i en avstand av omtrent 14 m fra utslippspunktet. Fortynningen vil da være 16-18 ganger i følge beregningene. Med en midlere konsentrasjon av cyanid i utslippet på 50 µg/L vil dette gi en konsentrasjon i overflata på omtrent 3 µg/L. Dette vannet vil fraktes utover i fjorden med overflatestrømmen.



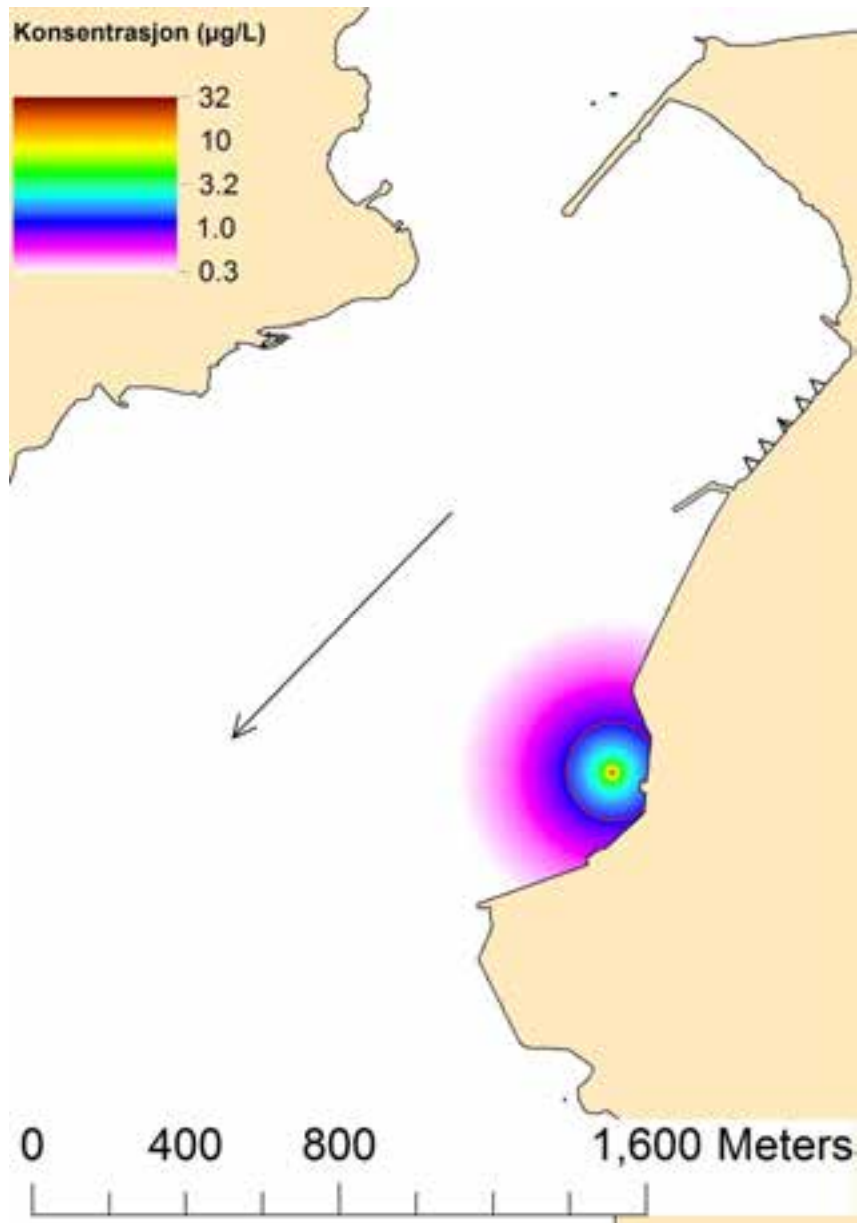
Figur 9. Beregning av innlagringsdyp med programmet Visual Plumes basert på profilene som er vist i Figur 3. På grunn av den store vannmengden i utslippet og den lave sjiktningen i utslippsdypet, vil utslippet trenge gjennom til overflata.

Etter at utslippsskyen når overflaten beregner programmet Visual Plumes den videre fortytningen i utslippet. Resultatet av dette er vist i **Figur 10**. Avhengig av om sjiktningen er sterk eller svak, gir dette en fortytning på mellom 200-370 omtrent 500 m fra utslippspunktet, dvs. en konsentrasjon av fri cyanid på 0,14-0,25 µg/L.

For å få en konsentrasjon av cyanid i overflatevannet på 5 µg/L kreves det ved en gjennomsnittlig konsentrasjon i utslippet på 50 µg/L, en fortytning på 10 ganger. For å få en konsentrasjon på 1 µg/L i overflatevannet, må utslippsvannet fortynnes 50 ganger. I **Figur 10** er det lagt inn to horisontale linjer som angir disse to verdiene av fortytning. Dette oppnås henholdsvis 18-25 m fra og 100-150 m fra utslippspunktet. Hvordan den modellerte fortytningen kan opptre i overflaten i Ranfjorden er illustrert i **Figur 9**. Figuren gjengir kun fortytning som en funksjon av avstand til utslippet og tar ikke hensyn til at strømretningen er utover slik pilen på figuren angir. Midlere strømhastighet i området er 6 cm/s. Det betyr at varigheten av vann med en konsentrasjon av fri cyanid på >1 µg/l er i størrelsesorden 30-40 minutter.



Figur 10. Beregning av fortynning som funksjon av avstanden fra utslippspunktet for ulike profiler vist i **Figur 5**. Beregningene er basert på midlere strømstyrke i resipienten. De to svarte horisontale linjene indikerer en fortynning på 10 og 50 ganger, som i middel vil gi en konsentrasjon av cyanid på henholdsvis 5 og 1 $\mu\text{g/L}$.



Figur 11. Konsentrasjon av Cyanid i overflatelaget basert på den laveste fortynningen i Figur 5. Det er tatt utgangspunkt i at konsentrasjonen i utslippet er $50 \mu\text{g/L}$.

5. Miljørisikovurdering av cyanid i Ranfjorden

Bedriften Glencore Managanese Norway AS ligger på området til Mo Industripark i Mo i Rana innerst i Ranfjorden, avløpet inneholder cyanid.

Cyanid er et biologisk aktivt kjemikalie med generell effekt på organismer ved at det hemmer produksjon av energi i mitokondrier ved å hemme enzymet cytochrome C oxidase.

Konsentrasjonen av fri cyanid i avløpsvannet varierte mellom 16 og 37 µg/L i perioden september 2014 til mai 2015. Andelen fri cyanid i forhold til total cyanid varierte mellom 20 og 42 %. Basert på målinger av total cyanid fra mai 2012 til mai 2015, og det høyeste forholdstallet mellom fri og total cyanid, er et høyt estimat av middelverdien av fri cyanid i utslippet 50 µg/L. PNEC (Predicted No Effect Concentration) er av EU (<http://echa.europa.eu>) vurdert til 1 µg/l. Det er derfor behov for at avløpet fortynnes 50 ganger for å oppnå nivåer mindre enn PNEC.

Modellering av innlagringsdyp, viser at utslippet hovedsakelig trenger gjennom til overflaten. Dette skyldes den store vannmengden, den svake sjiktningen i utslippsdypet samt at utslippet går ut i et endehull uten diffusor. Det hadde vært mer heldig om utslippet ble innlagret dypere ned i vannsøylen, siden biologisk liv i strandsonen ansees som mer verdifull. Dette utslippet vil hovedsakelig spres horisontalt i overflatelaget.

Modellering av hvordan utslippet fortynnes i resipienten viser at tilstrekkelig fortykning oppnås innen maksimalt 150 m fra utslippspunktet. Beregningene viser også at utslippsvannet i hovedsak vil trenge gjennom til overflaten. I strandsonen nær utslippet (maksimalt 150 m fra utslippspunktet) vil fastsittende organismer kunne være permanent utsatt for konsentrasjoner >PNEC-verdien.

Omtrent 60 % av målt total cyanid er i form av metallkomplekser som er så lite løselig i vann at de ikke måles med den kjemiske analysemetoden for fri cyanid. Ettersom det er CN-ionet som er toksisk, må metallcyanidet dissosierer til metal og CN- før man får effekter. Toksistetsstudier antyder at tungt løslige metallcyanider som f.eks. jerncyanid er en faktor 100x mindre toksisk enn fri cyanid, og disse tungt løselige metalcyanidene bidrar derfor lite til toksisiteten i utslippet. Tilgjengelig akvatisk toksisitetsdata gir tilsvarende resultat for thiocyanat.

Fri cyanid vil i sjøvann hovedsakelig opptre som HCN som har et høyt fordampningstrykk. Avdampning til luft (halveringstid 55 timer) vil derfor være viktigste tapsvei for cyanid i Ranfjorden. I organismer vil cyanid omdannes til thiocyanat og skilles ut som en del av deres avgiftningsmetabolisme.

6. Referanser

- Australian Government (2010) Sodium Cyanide. Priority existing chemicals. Assessment report no 31. http://www.nicnas.gov.au/_data/assets/pdf_file/0018/4392/PEC_31_Sodium-Cyanide_Full_Report_PDF.pdf
- Bhunia, F, Saha, N, Kaviraj, A. (2000). Toxicity of thiocyanate to fish, plankton, worm and aquatic ecosystems. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 64:197-204.
- Dash, Rajesh Roshan, Gaur, Abhinav, Balomajumder, Chandrajit (2009) Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. Journal of Hazardous Materials 163:1-11
- Deepak Bhakta, Shyam S. Shukla, M. S. Chandrasekharaiah, and John L. Margrave (1992) A novel photocatalytic method for detoxification of cyanide wastes. Environmental Science & Technology 1992 26 (3), 625-626
- EPA, 2008. Syracuse Research Corporation and US EPA (<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episutedl.htm>)
- Frick, W. E., Roberts, P. J., Davis, L. R., Keyes, J., Baumgartner, D. J., & George, K. P. (2001). Dilution Models for Effluent Discharges, 4. edition (Visual Plumes). Athens Georgia, USA.: Environmental Research Division, U. S. Environmental Protection Agency.
- Gensemer Robert W., David K. DeForest, Rick D. Cardwell, David Dzombak, Robert Santore (2007) Scientific Review of Cyanide Ecotoxicology and Evaluation of Ambient Water Quality Criteria. Water Intelligence Online / UNIQUE ID: wio200712WF01ECO
- Ingles o& Scott (1987) State of the art processes for the treatment of Gold mine effluents: Industrial programs branch, Environment Ottawa Canada
- PAN Pesticides Database (2015) – Chemicals http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC34438
- Teimouri Sichani, Homa. "Development of a method using Euglena gracilis to evaluate toxicity of free cyanide and strong metal cyanide complexes related to mining." (2013).
- Teis, T.L., Young, T.C., Huang, M. and Knutsen, K.C. (1994) Leachate characteristics and composition of cyanide-bearing wasted from manufactured gas plants. Environ. Sci. Tehcnol. 28:99-106.

NIVA: Norges ledende kompetansesenter på vannmiljø

NIVA gir offentlig vannforvaltning, næringsliv og allmennheten grunnlag for god vannforvaltning gjennom oppdragsbasert forsknings-, utrednings- og utviklingsarbeid. NIVA kjennetegnes ved stor faglig bredde og godt kontaktnett til fagmiljøer i inn- og utland. Faglig tyngde, tverrfaglig arbeidsform og en helhetlig tilnæringsmåte er vårt grunnlag for å være en god rådgiver for forvaltning og samfunnsliv.



Norsk institutt for vannforskning

Gaustadalléen 21 • 0349 Oslo
Telefon: 02348 • Faks: 22 18 52 00
www.niva.no • post@niva.no