

**Kaivosteollisuuden raskasmetallipäästöjen vaikutukset kasveihin**

750376A LuK-tutkielma

Laura Laitinen 2432883

12.2020

Biologian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

## TIIVISTELMÄ

Tutkielmassa avataan biologisen raskasmetallikäsitteen määritelmää, sekä luodaan yleiskatsaus raskasmetallipäästöistä kasveille aiheutuviin haittoihin, painottuen erityisesti kaivostoimintaan ja siihen sidoksissa olevaan raskaaseen teollisuuteen. Tarkastelun kohteena ovat raskasmetallien yhteiset piirteet sekä eräät yleisluontoiset seikat, jotka vaikuttavat niiden toimintaan, kuten maaperän happamuus ja luonnossa esiintyvät saman metallin erilaiset esiintymismuodot. Lisäksi verrataan metallien erilaisia tapoja päätyä sisälle kasviyksilöön, kulkeutua kasvin eri osiin sekä varastoitua ja vaikuttaa kasvin elintoimintoihin, erityisesti happiradikaaleja synnyttävien reaktioiden alullepanijoina ja stimuloijina, sekä fotosynteesin reaktioiden redusoijina.

Yleisimpien kaivosteollisuudessa esiintyvien metallien biologisesti toiminnalliset erityispiirteet käydään läpi ja huomioidaan niiden keskinäiset erot sekä kasveille välttämättöminä että haitallisina tekijöinä. Todetaan, että metallien myrkyllisyys pieninäkin pitoisuuksina ei suoraan tee niistä merkittävimpiä saastumisongelmien aiheuttajia, vaan kasveille elintärkeät metallit saattavat suuremman esiintyneisyytensä vuoksi aiheuttaa kasveille kokonaisuudessaan kattavampia ongelmia.

Työssä tarkastellaan kaivosteollisuuden menetelmiä yleisluontoisesti käyttäen esimerkkinä kahden Suomessa eniten jalostettavan metallin työstövaiheet kallioperästä raakametalleiksi. Prosessien potentiaalisia valuvikoja voidaan arvioida havainnoitaessa päästöjen aiheuttamia ongelmia ja ympäristön puhdistuksen haasteita erityisesti kehittyvien maiden näkökulmasta. Käydään läpi saastuneen alueen ekologiseen restoraatioon liittyviä menetelmiä ja niiden rajoitteita. Lisäksi sivutaan hieman metallipäästöjen vaikutuksia biodiversiteetin tasoihin suhteutettuna.

Kasvien fytoimediaatiokyvyn taustalla olevia evoluution valintapaineita eritellään, ja käydään läpi fytoimediaatiokykyisten taksonien eroja ja fytoimediaatiomuotojen käyttökelpoisuutta toimivien restoraatiostrategioiden kehittämisen kannalta. Todetaan fytoimediaatiokyvyn olevan kasvukunnassa harvinainen sekä rajoitteinen esimerkiksi siten, että yhden kasvin kyky kumuloida erilaisia metalleja itseensä on rajoittunut, sekä metallien kumuloimisprosessin olevan siihen kykenevällekin kasville tuntuva stressitekijä, joka saattaa

rajoittaa esimerkiksi sen biomassan tuottoa. Lopuksi sivutaan lyhyesti geeninsiirtotekniikalla luotujen metalleja hyperakkumuloivien kasvien mahdollisuuksia ja riskejä, sekä teollistuneiden ja kehittyvien maiden epätasa-arvoisia mahdollisuuksia ekologisten restoraatiotoimenpiteiden suunnittelussa ja toteutuksessa.

## SISÄLTÖ

<b>1.0 RASKASMETALLIT JA NIIDEN VAIKUTUKSET KASVEISSA.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Raskasmetallit .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Metallien otto ja sijoittuminen .....</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Metallien haitallisia vaikutuksia .....</b>	<b>6</b>
<b>1.4 Vaikutus fotosysteemeihin ja fotosynteesiin .....</b>	<b>6</b>
<b>1.5 Metallit eriteltyinä.....</b>	<b>7</b>
<b>1.5.1 Alumiini, Al .....</b>	<b>7</b>
<b>1.5.2 Arseni, As.....</b>	<b>7</b>
<b>1.5.3 Kadmium, Cd .....</b>	<b>7</b>
<b>1.5.4 Kromi, Cr .....</b>	<b>8</b>
<b>1.5.5 Kupari, Cu.....</b>	<b>8</b>
<b>1.5.6 Rauta, Fe.....</b>	<b>9</b>
<b>1.5.7 Elohopea, Hg.....</b>	<b>9</b>
<b>1.5.8 Nikkeli, Ni.....</b>	<b>9</b>
<b>1.5.9 Lyijy, Pb.....</b>	<b>9</b>
<b>1.5.10 Sinkki, Zn .....</b>	<b>10</b>
<b>1.5.11 Mangaani, Mg.....</b>	<b>10</b>
<b>2.0 KAIVOS- JA METALLITEOLLISUUS .....</b>	<b>10</b>
<b>2.1 Raudan valmistus .....</b>	<b>11</b>
<b>2.2 Kuparin valmistus .....</b>	<b>12</b>
<b>3.0 SAASTUNEEN MAAN PUHDISTUS .....</b>	<b>12</b>
<b>3.1 Ekologisen restoraation ongelmat, esimerkki Kiinasta.....</b>	<b>12</b>
<b>3.2 Fytoremediaatio.....</b>	<b>14</b>
<b>3.3 Hyperakkumulaattorit .....</b>	<b>15</b>
<b>3.4 Fytoremediaatio ja geeninsiirto .....</b>	<b>16</b>
<b>3.5 Fytoremediaatio kehittyvässä maissa .....</b>	<b>17</b>
<b>4.0 KIRJALLISUUSVIITTEET .....</b>	<b>17</b>

## 1.0 RASKASMETALLIT JA NIIDEN VAIKUTUKSET KASVEISSA

### 1.1 Raskasmetallit

Raskasmetalleiksi kutsutaan mitä tahansa alkuainetta, jolla on suhteellisen suuri tiheys ja joka on hyvin reaktiivinen ja myrkyllistä pieninäkin pitoisuuksina (Grall ym., 2015).

Raskasmetallit ovat luonnossa yleensä pysyviä, eikä niitä voida biologisesti tai kemiallisesti hävittää, vaikka niiden toksisuutta voidaan kuitenkin heikentää (Rajakaruna ym., 2006).

Bioottiset vaikutukset vaihtelevat metalleista ja niiden pitoisuuksista riippuen. Parhaimmassa tapauksessa jokin metalli toimii mikroravinteena, ollen näin elämälle välttämätön.

Vaarallisimmillaan metallin vaikutus on kasville toksinen ja kuolemaan johtava. Useita raskasmetalleja löytyy ilmakehästä ja maan kuoresta luonnostaan (Grall ym., 2015). Suuret paikoittaiset pitoisuudet ympäristössä ovat monesti ihmistoiminnan aikaansaamaa ja raskasmetalleja pidetäänkin ympäristömyrkyinä (Rajakaruna ym., 2006).

Metallit eivät hajoa luonnossa, kuten orgaaniset ympäristömyrkyt, vaan ne kumuloituvat ravintoverkoissa ylemmille kuluttajaportaille. Raskasmetallit kerääntyä elimistöön ravintorasvoihin sitoutuneina vaikuttaen haitallisesti elimistöön. Vaikka organismeilla onkin kykyä sietää raskasmetalleja pienissä määrin, metallit voivat vaikuttaa suoraan niiden biomolekyyleihin sekä häiritä näiden reaktioita (Grall ym., 2015). Biologiseen toimintaan osallistuvat alkuaineet voidaan eritellä metalleiksi, siirtymämetalleiksi ja epämetalleiksi. Vaikka valtaosa eliöiden biomassan muodostavista alkuaineista kuuluu epämetalleihin, myös metalleja ja siirtymämetalleja tarvitaan (Prasad & Hagemeyer, 1999).

Metallien teollisessa työstössä tarvittavat käsittelyt korkeissa lämpötiloissa, kuten sulatus ja valaminen, irrottavat metalleista pieniä hiukkasia ja höyryjä, jotka joko sellaisenaan tai veteen sitoutuneina aerosoleina pääsevät ilmakehään ja päätyvät saastuttamaan maaperää ja pohjavesiä joko kuivan tai märän laskeuman muodossa (Nagajyoti ym., 2010).

Raskasmetallit ovat yksi vaarallisimmista ympäristömyrkyistä. Vaikka niitä vapautuu pienissä määrin luontoon kallion ja kiviaineksen luonnollisen eroosion ja rikkoutumisen myötä, merkittävät esiintymät luonnossa ovat yleensä syntyneet teollistumisen ja kaupungistumisen seurauksena viime vuosisatojen aikana. Raskasmetalleja päätyy maahan ja vesistöihin myös kaivosjätteiden eroosion, malmien kuljetuksen, metallien korroosion ja metallijätteen vesiin

huuhtoutumisen seurauksena. Metallimyrkytys aiheuttaa suuria haittoja yksittäisen kasviyksilön elintoimintoihin, kasvuun, biomassan tuottoon ja lisääntymiseen. Kasvien elinkyvyn heikkeneminen ilmenee saastuneilla alueilla koko niiden varaan rakentuneen ekosysteemin rakenteen vääristymisenä (Nagajyoti ym., 2010).

## 1.2 Metallien otto ja sijoittuminen

Kasvien kyky ottaa metalleja on geneettinen piirre, jossa voi olla suuria lajinsisäisiä eroja. Tämän vuoksi maassa tai vedessä olevien metallien pitoisuuksista ei voida suoraan arvioida kasvin metallienottoa. Sekä välttämättömät, että tarpeettomat metallit pääsevät kasvien sisään sekä lehtien että juurten kautta. Lehdet ottavat kaasumaisia metalleja ilmasta avonaisten stomatojen kautta ja ionimuotoisia metalleja kutikulan kautta. Juurten absorboimat metallit taas ovat yleensä ioneina, joiden saatavuus paranee maaperän happamuuden noustessa. Happamuuden ohella monet tekijät, muun muassa läsnä olevien metallien esiintymismuodot, määrät ja suhteet, orgaanisen aineksen määrä, lämpötila ja suolapitoisuus vaikuttavat kasvin metallien ottoon. (Prasad & Hagemeyer, 1999).

Metallien kuljetustehokkuus riippuu kasvin lajin ja genotyypin ohella metallin mobiilisuudesta. Kuljetus absorboitusmispäikältä muualle kasviin onnistuu parhaiten apoplastisia reittejä pitkin. Juurten puusolukossa metallien tulee läpäistä endodermi ja Casparin juova, jonka läpäisy on haastavaa, joskin nuorissa solukoissa, joissa Casparin juovan kehitys on vielä kesken, on sen läpäisy vaivattomampaa. Metallien kuljetus nilassa on niin ikään haasteellista, sillä nilasta löytyy paljon aineita ja ioneja, joihin metalli-ionit helposti sitoutuvat. Kuljetuksen aikana suuri määrä metalleja sitoutuukin soluseiniin, minkä vuoksi noin 75-90 % metalleista löytyy kasvin juurista, loppujen ollessa hajautuneena versoon (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 15-16).

Bioakkumulaation mekanismit ovat moninaiset, eri metallit sitoutuvat ja varastoituvat eri paikkoihin. Joillakin kasveilla on taipumus varastoida kuparia soluseiniin, ja alumiini on altis sitoutumaan tiettyihin kohtiin epidermissä ja mesofyllissä. Monet metallit varastoituvat vakuoleihin joko vapaina ioneina tai kompleksisina molekyyleinä (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 18).

### 1.3 Metallien haitallisia vaikutuksia

Usein kohonnut raskasmetallialtistus inhiboi kasvien kasvua ja pitkittynyt altistus aiheuttaa herkille kasveille näkyviä oireita, esimerkiksi kloroosia ja nekroosia. Tietämys raskasmetallien merkityksistä kasvun kannalta tärkeisiin toimintoihin on vielä jokseenkin pintapuolista, mutta selvää kuitenkin on, että ne voivat sitoutua toiminnallisesti tärkeisiin biomolekyyleihin ja inaktivoida näitä (Prasad & Hagemeyer, 1999).

Raskasmetallit stimuloivat vapaiden radikaalien ja reaktiivisten happiradikaalien syntyä. Vapaa radikaali on yksi radikaali, jonka aiheuttama ketjureaktio hapettaa useita molekyyliä, kunnes se kohtaa toisen radikaalin ja pariutuu tämän kanssa, jolloin kummankin hapettava vaikutus lakkaa. Tämän ketjureaktion aikana voi syntyä sekundaarisia radikaaleja. Vapaa radikaali voi olla varaukseltaan joko positiivinen (pyridinylikationiradikaali) tai negatiivinen (superoksidiradikaali) tai neutraali (thiyliradikaali). Yksikin vapaa radikaali voi aiheuttaa muutoksia useissa biomolekyyleissä. Tällaisia ovat ei-radikaalit reaktiiviset happilajit, kuten orgaaniset ja epäorgaaniset peroksidit, sekä singlettihappi (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 74). Mikäli kasvi ei kykene lisäämään antioksidanttikoneistonsa toimintaa, oksidatiivinen stressi kasvaa. Tällöin vaarassa ovat muun muassa lipidit, DNA, RNA ja fotosynteettiset pigmentit. Syntyvän vaurion vakavuus riippuu radikaalien määrästä ja lajista, sekä kasvin korjauskoneiston tehokkuudesta. Radikaalien muodostumisen ohella raskasmetalleille altistumisen on havaittu laskevan antioksidatiivisten entsyymien vastetta, ainakin lyhytaikaisesti (Prasad & Hagemeyer, 1999).

### 1.4 Vaikutus fotosysteemeihin ja fotosynteesiin

Raskasmetalleilla on taipumus kumuloitua lehtiin, joissa ne haittaavat fotosynteesikoneiston toimintaa sekä rakenteellisin että toiminnallisin muutoksin. Vahingollisimpia metalleja fotosynteesiä ajatellen ovat kadmium, kupari ja lyijy (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 117-118). Raskasmetallit inhiboivat klorofyllien synteesiä, laskien sekä niiden kokonaisuutta, että vääristäen klorofylli a:n ja b:n keskinäistä suhdetta. Karotenoidit eivät kärsi metallien läsnäolosta yhtä voimakkaasti, kuin klorofyllit, mikä vääristää niin ikään klorofyllien ja karotenoidien suhdetta (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 118-119). Fotosysteemi I:n, joka toimii valoreaktioissa, normaalia toimintaa estävät lyijy ja kadmium. Lisäksi monet

raskasmetallit estävät fotosysteemi II:n elektronien siirtoketjun toimintaa sekä elektronien luovuttamisen, että vastaanottamisen osalta (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 120).

## **1.5 Metallit eriteltyinä**

Kasvien mikroravinteina toimivat kupari, rauta, mangaani ja nikkeli, näiden liiallinen saanti aiheuttaa kuitenkin myrkytyksen. Metalleista arseeni, kadmium, koboltti, seleeni ja elohopea ovat kasveille pelkästään haitallisia, ja monet hyvin pieninäkin pitoisuuksina myrkyllisiä (Rajakaruna, Tompkins & Pavicevic, 2006).

### **1.5.1 Alumiini, Al**

Alumiini on runsaslukuisin maanpinnan metalleista (Yamamoto ym., 2002). Se ei ole kasveille välttämätöntä, vaan aiheuttaa niille haittaa liian suurina pitoisuuksina (Grall ym., 2015). Happamassa maassa liukoiset  $Al^{3+}$ -ionit ovat helposti kasvien saatavilla ja vaikeuttamassa näiden kasvua. Alumiini ei ole siirtymämetalli, eikä suoranaisesti toimi oksidatiivisen stressin aiheuttajana, mutta se jäykistää solun membraaneja, mikä edistää rautaionivälitteisten radikaalien ketjureaktioita. Radikaalien syntymisen ohella alumiinin läsnäolo inhiboi kasvisolun respiraatiota, sekä johtaa ATP:n ehtymiseen mitokondrioiden stressin vuoksi (Yamamoto ym., 2002).

### **1.5.2 Arseeni, As**

Arseeni on kasveille pelkästään haitallista, mutta suurin osa sen muodostamista maaperässä luonnostaan esiintyvistä yhdisteistä ei kuulu voimakkaimpiin arseeniyhdisteisiin, eivätkä useimmat maakasvit ota niitä erityisen runsaasti juurillaan, vaikka maan arseenipitoisuus olisikin korkea (Alloway, 1995). Se pääsee kasvien sisään ritzoidimikrobien avulla (Grall ym., 2015). Arseenin muodostaman myrkyllisen yhdisteen, arsenaatin kemiallinen rakenne on analoginen tärkeälle kasviravinteelle, fosfaatille, minkä vuoksi se päätyy kasviin helposti juurten kautta (Nagajyoti, 2010).

### **1.5.3 Kadmium, Cd**

Kadmium on erittäin myrkyllinen kasvin metabolialle (Nagajyoti, 2010). Kadmiumin konsentraatio kontaminoitumattomassa maassa on yleensä alle 0,5 ppm. Kuitenkin erityisesti

raskaan teollisuuden päästöjen vaikutuksesta, sitä on päässyt vapautumaan ympäristöön useiden vuosikymmenten ajan. (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 168-170). Happamassa maassa se pääsee kasviin helposti ritzoidimikrobien avulla (Gall, 2015). Sen fysiologisia funktioita ei vielä täysin tunneta, mutta sen on havaittu aiheuttavan samankaltaisia myrkytysoireita, kuin raudan liikasaannin. Se muun muassa inhiboi kasvua erityisesti kaksisirkkaisilla kasveilla, sekä saattaa aiheuttaa ennen aikaista seneskenssiä (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 168-170). Kadmium on myös erittäin haitallista fotosynteesille, sillä se aiheuttaa lehdistä muun muassa stomatojen sulkeutumisen häiriöitä ja yhteyttävän solukon pientymistä (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 120).

#### 1.5.4 Kromi, Cr

Kromi ei ole kasveille pelkästään tarpeetonta, vaan se on myös yleensä hyvin toksista (Grall ym., 2015), toksisuuden aste ja biosaatavuus vaihtelee kuitenkin suuresti sen eri hapetuslukujen kesken. Kromin kokonaispitoisuus kontaminoitumattomassa maassa on yleensä alle 1mg/kg, minkä johdosta pienetkin pitoisuuden nousut saattavat aiheuttaa merkittävää vahinkoa (Alloway, 1995). Kromi pääsee kasviin helposti ritzoidimikrobien avulla (Nagajyoti ym., 2010).

#### 1.5.5 Kupari, Cu

Kupari on kasvien tärkeä mikroravinne (Grall ym., 2015). Normaalisti sen konsentraatio maassa on noin 10-80 ppm ja se esiintyy orgaaniseen aineeseen sitoutuneena, ja kasvin kuparinotto maasta on yleensä vähäinen (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 160-162). Happamassa maassa saatavuus kuitenkin paranee, kuten monien muidenkin metallien (Grall ym., 2015). Kuparin biokemialliseen rooliin kuuluu toimiminen useiden eri entsyymireaktioiden kofaktorina tai aktivaattorina. Koska elektronin luovuttaminen ja vastaanottaminen on kuparille helppoa, se toimii elektronin luovuttajana fotosysteemi I:ssä, sekä sitä tarvitaan superoksidiradikaaleja neutraloivien entsyymien rakenteisiin (Nagajyoti ym., 2010). Kuparin liikasaanti aiheuttaa juuriin kasvun häiriöitä (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 160-162). Ylenmääräinen kupari on niin ikään haitallista rauta-antagonismin takia, sillä ylimääräinen kupari voi indusoida raudan puutetta ja aiheuttaa lehtiin kloroosia (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 119-120).



### 1.5.6 Rauta, Fe

Rauta on monille eliöille välttämätön mikroravinne, joka toimii kofaktorina entsyymireaktioissa (Grall ym., 2015). Sen esiintyvyys maassa on noin 0,5-5 %, mutta ilmavassa maa-aineksessa raudan osuus on äärimmäisen alhainen. Raudan puutos ilmenee kasveissa erityisesti nuorten lehtien kloroosina (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 162-164). Rautaionipitoisuuden noustessa liian korkeaksi, toksiset vaikutukset ilmenevät. Liiallisen raudan on todettu generoivan biologisten makromolekyylin toimintaa heikentäviä toksisia happilajeja ja vähentävän klorofyllin määrää (Gallego ym., 1996).

### 1.5.7 Elohopea, Hg

Elohopea on kasveille erittäin myrkyllinen pieninäkin pitoisuuksina (Nagajyoti ym., 2010) ja happamassa maassa se on helposti kasvin saatavilla (Grall ym., 2015). Elämälle tarpeellisia biologisia toimintoja ei tunneta (Alloway, 1995). Elohopean otosta seuraa kasville muun muassa entsyymien toiminnan häiriöitä, jotka johtavat kasvun inhiboitumiseen ja kuolemaan. Elohopeaa vapautuu kaivostoiminnan seurauksena, ja bakteeritoiminta saa esille sen useita biologisesti toimivia esiintymismuotoja, jotka ovat kaikki toksisia (Nagajyoti ym., 2010).

### 1.5.8 Nikkeli, Ni

Nikkelin konsentraatio maassa on normaalisti 5-50 ppm. Sen tarpeellisuus kasveille on epäselvä (Prasad & Hagemeyer, 1999), vaikka joidenkin mikroskooppisten levien kasvulle nikkelin saatavuus onkin välttämätöntä (Alloway, 1995). Nikkelillä on rooli ureaa hajottavan ureaasi-entsyymin katalysoinnissa, ja urea on todennäköisesti välttämätöntä joillekin kasveille, joiden metaboliassa tarvitaan ureiideja. Useimmille kasveille liiallinen nikkeli aiheuttaa kloroosia (Prasad & Hagemeyer, 1999).

### 1.5.9 Lyijy, Pb

Lyijyn pääasiallinen leviämistapa on lyijypitoisen polttoaineen palaessa veteen sitoutuvien partikkeleiden leviäminen ympäristöön aerosoleina. (Nagajyoti ym., 2010). Lyijyn on muista alkuaineista poiketen havaittu luonnostaan akkumuloituvan maahan horisontaalisesti. (Alloway, 1995). Lyijy on kasveille myrkyllinen metalli, joka pääsee niihin helposti happamassa maassa, sekä ritzoidimikrobien avulla. (Nagajyoti ym., 2010). Kasveille saavissa

olevan lyijyn osuus maaperän kokonaislyijymäärästä on kuitenkin normaalisti hyvin pieni (Nagajyoti ym., 2010). Sen on havaittu inhiboivan itämistä häiritsemällä itämistapahtumaan osallistuvien entsyymien toimintaa, reagoimalla entsyymien sulfhydridi-ryhmien kanssa. Muita haittavaikutuksia ovat kasvun estyminen, epänormaali morfologinen kehitys, sekä kloroosi (Nagajyoti ym., 2010).

#### 1.5.10 Sinkki, Zn

Sinkkiä on maassa normaalisti noin 10-300 ppm. Maan liukenevasta sinkistä jopa 60 % on orgaanisina komplekseina. Sinkki toimii kasveissa monien entsyymien osana, erityisen tärkeä rooli sillä on typhen metaboliassa. (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 166-168). Sinkin bioaktiivisuus riippuu maan happamuudesta ja sinkin olomuodon liukoisuudesta ja kemiallisesta esiintymismuodosta. (Alloway, 1995). Sinkin puute johtaa proteiinisynteesin heikkenemiseen, mikä oireilee lehtisuonten välien kloroosina. Sinkkimyrkytyksen oireita ovat muun muassa turgorin menetys, vanhojen lehtien nekroosi ja kasvun väheneminen (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 166-168).

#### 1.5.11 Mangaani, Mg

Mangaanin konsentraatio maassa on noin 20-300 ppm ja kasveissa 10-100ppm. Mangaania sisältäviä entsyymejä kasveissa esiintyy vain vähän, muuta mangaanipuutos näkyy ainakin lehtisuonten välien nekroosina ja useimmilla kaksisirkkaisilla lehtien pieninä keltaisina pilkkuina. Mangaanimyrkytys aiheuttaa myös joitakin kloroottisia oireita siitä kärsivälle kasville. (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 164-165). Mangaani ei kuitenkaan ole merkittävä kasvien myrkytyksen aiheuttaja useimpiin muihin metalleihin verrattaessa. Luonnossa liiallinen altistuminen mangaanille liittyy tavallisesti tulvintaan. (Alloway, 1995).

## 2.0 KAIVOS- JA METALLITEOLLISUUS

Kaivosalueisiin kuuluviksi luetaan tyypillisesti kaivoksen paljaat maa-alueet, avolouhokset, sivutuotteiden varastointiin tarkoitettut padot, kaivosjätteen kaatopaikat ja kaivosvajoaman vaikutukselle altistuneet alueet (Li, 2005).

Metalliteollisuus jaetaan Suomessa kaivostoimintaa, metallien perustuotantoon ja metallien jatkojalostukseen. Kaivoksilla malmit rikastetaan ja rikasteista valmistetaan raakametalleja ja

metallivalmisteita. Suomen malmeista merkittävin on rautamalmin, (Pihkala & Salminen, 1992, s. 125), mutta maamme metalliteollisuudessa jatkojalostetaan kotimaisten malmien ohella merkittäviä määriä myös ulkomailta tuotua kuparia (Pihkala & Salminen, 1992, s. 140) ja sinkkiä (Pihkala & Salminen, 1992, s. 145), lisäksi Suomesta louhitaan huomattavia määriä myös nikkeliä, kromia ja kobolttia, sekä pienissä määrin kultaa ja hopeaa, ja sinkin sivutuotteena kadmiumia, seleeniä ja elohopeaa (Pihkala & Salminen, 1992, s. 125).

Kaivostoiminnan ensimmäinen työvaihe on malmin louhiminen, joka aloitetaan kallioperän poraamisella, minkä jälkeen louhos panostetaan ja räjäytetään. Räjäytyksessä irronnut louhe kuljetetaan karkeamurskaukseen, minkä jälkeen se siirretään ulos kaivoksesta rikastamista varten (Pihkala & Salminen, 1992, s. 125-126).

## **2.1 Raudan valmistus**

Suomessa rautamalmiesiintymät on louhittava kaivoksista, sillä avolouhintaa sopivia muodostelmia ei maamme peruskalliosta löydy. Louhinnan ja rikastuksen jälkeen rautamalmin kuljetetaan masuunilaitokselle jatkokäsittelyä varten. Teräksen valmistuksessa käytetään polttoaineena hiilipohjaista koksia. Rautamalmin koostumusta täytyy muokata masuunille sopivaan muotoon, yleisin käytetty menetelmä on sintraus. Sintrauksen tarkoituksena on tuottaa hienojakoisesta rikasteesta suurempia, huokoisia kappaleita, jotta masuunin kaasut pääsevät kulkemaan vapaasti malmin- ja koksipatjan lävitse, kaasujen läpikulua edesauttaa myös sintrausseokseen sekoitettu vesi (Pihkala & Salminen, 1992, s. 130). Sintrausseos, sintteri, sisältää enimmäkseen rautaoksidia, hematiittia ja magnetiittia, jotka saadaan muutettua raakaraudaksi pelkistämällä hiilimonoksidilla ja hiilellä. Suurin osa tuotetusta raudasta on teräsrakarautaa, loput valimoraakarautaa. Terästehdas sijaitsee usein masuunin välittömässä läheisyydessä, jolloin sula raakarauta voidaan siirtää helposti välivarastoon, jossa sen lämpötila ja koostumus saavat tasaantua ennen raudan käyttöönottoa. Sula raakarauta voidaan valaa rautaharkoiksi tai jatkojalostaa teräkseksi (Pihkala & Salminen, 1992, s. 132-135).

## 2.2 Kuparin valmistus

Kupari on raudan jälkeen tärkein käyttömetalli, jonka jalostukseen käytettävä malmi tuodaan nykyisin Suomeen ulkomailta. Rikasteissa kupari esiintyy sulfideina, joista kupari saadaan erotettua liekkisulatusmenetelmällä. Ennen liekkisulatuskaivokselta tuotu rikaste kuivataan kaasujen avulla. Liekkisulatusmenetelmällä tehty rikastus perustuu rikasteessa tapahtuvien ekso- ja endotermisten reaktioiden yhteisvaikutukseen, tämän vuoksi prosessi vaatii vain vähän lisättyä polttoainetta. Sekä rikasteen kuivauksen, että liekkisulatuksen aikana rikasteesta irtoaa varauksellisia hiukkasia, jotka kerätään talteen sähkösuotimeen. Kuonasta erotettua kuparia kutsutaan kuparikiveksi, josta epäpuhtaudet poistetaan konvertoimalla. Konvertoinnissa sulan kuparikiven lävitse puhalletaan ilmaa, tällöin rikki ja muut epäpuhtaudet hapettuvat ja poistuvat kuparikivestä kaasuina, samalla rautaoksidit sitoutuvat kuparikiveen lisättyyn kvartsihiekkään muodostaen kuparin pinnalle kuonakerroksen. Tämän jälkeen kuparista poistetaan rikki ja loput hapestaa hiilivetyjen avulla hapettamalla, puhdistettu kupari valetaan anodilevyiksi elektrolyysipuhdistusta varten. Elektrolyysissä anodikupari lasketaan happamaan kuparisulfaattiliuokseen, johon kupari tasavirranvaikutuksesta liukenee ja saostuu puhdaskuparikatodille. Katodikupari on prosessin lopputuote, joka on valmis jatkojalostettavaksi (Pihkala & Salminen, 1992, s. 140-143).

## 3.0 SAASTUNEEN MAAN PUHDISTUS

### 3.1 Ekologisen restaation ongelmat, esimerkki Kiinasta

Raskasmetallipäästöjen määrä ympäristössä on lisääntynyt viimevuosisadan alusta hälyttävästi (Rajakaruna ym., 2006). Metalliraaka-aineiden tuotannon kasvu johtuu talouskasvun aiheuttamasta raaka-aineen kysynnän kasvusta. Kaivoksen perustamisen suorilla taloudellisilla vaikutuksilla ovat viljelyskelpoisen maan, metsien ja laidunmaiden menetys. Taustalla on pitkään ollut kuvitelma ehtymättömistä luonnonvaroista (Li, 2005).

Kaivostoiminta muuttaa vehreät maa-alueet karuiksi joutomaiksi, tuottaen samalla suuria määriä kiinteitä jätteitä. Hylätyn kaivosalueen kasvillisuuden palautuminen on usein vaikeaa maan toksisuuden ja vähäisen makroravinnepitoisuuden vuoksi. Revegetaation nopeuttamiseksi on koetettu kehittää useita erilaisia maanpuhdistusmenetelmiä (Li, 2005). Perinteiset saastuneen maan puhdistustekniikat soveltuvat vain pienten alueiden hoitoon,

niiden käyttö on myös usein hyvin kallista. (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 307).

Tavanomaiset menetelmät eivät sovellu käytettäväksi lievemmin saastuneiden laajojen alueiden puhdistukseen, jotka ovat maailmalla merkittävämpi ongelma, kuin yksittäiset vaikeasti saastuneet pisteet (Rajakaruna ym., 2006). Metallisaasteiden poisto on kallista ja haastavaa kehittyneissäkin maissa, kehittyvien maiden mahdollisuuksista puhumattakaan. Vihreämmät teknologiat ovat yleisesti suhteellisen edullisia ja yleisön silmissä helpommin hyväksyttäviä vaihtoehtoja perinteisiin maanpuhdistamisen tekniikoihin verrattuna.

Saastuneen maan eroosiota estävien hoitokasvien kasvatusta on kuitenkin usein hitaampi menetelmä, kuin perinteiset puhdistusmenetelmät, joita ovat esimerkiksi louhinta-, poltto- ja pumppauskäsittelyjärjestelmät. (Rajakaruna ym., 2006).

Kiinassa vuonna 2002 kaivosteollisuuden ilmoitettiin tuottavan mineraalijätteitä, sivukiveä ja muita kaivosteollisuuden kuona-aineita useita satoja megatonneja. Raportoitujen jätteiden määrät eivät ehkä vastaa todellisuutta maan maantieteellisen vaihtelun, teknologian laadun epätasaisuuden, puutteellisen organisoinnin ja viranomaisten tarkoituksellisen tietojen vääristelyn vuoksi. Kaivosjätteen saastuttamia alueita on koitettu restoroida jo 1970-luvulla, sekä myöhemmin vuosituhannen vaihteessa. Hankkeista valtaosa on kuitenkin hiipunut tai jäänyt vaille mainittavaa tulosta. Epäonnistuneet suojelutoimet ovat johtuneet pääasiassa huolimattomasta suunnittelusta. Lisäksi sekavuutta on lisännyt se, että restoraatiotoiminnan terminologia on ollut varsin epämääräistä ja termejä käytetään ristiin keskenään (Li, 2005).

Metallikontaminoituneen metsämaan parantaminen on monesti käytännössä hankalaa ja aivan liian kallista. Vaikka saastunut maa peitettäisiinkin puhtaalla kerroksella ravinteikasta maata, puut voivat kasvattaa juuriaan syväälle maan sisään, jolloin ne sekä kärsivät itse myrkytyksestä, että nostavat maan alle haudattua metallisaastetta takaisin maanpintaan ja ravintoverkkojen saataville (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 262). Taloudellisin ja toimivin tekniikka on ollut yhdistelmä, jossa kriittisiä saastekohtia on hoidettu rajallisia määriä ja loput parannustoimet on jätetty luonnollisen sukkession tehtäväksi. Saastuneeseen maahan lisätään jotakin orgaanista materiaalia kuten turvetta tai kompostoitua jätettä, sekä joissakin tilanteissa saastuneisuuden tyyppin ja tason mukaan määritettyjä substraatteja, esimerkiksi happamaan maahan kalkkia tai ravinneköyhään maahan epäorgaanista lannoitetta. Prosessi on pitkäkestoinen, muttei rahaa haaskaava. Haittapuolena voidaan nähdä ihmiset, jotka odottavat joutomaan muuttuvan nopeasti taloudellisesti tuottavaksi. Restoroitavalla kaivosalueella kohdataan raskasmetallien ohella monesti muitakin kasveille vakavaa stressiä aiheuttavia

tekijöitä kuten kuivuutta, maan happamuutta, suolaisuutta ja ravinteiden puutetta. Haastetta lisää sopivan substraattimuutoksen ja revegetaatioon sopivien kasvilajien löytäminen (Li, 2005).

Revegetaatio, ei ole puhdistusta vaan suojelutoimi, joka perustuu kasvillisuuden maan luonnollista eroosiota ehkäisevään vaikutukseen. Jotta myrkytyksen vaikutukset pystyttäisiin minimoimaan, tulee saastuneille alueille luoda itseään ylläpitävä kasviyhteisö. Metallofytyt, kasvit, joilla korkea toleranssi metallipitoisiin substraatteihin, sopivat kaivosjätteestä saastuneiden alueiden pioneerilajeiksi. Kasvilajeja valittaessa tulee ottaa huomioon paikallislajisto, ja eksoottisen vieraslajin invaasion mahdollisuus ja siitä seuraavat haitat. Alueellista alkuperäislajistoa tulisikin ensisijaisesti suosia sopivien metallofytytien valinnassa, sillä ne sopivat toimivaan ekosysteemiin todennäköisesti eksoottisia lajeja paremmin (Li, 2005). Haittapuolena tulee mainita metallitoleranssin harvinaisuus. Yksilölliset geneettiset erot metallitoleranssin suhteen ovat suuria myös saman lajin sisällä, mistä seuraa se, että parhaiten metallistressiä sietävät yksilöt ovat monesti klooneja keskenään. Klooniyksilöistä ei saada luotua pitkällä tähtäimellä menestyvää populaatiota, vaan niiden käyttö sopii vain lyhyisiin puhdistusjaksoihin (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 264-265).

### **3.2 Fytoremediaatio**

Fytoremediaatio tarkoittaa maan tai vesistön puhdistamista ympäristömyrkyistä kasvien avulla. Puhdistus tapahtuu, joko poistamalla metalleja ympäristöstä, ehkäisemällä niiden liikkuvuutta ja biosaataavuutta tai muokkaamalla niistä vaarattomia (Rajakaruna ym., 2006). Kaikki fytoremediaation muodot liittyvät tavalla tai toisella juurten ritsosfäärin toimintaan (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 288).

Fytoakkumulaatio (tunnetaan myös fytoekstraktiona), on menetelmä, jossa kasvit ottavat sisäänsä metalleja ja varastoivat niitä poiskorjattaviin kasvinosiin. Tällöin metallia runsaasti sisältävät kasvit voidaan suhteellisen helposti poistaa ympäristöstä. Paras ominaisuusyhdistelmä fytoakkumulaatioon olisi korkea akkumulointikyky ja suuri biomassantuotanto, mutta tällaista kasvia ei ole löytynyt luonnosta, mikä saattaisi viitata ominaisuuksien väliseen trade-offiin. Tällainen maanpuhdistusmenetelmä on aikaa vievä, eikä se vaikuta sopivan korkeiden metallipitoisuuksien kaivosmaille. Ei myöskään olla löydetty

yleispätevää metallien akkumuloijaa, joka pystyisi sietämään, käsittelemään ja varastoimaan kaikkia metalleja (Li, 2005).

Fytostabiilisaatio (tunnetaan myös fytoimmobilisaationa) on fytoimediaation muoto, jossa kasvi estää metallien liikkuvuutta ja saatavuutta maaperässä vapauttamalla ritsosfääristään alkaloideja ja protoneja (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 287). Metallit absorboituvat ja akkumuloituvat juuriin tai saostuvat juurten ritsosfäärissä. Fytostabiloivat kasvit toimivat restoraatiossa hyvin, mikäli kasvilajien valikoiman ja sedimentin yhdistelmä on sopiva (Li, 2005).

Fytovolatisaatiossa päätoimijoina ovat ritsosfäärin mikrobit, joiden entsyymit muokkaavat metalleja haihtuvaan muotoon (Prasad & Hagemeyer, 1999, s. 289).

### **3.3 Hyperakkumulaattorit**

Kuten on todettu, kyky fytoimediaatioon ei ole yleinen piirre kasvukunnassa. Vieläkin harvinaisempia ovat niin sanotut hyperakkumulaattorit, joihin luetaan kasvit, joilta löytyy kyky akkumuloida metalleja vähintään 0,1 % omien lehtiensä kuivapainon verran. Näitä on koppisiemenisistä vain 0,2 %. Vuoteen 2000 mennessä tiedossa oli 450 hyperakkumulaatioon kykenevää lajia, jotka kuuluivat 45:een eri sukuun. Joissakin suvuissa hyperakkumulaattoreita esiintyi huomattavan paljon, minkä uskotaan johtuvan niiden elinalueellaan kohtaamastaan valintapaineesta. Tulisi kuitenkin pitää mielessä, että vaikka taksoni ei käsittäisikään suurta määrää hyperakkumulaattoreita, joihinkin vielä havaitsemattomiin paikallispopulaatioihin kyky on voinut kehittyä. Tiettyjen metallien spesifiseen hyperakkumulaatioon kykenevät lajit näyttävät esiintyvän endeemisinä alueilla, joissa kyseenomaisia metallisubstraatteja esiintyy suhteellisen runsaasti. Huomionarvoista on myös todeta, että enemmistö hyperakkumulaattoreista on trooppisia kasveja ja niistä yli 80 % on spesifioitunut nikkeliin. Syyt ovat todennäköisesti moninaiset, muun muassa hyperakkumulaatiokykyyn johtavat piirteet, jotka mahdollisesti ovat lisänneet kasvin kykyä sietää trooppiseen ilmastoon liittyviä stressitekijöitä, sekä tutkijoiden erityinen kiinnostus trooppiseen lajistoon. Harvinaisimmin hyperakkumuloitua metalli on kupari, mikä on hyvin valitettavaa, sillä kupari on yleisimpiä elinympäristöihin päässeistä metallimyrkyistä (Rajakaruna ym., 2006).

Hyperakkumulaatiopiirteiden on havaittu kehittyvän nopeasti tietyissä saastuneita alueita kolonisoimaan saapuneiden kasvien kehityslinjoissa. Saastuneilla alueilla valintapaine on

voimakas, joten akkumulaatioon tarvittava geneettinen variaatio tulee pian esille. Hyperakkumulaatiokyvyn taustalla on erilaisia biologisia mekanismeja, mutta kaikille hyperakkumulaattoreille välttämätön on kyky sietää korkeita metallipitoisuuksia solukoissa, ilman että niistä aiheutuu aiemmin mainittuja vaurioita. Hyperakkumulaattorilajeilla onkin kykyä detoksifoida ja siirtää metalli-ioneja, jopa kasvin herkkiä ja elintärkeitä aineenvaihdunnan prosesseja työstäviin elimiin, kuten lehtiin (Rajakaruna ym., 2006).

### **3.4 Fytoremediaatio ja geeninsiirto**

Fytoremediaatiokykyyn johtavien ominaisuuksien taustalla olevien geenien selvittäminen saattaa herättää toiveita mahdollisuuksista uusien hyperakkumulaattorikasvien luomiseksi, sillä siirtogeeniset hyperakkumulaattorit voisivat ratkaista fytoremediaatiokyvyn harvinaisuuteen ja rajoittuneisuuteen liittyviä ongelmia. Trooppisissa hyperakkumulaattoreissa on paljon nurmikasveja sekä hidaskasvuisia lajeja, jotka eivät luultavasti sovellu laajamittaiseen puhdistuskäyttöön, lisäksi monet populaatiot ovat rajoittuneita kasvupaikkojensa suhteen, mikä vähentää ennestään niiden käyttömahdollisuuksia. Fytoakkumulaatioon keskittyminen olisi siirtogeenisiä populaatioita luodessakin tärkeää, sillä se on olemassa olevista menetelmistä käytetyin ja helpoin toteuttaa, mikäli kasvi kykenee kuljettamaan ja varastoimaan maasta absorboimansa metallit maanpäällisiin osiinsa. Tehokkaiden siirtogeenisten hyperakkumulaattoreiden käytöstä voitaisiin siirtyä villien fytoakkumulaattoreiden käyttöön, kun maan metallipitoisuudet ovat laskeneet niille sopivalle tasolle. Siirtogeenisten eliöiden käyttöön liittyy aina huolta ja kritiikkiä, mikä saattaa syödä pohjaa vihreiden teknologioiden käytön edistykseltä. Vaikka metalleja kerryttäviä kasveja olisikin enemmän, puhdistuksen ja metallien takaisin saamisen sovellukset ovat vielä rajalliset. Mikäli kerätyn metallin fytomainausta tai muuta asianmukaista käsittelyä ei voida suorittaa, se on vaarassa päätyä takaisin ympäristöön. On myös tärkeä tiedostaa, että hyperakkumulaatioon liittyviä biologisia ominaisuuksia ei vielä täysin ymmärretä, eikä niiden vuorovaikutuksia ympäröivän eliöstön kanssa kunnolla tunneta. Biologisesti hajoamattomat metallit todennäköisesti kumuloituvat kasvien kautta ylemmille trofiatasoille, aiheuttaen terveysongelmia sekä ihmisille, että muille eläimille. Nämä tekijät ovat mahdollisia riskejä jo ilman siirtogeenisyyttäkin (Rajakaruna ym., 2006).



### 3.5 Fytoremediaatio kehittyvissä maissa

Fytoremediaation käyttö kehittyvissä maissa luo mahdollisuuksia niiden taloudellisen tilan kohentamiseen, sillä fytoominaisuus, edullisilla kasvimenetelmillä tuotettu biomalmi soveltuu jatkojalostukseen, siinä missä perinteisillä kaivosmenetelmillä hankittu malmi.

Fytoremediaation käyttöä kuitenkin rajoittaa saasteiden biosaatavuus. Jos vain osa saasteista on kasvien ja riisofäärin ulottuvilla, mutta lait velvoittavat kaikkien poistamista, pelkkä kasvipuhdistus ei riitä. Näissä tilanteissa joudutaan turvautumaan fytoremediaation ohella maanparannukseen ja perinteisiin kalliimpiin puhdistusmenetelmiin. Tämänäyttöiset kunnostustoimet vaativat useiden eri tieteenalojen asiantuntijoiden yhteistyötä ja tarkkaa suunnittelua, mikä voi muodostua kehittyvälle maalle ylivoimaisen haasteelliseksi (Rajakaruna ym., 2006).

### 4.0 KIRJALLISUUSVIITTEET

Alloway, B.J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. Great Britain: St Edmundsbury Press, Bury St. Edmunds, Suffolk.

Gall, J.E., Boyd, R.S. & Rajakaruna, N. (2015). Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review. *Environmental Monitoring and Assessment* 187: 201.

Gallego, S.M., Benavides, M.P., Tomaro, M.L. (1996). Effect of heavy metal ion excess on sunflower leaves: evidence for involvement of oxidative stress. *Plant Science* 121(2): 151-159.

Li, M.S. (2005). Ecological restoration of mineland with particular reference to the metalliferous mine wasteland in China: A review of research and practice. *Science of the Total Environment* 357(1-3): 38-53.

Nagajyoti, P.C., Lee, K.D. & Sreekanth, T.V.M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters* 8: 199–216.

Pihkala, J. & Salminen, R. (1992) *Prosessitekniikan kokonaisprosessit*. Helsinki: Valtion painatuskeskus.

Prasad, M.N.V. & Hagemeyer, J. (1999). *Heavy Metal Stress in Plants, From Molecules to Ecosystems*. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Rajakaruna, N., Tompkins, K.M. & Pavicevic, P.G. (2006). *Phytoremediation: An Affordable Green Technology for the Clean-Up of Metal-Contaminated Sites in Sri Lanka*. *Ceylon Journal of Science (Biological Sciences)* 35(1): 25-39.

Yamamoto, Y., Kobayashi, Y., Rama Devi, S., Rikiishi, S., & Matsumoto, H. (2002). Aluminum Toxicity Is Associated with Mitochondrial Dysfunction and the Production of Reactive Oxygen Species in Plant Cells. *Plant physiology* 128: 63–72.