

Passiivikeräinten käyttö haitta-aineiden seurannassa

Heidi Ahkola, erikoistutkija

23.3.2023

MUTKU-päivät 2023: Uudet haitta-aineet ympäristössä



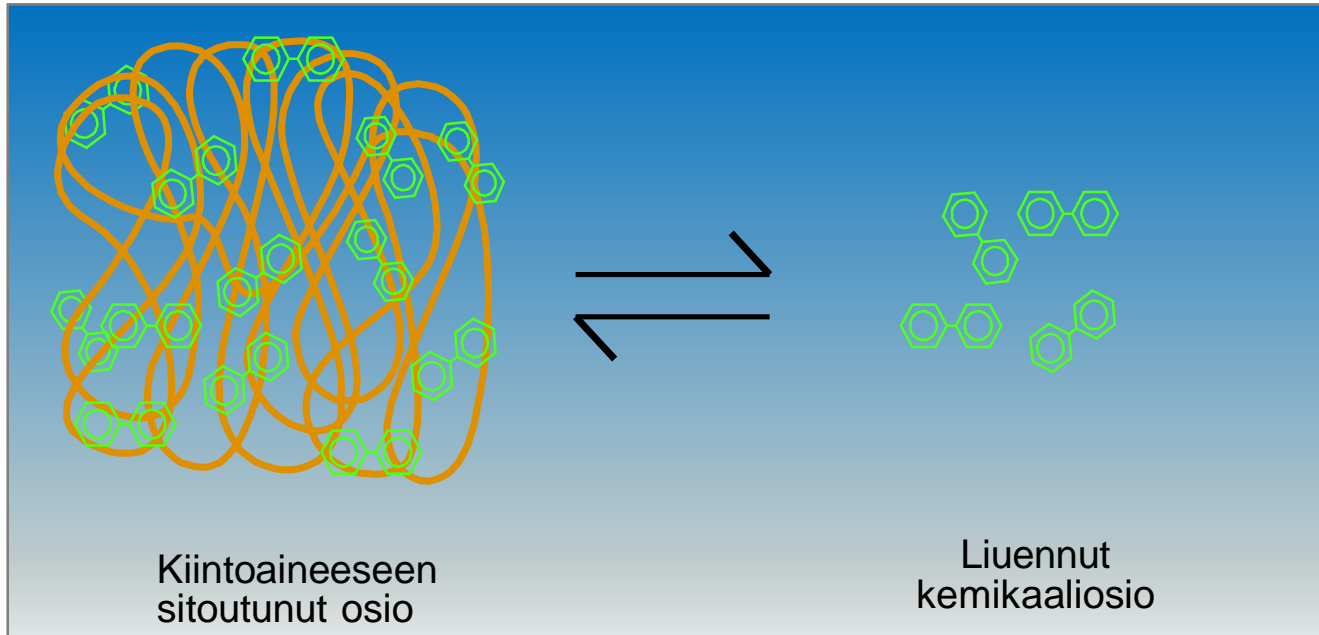
Suomen ympäristökeskus
Finlands miljöcentral
Finnish Environment Institute

Taustaa



Suomen ympäristökeskus
Finlands miljöcentral
Finnish Environment Institute

Haitalliset aineet vedessä



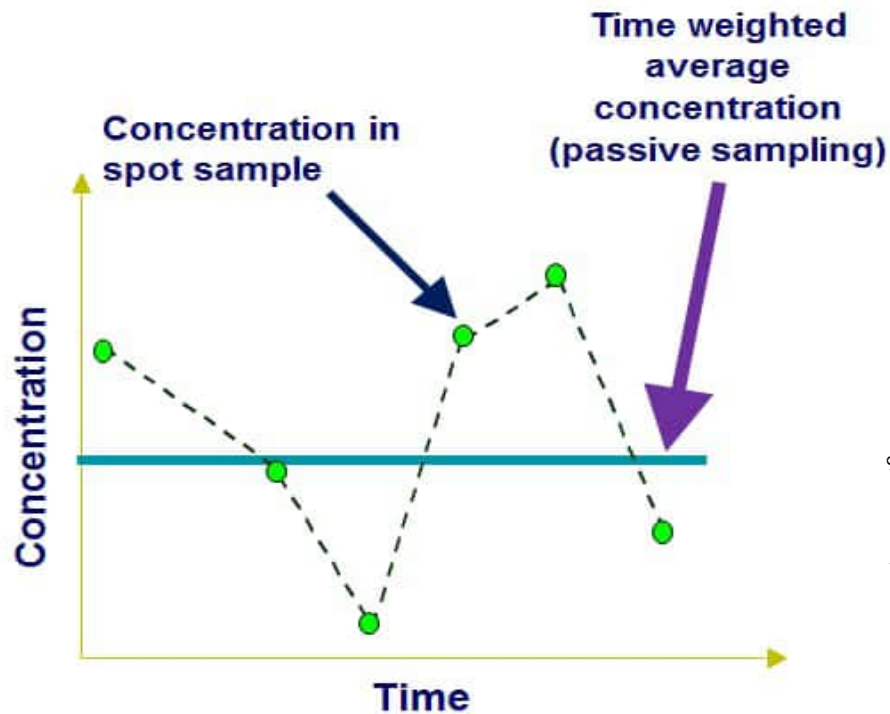
Kertavesinäyte: Kiintoaineeseen sitoutunut ja liennut kemikaaliosio



Passiivikeräimet: Liennut kemikaaliosio

Haitalliset aineet vesissä

- Haitallisten aineiden pitoisuudet Suomen vesissä voivat vaihdella ja/tai niiden pitoisuudet voivat olla pieniä
 - Hetkellisessä kertavesinäytteenotossa yhdisteiden pitoisuudet voivat jäädä määritysrajan alle



Vrana et al. STAMPS meeting, Brussels, 2005

Kertavesinäyte ja passiiviset keräimet



Kertavesinäyte

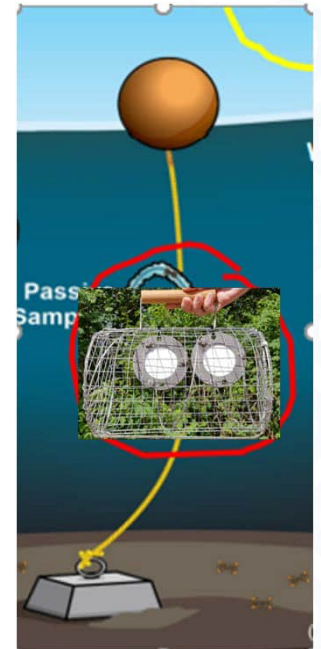
- Kiintoaineeseen sitoutunut ja liuennut kemikaaliosio
- Määritysrajan ylitys voi vaatia suuren näytetilavuuden
- Kuvaa yhdisteen pitoisuutta tietyllä ajanhetkellä
 - Näytteenoton ajoitus



Passiivikeräin

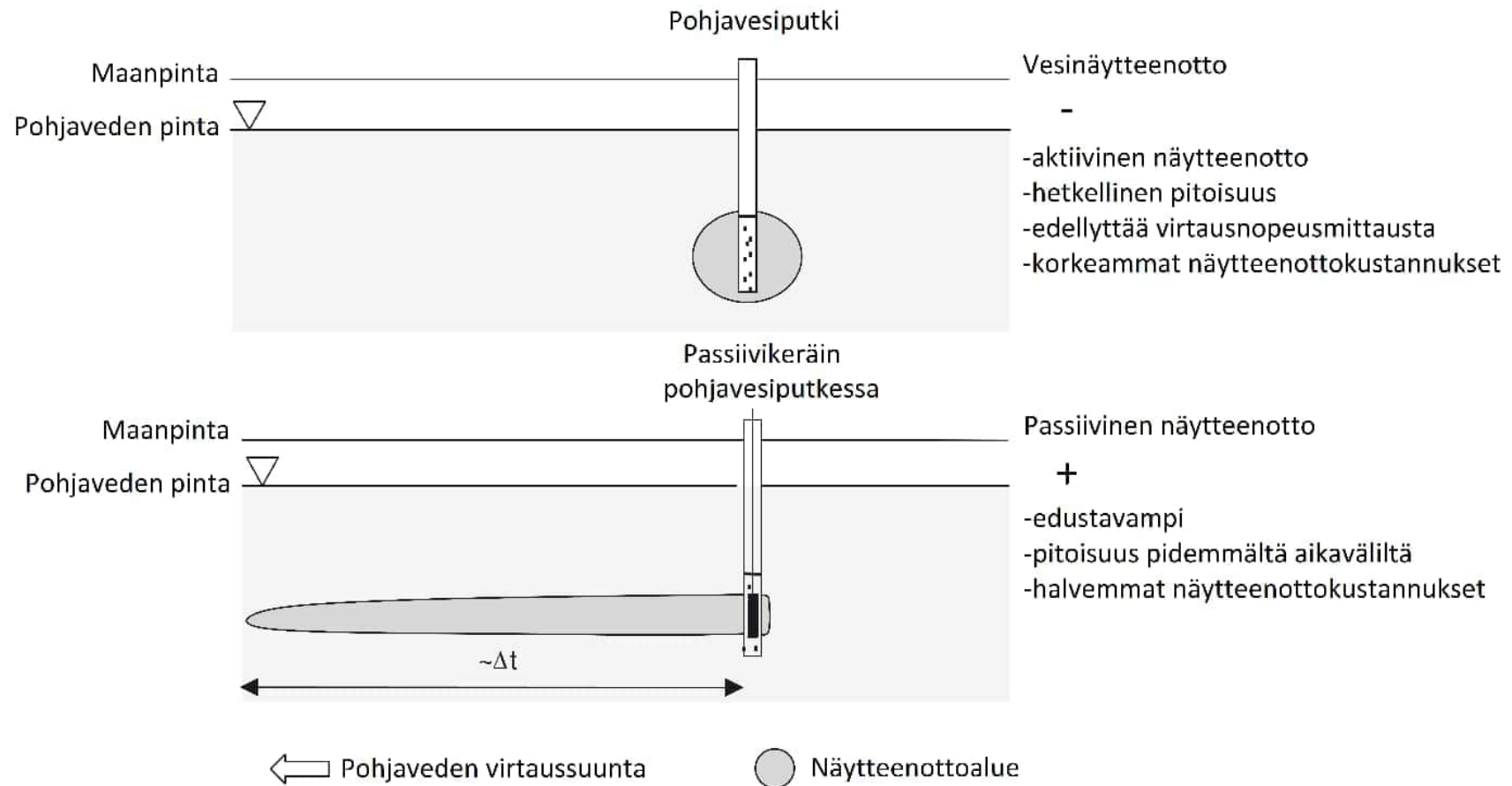
- Liuennut kemikaaliosio
- Yhdisteet kerääntyvät vastaanottavaan faasiin
- Kerää haitta-aineita päivistä viikkoihin
- Konsentroi kertavesinäytteessä alle määritysrajan jäävät pitoisuudet mitattavalle tasolle
- Yhdisteen aikapainotteinen keskiarvo

→Kertavesinäyte ja passiivikeräin mittaavat eri asioita



Kuiva, Burgess ym., Laboratory, Field, and Analytical Procedures for Using Passive Sampling in the Evaluation of Contaminated Sediments. User's Manual, EPA/600/R-16/357

Pohjaveden aktiivi- ja passiivinäytteenotto



Muokattu alkuperäisestä Verreydt ym. 2010

Eri­laisia keräimiä



SorbiCell-keräin

- Vastaanottava faasi sorbentti ja lisäksi inertti suola
- Keräin kiinnitetään vesisäiliön yläosaan
 - Vesi virtaa keräimen läpi säiliöön
- Yhdisteen aikapainotteinen keskiarvo ng/L
 - Yhdisteen määrä mitataan sorbentista
 - Vesimäärä mitataan säiliöstä sekä inertin suolan avulla
- Sopii esim. PFAS-yhdisteille, lääkeaineille, kasvinsuojeluaineille, PAH-, PCB-, VOC-yhdisteille, DEHP:lle, metalleille, ravinteille
- Samat keräimet sopivat pinta- ja pohjavesialtistukseen
 - Säiliö erilainen
- Altistusaika 1-2 viikkoa, vesisäiliö ei saisi täyttyä
 - Mitä syvemmillä keräintä altistetaan sitä nopeammin vesi virtaa säiliöön ja säiliö täyttyy
 - Keräimiä saatavilla erilaisilla vastuksilla → kannattaa valita suurempivastuksinen keräin
 - Mahdollisuus käyttää virtausta hidastavaa suodatinta
- Keräimet analysoidaan toimittajan toimesta
- Keräimen hinta n. 50 €, myydään 6 kpl pakkauksissa, altistussäiliö n. 170 € + analysointi



Photo Heidi Ahkola

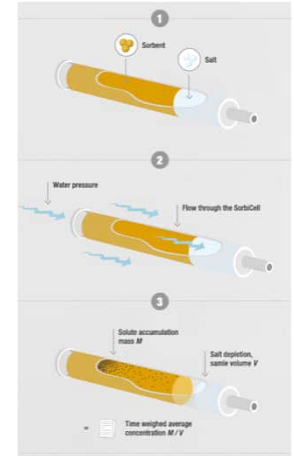


Photo Heidi Ahkola



Photo Pia Hegmann

iFlux-keräin

- Keräimen ja pohjavesiputken väliin ei jää tyhjää tilaa
→ kaikki vesi kulkeutuu keräimen läpi
- Sopii VOC-yhdisteiden, ravinteiden-, metallien ja veden virtaaman määrittämiseen
- Tuloksena yhdisteen massavirta ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$)
 - Virtaamakeräinaltistuksen tuloksista voidaan laskea myös yhdisteen $\mu\text{g}/\text{l}$ pitoisuus
- Altistus suunnitellaan yhdessä toimittajan kanssa
 - Toimittajalta asennusvalmiit keräimet ripustusvaijereineen
 - Sujutusvaijeri keräimen asennusta varten hankitaan/vuokrataan itse
- Tarvitaan esitietoja
 - Mm. veden pinnan korkeus, putken halkaisija, maaperän vedenjohtavuuskerroin (K-arvo) ja tutkittavien yhdisteiden pitoisuus
- Altistusaika riippuu yhdisteen oletetusta pitoisuudesta ja pohjaveden virtausnopeudesta
 - Vähintään 6 viikkoa
- Keräin + analyysi toimittajan toimesta n. 500 €/kpl

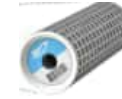


Photo: Heidi Ahkola



Photo: Pia Högnander



Photo: Pia Högnander

Nutrients



VOCs



Heavy metals



Water flux

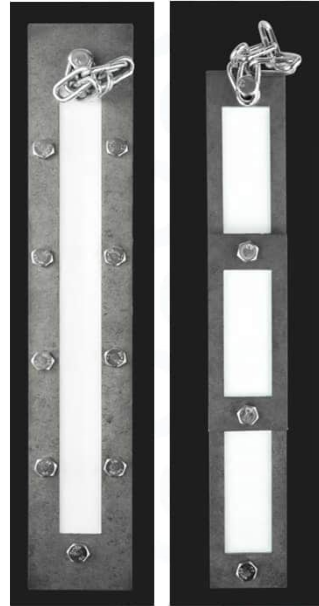


POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)

- Rakeinen vastaanottava faasi (esim. HLB) kahden polyeettersulfonikalvon välissä, metallirunko
- Pohjavesialtistukseen saatavilla kapea keräin
 - Kolme minikeräintä 10 x 4 cm
 - Yksi suurempi keräin 30 x 5 cm
 - Molemmat vastaavat kapasiteetiltaan yhtä pyöreää POCIS-pintavesikeräintä
- Altistusaika 2-3 viikkoa
- Sopii mm. PFAS-yhdisteille, lääkaineille, kasvinsuojeluaineille
- Yhdisteen aikapainotteinen keskiarvo
- Kerääntymisnopeuden avulla ng/keräin → ng/L
 - Kirjallisuudesta löytyvistä kerääntymisnopeuksista valitaan matalassa veden virtauksessa määritetyt
- Analytiikka ei ole sidottu tiettyyn laboratorioon
- Keräimen hinta n. 50 € + analysointi



Photo: Heidi Ahkola



DGT (Diffusive gradients in thin films)

- Vastaanottavan geelimäisen kalvon päällä, diffuusiogeeli ja suodatinkalvo
- Sopii mm. metalleille, kasvinsuojeluaineille, lääkeaineille, nitraatille, fosfaatille, sulfidille
- Altistusaika esim. metallikeräimille 1-4 päivää ja kasvinsuojeluainekeräimille 3-21 päivää
- Diffuusiokertoimen avulla ng/keräin \rightarrow ng/l
 - Virtausolosuhteet eivät niinkään vaikuta
 - Kertoimia löytyy: www.dgtresearch.com
- Hinta n. 20 €/keräin, pidike n. 20 € + analysointi
 - Postikulut ja tullit



PDMS (polydimetyylisiloksaani)

- Silikonilevy, jonka paksuus 125-1000 μm
 - Levystä leikataan keräimiä, esim. 5,5 cm x 9 cm
- Ennen altistusta keräimet käsitellään laboratoriossa
 - 70 tunnin Soxhlet uutto etyyliasetaatissa tai
 - Yön yli ravistelu, heksaani, asetoni, metanoli; huuhtelu UHQ-vedellä, kuivaus 105°C 2 tuntia
- Altistusaika 2 viikkoa-3 kk
- Sopii mm. PAH-, PCB- ja organotinayhdisteille
- Jakaantumiskertoimen avulla ng/keräin \rightarrow ng/L
- 30x30cm levy maksaa paksuudesta riippuen 30-70 € + esikäsittely + analyysi



Kuva: Heidi Ahkola/Syke



Kuva: Emmi Vähä/Syke

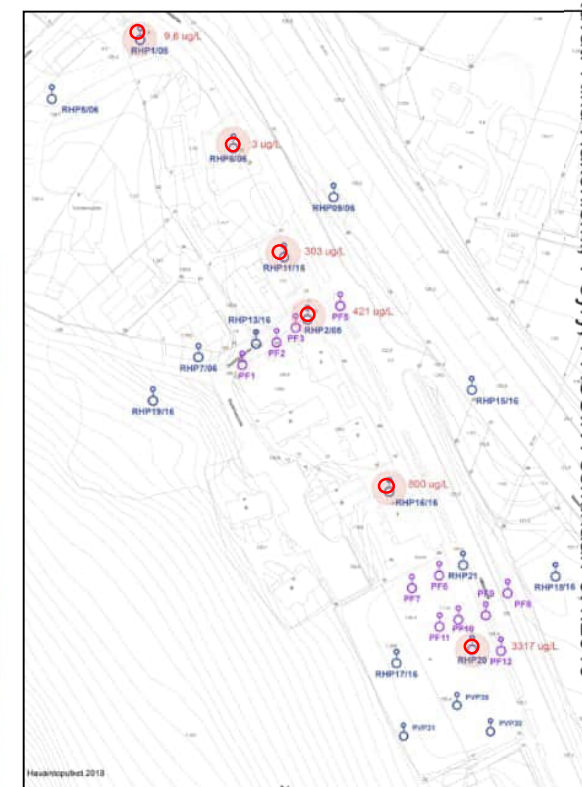
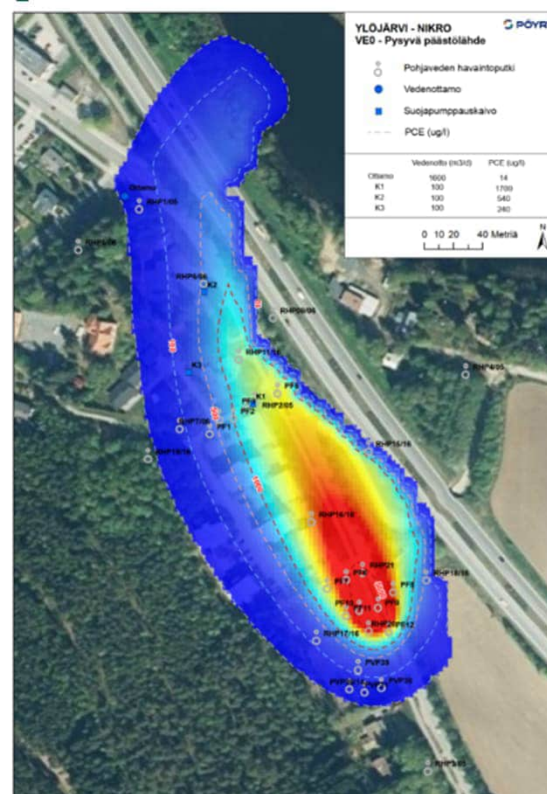


Kuva: Anu Lastumäki/Syke

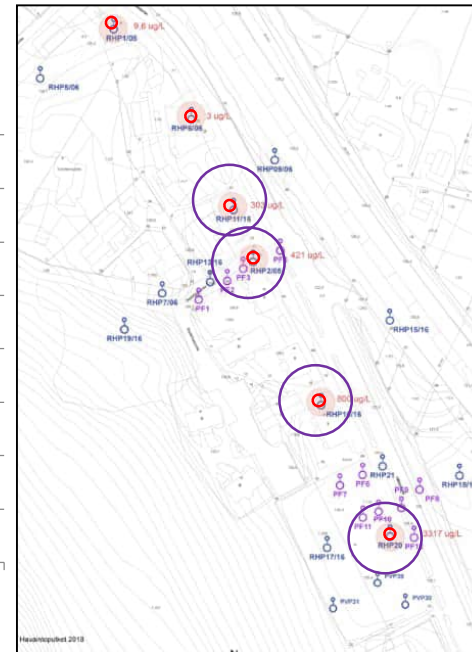
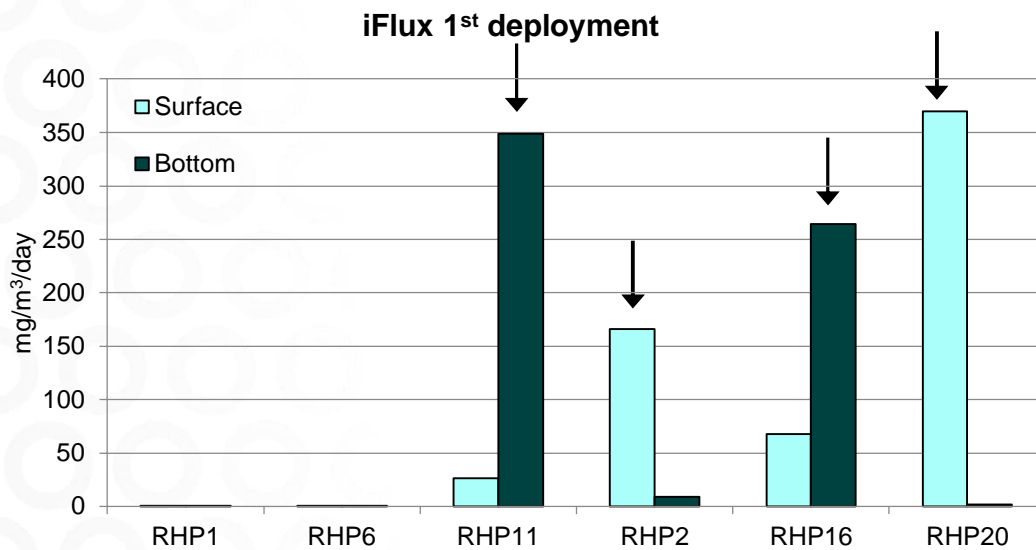
Passiivinäytteenotto pilaantuneiden pohjavesialueiden tutkimisessa ja seurannassa (PASSIIVI)



- Iflux-keräimien altistus, Nikro, Ylöjärvi
- Maaperä ja pohjavesi ovat pilaantuneet teollisen toiminnan seurauksena
- Päästökohdasta pohjaveden virtaussuunnassa noin 240 m päässä sijaitsee vedenottamo, jonka raakavedessä on havaittu tetra- ja trikloorieteeniä
- 6 havaintoputkea, 2 altistussyvyyttä
- 12 kemikaalikeräintä, 6 virtaamakeräintä
- Altistusaika 6-8 viikkoa
- Ei kunnostusta altistusaikana



iFlux-keräin, tetrakloorieteeni

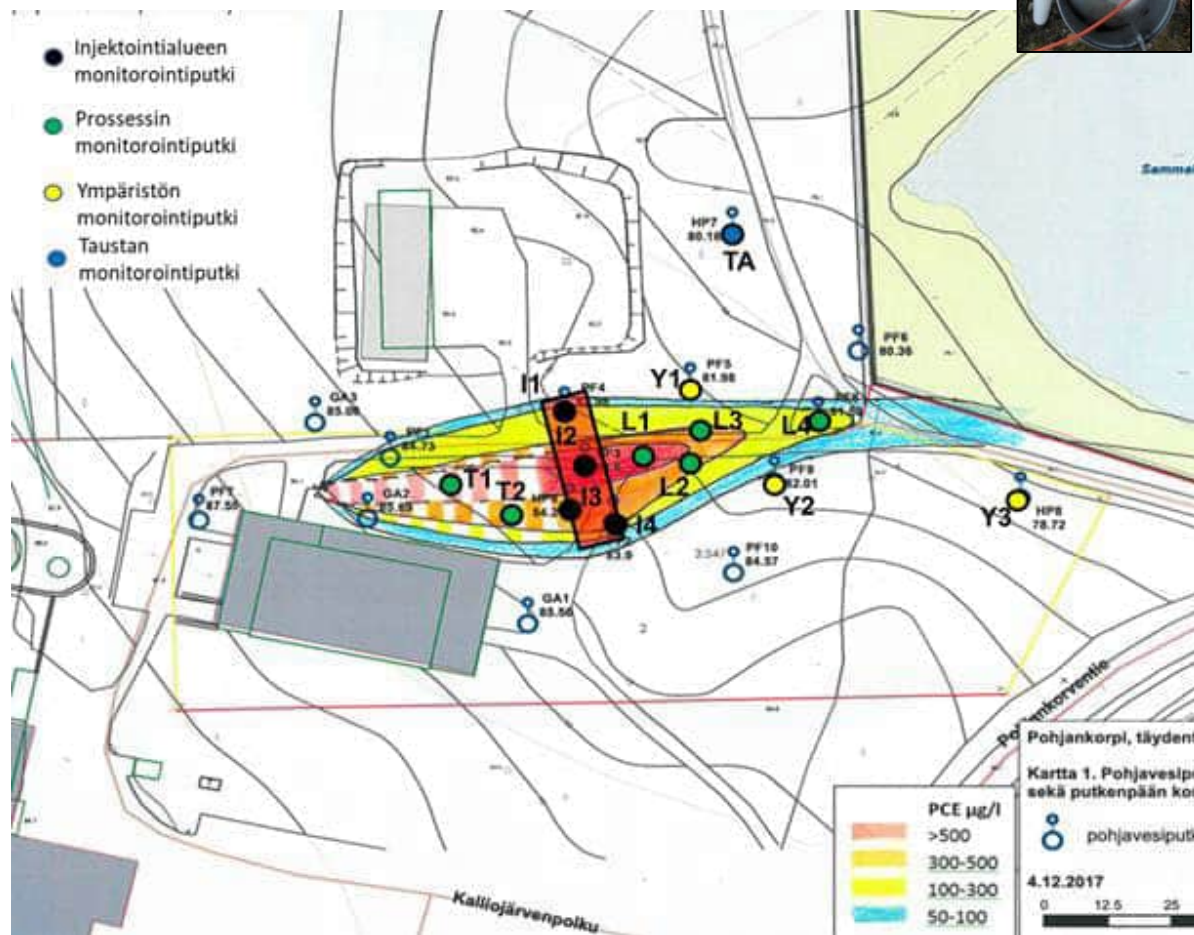


- RHP20: Päästöalueella lähempänä pintaa altistetuissa keräimissä korkeammat pitoisuudet
- RHP16 ja RHP11: Vedenjohtavuus alempana maakerroksessa suurempi
 - Haitta-aineet leviävät vettä hyvin johtavissa kerroksissa
- RHP2: putken vieressä suojaumppeusta, joten sekoittumista tapahtuu ja pitoisuudet korkeampia pinnassa

Passiivinäytteenotto pilaantuneiden pohjavesialueiden tutkimisessa ja seurannassa (PASSIIVI)

SorbiCell-keräimien altistus, Pohjankorpi, Kouvola

- Aiemmin ollut kemiallinen pesula
 - Tri- ja tetrakloorieteeni (TCE ja PCE)
- 6 havaintoputkea, 2 altistussyvyyttä
- 3 SorbiCell altistusta
- Kunnostus injektoimalla 1. ja 2. altistuksen välissä



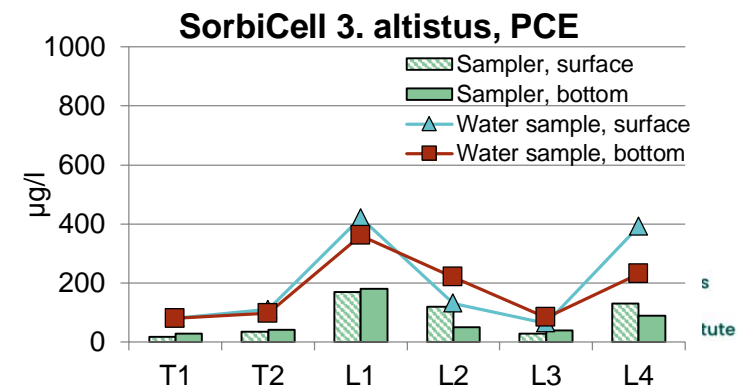
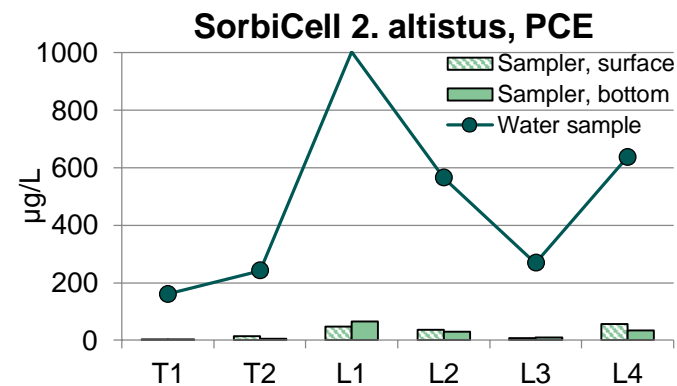
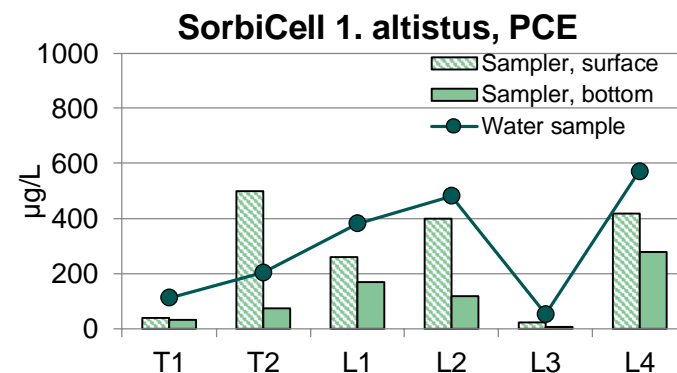
SorbiCell tuloksia

- Vain tetrakloorieteeniä PCE havaittiin
- Pitoisuudet SorbiCell keräimessä laskivat kunnostuksen jälkeen
 - Ei havaittu 2. altistuksen vesinäytteissä
- Keräin- ja vesinäytepitoisuudet samalta syvyydeltä otettuna 3. altistuksessa olivat matalampia kuin ennen kunnostusta
 - Perinteisellä vesinäytteenotolla kunnostuksen vaikutus voi jäädä havaitsematta

Kuvaajissa:

- Sampler, surface/bottom = SorbiCell keräin, joka altistettu lähellä veden pintaa/pohjaa
- Water sample = perinteinen pohjavesisnäyte
- Water sample surface/bottom = vesinäyte, joka otettu rajatulta syvyydeltä (Pöyryn menetelmä)

16



Huomioitavaa



Suomen ympäristökeskus
Finlands miljöcentral
Finnish Environment Institute

Analytiikasta

- Tutkittavat yhdisteet uutetaan keräimestä ja uutos jatkokäsitellään samoin kuin vesinäytteiden tapauksessa
- Jos laboratorio määrittää tutkittavia yhdisteitä vesinäytteitä, määrittäminen onnistuu yleensä myös keräimestä
- Ei voida tietää paljonko yhdistettä kerääntynyt → saantoa hankala arvioida
 - Lisätty sisäinen standardi ei välttämättä kiinnity keräimeen samoin kuin altistuksessa
 - Kun keräimet uutetaan samalla tavalla, voidaan saanto olettaa samaksi → ongelma poistuu
 - Laboratorioiden väliset vertailutestit toisivat lisätietoa
- iFlux (www.ifluxsampling.com) ja SorbiCell-keräimet (Eurofins Scientific Oy) analysoidaan toimittajan toimesta

Huomioitavaa, osa 1



Ennen altistusta

- Altistus kannattaa suunnitella hyvissä ajoin
- Keräinten toimitusajat voivat olla pitkiä
 - Vastaanottavan faasimateriaalin saatavuudessa voi olla rajoitteita
- Eri haitta-aineille tarvitaan eri keräin
- Selvittää analysoiva laboratorio ja aikataulu
 - Toimiiko keräimet ja analyysimenetelmä (pyretroidit)
- Etsiä turvallinen näytepaikka ja suunnitella altistusjärjestely (mihin keräimet kiinnitetään jne.)
- Hankkia painot, kohot, narut, altistushäkit, kiinnitystarpeet

Huomioitavaa, osa 2

Kentällä

➤ Mukaan

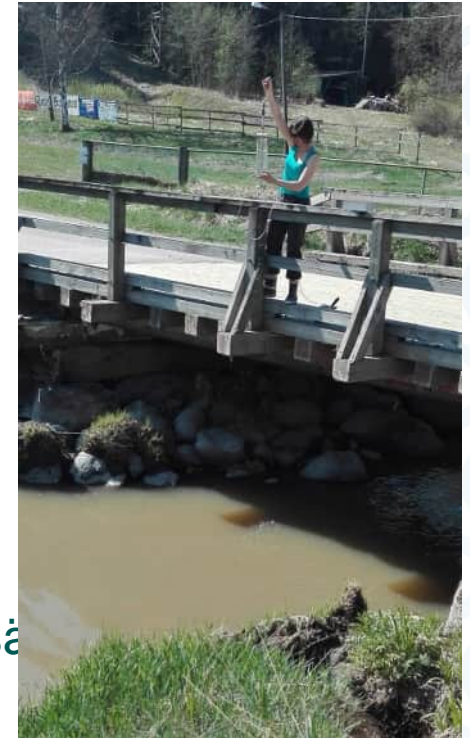
- Keräimet ja niiden kannet/säilytysputkilot
- Kylmälaukku ja kylmäkallet
- Suojahanskat
- Muistiinpanovälineet, lähetelista
- Altistushäkki tms., kohot, painot, narut, sakset, nippusiteet, sivuleikkurit
- Laminoitu lappu, jossa altistajan yhteystiedot ja että kyseessä tutkimusväline
- SorbiCellin tapauksessa myös mittalasi vesitilavuuden mittaamiseen

➤ Varottava kontaminaatiota

- Vaatteet, kosmetiikka, hyttysmyrkyt

➤ Näytepaikan arviointi silmämääräisesti

- Veden virtaus ja syvyys
- Lämpötila



Huomioitavaa, osa 3

- Keräintuloksia kannattaa verrata eri näytepaikkojen välillä tai samasta paikasta eri ajanjaksoina
 - Kerääntymiseen vaikuttaa veden mm. veden virtaama
- Tulosten arvioimiseksi voidaan mitata
 - Nollanäytteitä
 - Keräin kunnostettu samoin kuin altistettavat keräimet, mutta säilytetty laboratoriossa viileässä koko ajan
 - Analysoiva laboratorio haluaa tehdä
 - Kenttänollia
 - Keräin ollut näytepaikalla kosketuksissa ilman kanssa altistuksen alussa ja lopussa
 - Rinnakkaisten keräimien altistus



Pohjavesikeräimien etuja ja rajoitteita

- Ei (haitta-ainepitoisen) veden pumppausta
- Ei tarvita ulkoista energiaa
- Keräinten asentaminen nopeampaa kuin vesinäytteenotto
- Kontaminaatio näyteputkien välillä voidaan välttää, kun oma keräin jokaisessa putkessa
- Keräimiä pois otettaessa narut ja vaijerit kannattaa kiertää kelalle, ovat yllättävän työläitä selvitellä



Kuva: Pia Högmander, Syke



Kuva: Pia Högmander, Syke

Keräimet ja vesinäytteet



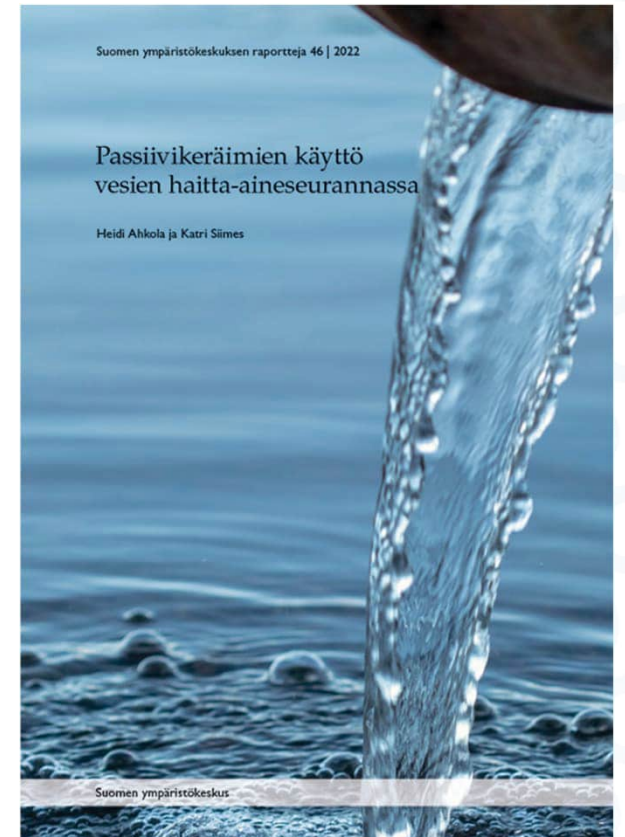
- Keräimet ja vesinäytteet mittaavat eri asioita
- Keräinten avulla määritetty pitoisuus ja vesinäytteiden avulla määritetyt yhdisteiden EQS-pitoisuudet eivät suoraan ole vertailukelpoisia → keräimet mittaavat liukoista osiota
- Yhtenä mahdollisuutena määrittää keräinten avulla taustapitoisuus eri maissa/kohteissa ja verrata sitä kuormituksen alapuolisiin kohteisiin → nähdään erot





Passiivikeräimien käyttö

- Mitä halutaan tietää: hetkellinen pitoisuus kertavesinäytteellä vai pitempiaikainen pitoisuus keräimien avulla?
- Pienten ja vaihtelevien pitoisuuksien havaitseminen
 - Onko yhdiste läsnä
 - Voidaan arvioida keskimääräistä pitoisuutta
- "Passiivikeräimien käyttö vesien haitta-aineseurannassa" -raportti julkaistiin marraskuussa 2022



Lisätietoja:

Heidi Ahkola

Suomen ympäristökeskus
heidi.ahkola@syke.fi



Suomen ympäristökeskus
Finlands miljöcentral
Finnish Environment Institute